

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ- BOUIRA
FACULTÉ DES SCIENCES & SCIENCES APPLIQUÉES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**



SUPPORT PÉDAGOGIQUE

**COURS ET EXERCICES CORRIGÉS
DE
CHIMIE ANALYTIQUE I**

**Proposé par
Dr. Sadia MANSOURI**

Année Universitaire 2023/2024

AVANT-PROPOS

Le présent polycopié de cours et des travaux dirigés avec corrigés détaillés du module de chimie analytique I est destiné aux étudiants de la deuxième année Chimie.

Ce polycopié contient six chapitres, et chaque chapitre fait appel à des définitions et formules de base de la chimie analytique.

Les solutions des exercices ont été rédigées en liaison avec les chapitres correspondants, car leur objectif essentiel est de favoriser une meilleure connaissance du cours.

En fait, nous souhaitons que ce polycopié puisse donner à nos étudiants de bonnes bases et préparer le terrain des années à venir.

Nous espérons que ce polycopié permettra aux étudiants de tester et d'affirmer leurs connaissances.

Table des matières

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES SOLUTIONS.....	1
I.1 Les caractéristiques des solutions	1
I.1.1 Composition d'une solution	1
I.1.2 Les électrolytes et les non-électrolytes	1
I.2 Expressions de concentration	4
I.3 Préparation d'une solution.....	6
a- par dissolution d'un composé solide	6
b- par dilution	7
c- par dissolution d'un composé gazeux.....	8
Exercices du chapitre I	10
Corrigé des exercices du chapitre I	12
CHAPITRE II: LES EQUILIBRES CHIMIQUES	15
II.1 Notion d'équilibre chimique	15
II.2 Conditions nécessaires à l'équilibre chimique.....	15
II.3 Types d'équilibre dynamique	16
II.4 Expression de la constante d'équilibre	17
II.4.1 Le quotient réactionnel	17
II.4.2 La constante d'équilibre.....	17
II.4.3 Expressions de constante d'équilibre.....	18
II.4.3.1 Équilibre homogène	18
II.4.3.2 Équilibre hétérogène	20
II.4.3.3 Constante d'équilibre et unités	21
II.5 Perturbation d'un équilibre : Principe de Le-Chatelier.....	21
II.5.1 Effet de la concentration sur l'évolution d'un équilibre	22
II.5.2 Effet de la température sur l'évolution d'un équilibre	23
II.5.3 Effet de la pression sur l'évolution d'un équilibre.....	24
II.5.4 Effet de l'ajout d'un catalyseur sur l'évolution d'un équilibre	25
Exercices du chapitre II.....	26
Corrigé des exercices du chapitre II	28
CHAPITRE III: GENERALITES SUR LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION	31
III.1 Définitions	31
III.2 Notion de couple rédox.....	31
III.3 Notion du degré d'oxydation (nombre d'oxydation) n.o :.....	32
III.4 Applications.....	33
III.4.1 L'oxydoréduction et le n.o	33

Table des matières

III.4.2 Identification d'une réaction chimique.....	34
III.4.3 Équilibrage d'une équation redox	34
III.5 Couples redox de l'eau	35
III.6 Potentiel redox	35
III. 6. a. Potentiel standard.....	35
III.6. b. Potentiel d'équilibre	35
III. 6. c. Prévion des réactions redox	36
III.7 Dosage d'oxydoréduction.....	37
Exercices du chapitre III.....	40
Corrigé des exercices du chapitre III.....	41
CHAPITRE IV: GENERALITES SUR LES ACIDES	44
ET LES BASES	44
IV.1 Les acides et les bases	44
VI.1.1 Théories des acides et des bases.....	44
VI.1.3 Couples de l'eau	45
IV.1.4 Notion de pH	46
IV.2 Forces des acides et des bases en solution aqueuse.....	47
IV.2.1 Acides faibles et bases faibles	47
VI.2.2 Acides forts et bases fortes (Effet de nivellement).....	48
IV.2.3 Classement des couples acide/base : Échelle d'acidité	49
IV.2.4 Coefficient de dissociation α , loi de dilution d'Ostwald	50
IV. 3 Diagramme de prédominance.....	51
IV.4 prévisions des réactions acido-basiques	51
Exercices du chapitre IV	53
Corrigé des exercices du chapitre IV	54
CHAPITRE V: pH DES SOLUTIONS AQUEUSES ET TITRAGES ACIDO-BASIQUES	58
V.1 pH et acidité des solutions.....	58
V.1.1 pH d'un acide fort.....	59
V.1.2 pH d'un acide faible	59
V.1.3 pH d'une base forte.....	60
($7 \leq \text{pH} \leq 7,5$)	61
V.1.4 pH d'une base faible	61
V.1.5 pH d'un polyacide ou d'une polybase	62
V.1.6 pH des solutions tampons	63
V.1.7 pH des solutions d'ampholytes.....	63
V.2 Calcul des pH des mélanges	64
V.2.1 Mélange de deux acides forts	64

Table des matières

V.2.2 Mélange de deux bases fortes	64
V.2.3 Mélange d'un acide fort et d'un acide faible	65
V.2.4 Mélange de deux acides faibles	65
V.3 Mesure du pH	66
V.4 Titrages acido-basiques	67
V.4.1 Dosage d'un acide fort par une base forte.....	69
V.4.2 Dosage d'un acide faible par une base forte	70
V.4.3 Dosage d'une base forte par un acide fort	71
V.4.4 Dosage d'une base faible par un acide fort.....	72
b) Diagramme de prédominance des indicateurs colorés	72
Exercices du chapitre V.....	74
Corrigé des exercices du chapitre V	75
CHAPITRES VI: SOLUBILITE & PRECIPITATION	82
VI.1 Produit de solubilité	82
VI.2 Solubilité	83
VI.2.1 Définition	83
VI.2.2 Exemples de calcul de K_s et de s	84
a- Calcul de K_s à partir de s	84
Exemple :.....	84
b- Calcul de la solubilité s , à partir de K_s	84
VI.3 Réaction de précipitation.....	85
VI.3.1 Conditions thermodynamiques de précipitation.....	85
VI.3.2 Composition d'une solution après précipitation.....	86
VI.3.3 Effet de l'ion Commun.....	88
VI.3.4 Effet d'un agent complexant	89
VI.3.5 Effet du pH.....	90
VI.3.6 Précipitation sélective	92
Exercices du chapitre VI	93
Corrigé des exercices du chapitre VI	94
Sujets d'Examen.....	99
Références bibliographiques	104

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES SOLUTIONS

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES SOLUTIONS

I.1 Les caractéristiques des solutions

Une solution est un mélange homogène dans lequel une ou plusieurs substances (le soluté ou les solutés) sont dissoutes dans une autre substance (le solvant).; ils sont seulement répartis de façon uniforme et on ne peut les distinguer les uns des autres.

I.1.1 Composition d'une solution

Le solvant est généralement la substance présente en plus grande quantité molaire dans la solution. Le soluté peut être solide, liquide ou gaz. La teneur en soluté de la solution peut être exprimée de diverses manières, selon qu'on utilise une unité de concentration plutôt qu'une autre. Les solutions le plus souvent rencontrées sont constituées d'un gaz, d'un solide ou d'un liquide incorporé dans un solvant liquide. Lorsque le solvant est l'eau, on parle de « solution aqueuse ».

Il existe plusieurs autres types de solutions. Le tableau 1.1 donne quelques exemples de solutions et distingue les solutés et les solvants.

TABLEAU 1.1 : Les états physiques des solutions.

État physique			
Soluté	Solvant	Solution	Exemples
Gaz	Gaz	Gaz	Air, gaz naturel...
Gaz	Liquide	Liquide	CO ₂ dans les boissons gazeuses ...
Liquide	Liquide	Liquide	Boissons alcoolisées (eau et éthanol)
Solide	Liquide	Liquide	Eau de mer, eau potable.....
Solide	Solide	Solide	Alliages, bronze (cuivre-étain-zinc)
Liquide	Solide	Solide	Amalgame d'argent (Argent-mercure)
Gaz	Solide	Solide	Hydrogène adsorbé sur du Pd ou Pt

I.1.2 Les électrolytes et les non-électrolytes

Lorsqu'un composé passe en solution dans l'eau, il peut rester sous forme moléculaire soit se dissocier en ions. Quand un soluté forme des ions en se dissolvant, la solution qui en résulte a la capacité de conduire l'électricité. C'est ce qu'on appelle des électrolytes. Il existe trois grandes catégories d'électrolytes : les sels (ou composés ioniques), les acides et les bases.

Le tableau 1.2 décrit les compositions chimiques possibles de ces trois types d'électrolytes et fournit un exemple de dissociation électrolytique dans l'eau pour chacune de ces compositions.

TABLEAU 1.2 : Les compositions chimiques possibles des trois catégories d'électrolytes et les équations de dissociation électrolytique dans l'eau de composés correspondants.

Électrolyte	Composition chimique	Équation de dissociation en milieu aqueux
Sel	Métal et non-métal	$\text{MgCl}_{2(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Cl}^{-}_{(aq)}$
	Métal et anions polyatomiques	$\text{NaNO}_{3(s)} \rightarrow \text{Na}^{+}_{(aq)} + \text{NO}_3^{-}_{(aq)}$
	Ion ammonium et non- métal ou anion polyatomique	$\text{NH}_4\text{Br}_{(s)} \rightarrow \text{NH}_4^{+}_{(aq)} + \text{Br}^{-}_{(aq)}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NH}_4^{+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
Acide	Hydrogène et non- métal	$\text{HI}_{(aq)} \rightarrow \text{H}^{+}_{(aq)} + \text{I}^{-}_{(aq)}$
	Hydrogène et anion polyatomique	$\text{HNO}_{3(aq)} \rightarrow \text{H}^{+}_{(aq)} + \text{NO}_3^{-}_{(aq)}$
Base	Métal (alcalin ou alcalino-terreux) et ion hydroxyde	$\text{Ba}(\text{OH})_{2(s)} \rightarrow \text{Ba}^{2+}_{(aq)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$

Les solutés qui ne forment pas d'ions en solution sont appelés des **non-électrolytes**. Le glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, en est un exemple, car, lorsqu'il est dissous dans l'eau, il ne rend pas la solution conductrice d'électricité. Pour savoir si une substance est un électrolyte ou un non-électrolyte, il suffit de regarder sa formule chimique et de préciser s'il s'agit d'un sel, d'un acide ou d'une base (voir le tableau 1.2).

Les espèces chimiques dont la dissolution dans l'eau est quasiment complète sont appelées **électrolytes forts**. Ces derniers peuvent être soit des solides ioniques à température ordinaire comme le chlorure de sodium NaCl , des gaz comme le chlorure d'hydrogène HCl ou encore des liquides comme l'acide nitrique HNO_3 .

Lorsque la dissociation ionique d'une espèce chimique est partielle ; l'espèce dissoute est appelée un **électrolyte faible** : $\text{AgCl}_{(\text{solide})}$, $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{liquide})}$... etc.

Le tableau 1.3 donne des exemples d'électrolytes forts, d'électrolytes faibles et de non-électrolytes. Les composés ioniques, comme le chlorure de sodium, l'iodure de potassium (KI) et le nitrate de calcium $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, sont des électrolytes forts. Il est intéressant de noter que les liquides biologiques comme le sang et la lymphe contiennent beaucoup d'électrolytes forts et faibles. Leur présence est essentielle au bon fonctionnement de l'organisme.

TABLEAU 1.3 : Classification de solutés en solution aqueuse

Électrolyte fort	Électrolyte faible	Non-électrolyte
HCl	CH ₃ COOH	(NH ₂) ₂ CO (urée)
HNO ₃	HF	CH ₃ OH (méthanol)
HClO ₄	HNO ₂	C ₂ H ₅ OH (éthanol)
H ₂ SO ₄ *	NH ₃	C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucose)
NaOH	H ₂ O**	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (saccharose)
Ba(OH) ₂		
Composés ioniques ou sels		

* H₂SO₄ a deux H ionisables.

** l'eau pure est un électrolyte très faible.

L'eau est un solvant très efficace pour les composés ioniques. Bien que la molécule d'eau soit électriquement neutre, elle comporte une région de charge partielle négative δ^- (pôle négatif) du côté de l'atome d'oxygène, et une autre région de charge partielle positive δ^+ (pôle positif) du côté des deux atomes d'hydrogène. L'eau est donc une molécule polaire, d'où son appellation de " solvant polaire ". Quand un composé ionique comme le chlorure de sodium se dissout dans l'eau, l'arrangement tridimensionnel des ions (réseau cristallin) du solide est détruit : les ions Na⁺ et Cl⁻ sont séparés les uns des autres. Chaque ion Na⁺ est alors entouré de nombreuses molécules d'eau orientant leur pôle négatif vers le cation. De même, chaque ion Cl⁻ est entouré de molécules d'eau qui orientent leur pôle positif vers l'anion (voir la Figure 1.1). On appelle **hydratation** le processus par lequel des molécules d'eau s'orientent autour des ions. L'hydratation permet la stabilisation des ions dans la solution et prévient la combinaison entre cations et anions.

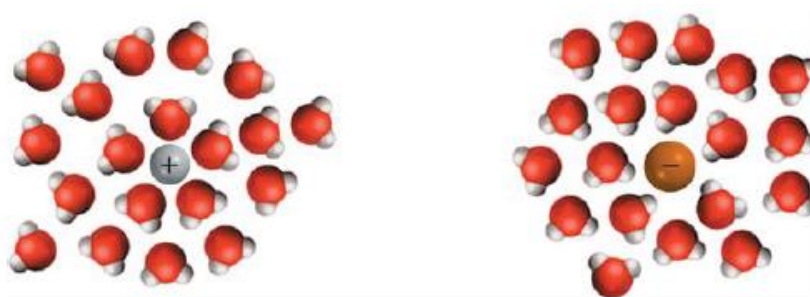
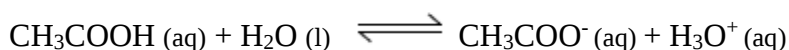


Figure1.1 : Processus d'hydratation des ions Na⁺ et Cl⁻.

Les acides et les bases sont également des électrolytes. Certains acides, dont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO₃), sont des électrolytes forts. Ces acides s'ionisent complètement dans l'eau ; par exemple, quand le chlorure d'hydrogène gazeux se dissout dans l'eau, il y a formation d'ions H₃O⁺ et Cl⁻ hydratés :



En d'autres termes, dans la solution, toutes les molécules de HCl se sont ionisées en ions H₃O⁺ et Cl⁻ hydratés. Ainsi, écrire HCl (aq) signifie que, dans la solution, il n'y a que des ions H₃O⁺ (aq) et Cl⁻ (aq), et qu'il n'y a aucune molécule de HCl hydratée. Par contre, certains acides, dont l'acide acétique (CH₃COOH), qui se trouve dans le vinaigre, s'ionisent beaucoup moins. L'ionisation incomplète de l'acide acétique est représentée de la façon suivante :



I.2 Expressions de concentration

La concentration d'une solution est la quantité de soluté présente dans une quantité donnée de solution. Il existe plusieurs façons d'exprimer la concentration d'une solution, selon qu'on fait référence aux quantités de molécules (ou de moles) ou de volume, ou de masse.

a. La concentration molaire C_M : C'est le nombre de moles de soluté contenu dans un litre de solution. Elle est exprimée en **mol/l**. Elle est aussi appelée **molarité** et symbolisée par **M**.

$$C_M = \frac{n}{\text{volume de solution}} \text{ [mol/l]}$$

b. La concentration massique C_m : C'est la masse de soluté en gramme contenue dans un litre de solution. Elle est exprimée en **g/l**.

$$C_m = \frac{m}{V} \text{ [g/l]}; \quad C_M = \frac{C_m}{M} \quad \text{M: masse molaire du soluté,}$$

c. La normalité : c'est le nombre d'équivalent gramme du soluté contenu dans un litre de solution. La normalité (symbolisée par **N**) est exprimée en équivalent-grammes par litre et se calcule au moyen de la formule suivante :

$$N = \frac{\text{nombre d'équivalentgramme}}{\text{1l de solution}}$$

$$N = \frac{m}{M_{eq} \cdot V} \text{ avec } M_{eq} = \frac{C_M}{Z} ; \quad M_{eq} : \text{masse d'un équivalent-gramme}$$

$$N = \frac{m \cdot Z}{M \cdot V} = C_M \cdot Z$$

De façon générale, la normalité est supérieure ou égale à la molarité ($N \geq \text{Molarité}$).

Signification de Z :

a) Dans le cas d'un acide : Z est le nombre de protons H^+ mis en jeu.

Exemples: HCl (Z=1), H_2SO_4 (Z=2), H_3PO_4 (Z=3).

b) Dans le cas d'une base : Z est le nombre des ions OH^- mis en jeu.

Exemples : NaOH (Z=1), $Ca(OH)_2$ (Z=2).

c) Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction : Z est le nombre d'électrons cédés ou captés.

Exemple: $KMnO_4$ Z=5, $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$

d. **Pourcentages massique, volumique :**

$$\% \text{massique} = \frac{\text{masse de soluté (g)}}{\text{masse de solution (g)}} \times 100$$

$$\% \text{volumique} = \frac{\text{volume de soluté (mL)}}{\text{volume de solution (mL)}} \times 100$$

e. **La fraction molaire :** La fraction molaire d'un composant d'une solution ou d'un échantillon est le nombre de moles de ce composant rapporté au nombre total de moles de la solution ou de l'échantillon, Son symbole est X_i . Soit n_1 le nombre de moles de soluté et le nombre de moles de solvant.

Dans ce cas, la fraction molaire du soluté sera :

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

De même, la fraction molaire du solvant sera :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Avec $X_1 + X_2 = 1$

f. **La molalité :** Elle exprime la quantité de soluté en mole contenue dans 1Kg de solvant. Elle est exprimée en **mol/Kg**.

$$M = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{masse du solvant (kg)}}$$

g. La densité d : La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique de la solution ρ à la masse volumique du solvant.

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solvant}}}$$

C'est une grandeur sans dimension. Dans le cas d'une solution aqueuse la masse volumique de l'eau est de 1g/cm^3 .

I.3 Préparation d'une solution

On prépare une solution contenant une quantité donnée de soluté dans un volume donné du solvant à partir d'un solide, une solution commercialisée ou une solution déjà préparée.

a- par dissolution d'un composé solide

Soit à préparer un volume V d'une solution contenant l'espèce X , de masse molaire M , à la concentration $[X]$. La masse de l'espèce X à peser $m = [X].M.V$. Les différentes étapes pour ce type de préparation sont illustrées dans la figure 1.

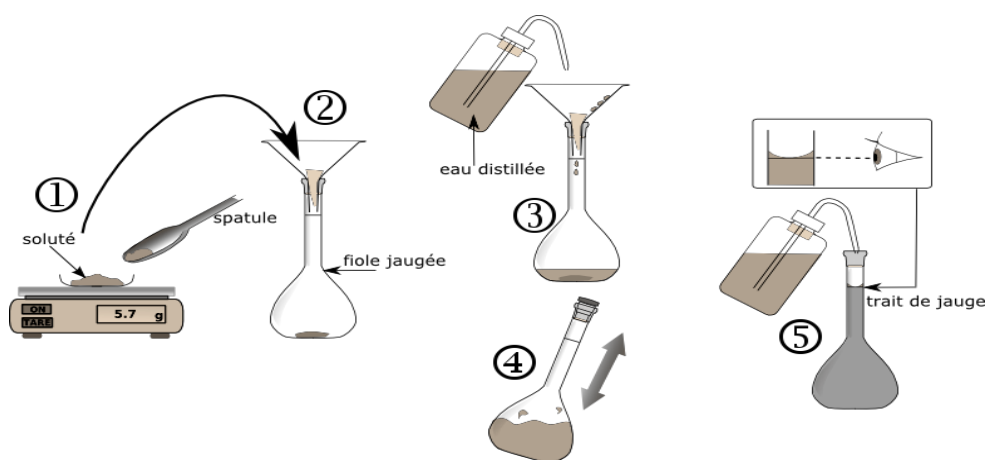


Figure 1 : Schéma illustrant les différentes étapes de préparation d'une solution par dissolution.

1. On pèse sur la balance, la masse trouvée de solide, à l'aide d'une spatule propre et sèche et d'un verre de montre.
2. On introduit, à l'aide d'un entonnoir, le solide dans une fiole jaugée. On rince le verre de montre et l'entonnoir, à l'eau distillée, au-dessus de la fiole jaugée.
3. On remplit, à l'aide d'une pissette d'eau distillée, la fiole jaugée aux 3/4.
4. Après avoir bouchée la fiole jaugée, on l'agite jusqu'à dissolution totale du solide.
5. On ajuste le niveau au trait de jauge (fiole droite, œil au niveau du ménisque pour éviter les erreurs de parallaxe).

b- par dilution

La **dilution** est un procédé par lequel on ajoute du solvant à une solution, afin de faire diminuer la concentration du soluté qu'elle contient.

Il est important de noter que le nombre de moles de soluté prélevé dans la solution concentrée (solution mère) est le même que dans la solution diluée.

Nombre de moles de soluté avant dilution = Nombre de moles de soluté après dilution

$$n_1 (\text{soluté}) = n_2 (\text{soluté})$$

Puisque la concentration molaire est définie par le nombre de moles de soluté dans 1 L de solution, n soluté équivaut à la concentration multipliée par le volume.

$$C = \frac{\text{quantité de soluté (mol)}}{\text{volume de la solution (L)}} = \frac{n}{V}, \text{ donc } n_{\text{soluté}} = C.V$$

On peut donc affirmer qu'au cours d'une dilution, le produit de la concentration de la solution mère par le volume prélevé est égal au produit de la concentration de la solution diluée par son volume. Cette équivalence s'écrit au moyen de l'équation mathématique de la dilution :

$$\begin{array}{ccc} C_1.V_1 & = & C_2.V_2 \\ \text{(avant dilution)} & & \text{(après dilution)} \end{array}$$

où

C_1 : concentration de la solution mère ;

V_1 : volume de la solution concentrée ;

C_2 : concentration de la solution diluée ;

V_2 : volume de la solution diluée.

Pour ce type de préparation, deux cas peuvent être considérés :

***1^{er} cas :** On prélève un volume V_0 de la solution mère de concentration C_0 que l'on dilue avec de l'eau distillée pour obtenir une solution diluée de volume V_f et de concentration C_f .

La quantité de matière de soluté dans le volume V_0 se retrouve dans la solution après dilution. Cela traduit la conservation de la matière $C_0 \cdot V_0 = C_f \cdot V_f$. Les différentes étapes pour ce type de préparation sont illustrées dans la figure 2.

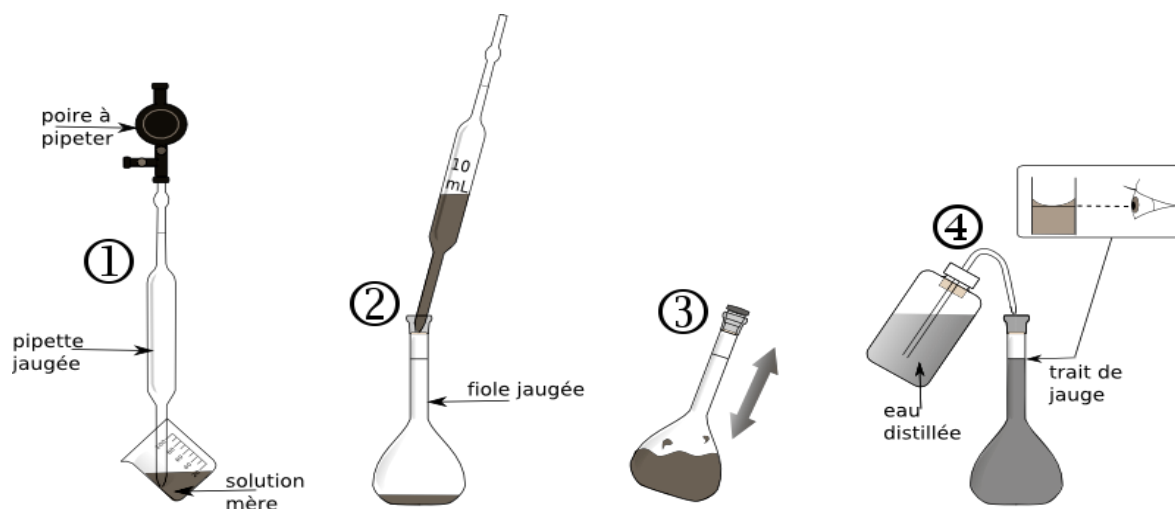


Figure 2 : Schéma illustrant les différentes étapes de préparation d'une solution par dilution.

1. On prélève le volume de la solution mère calculé à l'aide d'une pipette graduée au jaugée.
2. Dans une fiole jaugée, on introduit le volume de la solution mère prélevé.
3. Remplir la fiole jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, refermer et agiter.
4. On remplit la fiole jaugée aux 3/4. Après avoir bouchée la fiole jaugée, on l'agite.
5. On ajuste, à l'aide d'une pissette d'eau distillée, le niveau au trait de jauge.

*** 2^{ème} cas :** A un volume V_1 d'une solution de concentration C_1 on ajoute V_2 d'une autre solution de concentration C_2 . La nouvelle concentration s'obtiendra en additionnant les quantités de matières de X et en divisant par le volume total :

$$C_f = (C_1 V_1 + C_2 V_2) / (V_1 + V_2)$$

c- par dissolution d'un composé gazeux

Soit V_G le volume de gaz à dissoudre, V le volume de la solution, V_M le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience et $[G]$ la concentration molaire du gaz dans la

solution. Dans ce cas, la concentration de la solution ainsi préparée se détermine en utilisant la formule notée ci-dessous : $[G] = \frac{V_G}{V_M \cdot V} (mol/l)$.

Avec $n_G = \frac{V_G}{V_M} (mol)$

Exercices du chapitre I**Exercice I.1 :**

Trouver la molarité de chacune des solutions suivantes obtenues par la dissolution de :

- 1) 0,3 mol de NaOH dans 4L d'eau.
- 2) 29,25 g de NaCl dans 250 ml d'eau.
- 3) 56 ml de gaz chlorhydrique dans les conditions normales dans 10L d'eau.

Exercice I.2 :

Calculer la masse de cristaux d'hydroxyde de sodium NaOH nécessaire à la préparation de 250 ml de soude 0,5 molaire.

Exercice I.3 :

On prépare une solution en dissolvant 100g chlorure de calcium CaCl_2 dans 500 ml d'eau distillée. Trouver la concentration massique de la solution obtenue et en déduire sa molarité.

Exercice I.4 :

Une solution de concentration $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ est diluée 5 fois. Trouver la molarité de la solution diluée ainsi obtenue.

Exercice I.5 :

Dans un laboratoire, on dispose d'une solution d'acide chlorhydrique HCl dimolaire en volume suffisant. Indiquer, l'opération et les quantités à prendre pour préparer 200ml d'acide chlorhydrique décimolaire.

Exercice I.6 :

Une solution A a une concentration $C_A = 0,1 \text{ mol/l}$. On prélève 50 ml de A auxquels on ajoute 450 ml d'eau ; on obtient alors une solution B que l'on dilue 10 fois pour obtenir une solution C.

Quelle est :

- 1) La concentration molaire de la solution B ?
- 2) La molarité de la solution C ?

Exercice I.7 :

Pour obtenir 200ml de solution de soude NaOH de concentration 10^{-2} mol/l, on dissout des pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH dans l'eau.

- 1) Quelle masse d'hydroxyde de sodium a-t-on utilisée ?
- 2) On prélève 50 ml de cette solution de soude que l'on dilue en y ajoutant 450 ml d'eau, trouver la molarité de la solution diluée obtenue

Exercice I.8 :

Sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique on peut lire :

Acide chlorhydrique commercial.

Masse volumique $\rho = 1,190$ kg/l

Pourcentage en masse d'acide pur 37%.

Masse molaire du chlorure d'hydrogène HCl = 36,5g/mol.

