

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

# **Chimie Analytique :** **Cours, travaux dirigés & travaux** **pratiques**

**Destinés aux étudiants en 2<sup>ème</sup> année LMD de Génie des Procédés**

**Préparé par : Dr. Lynda BENHADDAD**

**2014/2015**

# SOMMAIRE

## Cours

### Chapitre I

### Equilibres en solution

I. Les mélanges et les solutions .....	1
II. Définition de la solubilité d'un soluté .....	2
III. Qualité des solutions .....	2
IV. Réaction chimique .....	3
IV.1. Définition.....	3
IV.2. Stœchiométrie d'une réaction chimique.....	3
IV.3. Avancement d'une réaction chimique.....	4
IV.4. Bilan de matière .....	4
IV.5. Mélange stœchiométrique .....	6
IV.6. Sens d'évolution d'une réaction chimique .....	6
V. Etat d'équilibre d'un système chimique .....	6
V.1. La constante d'équilibre K.....	6
V.2. Quotient de réaction $Q_r$ .....	6
VI. Facteurs influençant l'équilibre (principe de Le Châtelier) .....	8
VI.1. La concentration.....	8
VI.2. La température .....	9
VI.3. La pression .....	10
VI.4. Le catalyseur .....	10

### Chapitre II

### Les réactions d'oxydo-réduction

I. Comprendre la notion d'oxydoréduction .....	11
II. Les réactions d'oxydo-réduction .....	12
II.1. L'oxydant et le réducteur .....	12
II.2. Couples oxydant/réducteur .....	12
III. Le nombre d'oxydation .....	12
III.1. Eléments isolés (atome, ion) .....	13
III.2. Molécule diatomique homonucléaire .....	14
III.3. Molécule diatomique hétéronucléaire .....	14

III.4. Edifice polyatomique.....	14
IV. Désigner l'oxydant et le réducteur d'un couple redox.....	15
V. Equilibrer le bilan d'une réaction redox.....	16
V.1. milieu acide.....	16
V.2. milieu basique.....	17

### Chapitre III

### Les solutions ioniques

I. Que se passe-t-il lorsqu'un sel est placé en solution aqueuse ? .....	18
II. Notion de polarité.....	18
III. Notion d'ionisation (solvatation).....	19
IV. Nom d'une solution ionique.....	20
V. Les cations et les anions monoatomiques et polyatomiques.....	21
V.1. Les cations et les anions monoatomiques.....	21
V.2. Les cations et les anions polyatomiques ou complexes.....	21
VI. Activité chimique d'une espèce en solution.....	22
VII. Concentrations d'une solution ionique.....	23
VII.1. Concentration molaire en soluté apporté.....	23
VII.2. Concentration molaire d'une espèce dissoute.....	23
VII.3. Concentration équivalente.....	24
VIII. Conductance et conductivité d'une solution ionique.....	25
VIII.1. Conductance.....	25
VIII.2. Conductivité.....	25
IX. Détermination expérimentale de la concentration d'une solution.....	27
IX.1. Titrage conductimétrique.....	27
IX.2. Titrage pH-métrique.....	28

### Chapitre IV

### Le pH des acides et des bases

I. Evolution des notions d'acide et de base.....	31
I.1. Selon la théorie d'Arrhenius.....	31
I.2. Selon la théorie de Brønsted.....	32
II. Couple acide-base.....	33
II.1. Acide et base conjuguée.....	33
II.2. Réaction acido-basique.....	33
III. Constante d'équilibre dans les réactions acido-basiques.....	34
III.1. Equilibre de dissociation de l'eau.....	34

III.2. Constante d'acidité et de basicité .....	35
IV. Force des acides et des bases .....	35
IV.1. Sens d'évolution spontanée des réactions acido-basiques .....	36
V. Le pH (potentiel d'hydrogène).....	37
V.1. Définition de pH.....	37
V.2. Domaine de prédominance .....	38
V.3. Détermination du pH .....	38
1. Acide fort.....	38
2. Base forte.....	39
3. Acide faible.....	39
4. Base faible .....	40
5. Mélanges d'acides avec des bases .....	40
VI. Dosage acido-basique.....	40

## Travaux dirigés

Chapitre I.....	43
Chapitre II.....	45
Chapitre III.....	46
Chapitre IV .....	48

## Travaux pratiques

TP N°1 : Préparation des solutions .....	51
TP N°2 : Identification des ions.....	52
TP N°3 : Dosage des chlorures dans le lait.....	53
TP N°4 : Titrage acide-base.....	54
TP N°4 : Dosage de l'acide citrique contenu dans un jus de citron.....	55

# Chapitre I

## Equilibres en solution

### I. Les mélanges et les solutions

On appelle **mélange** tout système constitué d'au moins deux corps purs. On distingue deux grands types de mélanges: Les mélanges homogènes et hétérogènes.