- 1) Calculer la concentration molaire de cette solution d'acide chlorhydrique.
- 2) On prélève 1ml de cette solution que l'on dilue en y ajoutant de l'eau pour obtenir 500 ml de solution. Trouver la concentration molaire de la solution diluée obtenue.

Corrigé des exercices du chapitre I

Exercice I.1 :

Il s'agit de déterminer le nombre de mole en NaOH présent dans 1l de solution

1) 0.3mol de NaOH dans 4L d'eau.

$$\text{On a : } C = \frac{n}{V}$$

$$C = \frac{0,3}{4} \text{ Donc, } c = 0.075 \text{ mol/l}$$

2) 29,25g de NaCl dans 250 ml d'eau.

$$\text{On a : } C = \frac{n}{V} \text{ or } n = \frac{m}{M} \text{ Donc, } C = \frac{m}{V.M} \text{ avec } M_{(\text{NaCl})} = 23+35.5 = 58.5 \text{ g/mol}$$

$$C = \frac{29,25}{58,5 \times 250 \cdot 10^{-3}} \text{ Donc, } c = 2 \text{ mol/l}$$

3) 56 ml de gaz chlorhydrique dans les conditions normales dans 10L d'eau.

$$\text{On a : } C = \frac{n}{V} \text{ or } n = \frac{V_s}{V.M} \text{ avec } V_s \text{ volume solution. Donc, } C = \frac{V_s}{V.M}$$

$$C = \frac{56 \cdot 10^{-3}}{22,4 \times 10} \text{ Donc, } c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Exercice I.2 :

$$\text{Calculons la masse de NaOH nécessaire. On a : } C = \frac{n}{V} \text{ or } n = \frac{m}{M} \text{ Donc, } C = \frac{m}{V.M} \Rightarrow m = c \times V \times M$$

$$\text{On a : } M = M_{\text{NaOH}} = 23+16+1=40 \text{ g/mol} \Rightarrow m = 0,5 \times 250 \cdot 10^{-3} \times 40 = 5$$

$$\text{Donc, } m = 5 \text{ g}$$

Exercice I.3 :

$$\text{Trouvons la concentration massique de la solution. On a : } C_m = \frac{m}{V}$$

$$\Rightarrow C_m = C = \frac{100}{500 \cdot 10^{-3}} \text{ Donc, } C_m = 200 \text{ g/l}$$

$$\text{Déduisons sa molarité : On a : } C = \frac{n}{V} \text{ or } n = \frac{m}{M} \text{ Donc, } C = \frac{m}{V.M} \text{ or } \frac{m}{V} = C_m.$$

$$\text{Ainsi, } C = C_m / M \text{ avec } M = M_{\text{CaCl}_2} = 40+2 \times 35,5 = 111 \text{ g/mol,}$$

$$C = \frac{200}{111} \text{ Donc, } C = 1,8 \text{ mol/l}$$

Exercice I.4 :

$$\text{Trouver la molarité de la solution diluée. On a : } C' = \frac{C}{5} \text{ En effet, } C = \frac{n}{V} \text{ or on a dilué 5 fois le}$$

$$\text{volume. Donc, } V' = 5V \text{ et } C' = \frac{n'}{V'} = \frac{n'}{5V} \text{ or } n' = n \text{ Ainsi, } C' = \frac{n}{5V} = \frac{C}{5}$$

$$C' = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5} \text{ Donc, } C' = 0,01 \text{ mol/l}$$

Exercice I.5 :

Indiquons, l'opération et les **quantités à prendre**. On a : $C = \frac{n}{V} = 2 \text{ mol/l}$

et $C' = \frac{n'}{V'} = 0,1 \text{ mol/l}$ or, $n = n'$ Donc, $\frac{C}{C'} = \frac{\frac{n}{V}}{\frac{n'}{V'}} = \frac{V}{V'}$ Ainsi, $V = V' \cdot \frac{C}{C'}$

$$V = \frac{200 \times 0,1}{2} \text{ Donc, } V = 10 \text{ ml}$$

On prend 10 ml de la solution dimolaire qu'on verse dans une fiole jaugée de 200 ml et on remplit jusqu'au trait de jauge. Alors la solution obtenue est une solution décimolaire.

Exercice I.6 :**1) Concentration molaire de la solution B**

On a : $C_B = \frac{n_B}{V_B}$ or $n_B = n_A$ et $V_B = V_A + 450 \text{ ml}$ Donc, $C_B = \frac{n_B}{V_B} = C_B = \frac{n_A}{V_A + 450}$ avec $n_A = C_A \times V_A$

$$\text{Ainsi, } C_B = \frac{C_A \times V_A}{V_A + 450}$$

$$C_B = \frac{0,1 \times 50 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3} + 450 \cdot 10^{-3}} \text{ Donc, } C_B = 0,01 \text{ mol/l}$$

2) Molarité de la solution C

On a : $C_C = \frac{n_C}{V_C}$ or $n_C = n_B$ et $V_C = 10 \cdot V_B$ Donc, $C_C = \frac{n_B}{10 \cdot V_B}$ or on sait que $\frac{n_B}{V_B} = C_B$

$$\text{Ainsi, } C_C = \frac{C_B}{10}$$

$$C_C = 0,01 / 10 \text{ Donc, } C_C = 0,001 \text{ mol/l}$$

Exercice I.7 :**1) La masse d'hydroxyde de sodium utilisée**

On a $C = \frac{n}{V}$ or $n = \frac{m}{M} \Rightarrow C = \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow m = C \times V \times M$ avec $M_{\text{NaOH}} = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$

$$m = 0,01 \times 200 \cdot 10^{-3} \times 40 = 0,08 \text{ Donc, } m = 0,08 \text{ g}$$

2) Trouvons la molarité de la solution diluée obtenue.

Soit c' la concentration de la solution diluée On a : $C' = \frac{n'}{V'}$ or $n' = n$ et $V' = V + 450$

$$\text{Donc, } C' = \frac{n}{V + 450} \text{ avec } n = C \times V \Rightarrow C' = \frac{C \times V}{V + 450}$$

$$C' = \frac{0,01 \times 50}{50 + 450} \text{ Donc, } C' = 0.001 \text{ mol/l}$$

Exercice I.8 :**1) Calculons la concentration molaire de cette solution d'acide chlorhydrique**

On a $\rho = m/V = 1,190 \text{ Kg/l} = 1190 \text{ g/l}$

Donc 1L de solution HCl commerciale $\rightarrow 1190\text{g}$

Or la pureté de la solution HCl commerciale est de 37%

100 g de solution HCl commerciale $\rightarrow 37 \text{ g de HCl}$

100 g HCl commercial $\rightarrow 37 \text{ g HCl}$

1190 g HCl commercial $\rightarrow m \text{ g HCl}$

$$\Rightarrow m_{\text{HCl}} = \frac{1190 \times 37}{100} = 440,3 \text{ g HCl donc } C = \frac{m}{M.V}$$

$$C = \frac{440,3}{36,5 \times 1} \text{ Donc, } C = 12.063 \text{ mol/l}$$

2) Trouvons la concentration molaire de la solution diluée.

Soit c' la concentration de la solution diluée. On a : $C' = \frac{n'}{V'}$ or $n' = n$ Donc, $C' = \frac{n}{V'}$

avec $n = C \times V$ Ainsi, $C' = \frac{C \times V}{V'}$

$$C' = \frac{12.063 \times 1}{500} \text{ Donc, } C' = 0.024 \text{ mol/l}$$

Autre méthode

On prélève 1ml et on dilue pour obtenir 500ml de solution, alors on a dilué 500 fois le volume prélevé.

$$\text{Donc, } C' = \frac{C}{500}$$

$$C' = \frac{12.063}{500} = 0.024 \text{ mol/l}$$

CHAPITRE II

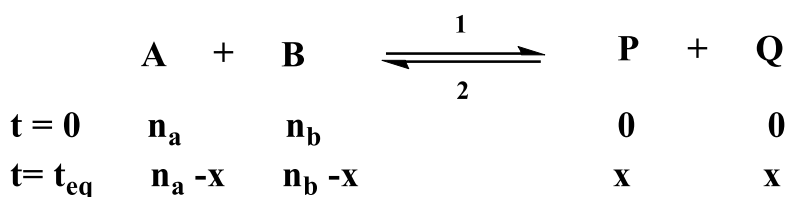
LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

CHAPITRE II: LES EQUILIBRES CHIMIQUES

II.1 Notion d'équilibre chimique

Une réaction chimique ne se traduit pas toujours par épuisement des réactifs. De nombreuses réactions sont partielles et aboutissent à un équilibre entre les réactifs de départ et les produits de la réaction.

Un équilibre chimique peut être symbolisé par :



La réaction s'effectue dans les deux sens : le ou les produits donnent la réaction inverse correspondant au sens de la formation des réactifs. Au bout d'un temps suffisamment long, les concentrations des réactifs et des produits n'évoluent plus en fonction du temps : elles sont stationnaires. On dit alors que le système a atteint l'état d'équilibre. Même si un système à l'équilibre donne l'impression d'être figé à l'échelle macroscopique, puisque les concentrations en réactifs et en produits ne varient plus, en réalité, l'équilibre est en fait un équilibre dynamique. En effet, à tout instant, à l'échelle microscopique, les produits de la réaction se combinent pour redonner les réactifs (sens 2) et les réactifs de départ réagissent aussi pour donner les produits (sens 1), et cela à des vitesses identiques. Ainsi les réactions "aller" et "retour" ont des vitesses égales et non nulles.

L'équilibre est représenté sur l'équation de la réaction par une double flèche montrant que la réaction s'effectue vers la droite et vers la gauche.

On considèrera par la suite que l'équilibre s'établit instantanément, quel que soit la réaction étudiée.

II.2 Conditions nécessaires à l'équilibre chimique

Pour qu'un système soit considéré comme étant à l'équilibre, il doit satisfaire aux trois conditions suivantes :

1. Le système doit être fermé. Aucun échange de matière ou d'énergie ne doit se produire avec l'environnement extérieur au système. Dans le cas où la réaction implique un ou plusieurs

gaz, le contenant dans lequel se produit la réaction doit être étanche pour que le système soit considéré comme fermé. Dans le cas de transformations impliquant uniquement des substances solides, liquides ou aqueuses, on considère que la réaction s'effectue dans un système fermé, peu importe qu'un couvercle soit utilisé sur le contenant ou non.

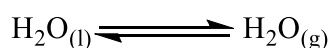
2. La réaction doit être réversible. Les produits et les réactifs doivent être présents simultanément.

3. Le système ne doit présenter aucun changement observable au niveau macroscopique. L'apparence du système doit suggérer que les quantités sont constantes. La température, le volume, la couleur et toute autre caractéristique observable à l'œil nu ou mesurable à l'aide d'un instrument doivent demeurer constants.

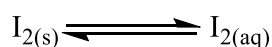
II.3 Types d'équilibre dynamique

Dans un système chimique, l'équilibre n'est pas seulement celui de la réaction comme telle, c'est-à-dire la rupture et la création de liaisons chimiques. En réalité, on trouve trois types d'équilibre, qui sont décrits ci-après.

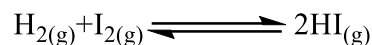
- **L'équilibre des phases :** Ce type d'équilibre implique des transformations physiques de changement de phase, par exemple l'équilibre d'évaporation : liquide-vapeur. Les molécules en phase gazeuse retournent à la phase liquide à la même vitesse qu'elles quittent la phase liquide pour la phase gazeuse. L'équation suivante représente une telle situation.



- **L'équilibre de solubilité (ou de dissolution) :** $\text{soluté}_{(s)} \rightleftharpoons \text{soluté}_{(aq)}$. Tous les solutés ont une capacité maximale de solubilité dans l'eau selon des conditions spécifiques. Lorsque le point de saturation est atteint, le soluté ne se dissout plus et se dépose au fond de la solution. À ce moment, on a tendance à croire qu'il ne se passe plus rien du point de vue moléculaire. Au contraire, la solution a atteint un état d'équilibre. La solution dite « saturée » contient un soluté en excès qui est continuellement en train de se dissoudre dans le solvant, alors que la partie dissoute revient à son état solide. Comme la vitesse de dissolution est égale à la vitesse de cristallisation, on obtient un état d'équilibre. L'équilibre de dissolution de l'iode est représenté par l'équation suivante :



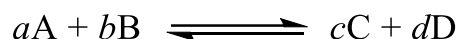
▪ **L'équilibre de réaction chimique** : réactifs- produits. Les concentrations des réactifs et des produits demeurent constantes. L'équilibre de la formation de l'iodure d'hydrogène, HI, est représenté par l'équation suivante :



II.4 Expression de la constante d'équilibre

II.4.1 Le quotient réactionnel

Soit l'équation suivante correspondant à une transformation équilibrée :



Avec A et B les réactifs, C et D les produits (a, b, c, et d étant les coefficients stœchiométriques).

Le quotient de réaction vaut alors :
$$Q_r = \frac{a(\text{C})^c \times a(\text{D})^d}{a(\text{A})^a \times a(\text{B})^b}$$

où a (A) représente l'activité chimique de l'espèce A.

Les activités prenant les valeurs qui suivent :

Constituant Z	Activité a(Z)
Gaz parfait	Pression partielle $\frac{P_Z}{P_0}$
Soluté dans une solution diluée	Concentration effective [Z]
Solide pur ou liquide seul dans sa phase	1
Liquide dans un mélange homogène	Fraction molaire X_Z

Remarque :

L'activité est sans unité, tout comme le quotient de réaction.

L'activité du solvant est égale à 1.

II.4.2 La constante d'équilibre

La constante d'équilibre K est la valeur du quotient de réaction à l'équilibre. Cette valeur ne dépend que de la température.

La constante d'un équilibre chimique est indépendante des concentrations initiales et de la façon dont l'équilibre est atteint.

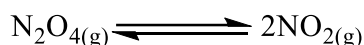
- Si la constante d'équilibre est beaucoup plus grande que 1 ($K \gg 1$), la réaction aura tendance à procéder de manière à favoriser les produits à l'équilibre.
- Inversement, si la constante d'équilibre est beaucoup plus petite que 1 ($K \ll 1$), la réaction procédera vers la gauche et favorisera les réactifs à l'équilibre.

II.4.3 Expressions de constante d'équilibre

Pour qu'elles soient pratiques, il faut exprimer les constantes d'équilibre en utilisant les concentrations des réactifs et des produits. Puisqu'il existe différents types d'unités pour exprimer la concentration et que les espèces en jeu ne sont pas toujours dans la même phase, il peut y avoir plus d'une façon d'exprimer la constante d'équilibre pour une même réaction. Voici pour commencer les réactions dont les produits et les réactifs sont tous dans la même phase.

II.4.3.1 Équilibre homogène

L'expression équilibre homogène s'applique aux réactions dans lesquelles toutes les espèces mises en jeu sont dans la même phase. Un exemple d'équilibre homogène en phase gazeuse est la dissociation de N_2O_4 .



La constante d'équilibre est :

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

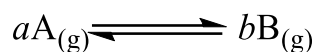
L'indice c, dans K_c , indique que la concentration des espèces en jeu est exprimée en moles par litre. Les concentrations dans les réactions en phase gazeuse peuvent également être exprimées à l'aide des pressions partielles. D'après l'équation $P = \frac{n}{V} \times RT$, on sait qu'à température constante, la pression P d'un gaz est directement proportionnelle à sa concentration en moles par litre, car le rapport $\frac{n}{V}$ a pour unités les moles par litre : il est possible d'écrire :

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$

où P_{NO_2} et $P_{N_2O_4}$ sont respectivement les pressions partielles à l'équilibre (en kilo pascals) de NO_2 et de N_2O_4 . L'indice P, dans K_p , indique que les concentrations à l'équilibre sont exprimées en fonction de la pression.

En général, K_c n'est pas égal à K_p , car la pression partielle des réactifs et des produits n'est pas égale à leurs concentrations molaires. Il est toutefois possible de déduire une relation simple

entre K_p et K_c . Soit l'équilibre suivant en phase gazeuse :



où a et b sont des coefficients stœchiométriques. La constante d'équilibre K_c est :

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

et l'expression de K_p est :

$$K_p = \frac{(P_B)^b}{(P_A)^a}$$

où P_A et P_B sont les pressions partielles de A et de B. En supposant que les gaz se comportent de façon idéale, on a :

$$\begin{aligned} P_A V &= n_A RT & P_B V &= n_B RT \\ P_A &= \frac{n_A RT}{V} & \text{et} & & P_B &= \frac{n_B RT}{V} \end{aligned}$$

où V est le volume du contenant en litres.

En remplaçant ces relations dans l'expression de K_p , on obtient :

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a} \times (RT)^{b-a}$$

Ensuite, comme les unités de $\frac{n_A}{V}$ et de $\frac{n_B}{V}$ sont des moles par litre, on peut les remplacer par $[A]$ et $[B]$, de sorte que :

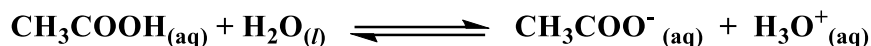
$$K_p = \frac{[B]^b}{[A]^a} \times (RT)^{\Delta n}$$

d'où :

$$K_p = K_c \times (RT)^{\Delta n}$$

où : $\Delta n = b - a$ = nombre de moles de produits à l'état gazeux – nombre de moles de réactifs à l'état gazeux.

Voici, comme autre exemple d'équilibre homogène, l'ionisation de l'acide acétique (CH_3COOH) dans l'eau :



La constante d'équilibre est :

$$K'_C = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Ici, le symbole « prime » de K'_C est utilisé pour distinguer cette forme de la forme finale de la constante d'équilibre donnée ci-après. Cependant, dans 1 L ou 1000 g d'eau, il y a 55,5 mol d'eau, car $1000 \text{ g} / 18,02 \text{ g/mol} = 55,5 \text{ mol}$. La concentration de l'eau, ou $[\text{H}_2\text{O}]$, est donc de 55,5 mol/L. Comparée à celles des autres espèces en solution (habituellement de 1 mol/L ou moins), c'est une très forte concentration ; il est donc possible d'admettre qu'elle ne change pas de manière appréciable durant une réaction. $[\text{H}_2\text{O}]$ peut donc être considérée comme une constante, et la constante d'équilibre s'écrit de la manière suivante :

$$K_C = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{d'où : } K_C = K'_C [\text{H}_2\text{O}] = K_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

II.4.3.2 Équilibre hétérogène

Une réaction réversible mettant en jeu des réactifs et des produits qui sont dans des phases différentes conduit à un équilibre hétérogène. Par exemple, si on chauffe du carbonate de calcium dans un contenant fermé, le système atteint l'équilibre suivant :



Les deux solides et le gaz constituent trois phases distinctes. À l'équilibre, la constante d'équilibre pourrait s'exprimer de la manière suivante :

$$K'_C = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

Cependant, la « concentration » d'un solide, tout comme sa masse volumique, est une propriété intensive ; elle ne dépend donc pas de la quantité de substance présente. Le rapport quantité (en moles) sur volume (en litres) demeure constant pour un solide : la « concentration » demeure constante. C'est pourquoi $[\text{CaCO}_3]$ et $[\text{CaO}]$ sont des constantes et font partie intégrante de la constante d'équilibre. Il faut alors simplifier l'expression de la constante d'équilibre donnée plus haut de la manière suivante :

$$K_C = [\text{CO}_2] \text{ ou } K_C = K'_C \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]}$$

Cette « nouvelle » constante d'équilibre K_C est exprimée de manière plus commode en fonction d'une seule concentration, celle de CO_2 . Il ne faut pas oublier que la valeur de K_C ne dépend pas des quantités de CaCO_3 ou de CaO présentes, pourvu que ces deux substances soient présentes à l'équilibre.

Par ailleurs, d'après la définition de K_P déjà donnée au début de cette section, la constante d'équilibre de cette réaction peut aussi être représentée de la manière suivante :

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

II.4.3.3 Constante d'équilibre et unités

Il convient de noter qu'en général on n'indique pas les unités de la constante d'équilibre; K n'a pas d'unité, car dans la véritable expression thermodynamique, K est définie en termes d'activités plutôt qu'en concentrations molaires. Pour un système idéal, l'activité d'une substance est un rapport entre sa concentration (ou sa pression partielle) et une valeur standard qui est de 1 mol/L (ou 101,325 kPa). Quand on considère l'activité plutôt que les concentrations, les unités s'éliminent et, par conséquent, K n'a pas d'unité.

Par ailleurs, les valeurs numériques de la concentration ou de la pression demeurent ; c'est pourquoi il faut les exprimer dans les bonnes unités. Cette pratique de ne pas tenir compte des unités sera également utilisée dans le cas des équilibres acido-basiques et des équilibres de solubilité qui seront étudiés aux chapitres 3, 4 et 5.

II.5 Perturbation d'un équilibre : Principe de Le-Chatelier

Dans tout système à l'état d'équilibre, la vitesse de réaction directe et la vitesse de réaction inverse ont la même valeur. Par conséquent, tout facteur qui interviendra en modifiant l'une de ces vitesses aura une influence sur l'équilibre. Un changement de température, de volume, de pression (pour les gaz seulement) ou de concentration peut, de fait, rompre l'état d'équilibre, jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint.

Le chimiste français Henri Louis Le Chatelier (1850-1936) a été le premier à faire des observations sur les systèmes à l'état d'équilibre. Il a énoncé le principe suivant : « Si on essaie

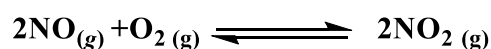
de modifier les conditions d'un système à l'équilibre, celui-ci réagit de façon à s'opposer, en partie, aux changements qu'on lui impose, jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre. »

Ce principe est appelé principe de Le Chatelier. En l'appliquant, on peut prévoir le sens du déplacement de l'équilibre, c'est-à-dire évaluer si c'est la concentration des réactifs ou celle des produits qui sera favorisée lors de l'atteinte du nouvel équilibre.

II.5.1 Effet de la concentration sur l'évolution d'un équilibre

Considérons la réaction de formation du dioxyde d'azote, NO₂, afin de voir l'effet d'un changement de concentration d'un réactif ou d'un produit sur l'équilibre d'un système.

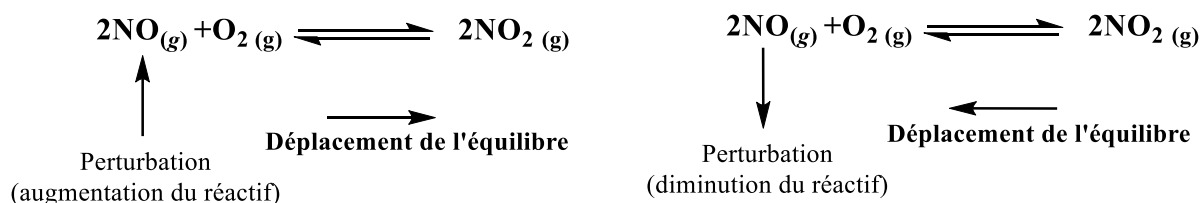
Voici l'équation chimique de la formation du NO₂ :



Si, à l'équilibre, on augmente la concentration de NO en ajoutant une certaine quantité de ce gaz dans le système réactionnel, l'équilibre se déplacera.

Selon le principe de Le Chatelier, la réaction s'oppose en partie à tout changement. Cela signifie que, si on augmente la concentration de NO, le système réagira de façon à faire diminuer la nouvelle concentration de ce gaz, ce qui implique que le déplacement d'équilibre vers les produits favorisera l'augmentation de la concentration de NO₂. Lorsque le nouvel équilibre sera atteint, la concentration de NO sera plus élevée que sa concentration initiale.

Maintenant, analysons l'impact d'une diminution de concentration du réactif NO sur le même système. L'équilibre se déplacera dans le sens d'une augmentation de la concentration de NO, ce qui favorise la réaction inverse. Les concentrations de NO et de O₂ augmenteront et celle de NO₂ diminuera. Lorsque le nouvel équilibre sera atteint, la concentration de NO sera plus faible que celle de départ.



Le tableau II.1 présente de façon schématique l'effet d'un changement de concentration des réactifs ou des produits sur l'équilibre d'un système.

TABLERAU II.1 : L'effet d'une perturbation au point de vue des concentrations sur l'équilibre d'un système.

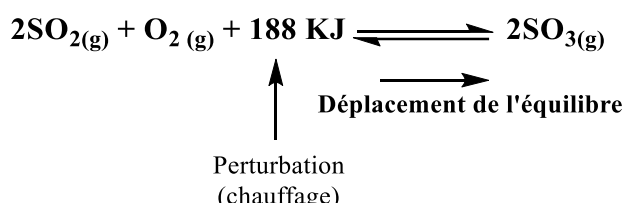
Perturbation	Sens de déplacement de l'équilibre	Effet sur les concentrations des substances
Augmentation de la concentration des réactifs	$\begin{array}{c} A + B \rightleftharpoons C + D \\ \uparrow \quad \quad \quad \longrightarrow \end{array}$	$\downarrow [\text{réactifs}] \quad \uparrow [\text{produits}]$
Augmentation de la concentration des produits	$\begin{array}{c} A + B \rightleftharpoons C + D \\ \quad \quad \quad \longleftarrow \uparrow \end{array}$	$\uparrow [\text{réactifs}] \quad \downarrow [\text{produits}]$
Diminution de la concentration des réactifs	$\begin{array}{c} A + B \rightleftharpoons C + D \\ \downarrow \quad \quad \quad \longleftarrow \end{array}$	$\uparrow [\text{réactifs}] \quad \downarrow [\text{produits}]$
Diminution de la concentration des produits	$\begin{array}{c} A + B \rightleftharpoons C + D \\ \quad \quad \quad \longrightarrow \downarrow \end{array}$	$\downarrow [\text{réactifs}] \quad \uparrow [\text{produits}]$

II.5.2 Effet de la température sur l'évolution d'un équilibre

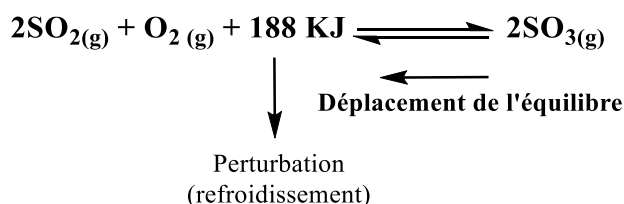
On peut favoriser une réaction directe ou une réaction inverse en modifiant la température du milieu réactionnel. Prenons par exemple l'équation chimique de la réaction endothermique de la formation du trioxyde de soufre, SO_3 . Cette réaction est à l'équilibre.



Puisqu'il est nécessaire de fournir de l'énergie pour que se forme le trioxyde de soufre, SO_3 , une augmentation de la température du milieu réactionnel favorisera la réaction directe.



Par contre, le système s'opposera à une diminution de température en déplaçant l'équilibre vers la formation d'énergie.



En somme, la formation des produits pour une réaction endothermique est favorisée par une élévation de température, tandis que pour une réaction exothermique, les produits sont favorisés

lors d'une diminution de température. Le tableau II.2 présente de façon schématique les effets d'un changement de température du milieu réactionnel d'une réaction chimique.

TABLEAU II.2 : L'effet d'une perturbation au point de vue de la température sur l'équilibre d'un système.

Perturbation	Sens de déplacement de l'équilibre	Effet sur les concentrations des substances
Augmentation de la température	$A + B \rightleftharpoons C + D + \text{énergie}$	$\uparrow$ [réactifs] $\downarrow$ [produits]
	$A + B + \text{énergie} \rightleftharpoons C + D$	$\downarrow$ [réactifs] $\uparrow$ [produits]
Diminution de la température	$A + B \rightleftharpoons C + D + \text{énergie}$	$\downarrow$ [réactifs] $\uparrow$ [produits]
	$A + B + \text{énergie} \rightleftharpoons C + D$	$\uparrow$ [réactifs] $\downarrow$ [produits]

II.5.3 Effet de la pression sur l'évolution d'un équilibre

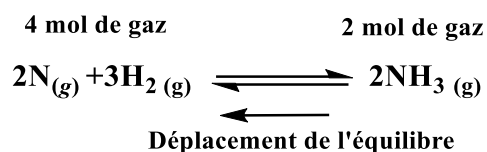
En présence d'un système gazeux, on privilégie le choix de la pression pour caractériser les équilibres, car celle-ci se mesure plus directement que la concentration. Pour pouvoir augmenter la pression à l'intérieur d'un récipient contenant des gaz, on doit diminuer le volume du récipient. Cette action a pour effet de rapprocher les molécules gazeuses dans le système. À l'inverse, pour diminuer la pression, on doit augmenter le volume du récipient, ce qui fait en sorte que les molécules de gaz présentes dans le système sont éloignées les unes des autres.

Prenons par exemple l'équation chimique de la formation de l'ammoniac, NH_3 .



Déterminons le sens de déplacement de cet équilibre à la suite d'une diminution de volume du récipient. Selon le principe de Le Chatelier, si on augmente la pression sur un système gazeux (occasionnée par la diminution du volume), l'équilibre se déplacera dans le sens d'une diminution de pression.

Afin de déterminer le sens de déplacement de l'équilibre à la suite d'un changement de pression, on doit évaluer le nombre de molécules de gaz présentes tant du côté des réactifs que de celui des produits. Dans cette équation chimique, on a 4 mol de gaz du côté des réactifs (1 mol N_2 et 3 mol H_2) et 2 mol de gaz du côté des produits (2 mol NH_3).



Notons qu'un changement de pression ou de volume imposé à un système dans lequel le nombre de molécules de gaz du côté des réactifs est le même que celui du côté des produits ne modifie en rien l'équilibre. La proportion relative des quantités de substances demeure alors inchangée.

II.5.4 Effet de l'ajout d'un catalyseur sur l'évolution d'un équilibre

Un catalyseur, rappelons-le, est une substance qui accélère la vitesse d'une réaction chimique. Sa présence occasionne une diminution de l'énergie d'activation d'une réaction et, par le fait même, augmente le nombre de collisions efficaces entre les molécules des réactifs.

L'ajout d'un catalyseur abaisse tant l'énergie d'activation de la réaction directe que celle de la réaction inverse ; ainsi, la vitesse de réaction dans les deux sens est augmentée au même taux. Cela implique qu'aucun changement dans l'équilibre réactionnel n'est observable. De plus, la présence d'un catalyseur n'a aucun effet sur les concentrations des substances à l'état d'équilibre. L'ajout d'un catalyseur permet toutefois d'atteindre l'équilibre plus rapidement.

Exercices du chapitre II

Exercice II.1 :

Calculer la constante d'équilibre K_c de la réaction de dissociation du glucose $C_6H_{12}O_6$ (aq) en méthanal CH_2O (aq). Sachant que si l'on a, initialement, 0,5 mol de glucose dans 500 ml d'eau. On a à l'équilibre $8 \cdot 10^{-5}$ mol de méthanal dans le volume qui demeure égal à 500 ml.

Exercice II.2 :

A 25 °C, $K_p = 7,13$ pour la réaction $2NO_2$ (g) $\leftrightarrow$ N_2O_4 (g). À l'équilibre, la pression partielle de NO_2 dans un récipient est de 0,15 atm. Quelle est la pression de N_2O_4 dans le mélange ?

Exercice II.3 :

Le reformage du méthane est réalisé par des réactions avec la vapeur d'eau produisant l'hydrogène et les oxydes de carbone, servant à différentes synthèses organiques. On étudie la réaction suivante en phase gazeuse : CH_4 (g) + H_2O (g) $\leftrightarrow$ CO (g) + 3 H_2 (g)

- 1) Exprimez la constante K_p de la réaction relative aux pressions partielles.
- 2) En supposant que le mélange initial soit d'une mole de méthane pour une mole d'eau (vapeur), donnez, en utilisant l'équation de la réaction, le nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre. On appellera n_{eq} le nombre de moles de CO à l'équilibre. Exprimez la fraction molaire de chaque constituant du mélange en fonction de n_{eq} .
- 3) Donnez une nouvelle expression de K_p en fonction de n_{eq} et de la pression totale.
- 4) La réaction se déroule à 800 °C, sous une pression $P_{tot} = 1$ bar. La valeur expérimentale de n_{eq} étant $n_{eq} = 0,913$, calculez la valeur de K_p .

Exercice II.4 :

A 298K, la variation d'enthalpie standard de la réaction d'hydratation de l'éthylène C_2H_4 (g) en alcool éthylique CH_3CH_2OH (l) est $\Delta H^\circ = -44,1$ KJ/mol.

- 1) Écrire la réaction.
- 2) Dans quel sens évoluera l'équilibre :
 - a) Si on augmente la température à pression constante ?
 - b) Si on augmente la pression à température constante ?

Exercice II.5 :

Soit l'équilibre : $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{CO}(\text{g})$

L'équilibre étant réalisé dans une enceinte à volume constant. Comment évolue-t-il, si:

- a) on introduit du carbone?
- b) on introduit du monoxyde du carbone ?
- c) on introduit de l'azote (N_2)?
- d) on augmente la pression ?

Exercice II.6 :

Complétez le tableau ci-dessous en indiquant l'évolution de concentration de chaque substance suite aux changements imposés sur l'équilibre suivant :



Modification	Zn	HCl	ZnCl ₂	H ₂
Augmentation de pression				
Diminution de température				
Ajout de HCl				
Retrait de H ₂				

Corrigé des exercices du chapitre II

Exercice II.1 :

Calcul de la constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution du glucose

pour se faire , on considère le tableau d'avancement suivant :

	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (aq)} \leftrightarrow 6 \text{ CH}_2\text{O (aq)}$	
à $t = 0$	C_0	0
à $t \text{ éq}$	$\text{C}_0 - \text{C}$	6 C

$$K_c = \frac{[\text{CH}_2\text{O}]^6}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]} = \frac{(6\text{C})^6}{(\text{C}_0 - \text{C})}$$

par définition : $\text{C} = \frac{n}{V}$

d'où : $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = \text{C}_0 = \frac{0,5}{0,5} = 1 \text{ mol/l}$

$[\text{CH}_2\text{O}] = 6.\text{C} = \frac{8.10^{-5}}{0,5} = 1,6.10^{-4} \implies \text{C} = \frac{1,6.10^{-4}}{6} = 0,26.10^{-4} \text{ mol/l}$

$$K_c = \frac{(1,6.10^{-4})^6}{(1 - 0,26.10^{-4})} \Rightarrow K_c = 2.10^{-23}$$

Exercice II. 2:

Pression de N_2O_4 dans le mélange

On sait que :

$$K_P = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2} = 7,13 \Rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_4} = K_P \cdot (P_{\text{NO}_2})^2 = 7,13. (0,15)^2 = 0,16 \text{ atm}$$

Exercice II. 3:

1. L'expression de la constante relative aux pressions partielles est :

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}} \cdot (P_{\text{H}_2})^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

2. Tableau d'avancement :

	CH ₄ (g)	+	H ₂ O (g)	↔	CO (g)	+	3H ₂ (g)	
quantités initiales (mol)	1		1		0		0	
quantités à l'équilibre (mol)	1-n _{éq}		1-n _{éq}		n _{éq}		3n _{éq}	Σn _g =2+2n _{éq}

3. La pression partielle P d'un gaz dans le mélange gazeux est : $P_i = x_i \cdot P_{\text{tot}}$.

On peut donc exprimer K_p de la façon suivante :

$$K_p = \frac{X_{\text{CO}} \cdot (X_{\text{H}_2})^3}{X_{\text{CH}_4} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{(P_{\text{tot}})^4}{(P_{\text{tot}})^2} = \frac{X_{\text{CO}} \cdot (X_{\text{H}_2})^3}{X_{\text{CH}_4} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot (P_{\text{tot}})^2$$

Soit encore

$$K_p = \frac{\frac{n_{\text{éq}}}{\sum n_g} \cdot \left(\frac{3n_{\text{éq}}}{\sum n_g} \right)^3}{\left(\frac{1-n_{\text{éq}}}{\sum n_g} \right) \cdot \left(\frac{1-n_{\text{éq}}}{\sum n_g} \right)} \cdot (P_{\text{tot}})^2$$

$$K_p = \frac{27n_{\text{éq}}^4}{(1-n_{\text{éq}})^2 \cdot (\sum n_g)^2} \cdot (P_{\text{tot}})^2$$

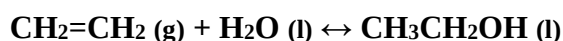
Finalement, en tenant compte du fait que $\sum n_g = 2 + 2n_{\text{éq}} = 2 \cdot (1 + n_{\text{éq}})$, on obtient :

$$K_p = \frac{27n_{\text{éq}}^4}{4 \cdot (1-n_{\text{éq}})^2 \cdot (1+n_{\text{éq}})^2} \cdot (P_{\text{tot}})^2$$

4. En prenant $n_{\text{éq}} = 0,913$, on obtient $K_p = 1,69 \cdot 10^2$

Exercice II. 4:

1) La réaction d'hydratation de l'éthylène s'écrit comme suit :



$\Delta H = -44,1 \text{ KJ/mol} < 0 \implies$ le sens (1) exothermique.

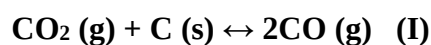
2) Évolution de l'équilibre précédent :

2.a- Augmentation de la température : Si la température augmente (P cste), l'équilibre se déplacera dans le sens de consommation de la chaleur ; soit le sens (2).

2.b- Augmentation de la pression : Si on augmente la pression (T Cste), l'équilibre se déplacera dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses ; soit le sens (1).

Exercice II. 5:

On considère la réaction d'équilibre ci-dessous :



Il s'agit ici de prévoir le sens d'évolution de l'équilibre précédent en faisant varier certains paramètres.

A volume Cst :

La constante d'équilibre associée à l'équilibre (I) s'écrit sous la forme

$$K_c = \frac{[\text{CO}_{(\text{g})}]^2}{[\text{CO}_{2(\text{g})}] \cdot [\text{C}_{(\text{s})}]} \quad \text{or } [\text{C}_{(\text{s})}] = 1 \text{ ce qui donne : } K_c = \frac{[\text{CO}_{(\text{g})}]^2}{[\text{CO}_{2(\text{g})}]}$$

D'après le principe de Le Chatelier, l'équilibre se déplace dans le sens de disparition du constituant dont on augmente la concentration.

- a) L'ajout de C(s) n'a aucune influence sur l'état d'équilibre car la concentration du solide n'apparaît pas dans la loi d'action de masse.
- b) En introduisant CO, l'équilibre se déplace dans le sens (2).
- c) Si on introduit N₂ (molécule qui ne participe pas dans cette réaction), la pression va augmenter donc l'équilibre doit se déplacer dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses ce qui n'est pas possible car n_g = 2 dans chaque côté de la réaction ; donc l'ajout de N₂ gaz inerte à volume Cst n'a pas d'effet sur l'état d'équilibre.
- d) Si on augmente la pression, l'équilibre se déplacera dans le sens de diminution.
- e) du nombre de moles gazeuses ; soit le sens (2).

Exercice II.6:

Soit la réaction : $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2\text{HCl}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{ZnCl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})} + \text{Energie}$

Le tableau suivant regroupe l'évolution de la concentration de chaque espèce en fonction des changements apportés à l'équilibre précédent.

Modification	Zn	HCl	ZnCl ₂	H ₂
Augmentation de pression	Aucune	Augmentation	Diminution	Diminution
Diminution de température	Aucune	Diminution	Augmentation	Augmentation
Ajout de HCl retrait de	Aucune	Augmentation	Augmentation	Augmentation
H ₂	Aucune	Diminution	Augmentation	Diminution

CHAPITRE III

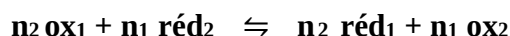
GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

CHAPITRE III: GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

III.1 Définitions

• **Une réaction d'oxydoréduction** : c'est une réaction au cours de laquelle il y a un échange d'électrons entre deux couples redox **ox₁ / réd₁** et **ox₂ / réd₂**.

De façon générale, une réaction rédox peut être symbolisée par:



• **Un oxydant** : est une espèce chimique (ion ou molécule) capable de capter un ou plusieurs électrons. On le note par ox.

Exemples : Na⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, H₂O₂, H₂O ... etc.

• **Un réducteur** : est une espèce chimique (atome, ion ou molécule) capable de céder un ou plusieurs électrons. On le note par réd.

Exemples : Fe²⁺, H₂O, H₂O₂, O₂, Na, Fe ... etc.

• **L'oxydation** : est une réaction chimique au cours de laquelle une espèce chimique (ion, molécule ou atome) cède ou perd des électrons.

Oxydation = perte d'électrons

Exemple : Fe → Fe²⁺ + 2e⁻

• **La réduction** : est une réaction chimique au cours de laquelle une espèce chimique donnée fixe ou capte des électrons.

Réduction = gain d'électrons

Exemple : Ag⁺ + 1e⁻ → Ag

Remarque : L'oxydation et la réduction sont des demi-réactions, ce sont des réactions d'équilibre.

III.2 Notion de couple rédox

Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse. Pour qu'un réducteur puisse perdre des électrons, il doit être en présence d'un oxydant susceptible de les capter et inversement.

À toute forme oxydée, correspond une forme réduite et inversement. Ces espèces sont dites conjuguées. Elles forment ensemble un couple d'oxydant/réducteur ou couple rédox noté : **ox / réd**.

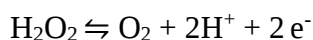
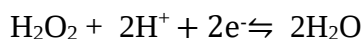
A tout couple ox/réd, on associe la demi-équation électronique écrite sous la forme :



Réactions rédox particulières : La dismutation et l'amphotérisation

➤ La dismutation est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle une espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. C'est le cas lorsqu'un élément présente plus d'un degré d'oxydation.

Exemple : $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$



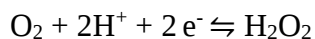
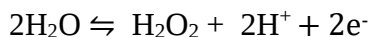
On a deux couples redox :

- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$: l'eau oxygénée joue le rôle d'un oxydant.
- $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$: l'eau oxygénée joue le rôle d'un réducteur.

Par conséquent l'eau oxygénée joue le rôle d'un ampholyte rédox.

➤ L'amphotérisation est la réaction inverse de la dismutation.

Exemple : $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_2$



III.3 Notion du degré d'oxydation (nombre d'oxydation) n.o :

Le nombre d'oxydation noté n.o est la charge fictive portée par un élément dans un composé chimique. Il est un nombre entier, algébrique, représenté en chiffre romain. Le degré d'oxydation est lié à l'électronégativité d'un élément, c'est à dire à la tendance de cet élément à attirer vers lui les électrons de la liaison chimique.

Dans le cas de substances polyatomiques l'information sur la distribution exacte des charges dans la molécule fait presque toujours défaut. Cependant, on peut déterminer les **n.o** à partir des règles conventionnelles suivantes :

- Dans un corps simple le **n.o** d'un élément est nul.

Exemples: H_2 : **n.o** (H) = 0 , O_2 : **n.o** (O) = 0, N_2 : **n.o** (N) = 0, Cu : **n.o** (Cu) = 0

- Dans un ion simple, le **n.o** d'un élément de l'ion est égal à la charge.

Exemples: $\text{Na}^+ : \text{n.o} (\text{Na}) = (+\text{I})$, $\text{Fe}^{2+} : \text{n.o} (\text{Fe}) = (+\text{II})$, $\text{Cl}^- : \text{n.o} (\text{Cl}) = (-\text{I})$,
 $\text{S}^{2-} : \text{n.o} (\text{S}) = (-\text{II})$.

- ☐ Le **n.o** de l'Hydrogène combiné est **+I** (**-I** dans les hydrures : LiH , CaH_2 ...).
- ☐ Le **n.o** de l'Oxygène combiné est **-II** (**-I** dans les peroxydes : H_2O_2 , Na_2O_2 ... ; et **+II** dans F_2O , ...).
- ☐ La somme des **n.o** de tous les atomes d'une molécule (neutre) est égale à zéro.
- ☐ La somme des **n.o** de tous les atomes constituant d'un ion est égale à sa charge.

Remarques :

* En appliquant ces règles on obtient un **n.o moyen**, qui peut être fractionnaire, mais suffisant pour déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'oxydoréduction.

* **n.o** fractionnaire implique l'existence d'au moins deux états d'oxydations.

* En général quand des éléments sont associés dans un composé, les éléments les plus électronégatifs ont un **n.o** négatif et les plus électropositifs ont un **n.o** positif.

* Le **n.o** maximal d'un élément est égal au nombre des électrons de la couche externe.

Exemples : Calcul du **n.o** de N et I dans différents composés :

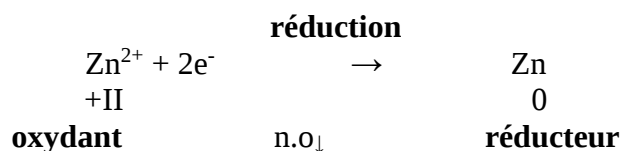
Composés N: NH_3 HNO_3 NH_4^+ NO_2 N_2O_4
 (-III) (+V) (-III) (+IV) (+IV)

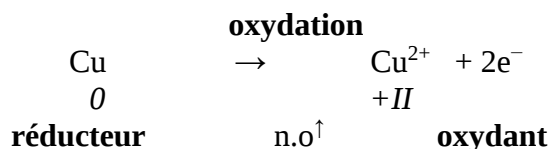
Composés I: IO_3^- I_2 I^- $\text{I}_2\text{O}_3^{2-}$
 (+V) (0) (-I) (+II)

III.4 Applications

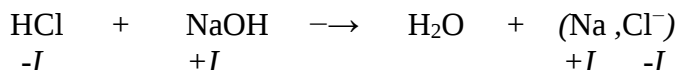
III.4.1 L'oxydoréduction et le n.o

- Un oxydant est une entité dont le n.o peut diminuer.
- Un réducteur est une entité dont le n.o peut augmenter.
- Une oxydation correspond à une augmentation du n.o. $\text{n.o}^\uparrow$
- Une réduction correspond à une diminution du n.o. $\text{n.o}_\downarrow$



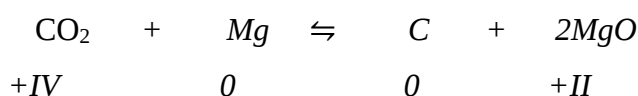


III.4.2 Identification d'une réaction chimique



Le n.o (Cl) = -I et reste -I. et le n.o (Na) = +I et reste +I.

Pas de variation du n.o, par conséquent la réaction chimique n'est pas une réaction redox.



Variation du n.o donc la réaction chimique est une réaction redox.

III.4.3 Équilibrage d'une équation redox

Les règles d'équilibrage des réactions d'oxydoréduction s'appuient sur la conservation des électrons, la conservation des atomes et la neutralité électrique des solutions.

La méthode utilisée pour équilibrer une réaction d'oxydoréduction est résumée ci-dessous :

1. Établir parmi les espèces celles qui subissent l'oxydation et celles qui subissent la réduction.
2. Écrire deux équations de demi-réaction schématiques.
3. Équilibrer le nombre d'atomes dans chaque équation de demi-réaction. En général, on équilibre au départ tous les atomes excepté O et H, et on équilibre ensuite les O et H.
4. Équilibrer les charges électriques en ajoutant le nombre d'électrons nécessaires pour établir la même charge nette de chaque côté de la demi-réaction. Les électrons gagnés apparaissent du côté gauche de la demi-réaction de réduction ; les électrons perdus apparaissent du côté droit de la demi-réaction d'oxydation.
5. Multiplier les coefficients par des facteurs qui rendent égal le nombre d'électrons dans les équations d'oxydation et de réduction. Il peut être nécessaire de multiplier une seule des demi-réactions, ou les deux, par un facteur approprié.
6. Additionner les deux demi-réactions pour obtenir une équation globale d'oxydoréduction. Simplifier l'équation globale, s'il y a lieu. Dans certains cas, il faut diviser tous les coefficients par un diviseur commun ; dans d'autres cas, il faut réduire les coefficients des espèces qui apparaissent des deux côtés de l'équation de telle sorte que ces espèces figurent d'un côté seulement.

III.5 Couples redox de l'eau

L'eau solvant en solution aqueuse possède des propriétés acido-basiques ainsi des propriétés oxydoréductrices : Il présente deux couples redox :

Δ H^+/H_2 en milieu acide ou H_2O/H_2 en milieu basique en effet :



Δ O_2/H_2O en milieu acide ou O_2/OH^- en milieu basique en effet :



III.6 Potentiel redox

III. 6. a. Potentiel standard

Le potentiel standard d'un couple redox est noté E° (ox/réd) et exprimé en Volts (V). Il est obtenu entre l'électrode standard à H_2 ($E^\circ (H^+/H_2) = 0 \text{ V}$) et le couple redox étudié.

La connaissance des potentiels standards permet de situer les couples étudiés sur une échelle des couples redox. Ainsi, les oxydants forts auront des potentiels élevés positifs et les réducteurs forts des potentiels bas (négatifs).

Exemples:

Oxydant	Réducteur	Potentiel standard E° (V)
Au^+	Au	+ 1,69
Cu^{2+}	Cu	+0,34
H^+	H_2	0,00
Fe^{2+}	Fe	-0,44
Zn^{2+}	Zn	-0,76

III.6. b. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'un couple redox peut être calculé via l'équation de Nernst. Pour la demi-équation suivante: $ox + ne^- \rightleftharpoons réd$

L'équation de Nernst s'écrit : $E_{(ox/réd)} = E^0_{(ox/réd)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)}$

où :

- ✓ E^0 : potentiel standard du couple redox mis en jeu. Il est calculé dans les conditions standards (25°C, 1atm, pH=0, les concentrations de toutes les espèces doivent être en activité et égale à l'unité).
- ✓ R : constante des gaz parfaits, soit 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.
- ✓ T : température en Kelvin.
- ✓ n : nombre d'électrons échangés dans la demi-réaction redox.
- ✓ F : constante de Faraday, soit 96485 Coulombs.
- ✓ $\ln$: logarithme Népérien ($\ln x = 2,303 \log x$ avec $\log$ logarithme décimal).

En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques et en passant au logarithme décimal,

on obtient pour une température de 25°C (soit 298 K) : $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a(ox)}{a(red)}$

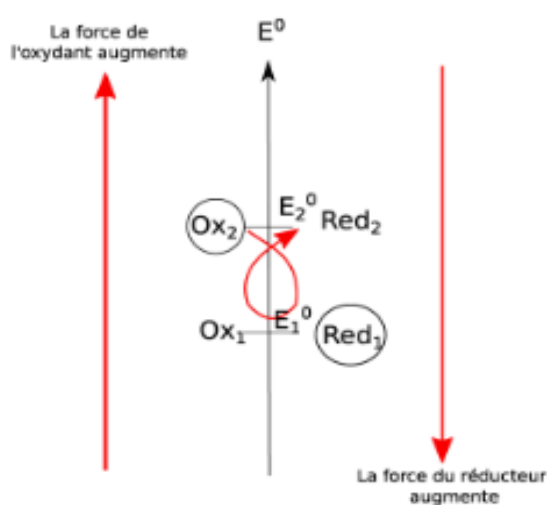
Pour les solutions diluées, l'activité est confondue avec la concentration molaire. L'équation de

Nernst s'exprime donc : $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$

III. 6. c. Prédiction des réactions rédox

Si on classe les couples par potentiel standard croissant, alors la réaction spontanée sera celle qui fait réagir l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort. Cette règle fait que le sens de la réaction ressemble à la lettre grecque "gamma" si on oriente l'axe des potentiels vers le haut.

Dans l'exemple ci-contre Ox_2 réagira naturellement avec $Réd_1$, par contre Ox_1 ne réagira pas naturellement avec $Réd_2$.

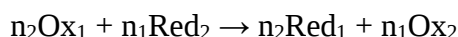
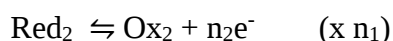


III.7 Dosage d'oxydoréduction

III. 7.1 Définition d'un titrage rédox

Les dosages d'oxydoréduction, appelés également dosages rédox, sont utilisés pour déterminer la concentration, dans une solution, d'une espèce ayant des propriétés oxydantes ou réductrices.

La réaction support d'un titrage redox est donc une réaction d'oxydoréduction. Elle peut être considérée comme une interaction entre deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 :



Comme dans tous les dosages, il faut déterminer le passage à l'équivalence où le nombre d'électrons cédés par la solution réductrice (Red_2) est égal au nombre d'électrons captés par la solution oxydante (Ox_1). Comme un ion Red_2 libère n_2e^- alors qu'un ion Ox_1 en capte n_1e^- : il faut multiplier la première demi-équation par n_2 et la deuxième demi-équation par n_1 .

On a alors : $N_1.V_1 = N_2.V_2$ donc $n_1.C_1.V_1 = n_2.C_2.V_2$

C_1 et V_1 étant la concentration et le volume de l'oxydant et C_2 et V_2 ceux du réducteur, n_1 est le nombre de moles d'électrons captés par une mole d'oxydant et n_2 le nombre de moles d'électrons cédés par une mole de réducteur.

III. 7. 2 Détermination du point d'équivalence

La détermination du point d'équivalence d'un titrage par oxydoréduction peut avoir lieu par différentes méthodes dont les principales sont présentées ci-dessous.

✓ Auto-indication

L'auto-indication est principalement utilisée dans la manganimétrie et l'iodométrie car la solution de permanganate de potassium et la solution d'iode sont des solutions colorées.

✓ Utilisation des indicateurs redox

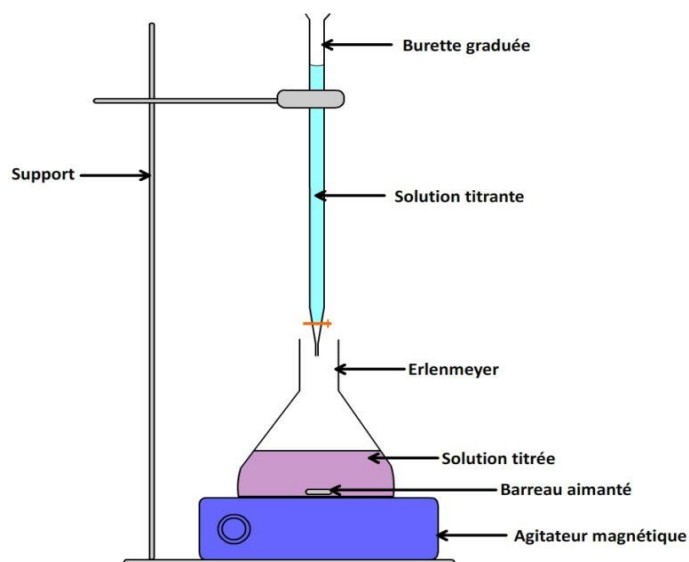
Les indicateurs rédox sont des substances qui sont elles-mêmes oxydées ou réduites et présentent donc à ce moment un changement de couleur.

✓ Titrage potentiométrique

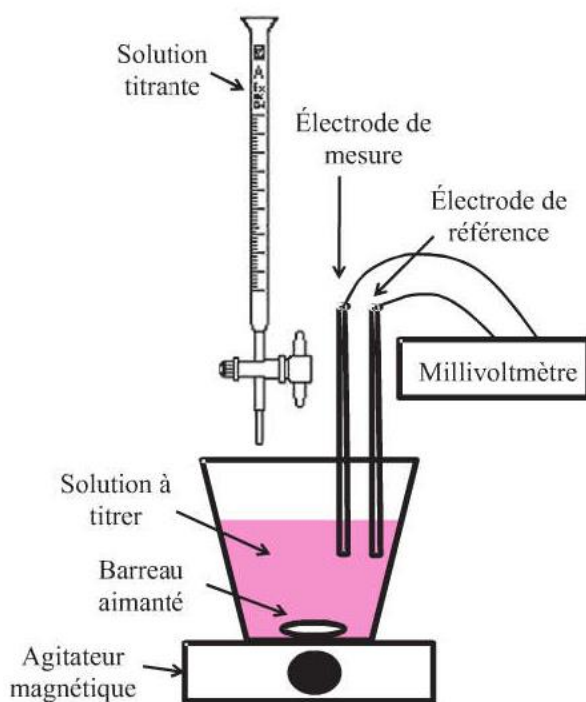
Au cours d'un titrage redox, la tension électrique entre la solution d'échantillon et une électrode de mesure change. Dans la méthode potentiométrique, cette tension mesurée est tracée

en fonction du volume de la solution ajoutée, on obtient une courbe de titrage qui peut être évaluée graphiquement ou par calcul.