1. Les mélanges homogènes qui ne comportent qu'une seule phase visible à l'œil nu.

Exemple : *Eau + sel* → *dissolution du sel* : **mélange homogène** (eau salée).

*Lait + sucre* → *dissolution du sucre* : **mélange homogène** (lait sucré).

2. Les mélanges hétérogènes qui comportent plus d'une phase visible à l'œil nu. Il existe 3 sortes de mélanges hétérogènes :

*Exemple :*

La farine suspendue dans l'eau (suspension).

Le lait est une suspension colloïdale de globules gras dans une suspension à base d'eau (colloïde).

*eau + huile* → **mélange hétérogène** (émulsion).

Comme le sel et le sucre se dissolvent dans l'eau et le lait, respectivement, l'eau salée et le lait sucré sont des mélanges homogènes et sont appelés **solutions**.

Par contre, l'huile n'est pas soluble dans l'eau, ce qui donne un mélange hétérogène et par conséquent n'est pas considéré comme une solution.

En chimie, une **solution** est un mélange homogène (constitué d'une seule phase) résultant de la dissolution d'un ou plusieurs soluté (s) (espèce chimique dissoute) dans un solvant. Les molécules (ou les ions) de soluté sont alors solvatées et dispersées dans le solvant.

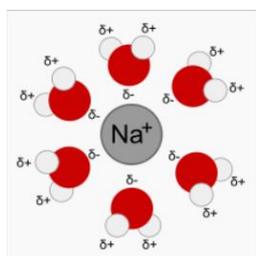
*Exemple :*

Eau salée : Eau (solvant) et sel (soluté).

Lait sucré : Lait (solvant) et sucre (soluté).

Une **solution aqueuse** est une solution dont le solvant est l'eau.

La **solvatation** est le phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'un composé chimique dans un solvant. L'exemple suivant montre la solvataion d'un ion sodium par des molécules d'eau.



Solvation de l'ion sodium

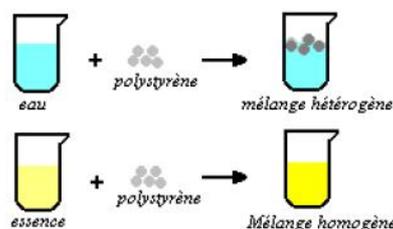
## II. Définition de la solubilité d'un soluté

La **solubilité** d'une espèce chimique dans un solvant, exprimée en  $\text{g.L}^{-1}$ , est la masse maximale d'une espèce chimique dissoute dans un volume de solvant donné, à une température donnée, pour former un mélange homogène.

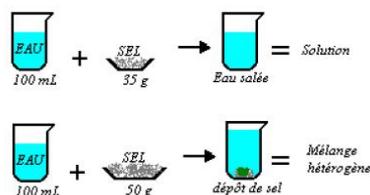
Ex : solubilité du sel :  $350 \text{ g.L}^{-1}$ .

La solubilité d'une espèce dépend de la température et du solvant. Souvent la solubilité augmente à chaud tel que le cas de la dissolution du sucre dans une boisson chaude.

La solubilité d'un corps peut être considérée comme son aptitude à se dissoudre dans un autre corps. On donne à titre d'exemple le polystyrène qui est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'essence.



Un soluté n'est pas indéfiniment soluble dans un solvant. La quantité maximale soluble de tout soluté est sa solubilité ; elle dépend de la température.



## III. Qualités des solutions

### 1. Solution non saturée

Une solution est dite non saturée si le solvant peut encore dissoudre du soluté.

### 2. Solution saturée

Une solution est saturée quand le solvant ne peut plus dissoudre le soluté. Tout rajout de soluté se traduit par un précipité (**solution sursaturée**).

### 3. Solution concentrée

Une solution concentrée est une solution plus ou moins proche de la solution saturée. Pour mieux l'apprécier, il est nécessaire de connaître la quantité de soluté par rapport à celle du solvant. On définit alors une grandeur caractéristique de toute solution : sa **concentration C**.

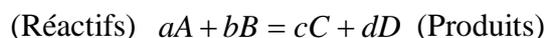
Pour déterminer la concentration d'une solution, on évalue la quantité du :

- Soluté en moles (**concentration molaire**) ou en grammes (**concentration massique**).
- Solvant en litres.