Les montages utilisés pour un titrage colorimétrique redox et potentiométrique sont représentés ci-dessous :



Montage utilisé pour un titrage colorimétrique redox



Montage utilisé pour un titrage potentiométrique

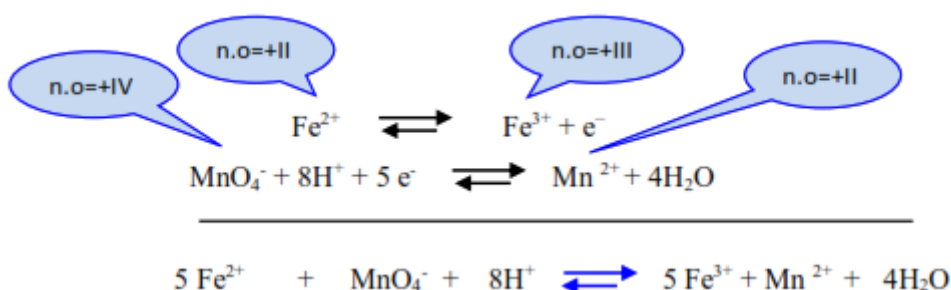
Exemple d'application:

On réalise un dosage de 10 ml d'une solution aqueuse de sulfate ferreux (FeSO_4) de concentration inconnue C_0 avec du permanganate de potassium KMnO_4 de $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. On cherche à déterminer la concentration de sulfate ferreux C_0 . L'équivalence est obtenue après l'addition d'un volume de solution oxydante égal à $V_{\text{eq}} = 10 \text{ ml}$.

$$E^0 (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V et } E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V.}$$

En comparant les potentiels standards des deux couples Ox/Red mis en jeu ($E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) > E^0 (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$), on déduit que l'oxydant le plus fort est MnO_4^- et le réducteur le plus fort est Fe^{2+} : MnO_4^- se réduira en Mn^{2+} et Fe^{2+} s'oxydera en Fe^{3+} .

Les demi-équations redox des deux couples Ox/Red s'écrivent donc :



En effet, à l'équivalence, la quantité de permanganate introduite égale en quantité initiale stœchiométrique de Fer :

$$\begin{aligned} N_{(\text{MnO}_4^-)} \times V_{\text{eq}} &= N_{(\text{Fe}^{2+})} \times V_0 \Leftrightarrow 5 \times C_{(\text{MnO}_4^-)} \times V_{\text{eq}} = C_{(\text{Fe}^{2+})} \times V_0 \\ \Leftrightarrow C_{(\text{Fe}^{2+})} &= \frac{5 \times C_{(\text{MnO}_4^-)} \times V_{\text{eq}}}{V_0} \end{aligned}$$

Plus simplement : $C_0 = \frac{5 \times C \times V_{\text{eq}}}{V_0}$

Application numérique : $C_0 = \frac{5 \times 2 \cdot 10^{-2} \times 10}{10} = 10^{-1} \text{ mol/l}$

Exercices du chapitre III

Exercice III.1 :

Dans les composés suivants, quel nombre d'oxydation est attribué à l'atome souligné ?

- a) $\text{K}\underline{\text{C}}\text{lO}_4$; b) $\underline{\text{C}}\text{r}_2\text{O}_7^{2-}$; c) CaH_2 ; d) $\text{Na}_2\underline{\text{O}}_2$; e) $\underline{\text{F}}\text{e}_3\text{O}_4$; f) $\text{H}\underline{\text{S}}\text{bF}_6$; g) $\underline{\text{C}}\text{HCl}_3$; h) $\underline{\text{P}}_3\text{O}_{10}^{5-}$;
i) $\underline{\text{S}}_4\text{O}_6^{2-}$; j) $\underline{\text{C}}_3\text{O}_2$; k) $\underline{\text{N}}\text{O}_2^+$; l) $\underline{\text{C}}_2\text{O}_4^{2-}$.

Exercice III.2 :

Compléter et équilibrer les demi-équations électroniques suivantes, et indiquez s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

- a) $\text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq}) \leftrightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ (solution acide).
b) $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) \leftrightarrow \text{MnO}_2 (\text{s})$ (solution acide)
c) $\text{SbH}_3 (\text{g}) \leftrightarrow \text{Sb} (\text{s})$ (solution basique)
d) $\text{P}_4 (\text{s}) \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$ (solution acide)
e) $\text{MnO}_2 (\text{s}) \leftrightarrow \text{MnO}_4^- (\text{aq})$ (solution basique)
f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$ (solution basique)

Exercice III.3 :

Équilibrer les équations d'oxydoréduction suivantes tout en précisant les deux demi-réactions correspondantes :

- a) $\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
b) $\text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2$
c) $\text{BiO}_3^- + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{BaCrO}_4 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$
e) $\text{S}_8 + \text{OH}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}^{2-}$
f) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{Fe}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{S}_8$

Exercice III.4 :

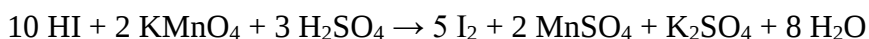
- 1) Indiquer la demi-équation électronique associée à chacun des couples redox suivants :
1) $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu} (\text{s})$
2) $\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO} (\text{g})$, en milieu acide.
2) Écrire l'équation de la réaction redox susceptible de se produire entre les deux couples dans les conditions standard. $E^0 (\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$ (à pH nul) ; $E^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

Exercice III.5 :

Il a fallu verser 16,42 ml d'une solution de KMnO_4 0,1327 mol/l pour oxyder complètement 25,00 ml d'une solution de FeSO_4 en milieu acide. Calculez la concentration molaire de la solution de FeSO_4 .

Exercice III.6 :

Calculer le volume V_1 d'une solution de HI 0,206 mol/l nécessaire pour réduire complètement un volume $V_2 = 22,5 \text{ ml}$ d'une solution KMnO_4 à 0,374 mol/l, selon l'équation suivante ?



Corrigé des exercices du chapitre III

Exercice III.1 :

Rappelons les règles de calcul des nombres d'oxydation (n.o) :

1. Le n.o d'un élément à l'état de corps simple est égal à zéro.
2. Le n.o d'un ion monoatomique est égal à sa charge.
3. La somme des n.o des atomes d'une molécule est égale à zéro.
4. La somme des n.o des atomes d'un ion complexe est égale à la charge de l'ion complexe.
5. Le n.o de l'hydrogène est pratiquement toujours égal à +I, sauf si la règle n° 1 prend le dessus (H_2 où $n.o = 0$), ou si la règle n° 2 prend le dessus (par exemple NaH avec l'ion H^- où $n.o = -I$).
6. Le n.o de l'oxygène est pratiquement toujours égal à - II, sauf si la règle n° 1 prend le dessus (O_2 où $n.o = 0$), ou dans le cas de H_2O_2 où la règle n° 5 est prise en considération, $n.o = +I$ pour l'hydrogène, ce qui impose $n.o = - I$ pour l'oxygène par la règle n° 3.

- Calcul du nombre d'oxydation du chlore dans le composé $KClO_4$

$$\begin{aligned} n.o(K) + n.o(Cl) + 4x \, n.o(O) &= 0 \implies +1 + n.o(Cl) + 4x(-2) = 0 \\ &\implies n.o(Cl) + (-7) = 0 \\ &\implies n.o(Cl) = +7 \end{aligned}$$

- Calcul du nombre d'oxydation du chrome dans le composé $Cr_2O_7^{2-}$

$$\begin{aligned} 2x \, n.o(Cr) + 7x \, n.o(O) &= -2 \implies 2x \, n.o(Cr) + 7x(-2) = -2 \\ &\implies 2x \, n.o(Cr) + (-14) = -2 \\ &\implies 2x \, n.o(Cr) = +12 \\ &\implies n.o(Cr) = +6 \end{aligned}$$

De la même manière, on détermine les autres n.o et les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Composé	$KClO_4$	$Cr_2O_7^{2-}$	CaH_2	Na_2O_2	Fe_3O_4	$HSbF_6$	$CHCl_3$	$P_3O_{10}^{5-}$	$S_4O_6^{2-}$	C_3O_2	NO_2^+	$C_2O_4^{2-}$
n.o	+ 7	+ 6	-1	-1	8/3	5	2	5	5/2	4/3	5	3

Exercice III.2 :

(a) $ClO_2 \leftrightarrow ClO_3^-$

- ☐ Pour l'élément chlore n.o (Cl) passe de +IV à +V : il y a une augmentation du n.o alors la réaction mise en jeu est une oxydation.
- ☐ Il y a perte d'un électron.

- Pour équilibrer le reste de l'équation, il faut tenir compte qu'il n'y a pas de charge de à droite. Donc, à gauche de l'équation, il faut $(-1 \times 1) + (-1 \times 1) + (+1 \times 2) = 0$. Cela implique $2H^+$. Finalement, pour équilibrer les hydrogènes, il faut 1 H_2O . Le nombre des oxygènes est de 3 des deux côtés.

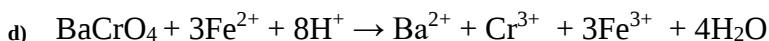
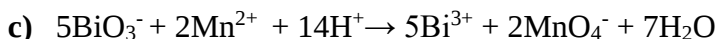
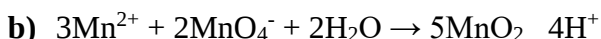
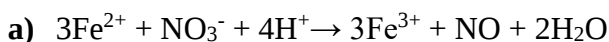
De la même manière on équilibre les autres réactions.

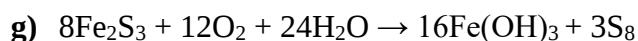
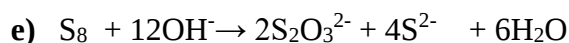
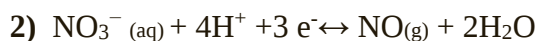
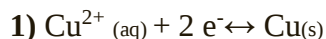
réaction	variation de n.o	type de demi-réaction redox	réaction équilibrée
(a)	Cl : - I $\rightarrow$ 0	oxydation	$ClO_2 + H_2O \leftrightarrow ClO_3^- + 2 H^+ + e^-$
(b)	Mn : +7 $\rightarrow$ +4	Réduction	$MnO_4^- (aq) + 4 H^+ + 3 e^- \leftrightarrow MnO_2 (s) + 2 H_2O$
(c)	Sb : -3 $\rightarrow$ 0	Oxydation	$SbH_3 (g) + 3 OH^- \leftrightarrow Sb (s) + 3 H_2O + 3 e^-$
(d)	P : 0 $\rightarrow$ +5	Oxydation	$P_4 (s) + 16 H_2O \leftrightarrow 4 H_3PO_4 (aq) + 20 H^+ + 20 e^-$
(e)	Mn : +4 $\rightarrow$ +7	Oxydation	$MnO_2 (s) + 4 OH^- \leftrightarrow MnO_4^- (aq) + 2 H_2O + 3 e^-$
(f)	C : -2 $\rightarrow$ +4	Oxydation	$CH_3CH_2OH (aq) + 12 OH^- \leftrightarrow 2CO_2 (g) + 9 H_2O + 12 e^-$

Exercice III.3 :

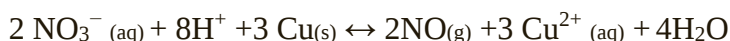
- Pour l'élément fer n.o (Fe) passe de +II à +III: il y a une augmentation du n.o alors Fe^{2+} est le réducteur et donc NO_3^- est l'oxydant.
- Pour l'élément azote n.o (N) passe de +V à +I : le nombre d'électrons mis en jeu est 3. Ensuite, on équilibre le transfert des électrons, ce qui donne 3 Fe^{2+} et 3 Fe^{3+} , ainsi que 1 NO_3^- et 1 NO .
- Pour équilibrer le reste de l'équation, il faut tenir compte qu'il y a une charge de +9 à droite. Donc, à gauche de l'équation, il faut $(+3 \times 2) + (-1 \times 1) + (+1 \times 4) = +9$. Cela implique 4 H^+ . Finalement, pour équilibrer les hydrogènes, il faut 2 H_2O . Le nombre des oxygènes est de 3 des deux côtés.

De la même manière on équilibre les autres réactions.



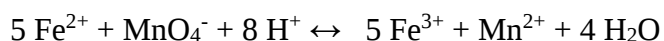
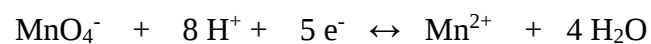
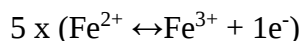
**Exercice III.4 :**

3) $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V} > E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$: NO_3^- est l'oxydant le plus fort et Cu est le réducteur le plus fort donc la réaction redox qui aura lieu sera :

**Exercice III.5 :**

MnO_4^- oxyde Fe^{2+} : MnO_4^- est oxydant donc il va se réduire

Fe^{2+} est réducteur donc il va s'oxyder

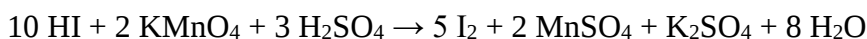


$$\text{A l'équivalence : } N_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{MnO}_4^-} = N_{\text{Fe}^{2+}} \times V_{\text{Fe}^{2+}} \Rightarrow 5 \times C_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{eq MnO}_4^-} = C_{\text{Fe}^{2+}} \times V_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$\Rightarrow C_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \times C_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{eq MnO}_4^-} / V_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$\Rightarrow C_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \times 0,1327 \times 16,42 / 25$$

$$\Rightarrow C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,3458 \text{ mol/l}$$

Exercice III.6 :

$$\text{A l'équivalence : } N_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{MnO}_4^-} = N_{\text{I}^-} \times V_{\text{I}^-} \Rightarrow 5 \times C_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{eq MnO}_4^-} = 2 \times C_{\text{I}^-} \times V_{\text{I}^-}$$

$$\Rightarrow V_{\text{I}^-} = 5 \times C_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{eq MnO}_4^-} / 2 \times C_{\text{I}^-}$$

$$\Rightarrow V_{\text{I}^-} = 5 \times 0,374 \times 22,5 / 2 \times 0,206$$

$$\Rightarrow V_{\text{I}^-} = 102,2 \text{ ml.}$$

CHAPITRE IV

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES ET LES BASES

CHAPITRE IV: GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES ET LES BASES

Dans toute cette partie, les réactions ont lieu en solution aqueuse (l'eau est le solvant).

IV.1 Les acides et les bases

VI.1.1 Théories des acides et des bases

Les acides et les bases sont connus depuis l'Antiquité par leurs effets. Sur le plan conceptuel, seules méritent d'être retenues les quatre approches théoriques développées de la fin du XIXe siècle jusqu'aux années 1960 : les théories d'**Arrhenius** (1887) et de **Bronsted-Lowry** (1923), ainsi que le modèle de **Lewis** (1923) complété de la classification de **Pearson** en 1963 (acides et bases durs et mous).

Selon la théorie d'Arrhenius, un acide produit en solution aqueuse des ions hydrogène, H^+ (aq), et une base produit des ions hydroxyde, OH^- (aq). La théorie d'Arrhenius a cependant des limites, car elle ne s'applique qu'aux solutions aqueuses et elle n'explique pas adéquatement pourquoi certains composés, tels que l'ammoniac, NH_3 , sont des bases. Il semble que, selon la théorie d'Arrhenius, une base doit contenir OH^- , ou du moins un groupement $-OH$ qui peut devenir OH^- . Il n'y a pas d'ion ni de groupe semblable dans NH_3 ; pourtant, on sait expérimentalement que l'ammoniac est une base.

Les lacunes de la théorie d'Arrhenius ont été en grande partie comblées par la théorie proposée indépendamment par Bronsted et Lowry, en 1923. Selon cette théorie, un acide est un donneur de protons, et une base, un accepteur de protons.

Il existe une autre théorie des acides et des bases ; il s'agit de la théorie de Lewis. Selon cette dernière : un acide est un accepteur de doublet électronique, il doit donc posséder une case quantique vide (BF_3 , H^+ , ...). Alors qu'une base est un porteur de doublet électronique non liant (NH_3 , H_2O).

VI.1.2 Définitions

En chimie des solutions, la théorie la plus adaptée est celle de Bronsted-Lowry, à condition de conserver l'approche d'Arrhenius pour les bases sont les hydroxydes métalliques.

➤ Un **acide** est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible de libérer un ou plusieurs protons H^+ . Un acide contient donc nécessairement l'élément hydrogène : $AH \rightarrow A^- + H^+$

➤ Une **base** est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible de fixer un ou plusieurs protons H^+ . Une base possède nécessairement un doublet d'électrons non-liant sur lequel l'ion H^+ . H^+ vient se lier : $A^- + H^+ \rightarrow AH$ ou $B + H^+ \rightarrow BH^+$

➤ A tout acide correspond une base dite conjuguée et réciproquement : les deux forment un **couple acide/base** soit **donneur de H^+ /accepteur de H^+** .

Exemples : HCl/Cl^- , CH_3COOH/CH_3COO^- , NH_4^+/NH_3 .

Il existe des cas particuliers :

* **Polyacide** : c'est une espèce capable de libérer 2 ou plus de protons.

Exemples: H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 ... etc.

* **Polybase** : c'est une espèce capable de capter 2 ou plus de protons.

Exemples: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} ... etc.

* Un **ampholyte (ou une espèce amphotère)** : c'est une espèce capable de jouer à la fois le rôle d'un acide dans un couple et de base dans un autre couple.

Exemples: l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- appartient aux couples H_2SO_4/HSO_4^- et HSO_4^-/SO_4^{2-}

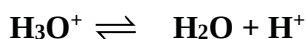
Résumé :

➤ Toute réaction acido-basique est donc interprétée comme un **transfert de proton H^+** entre un acide d'un couple et une base d'un autre couple. De ce fait, deux couples acide/base sont impliqués dans une réaction acido-basique.

➤ Plus généralement, une réaction acidobasique peut être symbolisée par :
 $acide_1 + base_2 \rightleftharpoons base_1 + acide_2$

VI.1.3 Couples de l'eau

L'eau est un **ampholyte** : elle est la base conjuguée de l'ion oxonium H_3O^+ et l'acide conjuguée de l'ion hydroxyle OH^- comme l'indiquent les équilibres ci-dessous :



Une solution aqueuse est toujours le siège d'un équilibre chimique appelé équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$ (I). Cet équilibre s'interprète donc comme une réaction acido-basique d'échange protonique.

Cette réaction est très peu avancée ($[\text{H}_3\text{O}^+]$ est très faible), et on remarquera que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

À cette réaction on associe une **constante** appelée **produit ionique de l'eau**, noté K_e .

$$\text{Tel que : } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

K_e est une grandeur sans unité alors que les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} .

On remarque, d'après la stœchiométrie de l'équation (I), qu'il y a autant d'ions oxonium que d'ions hydroxyde produits par l'autoprotolyse.

Dans l'eau pure à 25 °C : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.
Ainsi, $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0 \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$ à 25 °C.

Remarques

- ✓ K_e ne dépend que de la température.
- ✓ Généralement, en chimie, à une grandeur X on associe une autre grandeur notée $\text{p}X = -\log X$. Ainsi, on associe à la constante K_e la grandeur $\text{p}K_e$ telle que $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$ à 25 °C.
- ✓ K_e augmente avec la température : $K_e = 5,5 \cdot 10^{-14}$ à 50 °C et donc $\text{p}K_e = 13,3$ à 50 °C.
- ✓ Dans un solvant non aqueux, des équilibres similaires se produisent, et à chacun correspond un produit ionique.

IV.1.4 Notion de pH

Cette notion a été définie par Sørensen en 1909 pour évaluer l'acidité d'une solution.

Définition générale : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

Pour des solutions aqueuses diluées, les valeurs de pH sont comprises entre 0 et 14, valeurs correspondant respectivement à $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] \approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

En milieu aqueux, trois types de solutions peuvent être considérées :

- ✓ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$: comme dans l'eau pure, on est en présence d'une solution aqueuse **neutre**. Dans ce cas, $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e}$.

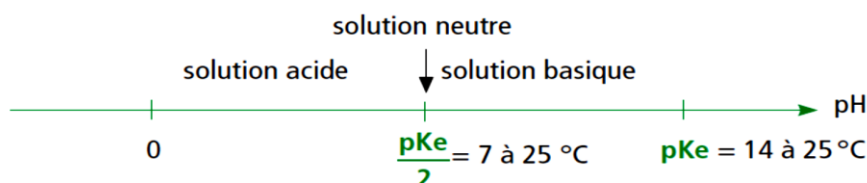
Ainsi **une solution est neutre pour $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e = 7$** .

- ✓ $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$: la solution est **acide**, et d'autant plus acide que la concentration en ions oxonium est élevée par rapport à celle en ions hydroxyde. $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 > K_e$ d'où $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e$
 $\Rightarrow \text{pH} < 7$.

✓ $[H_3O^+] < [OH^-]$: la solution est **basique**, et d'autant plus basique que la concentration en ions hydroxyle est élevée par rapport à celle en ions oxonium.

$$[H_3O^+] < [OH^-] \iff [H_3O^+] < \frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} \iff [H_3O^+]^2 < K_e \text{ d'où } pH > \frac{1}{2} pK_e \iff pH > 7.$$

En milieu aqueux dilué, l'échelle de pH peut être représentée de la manière suivante:

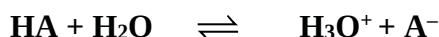


IV.2 Forces des acides et des bases en solution aqueuse

IV.2.1 Acides faibles et bases faibles

Un acide faible réagit partiellement avec l'eau. Il existe dans l'eau. Dans une solution d'acide faible, les espèces chimiques présentes sont : H_2O , HA , A^- et H_3O^+ (les ions oxonium OH^- sont ultraminoritaires dans le cas d'un milieu aqueux pas trop dilué).

• .



$[H_3O^+] < C$, C étant la concentration molaire apportée de l'acide.

Un couple acido-basique est caractérisé par une constante d'acidité K_a qui est la constante de l'équilibre suivant : $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]_{\text{éq}}} \text{ et } pK_a = -\log K_a$$

K_a est une grandeur sans unité, qui ne dépend que de la température (et du solvant si on ne travaille pas en milieu aqueux).

Plus l'acide est fort, plus il est dissocié en A^- , plus K_a est grand et plus pK_a est petit.

• Une base faible réagit partiellement avec l'eau. Elle existe dans l'eau. Dans une solution de base faible, les espèces chimiques présentes sont : H_2O , B (A^-), BH^+ (HA) et OH^- (les ions oxonium H_3O^+ sont ultraminoritaires).



$[OH^-] < C$, C étant la concentration molaire apportée de la base.

De façon symétrique, il est possible de définir la constante de basicité K_b caractérisant l'équilibre suivant : $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$$K_b = \frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]_{\text{éq}}} \text{ et } pK_b = -\log K_b$$

Résumé :

Un acide faible est d'autant plus fort que son pK_a est petit.

Une base faible est d'autant plus forte que son pK_a est grand.

Relation entre K_a et K_b

Pour un même couple acide /base faible (HA/A^-) les constantes d'équilibre K_a et K_b ne sont pas indépendantes : $K_a \cdot K_b = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [OH^-]_{\text{éq}} = K_e = 10^{-14}$ donc $pK_a + pK_b = pK_e = 14$ à 25°C.

VI.2.2 Acides forts et bases fortes (Effet de nivellement)

Un acide HA est appelé **acide fort** lorsque sa réaction avec l'eau est quantitative.

Un acide fort est un acide qui réagit totalement avec l'eau. Il n'existe pas dans l'eau, seule la base conjuguée existe en solution aqueuse et elle est indifférente à l'eau (elle ne réagit pas avec l'eau). Dans une solution d'acide fort, les espèces chimiques présentes sont : H_2O , A^- et H_3O^+ (les ions oxonium OH^- sont ultraminoritaires dans le cas d'un milieu pas trop dilué).

•.



$[H_3O^+] = C$, C étant la concentration molaire apportée de l'acide en mol.L^{-1} .

Exemples: HCl , HBr , HNO_3 , $HClO_4$, HI ...etc.

- Ces acides ne peuvent pas exister sous forme moléculaire dans l'eau : H_3O^+ (aq) **est donc l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.**
- Tous les acides forts ont la même force, celle de H_3O^+ et on dit que **ces acides sont nivelés par le solvant (ici l'eau).**
- Comme la réaction est quantitative dans le sens direct, la base conjuguée A^- (aq) n'a aucune aptitude à capter un proton.

La base conjuguée d'un acide fort est une base indifférente (sans action sur l'eau)

Exemples : Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- et I^- sont donc des bases indifférentes dans l'eau.

- Une base B est appelée **base forte** lorsque sa réaction avec l'eau est quantitative.

Une base forte est une base qui réagit totalement avec l'eau. Elle n'existe pas dans l'eau, seul l'acide conjugué existe en solution aqueuse et il est indifférent à l'eau. Dans une solution de base forte, les espèces chimiques présentes sont : H_2O , BH^+ et OH^- (les ions oxonium H_3O^+ sont ultraminoritaires dans le cas d'un milieu pas trop dilué).



$[\text{OH}^-] = \text{C}$, C étant la concentration molaire apportée de la base en mol.L^{-1} .

- Ainsi, l'ion amidure NH_2^- (aq), l'ion tert-butanoate tBuO^- et toute autre base forte, ne peuvent pas exister dans l'eau. **OH^- est donc la base la plus forte** qu'il puisse exister dans l'eau.
- Toutes les bases fortes ont la même force que celle de OH^- , on dit que **ces bases sont soumises à l'effet de nivellement exercé par le solvant H_2O** .
- Comme la réaction est quantitative dans le sens direct, l'acide conjugué n'a aucune aptitude à céder un proton.

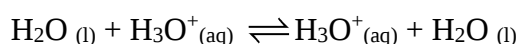
L'acide conjugué d'une base forte est un acide indifférent.

Exemples : Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_3 et tBuOH sont des exemples d'acides indifférents dans l'eau.

IV.2.3 Classement des couples acide/base : Échelle d'acidité

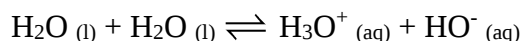
- Un **acide** est d'autant **plus fort** qu'il cède facilement son proton H^+ . Il est donc d'autant plus fort que l'équilibre de dissociation : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est déplacé dans le sens direct et donc que la constante d'équilibre **K_a est élevée ($\text{p}K_a$ faible)**.
- Une **base** est d'autant **plus forte** qu'elle capte facilement un proton H^+ . Elle est donc d'autant plus forte que l'équilibre de protonation : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ est déplacé dans le sens direct et donc que K_b est fort, et que **K_a est faible ($\text{p}K_a$ élevé)**.
- L'eau possède un rôle dit **nivelant** sur les acides et les bases.

En milieu acide, la limitation est due au couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$:



Pour ce couple, $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1$ donc **$\text{p}K_a = 0$** (à toute température).

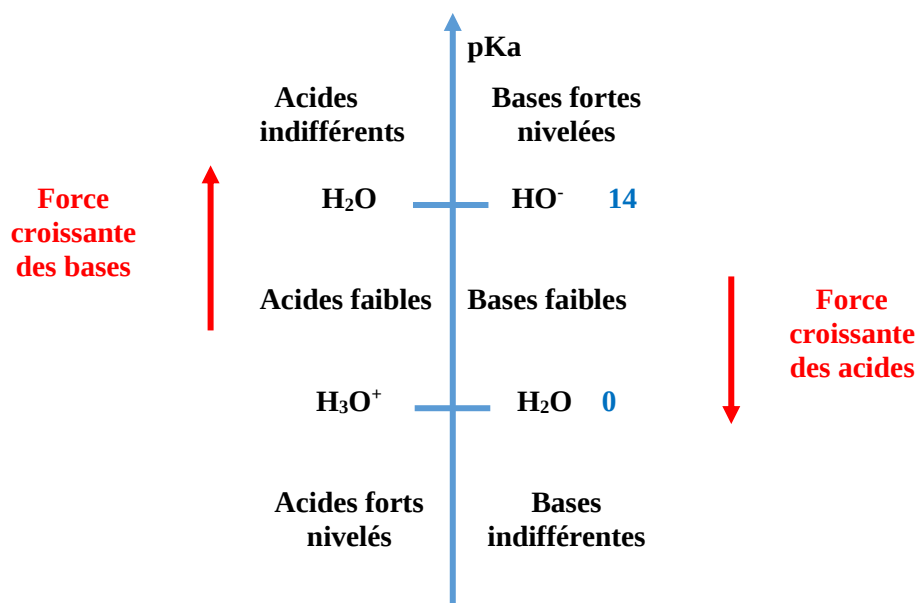
En milieu basique, la limitation est due au couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$:



Pour ce couple, **$K_a = K_e$ donc $\text{p}K_a = 14$** à 25°C .

L'échelle d'acidité dans l'eau s'étend donc de 0 à 14 (à 25°C) et l'eau peut différencier tous les couples dont le pKa est compris entre 0 et 14.

Tous ces résultats sont résumés sur une échelle de pKa : l'échelle d'acidité.



IV.2.4 Coefficient de dissociation α , loi de dilution d'Ostwald

Le coefficient de dissociation, noté α , d'un acide faible AH (de concentration initiale C_0) introduit dans l'eau est défini par : $\alpha = \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{\text{quantité de molécules dissociées d'acide}}{\text{quantité de molécules initiales d'acide}}$

Réalisons un bilan de matière :

	HA	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
t ₀	C ₀		excès		0		0
t _{équilibre}	C ₀ - C ₀ α		excès		C ₀ α		C ₀ α

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]_{\text{éq}}} = \frac{C_0 \cdot \alpha \cdot C_0 \cdot \alpha}{C_0 \cdot (1 - \alpha)} = C_0 \cdot \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Pour des faibles coefficients de dissociation ($\alpha \ll 1$), il est possible d'écrire $\alpha = \sqrt{K_a C_0}$.

Loi de dilution d'Ostwald : plus un acide faible est dilué, plus il est dissocié. Son comportement se rapproche alors de celui d'un acide fort.

IV. 3 Diagramme de prédominance

La constante d'acidité K_a du couple HA/A^- est définie par :

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]_{\text{éq}}}$$

D'où la relation d'Henderson-Hasselbach $pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]_{\text{éq}}} \right)$

Cette relation permet de prédire, selon le pH de la solution, quelle forme, acide ou basique d'un couple acide/base prédomine en solution. Il en résulte trois domaines de prédominance:

Premier domaine **pH = pKa**

$$\log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right) = 0 \Rightarrow [A^-] = [HA]$$

Acide et bases conjuguées ont la même concentration.

Deuxième domaine **pH < pKa**

$$pH - pK_a < 0 \Rightarrow \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right) < 0 \Rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} < 1 \Rightarrow [HA] > [A^-]$$

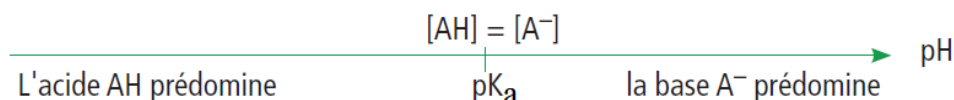
Prédominance de la forme acide AH.

Troisième domaine **pH > pKa**

$$pH - pK_a > 0 \Rightarrow \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right) > 0 \Rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} > 1 \Rightarrow [A^-] > [HA]$$

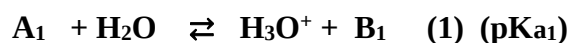
Prédominance de la forme basique A^- .

Sur un axe horizontal gradué en pH, on peut repérer les trois domaines de prédominance des différentes formes de HA:



IV.4 prévisions des réactions acido-basiques

Soient deux couples acide-bases A_1/B_1 (pK_{a1}) et A_2/B_2 (pK_{a2})



La constante d'équilibre associée à la réaction (3) s'exprime sous forme : $K = \frac{[B_1] \cdot [A_2]}{[A_1] \cdot [B_2]}$

En remplaçant les constantes d'acidités des deux couples : $Ka_1 = \frac{[B_1] \cdot [H_3O^+]}{[A_1]}$ et $Ka_2 = \frac{[B_2] \cdot [H_3O^+]}{[A_2]}$:

$$K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = 10^{pKa_2 - pKa_1} = 10^{pKa \text{ (base)} - pKa \text{ (acide)}}$$

Conséquences

★ Si $pKa_2 > pKa_1 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$ la réaction est favorisé dans le sens direct.

★ Si $pKa_2 < pKa_1 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$ la réaction est favorisé dans le sens indirect.

On retrouve la règle de gamma :

En présence de plusieurs couples A/B alors la réaction favorisée est celle qui se produit entre l'acide le plus fort (pKa le plus petit) et la base la plus forte (pKa le plus grand).

Exercices du chapitre IV

Exercice IV.1 :

- a. Quelle est la base conjuguée de chacun des acides suivants selon la théorie de Brønsted : HF, HNO₂, H₃PO₄, HCN, HCOOH, C₂H₅OH, H₂O₂, H₂O ?
- b. Quel est l'acide conjugué de chacune des bases suivantes selon la théorie de Brønsted : Br⁻, NO₃⁻, H₂PO₄⁻, CO₃²⁻, H₂O, OH⁻ ?
- c. Les espèces suivantes : HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ sont amphotères. Écrire les équilibres dans l'eau mettant en évidence ce caractère.

Exercice IV.2 :

On considère les composés suivants :

Acide perchlorique (HClO ₄)	Acide phosphorique (H ₃ PO ₄) pKa : 2,1 ; 7,2 ; 12,1
Acide fluorhydrique (HF) pKa : 3,17	Potasse (KOH)
Acide nitrique (HNO ₃)	Ammoniac (NH ₃) pKa : 9,2

1. Donner les réactions de dissociation des différents composés en indiquant le couple acide/base dans chaque cas.
2. Classer les acides et les bases selon leur force par ordre décroissant.

Exercice IV .3 :

Établir le diagramme de prédominance relatif aux espèces acido-basiques conjuguées du sulfure d'hydrogène H₂S. On donne pKa₁ (H₂S/HS⁻) = 7 et pKa₂ (HS⁻/S²⁻) = 13.

Exercice IV .4 :

Sachant que l'acide fluorhydrique HF 0,1 mol/l se dissocie à 7,9 %, calculez les concentrations en HF, F⁻ et H₃O⁺ à l'équilibre, et calculez la constante d'acidité Ka.

Exercice IV .5 :

Quel est le coefficient de dissociation de l'acide acétique ainsi que la concentration en ion hydronium (pKa = 4,75) dans chacune des solutions ci-dessous :

- a. Solution 10⁻² M
- b. Solution 10⁻⁵ M

Conclure.

Corrigé des exercices du chapitre IV

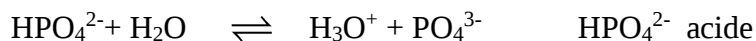
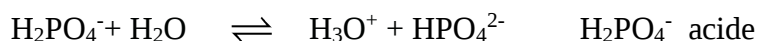
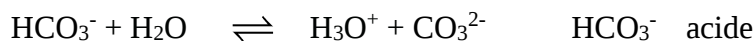
Exercice IV.1 :a. Bases conjuguées des acides HF, HNO₂, H₃PO₄, HCN, HCOOH, C₂H₅OH, H₂O₂ et H₂O

Acide	HF	HNO ₂	H ₃ PO ₄	HCN	HCOOH	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O ₂	H ₂ O
Base conjuguée	F ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CN ⁻	HCOO ⁻	C ₂ H ₅ O ⁻	HO ₂ ⁻	OH ⁻

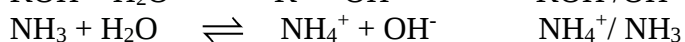
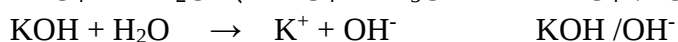
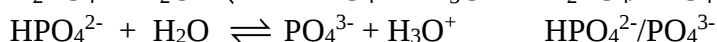
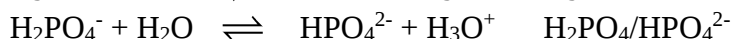
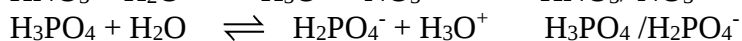
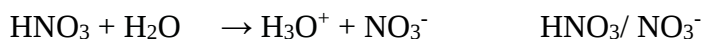
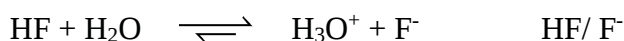
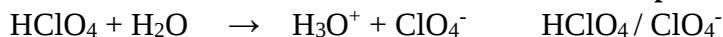
b. Acides conjugués des bases Br⁻, NO₃⁻, H₂PO₄⁻, CO₃²⁻, H₂O et OH⁻

Base	Br ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ O	OH ⁻
Acide conjugué	HBr	HNO ₃	H ₃ PO ₄	HCO ₃ ⁻	H ₃ O ⁺	H ₂ O

c. Une espèce amphotère présente à la fois un caractère acide et un caractère basique selon qu'elle cède ou accepte un proton.

**Exercice IV.2 :**

1. Réactions de dissociation des différents composés et les couples acide/base mis en jeu



2. Classement des acides selon leur force par ordre décroissant

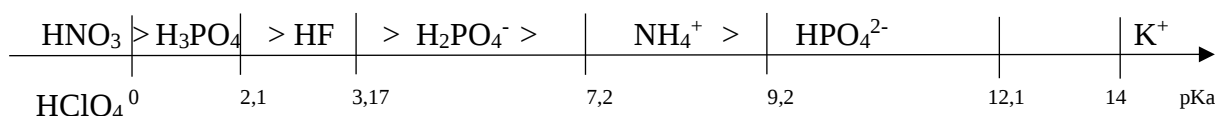
Un acide faible est d'autant plus fort que son pK_a est petit.

Les acides forts sont nivelés par le solvant

L'acide conjugué d'une base forte est un acide indifférent (sans action sur l'eau).

(A.F)

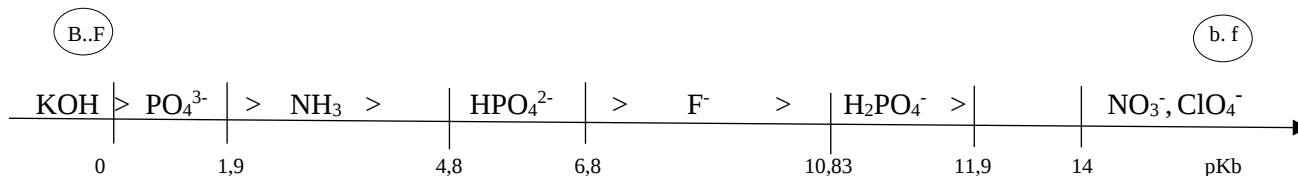
(a. f)



Classement des bases selon leur force par ordre décroissant

La base conjuguée d'un acide fort est une base indifférente (sans action sur l'eau).

Une base faible est d'autant plus forte que son pK_a est grand.



Exercice IV.3 :

On a $pK_{a1} (H_2S/HS^-) = 7$ et $pK_{a2} (HS^-/S^{2-}) = 13$. La relation d'Henderson-Hasselbach

$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]_{\text{éq}}} \right)$ permet de prédire, selon le pH de la solution, quelle forme, acide

ou basique d'un couple acide/base prédomine en solution. Il en résulte trois domaines de prédominance :

- Pour le couple (H_2S/HS^-) dont $pK_{a1} = 7$

Premier domaine **$pH = pK_{a1}$**

$$\log \left(\frac{[HS^-]}{[H_2S]} \right) = 0 \Rightarrow [HS^-] = [H_2S]$$

Deuxième domaine **$pH < pK_{a1}$**

$$pH - pK_{a1} < 0 \Rightarrow \log \left(\frac{[HS^-]}{[H_2S]} \right) < 0 \Rightarrow \frac{[HS^-]}{[H_2S]} < 1 \Rightarrow [H_2S] > [HS^-]$$

Prédominance de la forme acide H_2S .

Troisième domaine **$pH > pK_{a1}$**

$$pH - pK_{a1} > 0 \Rightarrow \log \left(\frac{[HS^-]}{[H_2S]} \right) > 0 \Rightarrow \frac{[HS^-]}{[H_2S]} > 1 \Rightarrow [HS^-] > [H_2S]$$

Prédominance de la forme basique HS^- .

- Pour le couple (HS^-/S^{2-}) dont $pK_{a2} = 13$

Premier domaine $pH = pK_{a2}$

$$\log \left(\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \right) = 0 \Rightarrow [S^{2-}] = [HS^-]$$

Deuxième domaine $pH < pK_{a2}$

$$pH - pK_{a2} < 0 \Rightarrow \log \left(\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \right) < 0 \Rightarrow \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} < 1 \Rightarrow [HS^-] > [S^{2-}]$$

Prédominance de la forme acide HS^- .

Troisième domaine $pH > pK_{a2}$

$$pH - pK_{a2} > 0 \Rightarrow \log \left(\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \right) > 0 \Rightarrow \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} > 1 \Rightarrow [S^{2-}] > [HS^-]$$

Prédominance de la forme basique S^{2-} .

On obtient alors le diagramme de prédominance de H_2S :



Exercice IV.4 :



$C_0 = 0,1$ et $\alpha = 7,9 \% = 0,079$ donc à l'équilibre :

$$[HF] = 0,1 \cdot (1 - 0,079) = 0,0921 \text{ mol/l}$$

$$[F^-] = [H_3O^+] = 0,1 \cdot 0,079 = 0,0079 \text{ mol/l}$$

$$K_a = \frac{[F^-] \times [H_3O^+]}{[HF]_{\text{éq}}} = K_a = \frac{0,0079 \cdot 0,0079}{0,0921} = 6,77 \cdot 10^{-4} \text{ d'où } pK_a = -\log K_a = 3,17$$

Exercice IV.5 :

On considère le tableau d'avancement ci-dessous :

	CH ₃ COOH	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	CH ₃ COO ⁻ +	H ₃ O ⁺
t = 0	C ₀	Excès		0	0
t éq	C ₀ (1 - α)	Excès		C ₀ · α	C ₀ · α

$$\text{par définition : } K_a = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} \Rightarrow K_a = \frac{C_0 \cdot \alpha \cdot C_0 \cdot \alpha}{C_0 (1 - \alpha)} = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

$$\implies C_0 \cdot \alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$$

$K_a = 10^{-pK_a}$ pour l'acide acétique $pK_a = 4,75$ donc $K_a = 10^{-pK_a} = 1,77 \cdot 10^{-5}$

a. Pour $C_{01} = 10^{-2} \text{ mol/l}$: $10^{-2} \cdot \alpha_1^2 + 1,77 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha_1 - 1,77 \cdot 10^{-5} = 0$ on trouve $\alpha_1 = 0,04$.

b. Pour $C_{02} = 10^{-5} \text{ mol/l}$: $10^{-5} \cdot \alpha_2^2 + 1,77 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha_2 - 1,77 \cdot 10^{-5} = 0$ on trouve $\alpha_2 = 0,7$.

Conclusion : $C_{01} > C_{02}$ et $\alpha_1 < \alpha_2 \implies$ la dilution augmente la dissociation.

CHAPITRE V
pH DES SOLUTIONS AQUEUSES ET TITRAGES
ACIDO-BASIQUES

CHAPITRE V: pH DES SOLUTIONS AQUEUSES ET TITRAGES ACIDO-BASIQUES

V.1 pH et acidité des solutions

Nous allons dans ce paragraphe établir le lien entre le pH et l'acidité ou la basicité d'une solution.

- Une solution aqueuse est dite «**neutre**» si elle contient autant d'ions hydroniums H_3O^+ que d'ions hydroxyde OH^- .
- Une solution est dite «**acide**» si elle contient plus d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- .
- Une solution est dite «basique» si elle contient plus d'ions OH^- que d'ions H_3O^+ .

À 25 °C, une solution aqueuse est acide si $\text{pH} < 7$, neutre si $\text{pH} = 7$, basique si $\text{pH} > 7$.

La méthode générale du calcul de pH consiste à :

- Faire l'inventaire des n espèces présentes dans la solution ;
- Écrire les relations liant les concentrations des n espèces en utilisant :
 - * la loi d'action des masses appliquée à tous les équilibres,
 - * l'électroneutralité de la solution,
 - * la conservation de la matière.
- Résoudre le système de n équations à n inconnues en faisant des approximations pour simplifier les calculs.

La 1^{ère} approximation : en milieu acide pas trop dilué la quantité d'ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau peut être devant celle provenant de la dissociation de l'acide. Ce qui revient en définitive à négliger le terme $[\text{OH}^-]$. De même, en milieu basique pas trop dilué, la concentration en ions H_3O^+ peut être négligée devant celle des ions OH^- .

La 2^{ème} approximation : dans le cas d'une solution aqueuse d'un acide faible HA pas trop diluée, la fraction dissociée est suffisamment faible pour être négligée devant la fraction non

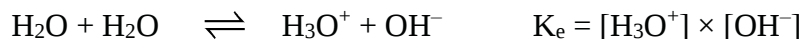
dissociée ($[\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$ si $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \ll 0,1$). Cette condition se traduit par : $\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01$. De

même, dans le cas d'une solution aqueuse d'une base faible, la condition de la 2^{ème}

approximation devient alors $\frac{K_b}{C_0} \leq 0,01$, c-à-d $\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \ll 0,1$.

V.1.1 pH d'un acide fort

Dans une solution d'un acide fort HA de concentration C_a



* Espèces en solution : A^- , OH^- et H_3O^+ .

* Conservation de la matière : $C_a = [A^-]$

* Neutralité électrique : $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$

(i) $C_a \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable ; $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ donc :
 $[H_3O^+] = [A^-] = C_a$

D'où :

$$\boxed{pH = -\log C_a}$$

(ii) $C_a < 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$: l'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable.

$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$ devient $[H_3O^+] = K_e/[H_3O^+] + C_a$

$[H_3O^+]$ est la solution positive de l'équation du second degré : $[H_3O^+]^2 - C_a[H_3O^+] - K_e = 0$

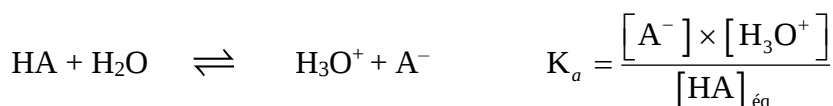
$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{C_a \pm \sqrt{C_a^2 - 4K_e}}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = -\log \frac{C_a \pm \sqrt{C_a^2 - 4K_e}}{2}} \text{ relation de pH d'un acide fort sans approximation}$$

(6,5 ≤ pH ≤ 7)

V.1.2 pH d'un acide faible

Dans une solution d'un acide faible HA (K_a , C_a).



(1) Espèces en solution : HA, A^- , OH^- et H_3O^+ .

(2) Conservation de la matière : $C_a = [A^-] + [HA]_{\text{éq}}$

(3) Neutralité électrique : $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$

$$(4) K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]_{\text{éq}}}$$

On peut calculer facilement le pH d'une telle solution, si les deux approximations sont vérifiées c-à-d si :

(i) $C_a \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\frac{K_a}{C_a} \leq 0,01$ ($\alpha \ll 1$) : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable

et la fraction dissociée est négligeable devant la fraction non dissociée ; les équations (2) et (3) deviennent $[H_3O^+] = [A^-]$ et $[HA]_{\text{éq}} = C_a$

On aura alors $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$, d'où $[H_3O^+] = (K_a \times C_a)^{1/2}$

Ce qui donne :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_a)$$

($\text{pH} \leq 6,5$)

(ii) $C_a < 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\frac{K_a}{C_a} > 0,01$ ($\alpha \rightarrow 1$): l'autoprotolyse de l'eau doit être prise en compte et la dissociation de l'acide est presque complète ;

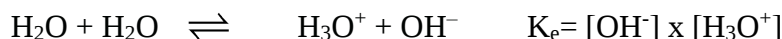
$C_a = [A^-] + [HA]_{\text{éq}} = [A^-]$ et $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ donc : $[OH^-] + C_a = \frac{K_e}{[H_3O^+]} + C_a$

$[H_3O^+]$ est la racine positive de l'équation du second degré : $[H_3O^+]^2 - C_a[H_3O^+] - K_e = 0$

($6,5 \leq \text{pH} \leq 7$)

V.1.3 pH d'une base forte

Considérons une solution d'une base forte B, de concentration C_b



* Espèces en solution : BH^+ , OH^- et H_3O^+ .

* Conservation de la matière : $C_b = [BH^+]$

* Neutralité électrique : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$

(i) $C_b \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable $\implies [H_3O^+] \ll [OH^-]$

ce qui induit : $[OH^-] = [BH^+] = C_b$. d'où : $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{K_e}{C_b}$

Ce qui donne :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log C_b \quad (\text{pH} \geq 7)$$

(ii) $C_b < 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$: l'autoprotolyse de l'eau doit être prise en compte : $C_b = [\text{BH}^+]$

et $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ alors $[\text{OH}^-] = C_b + \frac{K_e}{[\text{OH}^-]}$

$[\text{OH}^-]$ est la solution positive de l'équation du second degré : $[\text{OH}^-]^2 - C_b[\text{OH}^-] - K_e = 0$

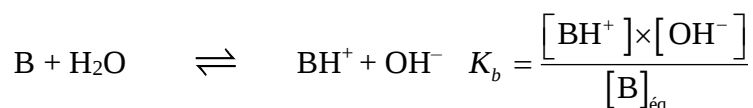
$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{C_b \pm \sqrt{C_b^2 - 4K_e}}{2} \Rightarrow \text{pOH} = -\log \frac{C_b \pm \sqrt{C_b^2 - 4K_e}}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 + \log \frac{C_b \pm \sqrt{C_b^2 - 4K_e}}{2}} \text{ relation de pH d'une base forte sans approximation}$$

($7 \leq \text{pH} \leq 7,5$)

V.1.4 pH d'une base faible

Dans une solution d'une base faible B de concentration C_b



* Espèces en solution : B, BH^+ , OH^- et H_3O^+ .

* Conservation de la matière : $C_b = [\text{BH}^+] + [\text{B}]_{\text{éq}}$

* Neutralité électrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$

On peut calculer facilement le pH d'une telle solution, si les deux approximations sont valables, donc si :

(i) $C_b \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\frac{K_b}{C_b} \leq 0,01$ ($\alpha \ll 1$) c-à-d l'autoprotolyse de l'eau est négligeable

et la fraction protonée peut être négligée devant la fraction non protonée ; $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$

et $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]_{\text{éq}}$ ce qui induit : $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ et $[\text{B}]_{\text{éq}} = C_b$

On aura alors : $K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b}$ d'où $[\text{OH}^-] = (K_b \times C_b)^{1/2} \Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C_b)$

Or : $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ et $\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C_b)}$ ($\text{pH} \geq 7,5$)

Dans le cas d'un milieu assez dilué c-à-d :

(ii) $C_b < 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\frac{K_b}{C_b} > 0,01$ ($\alpha \rightarrow 1$) : l'autoprotolyse de l'eau doit être prise en

compte et la dissociation de l'acide est presque complète ; on aura alors :

$$C_b = [BH^+] + [B]_{\text{eq}} = [BH^+] \text{ et } [H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] \implies [OH^-] = \frac{K_e}{[OH^-]} + C_b$$

$[OH^-]$ est la solution positive de l'équation du second degré : $[OH^-]^2 - C_b[OH^-] - K_e = 0$

$$\implies [OH^-] = \frac{C_b \pm \sqrt{C_b^2 - 4K_e}}{2} \implies pOH = -\log \frac{C_b \pm \sqrt{C_b^2 - 4K_e}}{2}$$

$$\implies \boxed{pH = 14 + \log \frac{C_b \pm \sqrt{C_b^2 - 4K_e}}{2}}$$

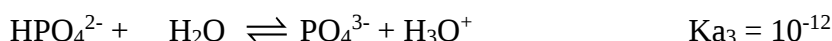
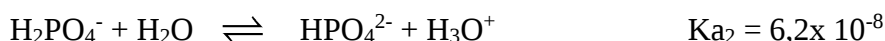
($7 \leq pH \leq 7,5$)

V.1.5 pH d'un polyacide ou d'une polybase

Excepté l'acide sulfurique, les diacides et polyacides courants sont faibles. Lorsque les deux premiers pK_a sont distants d'au moins deux unités (10^2), seule la première acidité, la plus forte (pK_a le plus faible) est à prendre en considération, et le calcul se conduit comme pour un monoacide faible.

Sinon, l'analyse conduit à une équation du 3^{ème} degré. De même pour les polybases, la résolution analytique n'est possible que si la basicité la plus forte (pK_a le plus élevé) peut être seule prise en compte, le calcul s'effectuant alors comme pour une monobase faible. Sinon, il faut également résoudre numériquement une équation du 3^{ème} degré.

Exemple : Considérons le cas d'une solution d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (triacide)



* Espèces en solution : H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- et H_3O^+ .

* Conservation de la matière : $C = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

* Neutralité électrique : $[H_3O^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$

Puisque $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ donc $[H_2PO_4^-] \gg [HPO_4^{2-}] \gg [PO_4^{3-}]$

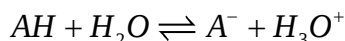
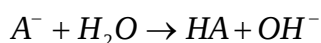
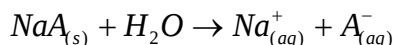
Alors le calcul du pH de ce polyacide se fera de la même manière que le cas d'un monoacide faible de constante d'acidité K_{a1} en appliquant les approximations adéquates (voire exemple d'application dans la série d'exercices).

V.1.6 pH des solutions tampons

Une solution tampon est un mélange contenant l'acide faible AH et sa base conjuguée A^- dans des proportions égales ou voisines (couple AH/ A^-).

Exemple : $HA + A^-$

Dans cette solution, les équations mises en jeu sont :



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

Soit : $[H_3O^+] = K_a \frac{[AH]}{[A^-]}$ ou bien $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ (relation d'Henderson)

$$\implies pH_{tampon} = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

Les solutions tampons ont la propriété de minimiser les variations de pH provoquées par :

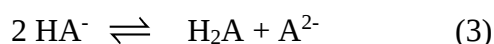
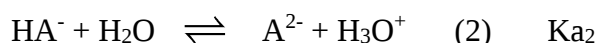
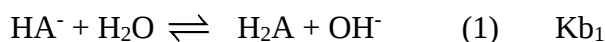
- une addition (modérée) d'acide ou de base.
- une addition (modérée) de solvant (eau) : dilution.

V.1.7 pH des solutions d'ampholytes

Les ampholytes sont des espèces qui présentent les deux caractères, acide et base ; par exemple l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- est la base du couple H_2SO_4/HSO_4^- et l'acide du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} .

Soit une solution d'un ampholyte HA^- de concentration C. HA^- est la base du couple H_2A/HA^- (pK_{a1}) et l'acide du couple HA^-/A^{2-} (pK_{a2}).

L'ion HA^- réagit dans l'eau via les deux équilibres ci-dessous :



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+] \times [HA^-]}{[H_2A]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+] \times [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Le bilan de la réaction (3) donne $[H_2A] = [A^{2-}]$

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[H_3O^+] \times [HA^-]}{[H_2A]} \times \frac{[H_3O^+] \times [A^{2-}]}{[HA^-]} = [H_3O^+]^2$$

D'où : $\boxed{pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})}$

Remarque : le pH d'un ampholyte est indépendant de la concentration.