## IV. Réaction chimique

### IV.1. Définition

Une **réaction chimique** correspond, par définition, à la transformation d'espèces chimiques appelées "réactifs " en de nouvelles espèces chimiques appelées " produits ". Cette transformation ne peut avoir lieu que lorsque les particules (ions ou molécules) qui composent les réactifs rentrent en contact entre elles.



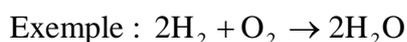
- Le "=" permet de mettre en valeur la conservation de la matière et de l'énergie du système.
- Lorsqu'une réaction se produit, on remplace le "=" par une flèche orientant le sens de la réaction. La réaction se terminera avec l'épuisement d'un des réactifs.
- Lorsqu'une réaction inverse peut avoir lieu on remplace le signe "=" par une double flèche ( $\rightleftharpoons$ ).

### IV.2. Stœchiométrie d'une réaction chimique

On appelle "**stœchiométrie**" d'une réaction chimique, la propriété que possèdent les réactifs d'intervenir toujours dans des proportions déterminées en quantités de matière.

La stœchiométrie est traduite dans l'équation chimique par les nombres stœchiométriques (a, b, c et d) dont l'ajustement traduit les lois de conservation des éléments chimiques et de la charge électrique au cours d'une transformation.

Les nombres stœchiométriques indiquent dans quelles proportions les quantités de matière des réactifs réagissent et ce quelques soient les quantités de matière des réactifs mis en présence.



Si (**x**) mole de  $\text{O}_2$  disparaissent, (**2x**) mole de  $\text{H}_2$  disparaissent aussi et il se forme (**2x**) mole de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### IV.3. Avancement d'une réaction chimique

L'avancement d'une réaction chimique est une valeur variable, notée  $x$ , exprimée en **mole**, qui permet de déterminer les quantités de matière des espèces chimiques présentes dans le système au cours de sa transformation, c'est-à-dire de dresser **un bilan de matière** du système chimique en évolution.

- $x \geq 0$
- dans l'état initial  $x = 0 \text{ mol}$
- $x$  augmente tant que l'état final de la réaction n'est pas atteint. Il prend alors sa valeur maximale  $x_{\max}$ .

Une réaction chimique est dite totale si un des réactifs disparaît complètement : on appelle **réactif limitant**. La quantité de matière du réactif limitant est nulle dans l'état final.

Les autres réactifs dont la quantité de matière n'est pas nulle dans l'état final sont appelés **réactifs en excès**.

### IV.4. Bilan de matière

Pour déterminer un bilan de matière dans l'état final, on dresse un tableau descriptif de l'évolution du système, appelé **tableau d'avancement**.

#### 1. Dans le cas de coexistence de C, D, A et B en début de la réaction

		Réactifs		Produits		
		$aA$	$+ bB$	$\rightarrow$	$cC$	$+ dD$
Etat	Avancement $x$ (mol)	n(A) (mol)	n(B) (mol)		n(C) (mol)	n(D) (mol)
Initial	$x_{\text{initial}} = 0$	$n_{\text{initial}}(A)$	$n_{\text{initial}}(B)$		$n_{\text{initial}}(C)$	$n_{\text{initial}}(D)$
Intermédiaire	$x$	$n_{\text{initial}}(A) - ax$	$n_{\text{initial}}(B) - bx$		$n_{\text{initial}}(C) + cx$	$n_{\text{initial}}(D) + dx$
Final	$x_{\text{final}}$	$n_{\text{initial}}(A) - ax_f$	$n_{\text{initial}}(B) - bx_f$		$n_{\text{initial}}(C) + cx_f$	$n_{\text{initial}}(D) + dx_f$

On cherche alors à déterminer la valeur de  $x_{\max}$  (ou  $x_{\text{final}}$ ) qui est l'avancement maximal de la réaction dans l'état final. L'avancement maximal est calculable comme étant la plus petite valeur de l'avancement qui annule la quantité de matière de l'un des réactifs : ce réactif est le réactif limitant.

Si la réaction est totale, on écrit  $x_{\max}$ .

Si la réaction n'est pas totale, on écrit  $x_f$ .

Le taux d'avancement de la réaction :  $\tau = \left(\frac{x_f}{x_{\max}}\right) \times 100$

Si la réaction est totale :  $x_{\max} = x_{\text{final}}$  alors  $\tau = 100\%$ .