V.2 Calcul des pH des mélanges

V.2.1 Mélange de deux acides forts

Considérons un mélange de deux acides forts HA_1 et HA_2 avec C_1 et C_2 les concentrations des deux acides dans le mélange.



* Espèces en solution A_1^- , A_2^- ; H_3O^+ et OH^-

* Conservation de la matière : $C_1 = [A_1^-]$ et $C_2 = [A_2^-]$

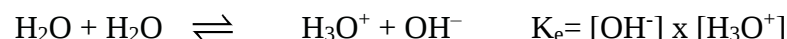
* Neutralité électrique : $[H_3O^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-] = [OH^-] + C_1 + C_2$

Approximation : milieu acide : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$, on aura : $[H_3O^+] = C_1 + C_2$

d'où : $\boxed{pH = -\log (C_1 + C_2)}$ ($pH \leq 6,5$)

V.2.2 Mélange de deux bases fortes

Considérons un mélange de deux bases fortes B_1 et B_2 avec C_1 et C_2 les concentrations des deux bases dans le mélange.



* Espèces en solution : B_1H^+ , B_2H^+ , OH^- et H_3O^+ .

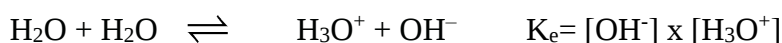
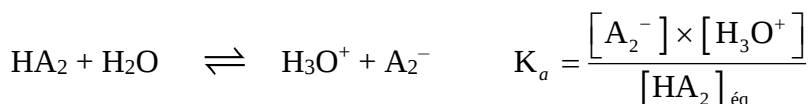
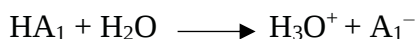
* Conservation de la matière : $C_1 = [B_1H^+]$ et $C_2 = [B_2H^+]$

* Neutralité électrique : $[OH^-] = [H_3O^+] + [B_1H^+] + [B_2H^+] = [H_3O^+] + C_1 + C_2$

Approximation : milieu basique : $[H_3O^+] \ll [OH^-]$, on aura $[OH^-] = C_1 + C_2$
 d'où : $\boxed{pH = pK_e + \log(C_1 + C_2)}$ ($pH \geq 7,5$)

V.2.3 Mélange d'un acide fort et d'un acide faible

Considérons un mélange contenant un acide fort HA_1 de concentration C_1 et un acide faible HA_2 de concentration C_2 et de constante d'acidité K_a .



* Espèces en solution HA_2 , A_2^- ; A_1^- ; H_3O^+ et OH^-

* Conservation de la matière : $C_1 = [A_1^-]$ et $C_2 = [HA_2] + [A_2^-]$

* Neutralité électrique : $[H_3O^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-]$

1^{ère} approximation: $[OH^-] \ll [H_3O^+] \implies [H_3O^+] = C_1 + [A_2^-]$ (a)

2^{ème} approximation : $\frac{K_a}{C_2} \leq 0,01 \implies [HA_2] = C_2$ (b)

En tenant compte de l'équation (b), la constante K_a devient:

$$K_a = \frac{[A_2^-] \times [H_3O^+]}{[HA_2]_{\text{éq}}} = \frac{[A_2^-] \times [H_3O^+]}{C_2} \Rightarrow [A_2^-] = \frac{K_a \times C_2}{[H_3O^+]} \quad (c)$$

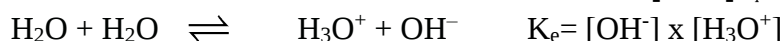
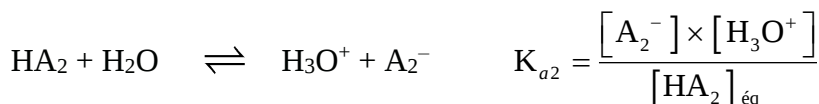
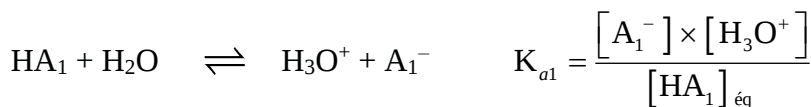
En remplaçant (c) dans (a) on aura :

$$[H_3O^+] = C_1 + \frac{K_a \times C_2}{[H_3O^+]} \implies [H_3O^+]^2 - C_1[H_3O^+] - K_a C_2 = 0$$

$$\implies [H_3O^+] = \frac{1}{2} \left(C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2} \right) \text{ d'où : } \boxed{pH = -\log \left[\frac{1}{2} \left(C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2} \right) \right]}$$

V.2.4 Mélange de deux acides faibles

Soit le mélange contenant deux acides faibles HA_1 et HA_2 , de concentrations C_1 et C_2 et de constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} respectivement. Les équations mises en jeu sont :



* Espèces en solution : HA_1 , HA_2 , A_2^- , A_1^- ; H_3O^+ et OH^-

* Conservation de la matière : $C_1 = [HA_1] + [A_1^-]$ et $C_2 = [HA_2] + [A_2^-]$

* Neutralité électrique : $[H_3O^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-]$

On suppose que les deux approximations suivantes sont vérifiées, c-à-d :

$$[OH^-] \ll [H_3O^+]; \quad \frac{K_{a1}}{C_1} \leq 0,01 \text{ et } \frac{K_{a2}}{C_2} \leq 0,01$$

Le pH d'un tel mélange se détermine de la manière ci-après :

$$[A_1^-] \ll [HA_1] \rightleftharpoons [HA_1] = C_1 \Rightarrow K_{a1} = \frac{[A_1^-] \times [H_3O^+]}{C_1} \Rightarrow [A_1^-] = \frac{K_{a1} \times C_1}{[H_3O^+]}$$

$$[A_2^-] \ll [HA_2] \rightleftharpoons [HA_2] = C_2 \Rightarrow K_{a2} = \frac{[A_2^-] \times [H_3O^+]}{C_2} \Rightarrow [A_2^-] = \frac{K_{a2} \times C_2}{[H_3O^+]}$$

$$\text{D'où : } [H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_{a1} \times C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \times C_2}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = (K_{a1} \times C_1) + (K_{a2} \times C_2) \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{(K_{a1} \times C_1) + (K_{a2} \times C_2)}$$

$$\boxed{pH = -\log [H_3O^+] = -1/2 \log [(K_{a1} \times C_1) + (K_{a2} \times C_2)]}$$

($pH \leq 6,5$; $pH \leq pK_{a1}$ et $pH \leq pK_{a2}$)

V.3 Mesure du pH

La mesure du pH peut se faire expérimentalement par plusieurs méthodes :

✓ **Les indicateurs colorés :**

Un indicateur coloré est un couple acide/base dont la forme acide et la forme basique ont des couleurs différentes. Ces corps sont, en général, des molécules organiques polyfonctionnelles à structure relativement complexe.

✓ **Le papier pH :**

C'est un papier spécial qui est imbibé d'un indicateur universel. Lorsque l'on trempe un morceau de papier pH dans une solution, il prend instantanément la couleur correspondante au pH du milieu.

✓ **pH-mètre :**

La méthode pH-métrie permet de déterminer avec une grande précision le pH. Le repérage du pH au point équivalent lors d'un dosage acido-basique peut se faire graphiquement, soit à l'aide de la méthode des tangentes, soit la méthode de la dérivée de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$.

V.4 Titrages acido-basiques

Les dosages acido-basiques sont extrêmement courants en chimie. Deux techniques sont utilisées (pH-métrie et volumétrie). Lors d'un titrage ou dosage acido-basique, la réaction mise en jeu est une réaction acido-basique quasi totale, rapide et unique. À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage.

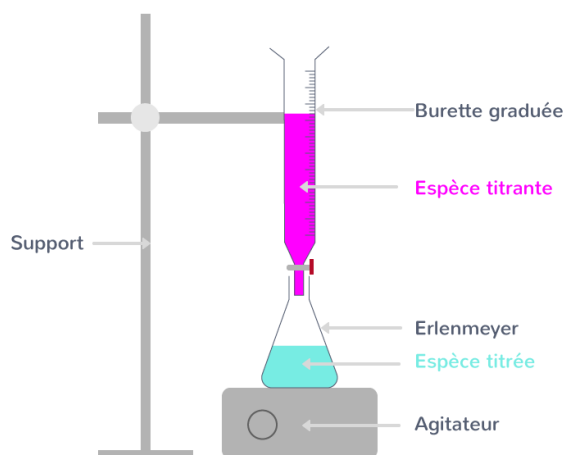
Ainsi, à l'équivalence E du titrage d'une solution d'acide de volume V_A par une solution de base, on peut écrire :

$$n_i(\text{acide}) = n_E(\text{base}), \text{ soit } N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_{BE}$$

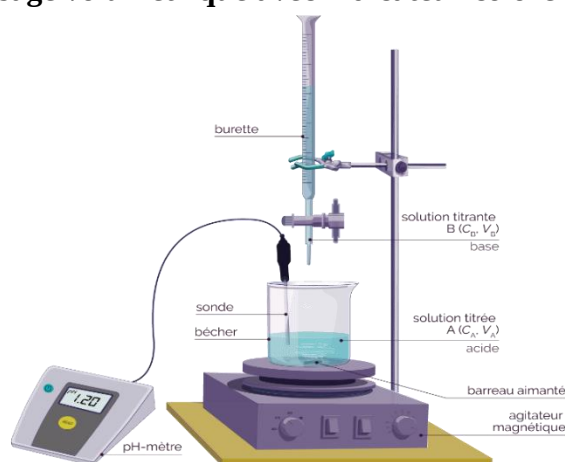
où V_{BE} est le volume de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.

Un indicateur coloré est un acide (ou base) faible dont les formes conjuguées acide/base sont de couleurs différentes. Les indicateurs colorés sont des composés capables de colorer une solution même à l'état de trace ; le tableau ci-dessous donne quelques exemples montrant que les zones de virage des indicateurs sont très variées :

Indicateur	Domaine de pH	pKa	Forme acide	Forme basique
hélianthine	3,1-4,4	4,2	Rouge	jaune
Rouge de méthyle	4,2-6,2	5,0	rouge	jaune
Bleu de bromothymol	6,0-7,6	7,1	jaune	bleu
phénolphtaléine	8,0-9,8	9,7	Incolore	rose



Dosage volumétrique avec indicateur coloré



Dosage pH-métrique

Voici les étapes pour réaliser un bon titrage :

- Mesurer un volume précis de la solution inconnue à l'aide d'une pipette jaugée et vider le contenu dans un erlenmeyer ou un bécher.
- Mettre 3 à 4 gouttes d'indicateur coloré dans le volume de solution à titrer.
- Remplir la burette et faire couler la solution titrante en agitant régulièrement.
- Laisser couler le liquide plus ou moins rapidement en prenant soin de noter le virage.

Lors d'un titrage ou dosage acido-basique, la réaction mise en jeu est une réaction acido-basique quasi totale, rapide et unique. À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage.

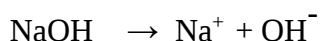
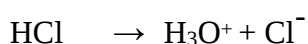
Ainsi, à l'équivalence E du titrage d'une solution d'acide de volume V_A par une solution de base, on peut écrire :

$$n_i(\text{acide}) = n_E(\text{base}), \text{ soit } N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_{BE}$$

où V_{BE} est le volume de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.

Lors d'un titrage pH-métrique, on mesure le pH de la solution au fur et à mesure de l'addition de l'un des deux réactifs, dans un volume connu d'une solution contenant l'autre réactif. L'équivalence correspond au point singulier de la courbe pour lequel le coefficient directeur de la tangente passe par un extremum. Elle peut être déterminée en pratique soit par le tracé de la courbe dérivée, soit par la méthode des tangentes.

V.4.1 Dosage d'un acide fort par une base forte



Les ions Cl^- et Na^+ étant indifférents, la réaction globale qui se produit est :



$K > 10^4$, on peut donc considérer que la réaction est totale (quantitative)

Il s'agit d'un monoacide et d'une monobase ; $N_A = C_A$ et $N_B = C_B$.

Avant l'équivalence : $C_a V_a > C_b V_b$

	H_3O^+	+	OH^-	$\rightarrow$	$2\text{H}_2\text{O}$
t_i	$C_a V_a$		$C_b V_b$		
t_f	$C_a V_a - C_b V_b$		0		

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_t}\right)$$

A l'équivalence : $C_a V_a = C_b V_b$

	H_3O^+	+	OH^-	$\rightarrow$	$2\text{H}_2\text{O}$
t_i	$C_a V_a$		$C_b V_b$		
t_f	0		0		

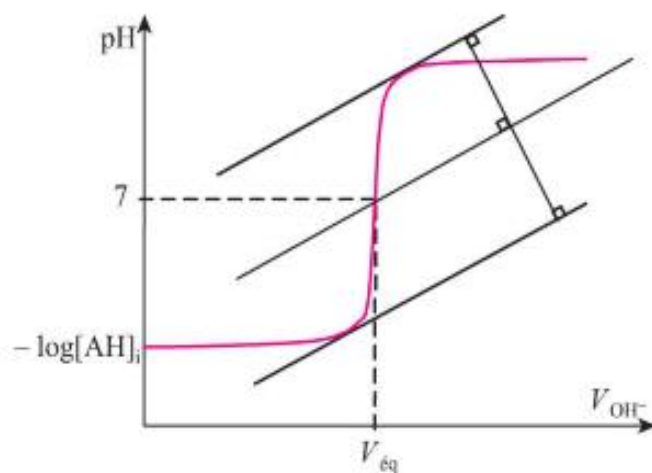
$$\text{pH} = 7$$

Après l'équivalence : $C_a V_a < C_b V_b$



t_i	$C_a V_a$	$C_b V_b$
t_f	0	$C_b V_b - C_a V_a$

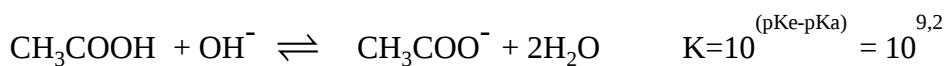
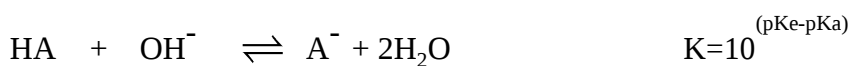
$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_t}\right)$$



Allure de la courbe de dosage d'un acide fort par une base forte

V.4.2 Dosage d'un acide faible par une base forte

L'équation bilan de la réaction de dosage entre l'acide faible HA et la base forte OH^- s'écrit:



$K > 10^4$, on considère que la réaction est quantitative (totale).

Avant l'équivalence : $C_a V_a > C_b V_b$

	HA	+	OH⁻	$\rightleftharpoons$	A⁻	+	H₂O
t_i	$C_a V_a$		$C_b V_b$		0		
t_f	$C_a V_a - C_b V_b$		0		$C_b V_b$		

Le pH se calcul à l'aide du couple HA/A^- : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$

$$\text{Avec } [\text{A}^-] = \frac{C_b V_b}{V_t} \text{ et } [\text{HA}] = \left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_t}\right)$$

A l'équivalence : $C_a V_a = C_b V_b$



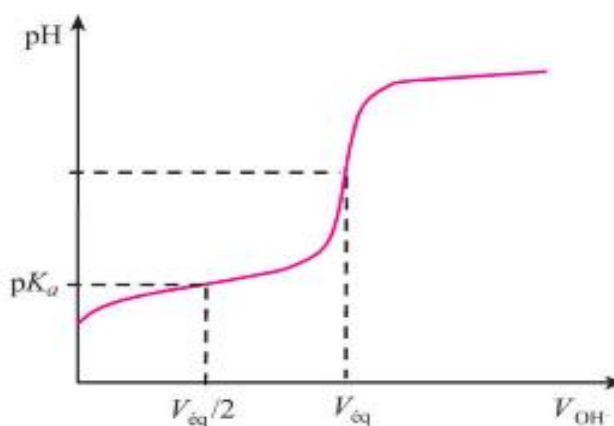
t_i	$C_a V_a$	$C_b V_b$	0
t_f	0	0	$C_a V_a = C_b V_b$

Le pH est imposé par la base faible A^- : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_a + \frac{1}{2}\log\left(\frac{C_a V_a}{V_t}\right)$

Après l'équivalence : $C_a V_a > C_b V_b$

	HA	+	OH ⁻	$\rightleftharpoons$	A ⁻	+	H ₂ O
t_i	$C_a V_a$		$C_b V_b$		0		
t_f	0		$C_b V_b - C_a V_a$		$C_a V_a$		

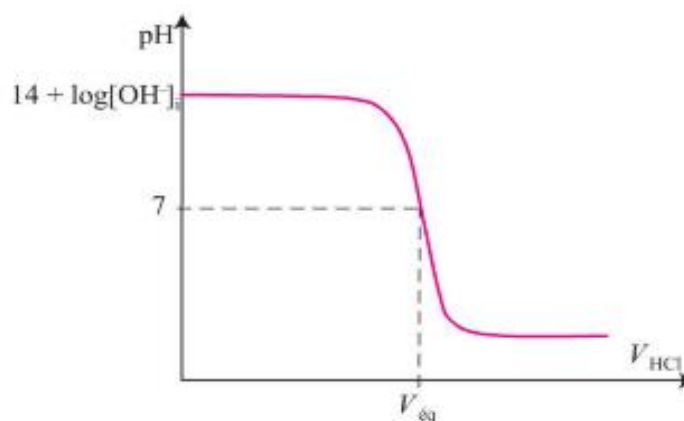
Le pH est imposé par la base forte OH⁻ : $\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_t}\right)$



Allure de la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte

V.4.3 Dosage d'une base forte par un acide fort

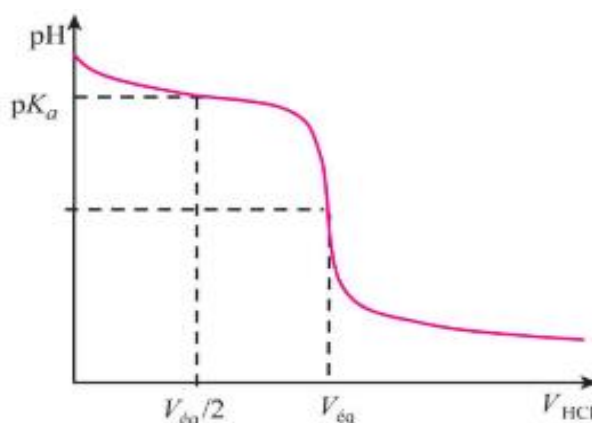
Lors de titrage d'une base forte par un acide fort, on retrouve la courbe précédente **mais inversée** et les mêmes indicateurs colorés sont utilisés. On obtient le graphe :



Allure de la courbe de dosage d'une base forte par un acide fort

V.4.4 Dosage d'une base faible par un acide fort

Lors de titrage d'une base faible par un acide fort, on retrouve la courbe précédente **mais inversée** et les indicateurs colorés utilisés sont ceux virant en milieu acide.



Allure de la courbe de titrage d'une base faible par un acide fort

b) Diagramme de prédominance des indicateurs colorés

Un indicateur coloré est un couple acide/base conjugué (noté : **InH** / **In⁻**), dont la forme acide et la forme basique ont des couleurs différentes en solution.

On admet que la solution a la **couleur de la forme acide InH** si : $[InH] > 10 [In^-]$.

Soit K_a la constante d'acidité associée à ce couple. La solution aura la **couleur de la forme acide** si : $[InH] > 10 [In^-] \Rightarrow [In^-] / [InH] < 10^{-1} \Rightarrow \log([In^-] / [InH]) = pH - pK_a < -1$

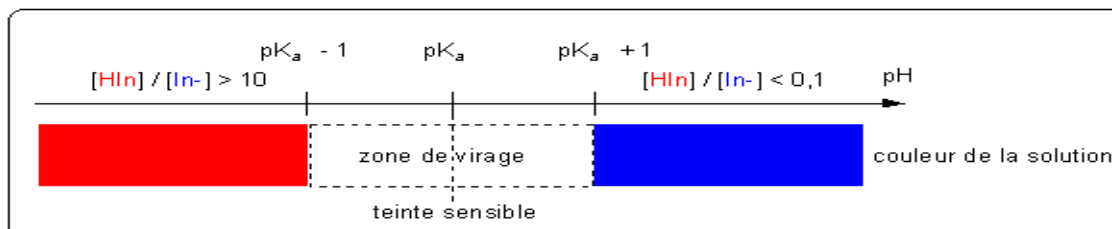
$$\Rightarrow pH < pK_a - 1$$

De la même façon, la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la **couleur de la forme basique In⁻** si : $[In^-] > 10 [InH] \Rightarrow [In^-] / [InH] > 10 \Rightarrow \log([In^-] / [InH]) = pH - pK_a > 1$

$$\Rightarrow pH > pK_a + 1$$

La solution prendra une couleur appelée **teinte sensible** (mélange des couleurs dues à la forme acide et à la forme basique) si $[InH]$ et $[In^-]$ sont du même ordre de grandeur, donc d'après ce qui précède si : **$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$**

Cette zone de pH autour du pK_a est appelée **zone de virage** de l'indicateur coloré.



Exercices du chapitre V

Exercice V.1 :

Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes :

1. HCl à 0,02 mol/l.
2. NaOH a 0,01 mol/l.
3. NaCl à 0,1 mol/l.
4. NH_3 à 0,51 g/l , $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$.
5. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ à 0,02 mol/l , $\text{pK}_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,17$.

Exercice V.2 :

Un acide faible de concentration 0,1 mol/l est dissocié à 10 %. Calculer le pH d'une solution 0,2 mol/l.

Exercice V.3 :

Calculer le pH de la solution obtenue lorsque 40 ml de NH_3 ($\text{pK}_a=9,2$) 0,1 mol/l sont :

1. dilués jusqu'à 60 ml avec l'eau distillée.
2. mélangés avec 20 ml de HCl 0,25 mol/l.
3. mélangés avec 20 ml de NH_4Cl 0,2 M.

Exercice V.4 :

Quelle masse de formiate de sodium faut-il ajouter à 400 ml d'acide formique molaire pour obtenir une solution tampon de $\text{pH} = 3,5$. ($\text{pK}_a = 3,74$).

Exercice V.5 :

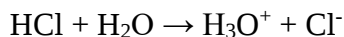
a. Un échantillon de 50 ml de HCl 0,1 mol/l est titré par NaOH 0,1 mol/l .Calculer le pH de la solution après l'addition de 0, 10, 25, 40, 45, 49, 50, 51, 55, et 60 ml de NaOH.

b. Calculer le pH au cours du titrage de 10 ml de KOH 0,75 mol/l par l'acide acétique CH_3COOH 0,5 mol/l après addition de : 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16, 18, et 20 ml de CH_3COOH ($\text{pK}_a = 4,8$).

Corrigé des exercices du chapitre V

Exercice V.1 :

1. pH d'une solution HCl de concentration 0,02 mol/l

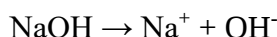


* Conservation de la matière : $C_a = [\text{Cl}^-] = 0,02 \text{ mol/l}$

* Neutralité électrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

$C_a = 0,02 \text{ mol/l} > 10^{-6,5} \text{ mol/l}$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable ; en milieu acide ; $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = C_a$ donc **pH = -log C_a = -log 0,02 = 1,7**

2. pH d'une solution NaOH de concentration 0,01 mol/l



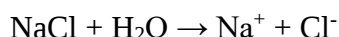
* Conservation de la matière : $C_b = [\text{Na}^+] = 0,01 \text{ mol/l}$

* Neutralité électrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-]$

$C_b = 0,01 \text{ mol/l} > 10^{-6,5} \text{ mol/l}$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable ; l'approximation milieu basique est bien vérifiée ; $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ d'où $[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = C_b$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{OH}^-]$ pH = p K_e + log C_b => **pH = 14 + log 0,01 = 12**

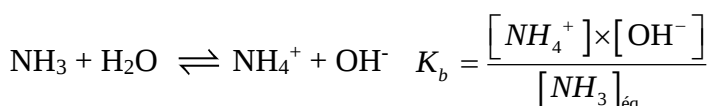
3. NaCl à 0,1 mol/l



Cette réaction est l'ionisation du sel NaCl et les ions Na^+ et Cl^- sont inactif donc le pH de la solution est celui de l'eau pure **pH = 7**.

4. pH d'une solution NH_3 de concentration massique $C_m = 0,51 \text{ g/l}$

La concentration molaire est : $C = 0,51/17 = 0,03 \text{ mol/l}$.



* Conservation de la matière : $C_b = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = 0,03 \text{ mol/l}$.

* Neutralité électrique : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+]$.

$C_b = 0,03 \text{ mol/l} > 10^{-6,5} \text{ mol/l}$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable ; en milieu basique ; $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ d'où $[OH^-] = [NH_4^+]$.

$\frac{K_b}{C_b} = \frac{10^{-(14 - 9,2)}}{0,03} = 5,2 \times 10^{-4} \leq 0,01$: la fraction protonée peut être négligée devant la fraction non protonée ; $[NH_4^+] \ll [NH_3]_{\text{éq}}$ donc $[NH_3]_{\text{éq}} = C_b$

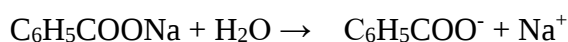
On aura alors : $K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$ donc $[OH^-] = (K_b \times C_b)^{1/2} \Rightarrow pOH = \frac{1}{2} (pK_b - \log C_b)$

Or : $pH = 14 - pOH$ et $pK_b = 14 - pK_a$ d'où **$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)$**

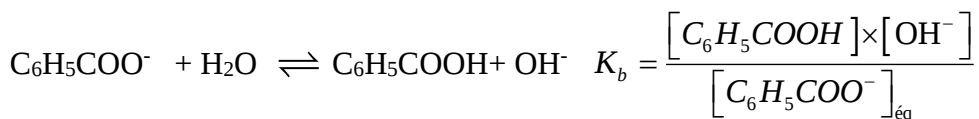
$\Rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2} (9,2 + \log 0,03) = 10,86$

$\Rightarrow pH = 10,86$

5. pH d'une solution C_6H_5COONa de concentration $0,02 \text{ mol/l}$ ($pK_a = 4,17$)



$C_6H_5COO^-$ est une base faible et Na^+ est un ion inactif.



* Conservation de la matière : $C_b = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-]_{\text{éq}} = 0,02 \text{ mol/l}$.

* Neutralité électrique : $[OH^-] = [H_3O^+] + [C_6H_5COOH]$.

$C_b = 0,02 \text{ mol/l} > 10^{-6,5} \text{ mol/l}$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable ; en milieu basique ; $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ d'où $[OH^-] = [C_6H_5COOH]$.