#### 2. Dans le cas de non existence de C et D en début de la réaction

		Réactifs		Produits		
		$aA$	$+ bB$	$\rightarrow$	$cC$	$+ dD$
Etat	Avancement $x$ (mol)	N(A) (mol)	n(B) (mol)		0	0
Initial	$x_{\text{initial}} = 0$	$n_{\text{initial}}(A)$	$n_{\text{initial}}(B)$		0	0
Intermédiaire	$X$	$n_{\text{initial}}(A) - ax$	$n_{\text{initial}}(B) - bx$		$cx$	$dx$
Final	$x_{\text{final}}$	$n_{\text{initial}}(A) - ax_f$	$n_{\text{initial}}(B) - bx_f$		$cx_f$	$dx_f$

On multiplie  $x$  par le coefficient stœchiométrique de chacune des espèces. Un signe négatif est employé pour les réactifs qui sont consommés et un signe positif pour les produits qui apparaissent.

*Exemple :* Combustion du propane

- déterminer le taux de la réaction si la réaction est totale.
- Déterminer le taux de la réaction s'il reste 0.1 mol de  $C_3H_8$  (réaction n'est pas totale).  
Déterminer les quantités de matière des réactifs et des produits à la fin de la réaction.

*Solution :*

Tableau d'avancement :

		Réactifs		Produits		
		$1 C_3H_8$	$+ 5 O_2$	$\rightarrow$	$3 CO_2$	$+ 4 H_2O$
Etat	Avancement $x$ (mol)	2 mol	10 mol		0	0
Initial	$x_{\text{initial}} = 0$	2 mol	10 mol		0	0
Intermédiaire	$X$	$2 - x$	$10 - 5x$		$3x$	$4x$
Final	$x_{\text{final}}$	$2 - x_f$	$10 - 5x_f$		$3x_f$	$4x_f$

1) La réaction est totale :

$$2 - x_{\text{max}} = 0 \Leftrightarrow x_{\text{max}} = 2$$

$$10 - 5x_{\text{max}} = 0 \Leftrightarrow x_{\text{max}} = 2$$

La réaction est totale,  $x_{\text{max}} = x_f = 2$ , alors  $\tau = 100\%$ .

Il s'agit d'un mélange stœchiométrique (voir la suite du cours)

2) La réaction n'est pas totale :

Calculer  $x_f$  :

$$2 - x_f = 0.1 \Leftrightarrow x_f = 1.9$$

$$\text{Le taux } \tau = \frac{1.9}{2} \times 100 \Leftrightarrow \tau = 95\%$$

La quantité de matière restante de ( $O_2$ ) =  $10 - 5 \times 1.9 = 0.5$  mol

La quantité de matière de ( $CO_2$ ) =  $3 \times 1.9 = 5.7$  mol

La quantité de matière de ( $H_2O$ ) =  $4 \times 1.9 = 7.6$  mol

#### IV.5. Mélange stœchiométrique

Un mélange de réactifs est dit « **stœchiométrique** » si les réactifs sont complètement consommés à l'issue de la transformation chimique.

Pour qu'un mélange soit stœchiométrique, il faut que les quantités de matière initiales de réactifs soient proportionnelles aux nombres stœchiométriques.

Dans le cas d'une réaction d'équation :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$x_{\max} = \frac{n_{\text{initial}}(A)}{a} = \frac{n_{\text{initial}}(B)}{b}$$

#### IV.6. Sens d'évolution d'une réaction chimique

Pour les réactions totales, la réaction ne peut évoluer que dans un sens, des réactifs vers les produits du système de plus haute énergie vers le système de plus basse énergie. Dans le cas des réactions équilibrées, il est beaucoup moins simple de prévoir le sens de la réaction.

Chacune des réactions va évoluer vers un minimum d'énergie. Entre l'état initial et l'état final, c'est l'état d'équilibre.

### V. Etat d'équilibre d'un système chimique

Conditions pour avoir un système chimique à l'équilibre :

Système fermé (aucune fuite).

Système chimiquement isolé (les particules ne peuvent pas quitter le système).

Réaction réversible.

Les facteurs de Température, pression, concentration, pH, volume, et couleur constantes.

Vitesses de réaction opposées sont égales.

#### V.1. La constante d'équilibre K

La constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction est la valeur que prend le quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système  $Q_{r_{\text{éq}}}$ . On a donc:

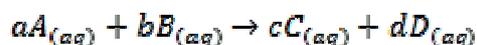
$$K = Q_{r_{\text{éq}}}$$

#### V.2. Quotient de réaction Qr

Le quotient de réaction permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction, et ainsi de prévoir son évolution. C'est la valeur prise par l'expression de la constante d'équilibre lorsque le système réactionnel est hors équilibre.

A n'importe quel moment d'une réaction, on peut évaluer les concentrations des réactifs et des produits.

-Soit une transformation à laquelle est associée la réaction d'équation :



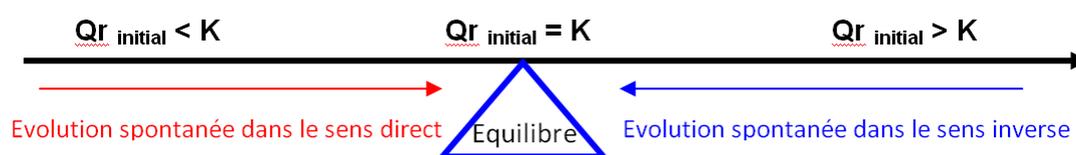
Le quotient de la réaction  $Q_r$  est défini par :

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

1. Dans l'expression de  $Q_r$ , seules sont représentées les espèces en solution. Les solides, les précipités et les gaz non dissous sont exclus.
2. Dans l'expression de  $Q_r$ , les concentrations des espèces en solution s'expriment en mol/L, mais  $Q_r$  est une grandeur sans dimension (s'exprime sans unité).
3. Si l'eau intervient dans l'équation de la réaction, on convient de ne pas faire figurer sa concentration dans l'expression de  $Q_r$ .

Pour prévoir le sens d'évolution du système on compare constante d'équilibre et quotient de réaction de la réaction étudiée.

Le critère d'évolution spontanée "Lors d'une transformation chimique spontanée, la valeur du quotient de réaction  $Q_r$  tend vers la constante d'équilibre  $K$ " peut être traduit par le diagramme suivant :



- Si  $Q_r_{initial} < K$ , le système évolue de gauche à droite, dans le sens direct de l'équation de la réaction. Cette évolution s'arrêtera lorsque le quotient de la réaction prendra la valeur de la constante d'équilibre  $K$  (valeur qui dépend de la température).
- Si  $Q_r_{initial} = K$ , le système chimique est à l'équilibre. D'un point de vue macroscopique, il n'évolue pas.
- Si  $Q_r_{initial} > K$ , le système évolue dans le sens inverse de l'équation de la réaction. Cette évolution s'arrêtera lorsque le quotient de la réaction prendra la valeur de la constante d'équilibre  $K$  (valeur qui dépend de la température).

La constante d'équilibre est une grandeur sans dimension (sans unité).

Plusieurs situations vont se présenter en fonction de la valeur prise par  $K$  :

$K > 1$  La réaction est déplacée dans le sens direct (vers la formation des produits).

$K < 1$  La réaction est déplacée dans le sens indirect (vers la formation des réactifs).

$K \gg 1$  La réaction peut être considérée comme totale (les réactifs sont alors totalement transformés en produits).

Le quotient de réaction  $Q_r$  est associé à l'équation d'une réaction écrite dans un sens donné. Si l'on écrit l'équation dans l'autre sens, son quotient de réaction est l'inverse du précédent.

Pour la réaction :  $cC_{(aq)} + dD_{(aq)} \rightarrow aA_{(aq)} + bB_{(aq)}$

On a :

$$Q_{r'} = \frac{[A]^a \times [B]^b}{[C]^c \times [D]^d} \Rightarrow Q_{r'} = \frac{1}{Q_r}$$

## VI. Facteurs influençant l'équilibre (principe de Le Châtelier)

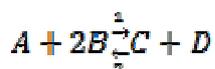
Des facteurs peuvent influencer la vitesse de la réaction, seules la température, la concentration et la pression (dans le cas des gaz) peuvent influencer l'état d'équilibre.

Selon Le Châtelier : « Si l'on modifie les conditions d'un système en équilibre, le système réagit, si possible, de manière à s'opposer en partie au changement qu'on lui impose ».

### VI.1. La concentration

Lorsqu'on augmente la concentration d'un côté d'un système chimique, celui-ci s'oppose toujours en partie à ce changement, en favorisant le côté opposé de l'équation où se produit ce changement.