$\frac{K_b}{C_b} = \frac{10^{-4,17}}{0,02} = 3,38 \times 10^{-3} \leq 0,01$: la fraction protonée peut être négligée devant la fraction

non protonée ; $[C_6H_5COOH] \ll [C_6H_5COO^-]_{\text{éq}}$ donc $[C_6H_5COO^-]_{\text{éq}} = C_b$

On aura alors : $K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$ donc $[OH^-] = (K_b \times C_b)^{1/2} \Rightarrow pOH = \frac{1}{2} (pK_b - \log C_b)$

Or : $pH = 14 - pOH$ et $pK_b = 14 - pK_a$ donc **$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)$**

$\Rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2} (4,17 + \log 0,02) = 10,86$

$\Rightarrow pH = 8,23$

Exercice V.2 :

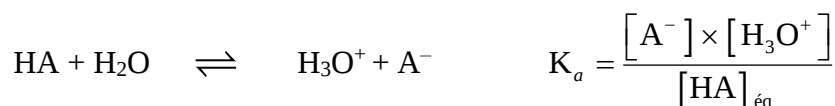
	HA	+	H ₂ O	↔	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
t ₀	C ₀				0		0
téquilibre	C ₀ - C ₀ α				C ₀ α		C ₀ α

HA est dissocié à 10% donc $\alpha = 0,1$

$$K_a = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0,1 \times (0,1)^2}{(1-0,1)} = 1,11 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pKa} = -\log K_a = -\log (1,11 \times 10^{-3})$$

$$\Rightarrow \text{pKa} = 2,91$$

Calcul du pH d'une solution HA à 0,2 mol/l

$$C_a = [\text{A}^-] + [\text{HA}]_{\text{éq}} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$C_a \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable et la fraction dissociée peut être négligée devant la fraction non dissociée donc : $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\frac{K_a}{C_a} \leq 0,01 : \text{ la dissociation de l'acide HA est négligeable ; } [\text{A}^-] \ll [\text{HA}]_{\text{éq}} \text{ donc : } [\text{HA}]_{\text{éq}} = C_a$$

$$\text{On aura alors } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a} \text{ donc : } [\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \times C_a)^{1/2}$$

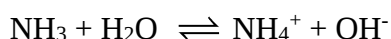
$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log C_a)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (2,95 - \log 0,2) = 1,82.$$

Exercice V.3 :

1. Une dilution : $C_1.V_1 = C_2.V_2$ donc $C_2 = C_1.V_1 / V_2$

$$C_2 = 0,1 \times 40 / 60 = 0,06 \text{ mol /l.}$$



Le pH de la solution est le pH d'une base faible; $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pKa} + \log C_b)$

$$\Rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (9,2 + \log 0,06)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 11,01$$

2. pH d'un mélange de HCl et NH₃

	HCl	+	NH ₃	→	NH ₄ ⁺	+	Cl ⁻
t ₀	5.10 ⁻³		4.10 ⁻³		0		0
t équilibre	10 ⁻³		0		4.10 ⁻³		4.10 ⁻³

Le pH de la solution est le pH d'un acide fort, ou on peut comparer les concentrations de H₃O⁺ dans la première solution HCl et la deuxième NH₄⁺ pour savoir le caractère du mélange.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = 10^{-3} / (60 \cdot 10^{-3}) = 0,016 \text{ mol / l.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{NH}_4^+} = 10^{-\text{pH}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) = \frac{1}{2} \times \left(9,2 + \log\left(\frac{4}{60}\right) \right) = 5,18 \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{NH}_4^+} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol / l.}$$

$$\text{On a } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} \gg \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{NH}_4^+}$$

Après la comparaison, le pH sera imposé par l'acide fort.

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = 1,8$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 1,8$$

3. pH d'un mélange de NH₃ et NH₄Cl

On a un mélange contenant une base faible et de son acide faible conjugué, il s'agit d'un

$$\text{mélange tampon dont le pH est donné par : } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 9,2 + \log \frac{4 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 9,2$$

Exercice V.4 :

On cherche la masse de formiate de sodium HCOONa à ajouter à 400 ml d'acide formique HCOOH de concentration C = 1M pour obtenir une solution de pH = 3,5. Le mélange des formiates de sodium HCOONa et d'acide formique HCOOH est une solution tampon dont le

$$\text{pH est : } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCOONa}]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{HCOONa}]}{[\text{HCOOH}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} \Rightarrow \frac{[\text{HCOONa}]}{[\text{HCOOH}]} = 10^{3,5 - 3,74} = 0,57$$

$$n_{\text{HCOONa}} = 0,57 \times n_{\text{HCOOH}} = 0,57 \times C \times V$$

$$\Rightarrow n_{\text{HCOONa}} = 0,57 \times 1 \times 0,4 = 0,228 \text{ mol.}$$

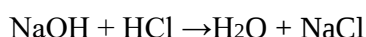
$$\Rightarrow m_{\text{HCOONa}} = n \times M_{\text{HCOONa}} = 0,228 \times 68 = 15,5 \text{ g.} \quad M_{\text{HCOONa}} = 68 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{HCOONa}} = 15,5 \text{ g.}$$

Exercice V.5 :

Dosage d'un acide fort A (HCl) par une base forte B (NaOH).

1. Réaction de titrage :



2. Calcul de volume équivalent :

$$N_B \times V_{B \text{ éq}} = N_A \times V_A$$

$$V_{B \text{ éq}} = N_A \times V_A / N_B$$

$$N = Z \times C \text{ on a } Z = 1 \text{ donc } C = 1$$

$$V_{B \text{ éq}} = 0,1 \times 50 / 0,1$$

$$\text{D'où } V_{B \text{ éq}} = 50 \text{ ml.}$$

3. Détermination de pH :

Avant l'équivalence : $V_{\text{NaOH}} < V_{B \text{ éq}}$



La solution contient un excès d'acide HCl qui est un acide fort dont le pH est donné par la relation :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_t}\right)$$

avec $V_t = V_a + V_b$

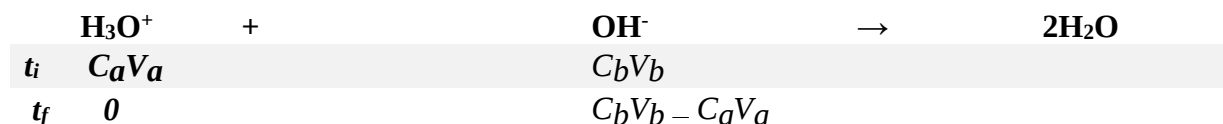
A l'équivalence : $V_{\text{NaOH}} = V_{B \text{ éq}}$: neutralisation totale de l'acide



Le pH de la solution au point d'équivalence est celui de l'eau pure.

$$\text{pH} = 7$$

Après l'équivalence : $V_{\text{NaOH}} > V_{B \text{ éq}}$



La solution contient un excès de OH^- qui est une base forte dont le pH est donné par la relation :

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_t}\right)$$

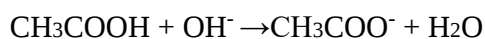
Les valeurs de de pH calculées pour au cours du titrage sont regroupées dont le tableau suivant :

V_{NaOH} (ml)	0	5	10	20	30	40	45	49	51	52	55	65	70
pH	1	1,08	1,17	1,37	1,6	1,9	2,3	3	11	11,3	11,6	12,1	12,2

Exercice V.6 :

Dosage d'une base forte B (KOH) par un acide faible A (CH_3COOH)

1. Réaction de titrage :



2. Calcul de volume équivalent :

Au point équivalent on a : $N_B \times V_B = N_A \times V_{A \text{ éq}}$ avec $V_{A \text{ éq}}$ le volume de A versé à l'équivalence .

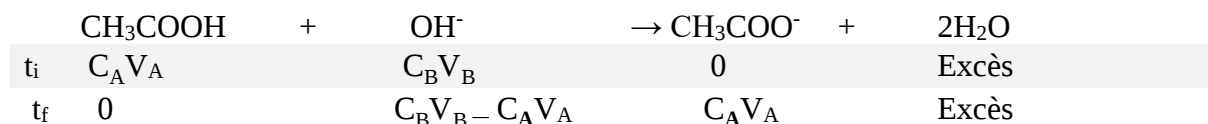
$$V_{A \text{ éq}} = N_B \times V_B / N_A$$

$$N = Z \times C \text{ on a } Z = 1 \text{ donc } C = 1$$

$$V_{A \text{ éq}} = 0,75 \times 10 / 0,5$$

$$\text{D'où } V_{A \text{ éq}} = 15 \text{ ml.}$$

$$0 < V < V_{\text{éq}}$$



La solution contient un excès de KOH donc le pH de cette solution est celui d'une base forte qui est donné par la relation :

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}\right)$$

$V = V_{\text{éq}}$: point d'équivalence (neutralisation totale de la base)



t_i	$C_A V_A$	$C_B V_B$	0	Excès
t_f	0	0	$C_A V_A$	Excès

La solution contient une base faible (CH_3COO^-) donc le pH de cette solution est donné par la relation :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \left(pK_a + \log \left(\frac{C_A V_A}{(V_A + V_B)} \right) \right)$$

$V > V_{\text{eq}}$

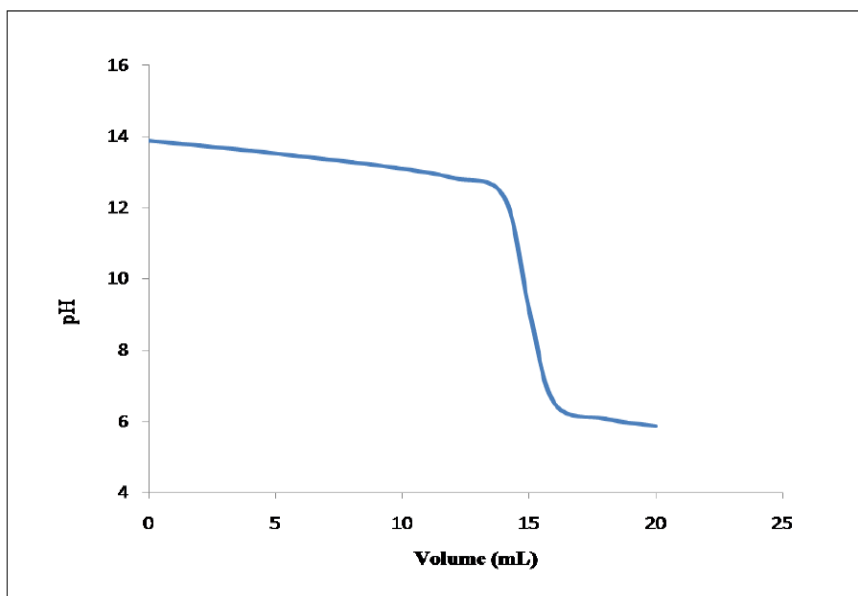
	CH_3COOH	+	OH^-	$\rightarrow$	CH_3COO^-	+	$2\text{H}_2\text{O}$
t_i	$C_A V_A$		$C_B V_B$		0		Excès
t_f	$C_A V_A - C_B V_B$		0		$C_A V_A$		Excès

La solution contient un mélange tampon ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$) dont le pH est donné par la relation :

$$\text{pH} = pK_a + \log \left(\frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} \right)$$

Les valeurs de de pH calculées au cours du titrage et la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{CH}_3\text{COOH}})$ sont représentés ci-dessous:

V (ml)	0	2	4	6	8	10	12	14	15	16	18	20
pH	13,87	13,73	13,59	13,44	13,28	13,09	12,83	12,31	9,13	6,51	6,07	5,87



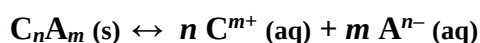
CHAPITRES VI

SOLUBILITÉ & PRÉCIPITATION

CHAPITRES VI: SOLUBILITÉ & PRÉCIPITATION

VI.1 Produit de solubilité

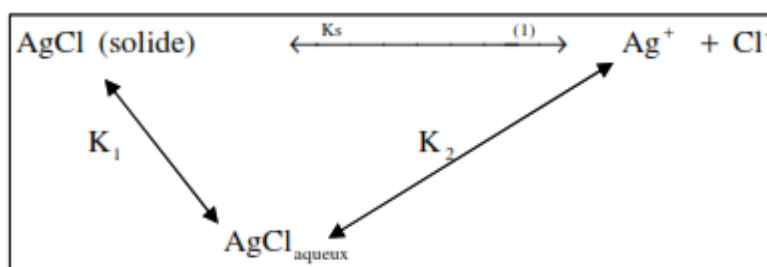
La mise en solution d'un composé ionique (sel) met en jeu deux phénomènes inverses, qui entrent en compétition jusqu'à l'établissement d'un équilibre hétérogène :



La transformation dans le sens direct (de gauche à droite) est la **dissolution** et la transformation dans le sens inverse (de droite à gauche) est la **précipitation**, c'est-à-dire la cristallisation du solide au sein de la solution.

Exemple :

La dissolution de AgCl solide est décrite par:



Ce phénomène se fait généralement, en deux étapes:

- 1- dissolution du solide par formation du complexe aqueux AgCl (aq).
- 2- dissociation du complexe aqueux AgCl (aq) formé.

La constante de l'équilibre (1) notée K_s est donnée par l'expression: $K_s = [Ag^+] [Cl^-]$

Remarques :

- Cette constante est dite **produit de solubilité**. Elle est sans **dimension** et dépend uniquement de la **température**.
- L'équilibre (1) est une réaction qui fait intervenir une dissolution suivie d'une dissociation du complexe AgCl aqueux entre une phase solide et un autre liquide.
- Dans la majorité des cas, le complexe est peu stable, et de ce fait le phénomène de "dissolution" du solide dépend essentiellement de l'étape de dissolution du complexe.

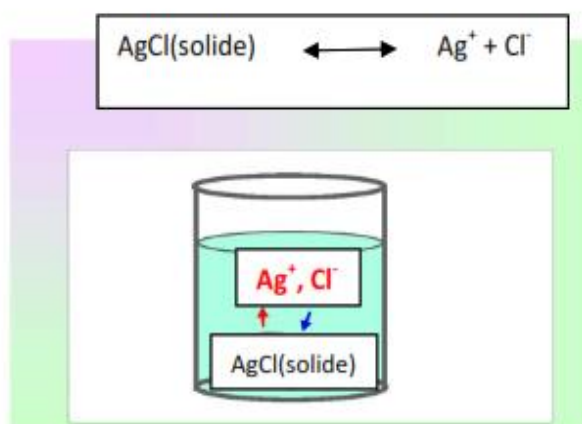
$$K_1 = \frac{[AgCl_{(s)}]}{[AgCl_{(aq)}]}; K_2 = \frac{[Ag^+] \times [Cl^-]}{[AgCl_{(aq)}]}$$

$$K_1 \times K_2 = \frac{[AgCl_{(aq)}]}{[AgCl_{(s)}]} \times \frac{[Ag^+] \times [Cl^-]}{[AgCl_{(aq)}]}$$

avec $[AgCl_{(s)}] \approx 1$ (solide en excès)

D'où: $K_1 \times K_2 = [Ag^+] \times [Cl^-] = K_s$

Donc : $K_s = K_1 \times K_2$



Solution Saturée: C'est une solution dans laquelle il y'a un excès de solide.

VI.2 Solubilité

VI.2.1 Définition

C'est la quantité maximale du solide qui peut être dissoute dans un litre de solution. Elle s'exprime en g/L (solubilité massique) ou en mol/L (solubilité molaire qu'on note s). Cette dernière est la plus utilisée dans les calculs thermodynamiques.

La solubilité dépend de la température et de la nature du solide.

Exemple :

Dans 1 L d'eau pure, on peut dissoudre :

- 5570 g (27 moles) de $AgClO_4$ (solide).
- 0,0018g ($1,3 \cdot 10^{-5}$ mole) de $AgCl$ (solide).

On dit que $AgClO_4$ est plus soluble que $AgCl$.

VI.2.2 Exemples de calcul de K_s et de s a- Calcul de K_s à partir de s **Exemple :**

Déterminer le produit de solubilité K_s , de $\text{AgCl}(s)$, sachant que la quantité maximale de ce solide qui peut être dissoute dans 1 litre d'eau pure est égale à 2 mg. La masse molaire de AgCl est $M_{\text{AgCl}} = 143 \text{ g/mole}$.

L'équilibre de dissolution du composé AgCl en milieu aqueux peut être symbolisé par :

	$\text{AgCl}(s)$	$\rightleftharpoons$	Ag^+	+	Cl^-
<i>Etat initial</i>	s		0		0
<i>Equilibre</i>	0		s		s

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s^2$$

$$\Rightarrow s = \frac{m}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{143} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow K_s = s^2 = (1,34 \cdot 10^{-5})^2 = 1,79 \cdot 10^{-10}$$

b- Calcul de la solubilité s , à partir de K_s **Exemple 1 :**

Calculer la solubilité de $\text{BaSO}_4(s)$ dans l'eau pure. On donne $K_s(\text{BaSO}_4, s) = 10^{-10}$.

En milieu aqueux, on a :

	$\text{BaSO}_4(s)$	$\rightleftharpoons$	Ba^{2+}	+	SO_4^{2-}
<i>Etat initial</i>	s		0		0
<i>Equilibre</i>	0		s		s

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = s^2$$

$$\Rightarrow 2 \log s = \log K_s = -10$$

$$\Rightarrow \log s = -5 \Leftrightarrow s = 10^{-5} \text{ M}$$

Exemple 2 :

Calculer la solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans l'eau pure, sachant que $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$.

En milieu aqueux, on a :

	$\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$	$\rightleftharpoons$	Cu^{2+}	+	2OH^-
<i>Etat initial</i>	s		0		0

<i>Equilibre</i>	<i>0</i>	<i>s</i>	<i>2s</i>
------------------	----------	----------	-----------

Par définition: $K_s = [Cu^{2+}]_x [OH^-]^2 = (s).(2s)^2 = 4s^3$

$$\Rightarrow \log K_s = \log 4 + 3 \log s = -19,66$$

$$\Rightarrow 3 \log s = -20,66 \Rightarrow \log s = -6,75$$

$$s = 1,8.10^{-7} M$$

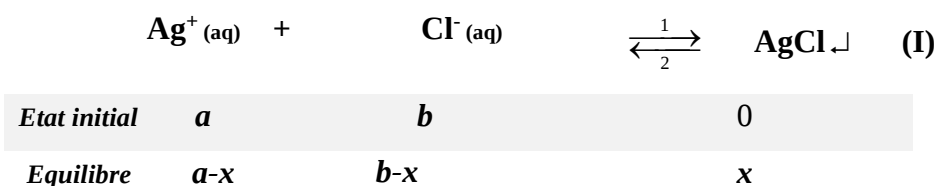
VI.3 Réaction de précipitation

VI.3.1 Conditions thermodynamiques de précipitation

La précipitation est la réaction inverse de la dissolution. Elle peut avoir lieu lorsqu'il y a présence simultanée d'anion(s) et de cation(s).

Exemple : Précipitation de Ag^+ et Cl^- .

Une solution aqueuse contient Ag^+ et Cl^- à des concentrations initiales désignées respectivement par $[Ag^+]_0$ et $[Cl^-]_0$. Quelles sont les conditions thermodynamiques de formation du précipité $AgCl(s)$ dans ce cas? On donne $K_s(AgCl) = 2,0.10^{-10}$.



Attention !!

x est le nombre de moles de Ag^+ et de Cl^- précipités sous forme de $AgCl$ (précipité). Par conséquent il est égal dans ce cas, au nombre de moles de $AgCl$ formées.

Il ne faut pas confondre x avec la solubilité s , qui est égale aux nombres de moles de $AgCl$ (solide) dissous.

Dans les conditions initiales le système peut être dans un état hors équilibre. Ces conditions sont caractérisées par le rapport ionique Q_s .

$$Q_s = [Ag^+]_0 \times [Cl^-]_0$$

On a: $\Delta G_1 = \Delta G^0_1 + RT \ln K$ avec $K = \frac{1}{Q_s}$ avant l'équilibre et $K = \frac{1}{K_s}$ à l'équilibre

À l'équilibre, on a: $\Delta G_1 = \Delta G^0_1 + RT \ln K = 0$ et $\frac{1}{K} = K_s = [Ag^+]_x [Cl^-]_x$

D'où : $\Delta G^0_1 = -RT \ln K = RT \ln K_s$

Pour qu'il y ait formation du précipité AgCl, il faut que la réaction soit spontanée dans le sens 1.

$$C\text{-à-d } \Delta G_1 \leq 0 \Rightarrow \Delta G^0_1 + RT \ln K \leq 0 \Rightarrow RT \ln K \leq -\Delta G^0_1$$

Dans ce cas, on a : $RT \ln K \leq -\Delta G^0_1 = -RT \ln K_s$

$$K = \frac{1}{Q_s} \Rightarrow -RT \ln Q_s \leq -RT \ln K_s \Leftrightarrow RT \ln 1/Q_s \geq RT \ln K_s \Rightarrow Q_s \geq K_s$$

Deux cas sont possibles:

1. $Q_s \geq K_s$ ou $[Ag^+]_0 \times [Cl^-]_0 \geq K_s \Rightarrow$ **précipitation** de AgCl.
2. $Q_s \leq K_s$ ou $[Ag^+]_0 \times [Cl^-]_0 < K_s \Rightarrow$ **pas de précipitation** de AgCl.

Conclusion :

Relation entre K_s et Q_s	Nature de la solution	Résultat
$Q_s \leq K_s$	Non saturée	Le solide est <u>totalement dissous.</u>
$Q_s = K_s$	Saturée	Le solide <u>ne peut plus se dissoudre.</u>
$Q_s > K_s$	Sursaturée	Excès de solide : On a <u>précipitation</u> des ions jusqu'à ce que la relation <u>$Q_s = K_{sp}$ soit vérifiée.</u>

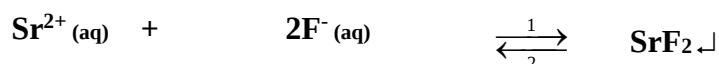
VI.3.2 Composition d'une solution après précipitation

Exemple :

On considère une solution de Sr^{2+} (0,05M) et de F^- (0,06M). Déterminer la quantité de $SrF_2(s)$ formée, et les concentrations $[Sr^{2+}]$ et $[F^-]$.

Donnée : $K_s(SrF_2) = 3.10^{-9}$.

En milieu aqueux, on a :



On calcule Q_s :

$$Q_s = [Sr^{2+}]_0 \times [F^-]_0^2$$

$$\Rightarrow Q_s = 0,05 \cdot (0,06)^2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow Q_s > K_s$$

Attention !! Il ne s'agit pas d'une solution saturée de SrF_2 (solide).
Pour cela on a : $[Sr^{2+}] \neq s$ et $[F^-] \neq 2s$

On constate que $Q_s > K_s \Rightarrow$ La solution est donc Saturée.

Par conséquent, on assiste à la précipitation de $SrF_2(s)$.

Remarque :

L'expression de K_s ou Q_s doit correspondre toujours à la dissolution même si la réaction considérée est une précipitation :

$$Q_s = [Sr^{2+}]_0 \times [F^-]_0^2 \quad \text{ou} \quad K_s = [Sr^{2+}] \times [F^-]^2$$

	$Sr^{2+} (aq)$	+	$2F^- (aq)$	$\xrightleftharpoons[2]{1}$	$SrF_2 \downarrow$
Etat initial	$a = 0,05$		$b = 0,06$		0
Equilibre	$a-x$		$b-2x$		x
Réactif limitant	$(x_{max})_1 = 0,05$		$(x_{max})_2 = 0,03$		$x = 0,03$
Equilibre	$0,05-0,03$		ε		$x=0,03$

$$K_s = [Sr^{2+}] \times [F^-]^2 = (a-x) \cdot (b-2x)^2$$

Cette équation n'admet pas de racine mathématique simple. C'est pour cela qu'on procède par approximation.

- K_s est très faible ce qui signifie que la dissolution de $SrF_2(s)$ est aussi très faible. La réaction inverse, qui est la précipitation est par conséquent importante.
- La réaction est totale dans le sens de la précipitation (sens1).
- F^- ou Sr^{2+} disparaît totalement: Réactif limitant ou ξ_{max} .
- On calcule X_{max} et on ne conserve que **la valeur la plus faible**.

$X_{\max} = 0,03$. L'ion F^- est le réactif limitant. De ce fait la valeur de $[F^-]$ qui est très faible et égale à ε qu'il faut calculer.

$$[F^-] = \varepsilon = ??? \quad \text{Et } [Sr^{2+}] = 0,02M.$$

$$\begin{aligned} K_s &= [Sr^{2+}] \times [F^-]^2 \\ \Rightarrow [F^-]^2 &= \frac{K_s}{[Sr^{2+}]} = \frac{3 \cdot 10^{-9}}{0,02} = 15 \cdot 10^{-8} \\ \Rightarrow [F^-] &\approx 3,8 \cdot 10^{-4} M \end{aligned}$$

VI.3.3 Effet de l'ion Commun

Un sel devient moins soluble lorsqu'il est dissous dans une solution qui contient l'un de ses ions. $AgCl$ est très peu soluble. Mais il devient encore plus, s'il est dissous dans une solution qui contient initialement des ions Ag^+ et/ou Cl^- .

Exemple: Dissolution de $AgCl(s)$ dans une solution aqueuse qui contient Ag^+ et/ou Cl^- . Calculer la solubilité s , de $AgCl(s)$ dans une solution de KCl (0,1 M).

$AgCl(s)$		$\xrightleftharpoons[2]{1}$	Ag^+	+	Cl^-
Etat initial	s'		0		0,1
Équilibre	0		s'		$0,1+s'$

$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] = s' \cdot (s' + 0,1)$$

$$\Rightarrow (s')^2 + 0,1 \cdot s' - K_s = 0$$

$$K_s = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$\Rightarrow s' = \frac{-0,1 + \sqrt{(0,1)^2 + 4K_s}}{2} = \frac{-0,1 + \sqrt{(0,1)^2 + 4 \times 2 \cdot 10^{-10}}}{2}$$

$$s' = 1,95 \cdot 10^{-9} M$$

Méthode avec approximation

$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-]$$

$$K_s \text{ Cste} \Rightarrow Si [Cl^-]_0 \uparrow \text{ alors } [Ag^+] = s' \downarrow$$

$$\Rightarrow s' < s (s = 1,4 \cdot 10^{-5} M < 0,1)$$

$$\Rightarrow s' \ll 0,1$$

$$\Rightarrow s' + 0,1 \approx 0,1$$

$$\Rightarrow K_s = s' \cdot (0,1 + s')^2 \approx s' \cdot 0,1$$

$$\Rightarrow s' = \frac{K_s}{0,1} = 2 \cdot 10^{-9} M$$

VI.3.4 Effet d'un agent complexant

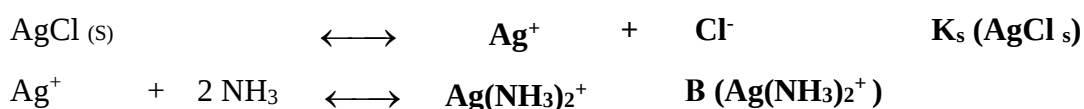
Si l'un des ions qui provient du solide dissous en solution est complexé par un ligand donné, la solubilité de ce solide augmente.

Exemple :

Calculer la solubilité de $\text{AgCl}(s)$ dans une solution NH_3 (1M). On considère qu'il y a formation essentielle, dans ce cas, du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Données: $K_s(\text{AgCl}) = 2.10^{-10}$; $\beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1,5.10^7$: constante de formation globale = β_2 .

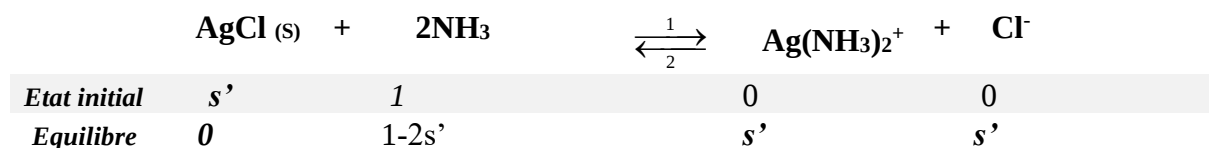
Les réactions qui interviennent dans ce cas sont :



Les constantes de ces équilibres sont:

$$K_s(\text{AgCl}_s) = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]; \beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2}$$

La réaction globale de dissolution tenant compte de la réaction de complexation s'écrit :



On remarque que le produit de solubilité associé à la réaction de dissolution en présence de NH_3 devient $K_s(\text{AgCl}, \text{NH}_3)$ qui peut être exprimé sous la forme:

$$\begin{aligned} K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].[\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \\ \Rightarrow K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) &= [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]. \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].[\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) = K_s(\text{AgCl}_s). \beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$$

$$\Rightarrow K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) = 2.10^{-10} . 1,5.10^7 = 3.10^{-3}$$

Or :

$$K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) = \frac{(s')^2}{(1-2s')^2}$$

$$D'où : \frac{(s')}{(1-2s')} = \sqrt{K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3)} = \sqrt{3.10^{-3}}$$

$$\Rightarrow s' = 0,045M$$

$\Rightarrow s' \gg s_0$ (solubilité de AgCl dans l'eau pure).

En conclusion, on peut dire :

Plus la valeur de la constante β est grande, plus la constante K_s (AgCl, NH_3) est élevée, et plus la dissolution de AgCl est importante.

VI.3.5 Effet du pH

La solubilité d'un solide dépend du pH dans le cas où les ions qui proviennent de la dissolution de ce solide, ont des propriétés acido-basiques non négligeables. Ceci est généralement le cas où les anions sont des groupements hydroxyles (OH^-) ou des bases conjuguées (A^-) des acides faibles (HA).

Exemple 1 :

Calculer la solubilité s , et le pH d'une solution saturée de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
 $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,2 \cdot 10^{-11}$.

La réaction de dissolution est :

	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\xrightleftharpoons{\frac{1}{2}}$	Mg^{2+}	+	2OH^-
	(s)				
Etat initial	s		0		ε
Equilibre	0		s		$2s$

$$\begin{aligned}
 K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2, s) &= [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = (s) \cdot (2s)^2 = 4s^3 \\
 \Rightarrow 4s^3 &= 1,2 \cdot 10^{-11} \\
 \Rightarrow s^3 &= 3 \cdot 10^{-12} \\
 \Rightarrow s &= 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}
 \end{aligned}$$

Le pH de cette solution est tel que :

$$[\text{OH}^-] = 2s \Rightarrow \text{pOH} = -\log(\text{OH}^-) = -\log 2s = 3,5$$

On sait que : $\text{pK}_e = \text{pH} + \text{pOH}$ d'où $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH}$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - 3,5$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 10,5.$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

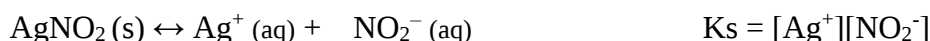
À température constante, $K_s = \text{Cste}$.

Si $[\text{OH}^-] \uparrow$, alors $[\text{Mg}^{2+}] = s \downarrow$.

- Lorsque $[\text{OH}^-]$ augmente (pH augmente), $[\text{Mg}^{2+}]$ diminue et s diminue aussi.
- Lorsque le pH diminue ($[\text{OH}^-]$ diminue), $[\text{Mg}^{2+}]$ augmente et s augmente aussi.

Exemple 2 :

La solubilité du nitrite d'argent AgNO_2 dans l'eau pure est $s_0 = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, quelle sera sa solubilité dans une solution d'acide fort de pH égal à 1 ? $K_a (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 6,3 \cdot 10^{-4}$ et $K_s (\text{AgNO}_2) = 1,58 \cdot 10^{-4}$.



L'ajout de HCl à la solution engendre la réaction ci-dessous :



$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-]_{\text{total}} = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2] \quad \text{et} \quad K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = 10^{(\text{p}K_a - \text{pH})}$$

$$\Rightarrow s = [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-]_{\text{total}} = [\text{NO}_2^-] + [\text{NO}_2^-] \times 10^{(\text{p}K_a - \text{pH})}$$

$$\Rightarrow s = [\text{A}^-] \times \left(1 + 10^{(\text{p}K_a - \text{pH})} \right)$$

$$\text{et donc : } [\text{NO}_2^-] = \frac{s}{\left(1 + 10^{(\text{p}K_a - \text{pH})} \right)} \quad \text{alors} \quad K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{NO}_2^-] = \frac{s^2}{\left(1 + 10^{(\text{p}K_a - \text{pH})} \right)}$$

$$\Rightarrow s = \sqrt{K_s \times \left(1 + 10^{(\text{p}K_a - \text{pH})} \right)}$$

$$\Rightarrow s = 1,58 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Conclusion : Lorsque le pH diminue, la solubilité augmente.

VI.3.6 Précipitation sélective

Quand on introduit une solution d'un cation dans un mélange de deux anions et que deux précipités différents du même cation peuvent se former, le précipité qui se forme le premier est celui pour lequel la condition de précipitation $Q_i = K_{s_i}$ est vérifiée la première. Lorsque les deux précipités ont une formule chimique du même type (par exemple AgCl et AgBr), c'est le précipité associé à la plus faible valeur de K_s qui apparaît le premier. Si l'écart entre K_{s1} et K_{s2} est assez grand (par exemple si les deux produits de solubilité diffèrent d'un facteur supérieur à 100), le second précipité n'apparaît que lorsque la réaction de précipitation du premier est quasiment totale.

Exercices du chapitre VI

Exercice VI.1 :

1. Calculer les produits de solubilité des corps suivants, connaissant la solubilité de chacun d'eux à 25 °C. On néglige la dissociation de l'eau.

AgCl ($s = 1,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l)	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ($s = 2,5 \cdot 10^{-3}$ g/l)
Ag ₃ PO ₄ ($s = 1,63 \cdot 10^{-5}$ mol/l)	MgF ₂ ($s = 8,7 \cdot 10^{-3}$ g/l)

On donne : $M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 310$ g/mol et $M_{\text{MgF}_2} = 62,3$ g/mol

2. Connaissant les produits de solubilité des corps suivant, calculer la solubilité de chacun d'eux en gramme par litre.

Sel	MgCO ₃	Pb ₃ (PO ₄) ₂	Ag ₂ CO ₃	Bi ₂ S ₃
Ks	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-32}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$9,85 \cdot 10^{-73}$
M (g/mol)	84,3	811,6	276	514

Exercice VI.2 :

Le produit de solubilité du sulfate de plomb PbSO₄ est de $1,8 \cdot 10^{-8}$. Calculer sa solubilité dans :

- l'eau pure.
- une solution de nitrate de plomb Pb(NO₃)₂ 0,1 mol/l.
- une solution de sulfate de sodium Na₂SO₄ 10^{-3} mol/.

Exercice VI.3 :

Y aura-t-il précipitation :

- si on mélange 100 ml de CaCl₂ 0,02 mol/l avec 100 ml de Na₂SO₄ $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l ?
- si on mélange 100 ml d'une solution de AgNO₃ $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l et 200 ml d'une solution de NaCl $9 \cdot 10^{-3}$ mol/l ?

On donne : $K_s(\text{CaSO}_4) = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Exercice VI.4 :

On considère une solution aqueuse contenant des ions Fe³⁺ et Mg²⁺ à la concentration de $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Sachant que $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-38}$ et $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10^{-11}$

- A quel pH la précipitation de Fe(OH)₃ commence ?
- A quel pH la précipitation de Mg(OH)₂ commence ?
- Quels ions précipitent-ils en premier ? Expliquer.
- Quelle est la concentration résiduelle en ions Fe³⁺ lorsque Mg²⁺ commence à précipiter ?

Corrigé des exercices du chapitre VI

Exercice VI.1 :

1. Calcul du produit de solubilité pour chacun des composés suivants :

1-a/AgCl

	AgCl (s)	$\xleftrightarrow{\frac{1}{2}}$	Ag ⁺	+	Cl ⁻
<i>Etat initial</i>	<i>s</i>		0		0
<i>Equilibre</i>	0		s		s

$$K_s(\text{AgCl}, s) = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2$$

$$\Rightarrow K_s(\text{AgCl}, s) = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

1-b/ Ca₃(PO₄)₂

	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	$\xleftrightarrow{\frac{1}{2}}$	3Ca ²⁺	+	2PO ₄ ³⁻
<i>Etat initial</i>	<i>s</i>		0		0
<i>Equilibre</i>	0		3s		2s

$$K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, s) = [\text{Ca}^{2+}]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108s^5$$

$$\Rightarrow K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, s) = 108 \cdot \left(\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{310} \right)^5 = 3,68 \cdot 10^{-24}$$

1-c/ Ag₃(PO₄)

	Ag ₃ PO ₄ (s)	$\xleftrightarrow{\frac{1}{2}}$	3Ag ⁺	+	PO ₄ ³⁻
<i>Etat initial</i>	<i>s</i>		0		0
<i>Equilibre</i>	0		3s		s

$$K_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4, s) = [\text{Ag}^+]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}] = (3s)^3 \cdot (s) = 27s^4$$

$$\Rightarrow K_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4, s) = 27 \cdot (1,63 \cdot 10^{-5})^4 = 1,90 \cdot 10^{-18}$$

1-d/ MgF₂

	MgF ₂ (s)	$\xleftrightarrow{\frac{1}{2}}$	Mg ²⁺	+	2F ⁻
<i>Etat initial</i>	<i>s</i>		0		0
<i>Equilibre</i>	0		s		2s

$$K_s(\text{MgF}_2, s) = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 = (s) \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$\Rightarrow K_s(\text{MgF}_2, s) = 4 \cdot \left(\frac{8,7 \cdot 10^{-3}}{62,3} \right)^3 = 1,09 \cdot 10^{-11}$$

2. Calcul de la solubilité des composés suivants :

2-1/ Ag₂CO₃

	Ag ₂ CO ₃ (s)	$\xleftrightarrow{\frac{1}{2}}$	2Ag ⁺	+	CO ₃ ²⁻
Etat initial	s		0		0
Equilibre	0		2s		s

$$K_s (Ag_2CO_3, s) = [Ag^+]^2 \times [CO_3^{2-}] = (2s)^2 \cdot (s) = 4s^3$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s (Ag_2CO_3, s)}{4}} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l.}$$

$$\Rightarrow s = 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot 276 = 0,03g / l.$$

2-2/MgCO₃

	MgCO ₃ (s)	$\xleftrightarrow{\frac{1}{2}}$	Mg ²⁺	+	CO ₃ ²⁻
Etat initial	s		0		0
Equilibre	0		s		s

$$K_s (MgCO_3, s) = [Mg^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = (s) \cdot (s) = s^2$$

$$\Rightarrow s = \sqrt{K_s (MgCO_3, s)} = 5,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l.}$$

$$\Rightarrow s = 5,09 \cdot 10^{-3} \cdot 84,3 = 0,43g / l.$$

2-3/Pb₃(PO₄)₂

	Pb ₃ (PO ₄) ₂ (s)	$\xleftrightarrow{\frac{1}{2}}$	3Pb ²⁺	+	2PO ₄ ³⁻
Etat initial	s		0		0
Equilibre	0		3s		2s

$$K_s (Pb_3(PO_4)_2, s) = [Pb^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}]^2 = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108 \cdot s^5$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_s (Pb_3(PO_4)_2, s)}{108}} = 1,69 \cdot 10^{-7} \text{ mol / l.}$$

$$\Rightarrow s = 1,69 \cdot 10^{-7} \cdot 811,6 = 1,37 \cdot 10^{-4} g / l.$$

2-4/Bi₂S₃

	Bi ₂ S ₃ (s)	$\xleftrightarrow{\frac{1}{2}}$	2Bi ³⁺	+	3S ²⁻
Etat initial	s		0		0
Equilibre	0		2s		3s

$$K_s (Bi_2S_3, s) = [Bi^{3+}]^2 \times [S^{2-}]^3 = (2s)^2 \cdot (3s)^3 = 108 \cdot s^5$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_s (Bi_2S_3, s)}{108}} = 1,55 \cdot 10^{-15} \text{ mol / l.}$$

$$\Rightarrow s = 1,55 \cdot 10^{-15} \cdot 514 = 8 \cdot 10^{-13} g / l.$$

Exercice VI.2 :**a. Solubilité de PbSO₄ dans l'eau**

<i>Etat initial</i>	<i>s</i>	0	0
<i>Equilibre</i>	0	<i>S</i>	<i>s</i>

$$K_s (\text{PbSO}_4, s) = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = (s) \cdot (s) = s^2$$

$$\Rightarrow s = \sqrt{K_s (\text{PbSO}_4, s)} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l.}$$

b. Solubilité de PbSO₄ en présence de Pb(NO₃)₂ à 10⁻¹ M

<i>Etat initial</i>	<i>s'</i>	<i>C</i>	0
<i>Equilibre</i>	0	(<i>C + s'</i>)	<i>s'</i>

$$K_s (\text{PbSO}_4, s) = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = (s' + C) \cdot (s')$$

$$s' \ll C$$

$$\Rightarrow K_s (\text{PbSO}_4, s) = s' \cdot C$$

$$\Rightarrow s' = \frac{1,8 \cdot 10^{-8}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol / l.}$$

c. Solubilité de PbSO₄ en présence de Na₂SO₄ à 10⁻³ M

<i>Etat initial</i>	<i>s'</i>	0	<i>C'</i>
<i>Equilibre</i>	0	<i>s''</i>	(<i>C' + s''</i>)

$$K_s (\text{PbSO}_4, s) = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = (s'') \cdot (C' + s'')$$

$$s'' \ll C'$$

$$\Rightarrow K_s (\text{PbSO}_4, s) = s'' \cdot C''$$

$$\Rightarrow s' = \frac{1,8 \cdot 10^{-8}}{10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol / l.}$$

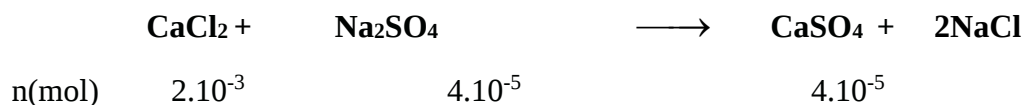
Exercice VI.3 :

Calculons le nombre de moles de CaCl₂ et respectivement celui de Na₂SO₄:

$$n_{\text{CaCl}_2} = C \cdot V = 0,02 \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = C.V = 4.10^{-4} \cdot 0,1 = 4.10^{-5} \text{ mol}$$

par stoechiométrie, on trouve que tout le composé Na_2SO_4 réagit, mais pas la totalité du CaCl_2 ,



Sachant que le volume a doublé (200ml), on calcule la concentration de CaSO_4 :

$$C_{\text{CaSO}_4} = \frac{4.10^{-5}}{0,200} = 2.10^{-4} \text{ mol / l.}$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = C_{\text{CaSO}_4} = 2.10^{-4} \text{ mol / l}$$

$$Q_s = C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = (2.10^{-4})^2 = 4.10^{-8}$$

$$K_s(\text{CaSO}_4, s) = 2.10^{-5}$$

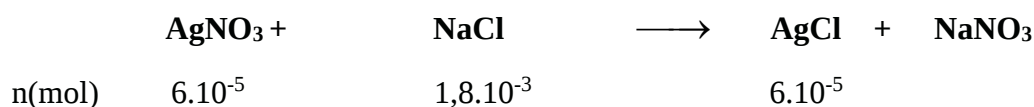
$Q_s < K_s$: il n'y a pas de précipité, donc la solution n'est pas saturée en sulfate de calcium.

Calculons le nombre de moles de AgNO_3 et respectivement celui de NaCl :

$$n_{\text{AgNO}_3} = C.V = 6.10^{-4} \cdot 0,1 = 6.10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaCl}} = C.V = 9.10^{-3} \cdot 0,2 = 1,8.10^{-3} \text{ mol}$$

par stoechiométrie, on trouve que tout le composé AgNO_3 réagit, mais pas la totalité du NaCl ,



Sachant que le volume est de 300 ml , on calcule la concentration de AgCl :

$$C_{\text{AgCl}} = \frac{6.10^{-5}}{0,300} = 2.10^{-4} \text{ mol / l.}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{AgCl}} = 2.10^{-4} \text{ mol / l}$$

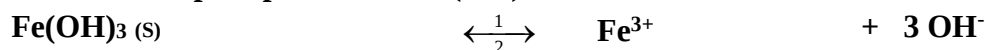
$$Q_s = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = (2.10^{-4})^2 = 4.10^{-8}$$

$$K_s (AgCl, s) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$Q_s > K_s$: il y a précipitation de chlorure d'argent.

Exercice VI.4 :

a) pH du début de précipitation de $Fe(OH)_3$



$$K_s (Fe(OH)_3, s) = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 4 \cdot 10^{-40}$$

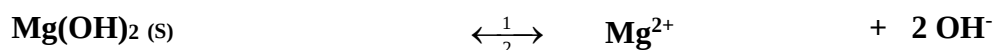
$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s (Fe(OH)_3, s)}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-40}}{3 \cdot 10^{-5}}} = 2,37 \cdot 10^{-12} \text{ mol / l.}$$

Connaissant la concentration en ions OH^- , on peut calculer le pOH puis le pH :

$$pOH = 11,63$$

$$D'où : pH = 14 - pOH = 2,37$$

b) a) pH du début de précipitation de $Mg(OH)_2$



$$K_s (Mg(OH)_2, s) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 10^{-11}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_s (Mg(OH)_2, s)}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11}}{3 \cdot 10^{-5}}} = 5,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l.}$$

Connaissant la concentration en ions OH^- , on peut calculer le pOH puis le pH :

$$pOH = 3,24$$

$$D'où : pH = 14 - pOH = 10,76$$

c) lorsqu'on augmente le pH, l'hydroxyde de fer(III) précipite en premier, à pH=2,37. L'hydroxyde de magnésium précipite plus tard à pH=10,76.

d) La concentration résiduelle en Fe^{3+} se calcule pour le pH où $Mg(OH)_2$ commence à précipiter, c'est-à-dire pH= 10,76 donc pour $[OH^-] = 5,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$

$$K_s (Fe(OH)_3, s) = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3$$

$$\Rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{K_s (Fe(OH)_3, s)}{[OH^-]^3} = \frac{4 \cdot 10^{-40}}{(5,77 \cdot 10^{-4})^3} = 2,08 \cdot 10^{-30} \text{ mol / l.}$$

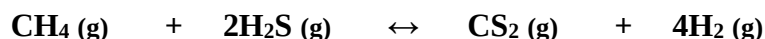
Sujets d'Examen

Sujets d'Examen

Examen 1 (Durée 01 H 30 min)

Exercice 1 :

La synthèse de l'ammoniac est une réaction qui atteint facilement l'équilibre. Cet équilibre est illustré par l'équation suivante :



- Quel serait le changement imposé à la réaction si une partie de l'hydrogène est soutirée ?
- Quelle serait alors la réaction favorisée ?
- Quel serait l'effet sur les concentrations de chacune des substances de la réaction ?

Exercice 2 :

Soit A, B et C trois solutions définies ainsi :

Solution A : 0,150 g de CH_3COOH dans $V_A = 100 \text{ ml}$.

Solution B : 0,205 g de CH_3COONa dans $V_B = 100 \text{ ml}$.

Solution C = Solution A + Solution B.

- Calculer le pH de la solution A, solution B et de la solution C.
- Calculer la variation du pH de la solution C si :
 - on lui ajoute 10^{-3} moles de HCl .
 - on lui ajoute 10^{-3} moles de NaOH .
 - on dilue le mélange de 100 fois.
- Conclure.

$PK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ $M (\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M (\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 3 :

1- Le produit de solubilité du sulfate de plomb (PbSO_4) est de $1,8 \cdot 10^{-8}$ à 25°C . Calculer la solubilité du sulfate de plomb dans :

- l'eau pure
- une solution de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

2- On mélange 750 ml d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à 300 ml d'une solution de KIO_3 $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Dire si au moment du mélange on observe une précipitation de $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$.

On donne : K_s de $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3 = 1,9 \cdot 10^{-10}$.

Exercice 4 :

Déterminer le degré d'oxydation de l'azote dans les espèces chimiques suivantes :

N_2	NO	NH_3	HNO_3	NaNO_2	NH_4^+	N_2O_4	NO_2
--------------	-------------	---------------	----------------	-----------------	-----------------	------------------------	---------------

Examen 2 (Durée 01 H 30 min)

Exercice 1 :

La réaction suivante produit un gaz, le sulfure de dihydrogène (H_2S), dont l'odeur caractéristique d'œufs pourris est très désagréable.



Pour chacun des changements suivants, indiquez si l'intensité de l'odeur augmente, diminue ou demeure constante. Expliquez chacune de vos réponses.

- | | |
|--|--|
| a) On ajoute du sulfure de fer (FeS). | b) On diminue la pression. |
| c) On ajoute une base forte. | d) On ajoute du dichlorure de fer (FeCl_2). |
| e) On ajoute un catalyseur. | f) On diminue la température. |

Exercice 2 :

Les ions cyanure CN^- doivent être éliminés après utilisation industrielle en raison de leur forte toxicité. Il faut travailler en milieu basique. On utilise les ions hypochlorites ClO^- qui se réduisent en ions Cl^- . L'ion CN^- s'oxyde en CO_3^{2-} et $\text{N}_2(\text{g})$.

1- Ecrire l'équation de la réaction

2- Quel volume de la solution d'ions hypochlorites ClO^- à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ faut-il utiliser pour oxyder $0,0010$ moles d'ions CN^- ?

Exercice 3 :

1- Quelle est la solubilité du sulfate de baryum dans une solution de chlorure de baryum 10^{-2} mol/L ? On donne $K_s (\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$.

2- Quelle est la quantité maximale (en grammes) de sulfate de baryum qui peut se dissoudre dans 1 litre de sulfate de sodium $0,1 \text{ mol/L}$?

Exercice 4 :

Soit une solution (A) molaire (1M) d'acide chloroacétique ($\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$).

1- Ecrire la réaction de dissociation de $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$, dans l'eau.

2- Calculer, en justifiant votre réponse, le coefficient de dissociation α de cet acide, ainsi que le pH la solution en question.

3- A 10 ml de la solution (A), on ajoute 10 ml d'une solution $0,5\text{M}$ de NaBO_2 .

a) Ecrire la réaction de neutralisation, qui a lieu dans ces conditions.

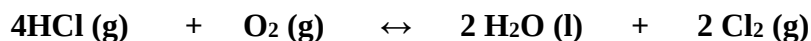
b) Calculer le pH du mélange ainsi obtenu.

Données : $\text{pK}_a (\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} / \text{CH}_2\text{ClCO}_2^-) = 4,8$; $\text{pK}_b (\text{HBO}_2 / \text{BO}_2^-) = 4,8$; $K_e = 10^{-14}$.

Examen 3 (Durée 01 H 30 min)

Exercice 1 :

L'acide chlorhydrique réagit en présence de dioxygène jusqu'à ce qu'il atteigne l'équilibre suivant :



- Quel serait le changement imposé à la réaction si on ajoutait une base au système ?
- Où l'équilibre se déplacerait-il alors ?
- Qu'arriverait-il à la concentration de chacune des substances de la réaction ?

Exercice 2 :

On dispose de 4 solutions de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ des composés suivants :



1) Ecrire les éventuelles équations d'équilibre acido-basique en solution aqueuse pour chaque composé. Préciser à chaque fois le couple acide-base mis en jeu et si le composé mis en solution est l'espèce acide ou basique, ainsi que les ions indifférents, spectateurs mis en solution.

2) Calculer le pH de chaque solution (la vérification des hypothèses est demandée).

3) Classer les couples acido-basiques rencontrés ici par ordre croissant d'acidité.

Données à 25 °C : $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,7$, $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Exercice 3 :

Le chromate d'argent (Ag_2CrO_4) est un sel peu soluble dans l'eau.

1) Ecrire l'équilibre de dissolution du chromate d'argent.

2) Exprimer la solubilité molaire s de ce sel en fonction de son produit de solubilité $K_s \text{ Ag}_2\text{CrO}_4$, puis calculer sa valeur.

3) Calculer la solubilité s' du chromate d'argent dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $C = 0,05 \text{ mol/l}$. (AgNO_3 est totalement dissocié dans l'eau).

4) A une solution mixte d'ions CrO_4^{2-} et Cl^- de même concentration $C = 0,1 \text{ mol/l}$, on ajoute progressivement des ions Ag^+ . Quel sel précipitera en premier ?

Données à 25 °C : $K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-12}$; $K_s (\text{AgCl}) = 1,77 \cdot 10^{-10}$

Exercice 4 :

Déterminer le degré d'oxydation du soufre dans les espèces chimiques suivantes :



Examen 4 (Durée 01 Heure)

Exercice 01 :

Soit le système réversible suivant, à l'équilibre dans une enceinte fermée



Cette réaction est exothermique dans le sens direct. Comment évoluera la concentration en SO_3 :

- 1- Si on augmente la concentration en SO_2 .
- 2- Si on diminue la concentration en O_2 .
- 3- Si on diminue la pression totale.
- 4- Si on fournit de la chaleur au système.

Exercice 02 :

- 1- Donner le degré d'oxydation (DO) du chrome au sein des espèces $\text{Cr}_{(\text{s})}$, Cr^{2+} et Cr^{3+} .
- 2- Déterminer le degré d'oxydation du chrome dans les espèces CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- 3- Justifier que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} forment un couple redox. Identifier l'oxydant et le réducteur. Ecrire ensuite la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.
- 4- Justifier que CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ne forment pas un couple redox.

Exercice 03 :

A/ Donnez les bases conjuguées des acides suivants : HClO_4 , CH_3COOH , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NH_4^+ , HNO_2 , HIO_3 .

B/ Donnez les acides conjugués des bases suivantes : S^{2-} , NO_2^- , OH^- , CN^- , H_2O , ClO_3^- , CO_3^{2-} .

C/ L'acide fluorhydrique, HF , est un acide faible de constante d'acidité K_a (HF/F^-) et de concentration initiale C_0 .

- 1- Écrire la réaction de dissociation de cet acide.
- 2- Sachant que pour $C_0 = 0,3\text{M}$, cet acide est dissocié à 4,8%, déterminer K_a (HF/F^-), le pH de la solution, et les concentrations $[\text{HF}]$ et $[\text{F}^-]$.
- 3- Calculer la concentration C pour laquelle HF se dissocie à 20%.

Examen 5 (Durée 01 Heure)

Exercice 01 :

1- On considère une solution commerciale de soude (NaOH) à 35 % (pourcentage massique) et de densité 1,371 par rapport à l'eau. ($M_{\text{NaOH}} = 40\text{g/mol}$).

- Calculer la concentration molaire de la solution commerciale.
- Quel volume faut-il prélever de cette solution pour préparer 500 ml d'une solution 0,06M ?
- Calculer le pH de la solution diluée.

2- a. Quelle masse d'acide acétique (CH_3COOH) faut-il dissoudre dans l'eau pour obtenir 250 ml d'une solution 0,048M ?

- Calculer le pH de cette solution.

3- On effectue la neutralisation de 10 ml de la solution d'acide acétique par la solution de soude diluée.

- Écrire l'équation globale de neutralisation.
- Calculer le volume V_e de la solution de soude nécessaire pour neutraliser complètement la prise d'essai de la solution acide (point équivalent)
- Calculer le pH au point équivalent.

On donne $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60\text{ g/mol}$ et $pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

Exercice 02 :

La solubilité de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans l'eau vaut $S = 1,5\text{ mg/l}$ à 25 °C.

- Calculer le produit de solubilité et le pH à la saturation.
- Prévoir comment évolue la solubilité dans une solution de soude NaOH de concentration $C = 10^{-3}\text{ mol/l}$, puis la calculer.

Données : $M_{\text{Fe}} = 56\text{ g/mol}$, $M_{\text{O}} = 16\text{ g/mol}$, $M_{\text{H}} = 1\text{ g/mol}$

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Danielle Baeyens-Volant, Nathalie Warzée - Chimie générale- Exercices et méthodes Licence, PACES, CAPES-Dunod (2015).

Donald McQuarri, Peter A Rock- Chimie générale - De Boeck (2007).

Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler - Chimie Analytique - 7^{ème} Edition De Boeck (1997).

Élisabeth Bardez ; Chimie Générale – Exercices et problèmes - Dunod (2009).

Johanne Julien, Bianca Malo-Forest - Chimie Mise à Niveau - Modulo (2016).

John Kotz, Paul M Treichel Jr - Chimie des solutions - De Boeck (2006).

John William Hill - Chimie des solutions - 2^{ème} Edition ERPI (2008).

Marie-Odile Delcourt - Equilibres chimiques en solution - De Boeck (2001).

Michel Guernet - Chimie analytique: équilibres en solution - Dunod (2004).

Paul Arnaud- Chimie physique : Cours- Dunod (1998).

Raymond Chang, A Kenneth Goldsby - Chimie des solutions - 4^{ème} Edition Chenelière (2014).

R.Ouahes, B. Devaller. Chimie générale. OPU-Alger. 1988

Stephane mathé - Chimie des solutions - Dunod (2017).