Soit l'équation de la réaction suivante :

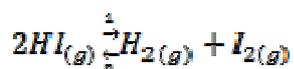


1. Lorsqu'on augmente la concentration des réactifs, le système s'oppose à ce changement **en favorisant la formation de produits** (sens de l'équation 1).
2. Lorsqu'on diminue la concentration des réactifs, le système s'oppose à ce changement **en favorisant la formation de réactifs** (sens de l'équation 2).
3. Lorsqu'on augmente la concentration des produits, le système s'oppose à ce changement **en favorisant la formation des réactifs** (sens de l'équation 2).
4. Lorsqu'on diminue la concentration des produits, le système s'oppose à ce changement **en favorisant la formation de produits** (sens de l'équation 1).

*Remarque :* Seuls les réactifs en phases aqueuse (contient de l'eau) ou gazeuse ont des concentrations variables au cours d'une réaction. Les réactifs solides et liquides<sup>1</sup> ont, quant à eux, des concentrations constantes tout au long des réactions. C'est la raison pour laquelle ils n'influencent pas l'état d'équilibre.

*Exercice :*

Pour la réaction suivante:



Selon Le Châtelier :

1. Une diminution de H<sub>2</sub> ou de I<sub>2</sub> entraîne un déplacement de l'équilibre vers la **droite** pour compenser la baisse des espèces chimiques (sens 1).
2. Si on diminue HI, le système s'opposera entraînant un déplacement de l'équilibre vers la **gauche** (sens 2).
3. Une augmentation de H<sub>2</sub> ou de I<sub>2</sub> force le système à consommer les espèces chimiques ajoutées ce qui augmentera la concentration de HI (sens 2).

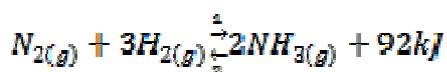
## VI.2. La température

Lorsqu'on augmente la température, le système se déplacera dans le sens qui lui permettra de consommer l'énergie excédentaire. La réaction endothermique est donc favorisée.

Lorsqu'on diminue la température, le système se déplacera dans le sens qui lui permettra d'augmenter sa température. Il favorisera la réaction exothermique.

### 1. Réaction exothermique (dégage de l'énergie)

Soit l'équation de la réaction de synthèse de l'ammoniac suivante :



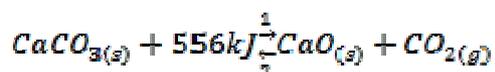
D'après la position de ΔH (92kJ) dans cette équation, nous pouvons dire que la réaction directe (sens 1) est exothermique et la réaction inverse (sens 2) est endothermique.

1. Si on augmente la température, le système se déplacera dans le sens qui lui permettra de consommer l'énergie excédentaire. La réaction endothermique (sens 2) est donc favorisée.
2. So on diminue la température, le système se déplacera dans le sens qui lui permettra d'augmenter sa température. La réaction exothermique (sens 1) est donc favorisée.

<sup>1</sup> Les liquides ne contiennent pas l'eau et ne peuvent pas être une solution aqueuse, par exemple : l'éthanol pur, les huiles, le pétrole, l'essence, etc.

## 2. Réaction endothermique (consomme de l'énergie)

Soit l'équation de la réaction de décomposition thermique du carbonate de calcium suivante :



D'après la position de  $\Delta H$  (556kJ) dans cette équation, nous pouvons dire que la réaction directe (sens 1) est endothermique et la réaction inverse (sens 2) est exothermique.

1. Si on augmente la température, le système se déplacera dans le sens qui lui permettra de consommer l'énergie excédentaire. La réaction endothermique (sens 1) est donc favorisée.
2. So on diminue la température, le système se déplacera dans le sens qui lui permettra d'augmenter sa température. La réaction exothermique (sens 2) est donc favorisée.

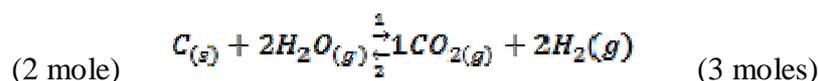
### VI.3. La pression

L'augmentation de la pression (diminution du volume et par conséquent l'augmentation de la concentration) favorise le côté du système qui possède le plus petit nombre de moles gazeuses.

La diminution de la pression (ou l'augmentation du volume) favorise le côté du système qui possède le plus grand nombre de moles gazeuses.

Seuls les réactifs gazeux sont soumis à l'influence de la pression.

Soit l'équation de la réaction suivante :

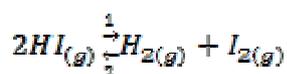


Dans cet exemple, l'augmentation de la pression favorise la réaction inverse (sens 2), car il y a moins de moles de gaz à gauche. Par conséquent, la concentration de  $\text{H}_2\text{O}$  augmentera et les concentrations de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  diminueront.

Dans le même exemple, la diminution de la pression favorise la réaction directe (sens 1), car il y a plus de moles de gaz à droite. Par conséquent, la concentration de  $\text{H}_2\text{O}$  diminuera et les concentrations de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  augmenteront.

*Remarque 1 :* Le carbone, un solide, n'a pas d'effet sur l'état d'équilibre.

*Remarque 2 :* Lorsqu'il y a un **nombre égal** de moles gazeuses du côté réactif et du côté produit, comme dans l'exemple ci-dessous, la pression n'a aucun effet.



### VI.4. Le catalyseur

Le catalyseur n'a **aucun effet** sur l'équilibre d'un système. Tout ce que permet le catalyseur, c'est d'atteindre l'équilibre plus rapidement en augmentant la vitesse de réaction.

## Chapitre II

### Les réactions d'oxydo-réduction

#### I. Comprendre la notion d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction (ou redox) occupent une place importante aussi bien en chimie (corrosion, piles...) qu'en biologie (réactions enzymatiques, transformation de l'ATP...). Il est donc essentiel pour tout étudiant de comprendre parfaitement le fonctionnement de telles réactions.

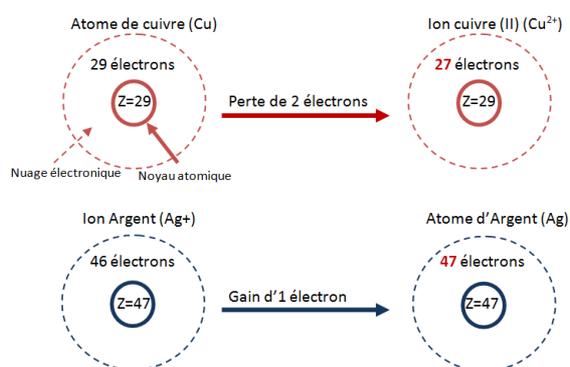
Pour ce faire, raisonnons sur l'expérience suivante. *Plaçons un long copeau de cuivre dans une solution contenant des ions argent et observons.*

*Remarques : très rapidement, la solution devient bleue (coloration due à la présence en solution d'ions cuivre (II) notés  $\text{Cu}^{2+}$ ) tandis que le cuivre se trouve recouvert d'une épaisse couche blanchâtre.*

Cette expérience met en lumière deux transformations chimiques simultanées :

- Le passage en solution d'une partie du cuivre sous forme d'ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ).
- La transformation des ions argent ( $\text{Ag}^+$ ) en argent métallique (dépôt) déposé sur le morceau de cuivre.

Si nous référons à la structure électronique du cuivre et de l'argent (forme atomique et ionique), il apparaît que le passage de l'état (cuivre métallique) à l'état (ion cuivre II,  $\text{Cu}^{2+}$ ) se fait par perte d'électrons tandis que le passage de l'état (ion argent I,  $\text{Ag}^+$ ) à l'état (argent métallique) se fait par gain d'électron.



Ces transformations mettent en jeu un échange d'électrons et peuvent être décrites par les bilans suivants :

- Passage du cuivre métallique en solution :  $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$
- Dépôt d'argent métallique sur le copeau de cuivre :  $\text{Ag}_{(aq)}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$

Le cuivre métallique perd des électrons qui vont être captés par les ions  $\text{Ag}^+$ . Cette réaction est nommée (**réaction d'oxydoréduction**).

## II. Les réactions d'oxydo-réduction

La réaction d'oxydoréduction (ou redox) est définie comme étant une transformation chimique faisant intervenir un échange d'électron (s).

### II.1. L'oxydant et le réducteur

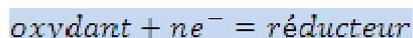
- L'espèce qui est susceptible de capter un ou plusieurs électrons est appelée (**oxydant**).
- L'espèce qui est susceptible de céder un ou plusieurs électrons est appelée (**réducteur**).
- L'espèce qui est oxydante dans un couple redox et réductrice dans un autre (**ampholyte redox**).

### II.2. Couples oxydant/réducteur

Deux entités chimiques constituent un couple oxydant/réducteur si l'une peut se transformer en l'autre par perte ou gain d'électrons.

*Remarque* : Si le milieu réactionnel est aqueux, des molécules d'eau, d'ions  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  ou  $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$  peuvent aussi être échangés.

*Demi-équation d'un couple oxydant-réducteur* : Il s'agit d'une écriture formelle qui traduit le passage de l'oxydant au réducteur sous la forme :



*Exemple* :

- Couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  :  $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$   
 $\text{Fe}^{2+}$  : oxydant et  $\text{Fe}$  : réducteur
- Couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  :  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{MnO}_4^-$  : oxydant et  $\text{Mn}^{2+}$  : réducteur

## III. Le nombre d'oxydation

Dans le but de savoir si une espèce joue le rôle d'oxydant ou de réducteur vis-à-vis d'une autre espèce, il est essentiel de connaître son état d'oxydation. Pour ce faire, il nous faut déterminer son nombre d'oxydation (degré d'oxydation), reflet de son état d'oxydation.

Le nombre d'oxydation caractérise l'état électronique d'une espèce chimique : molécule, ion, etc. C'est une grandeur entière positive ou négative, notée en chiffre romain, affectant chaque atome et correspondant au nombre d'électrons qu'il peut gagner ou perdre.

En chimie, l'**électronégativité** d'un élément est une grandeur qui caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément. La différence d'électronégativité entre ces deux éléments détermine la nature de la liaison covalente :

1. Liaison apolaire lorsque la différence est faible ;
2. Liaison polaire quand la différence est forte ;
3. Ionique quand la différence est tellement forte qu'un des éléments a attiré complètement les électrons: les atomes sont devenus des ions et portent des charges électriques entières.

Les éléments les plus électronégatifs sont situés en haut à droite de la classification périodique tandis que les moins électronégatifs sont situés en bas à gauche de la classification périodique.

H 2,2																		He
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98		Ne
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16		Ar
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96		Kr
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 2,1	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,6	
Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2	At 2,2		Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb	Lu 1			
**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np 1,3	Pu 1,3	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Tableau périodique des éléments utilisant l'échelle d'électronégativité de Pauling.

### III.1. Éléments isolés (atome, ion)

Le nombre d'oxydation d'un élément isolé (forme atomique) est nul. En effet, n'étant lié à aucun atome, le nombre d'électrons qu'il possède reste le même.

Exemples :  $n.o. (Cu) = 0$ ;  $n.o. (Fe) = 0$ .

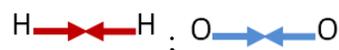
Dans le cas d'un ion monatomique, le nombre d'oxydation est égal à la valeur de leur charge. En effet, un ion chargé (+2) aura perdu 2 électrons par rapport à sa forme neutre et sera dans un état d'oxydation (+II).

Exemples :  $n.o. (Cu^{2+}) = +II$ ;  $n.o. (Cl^-) = -I$

### III.2. Molécule diatomique homonucléaire

Une molécule diatomique homonucléaire est constituée de deux atomes identiques. Deux atomes identiques ont la même électronégativité alors gardent le même nombre d'électrons qu'ils possédaient dans leur état isolé. Le nombre d'oxydation sera nul.

Exemples :  $n. o. (H_2) = 0$ ;  $n. o. (O_2) = 0$



### III.3. Molécule diatomique hétéronucléaire

Une molécule diatomique hétéronucléaire est constituée de deux atomes de nature différente et donc d'électronégativités différentes. L'un des éléments attirera ainsi à lui les électrons partagés dans la liaison covalente.

Exemple :

#### 1. Dans HCl :

Le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène. Donc, le chlore va attirer l'électron de l'hydrogène.  $H \overset{\text{blue}}{\longrightarrow} Cl$ .  $n. o. (Cl) = -1$ ;  $n. o. (H) = +1$

#### 2. Dans LiH :

L'hydrogène est plus électronégatif que le lithium. Donc, l'hydrogène va attirer l'électron du lithium.  $Li \overset{\text{blue}}{\longrightarrow} H$ .  $n. o. (Li) = +1$ ;  $n. o. (H) = -1$

### III.4. Edifice polyatomique

De manière générale, le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut (-II) sauf dans le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  (-I), dans le dioxygène (0) et dans l'oxyde de fluor ( $F_2O$ ) (+II). le nombre d'oxydation de l'hydrogène vaut (+I), sauf dans le dihydrogène  $H_2$  (0), dans un hydrure (par exemple NaH) (-I).

*Exemples :*

#### 1. Dans $H_2O$ :

L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. Donc, il attire un électron de chaque atome d'hydrogène.  $H \overset{\text{blue}}{\longrightarrow} O \overset{\text{blue}}{\longleftarrow} H$ .  $n. o. (H) = +1$ ;  $n. o. (O) = -2$ ;  $n. o. (H) = +1$ .

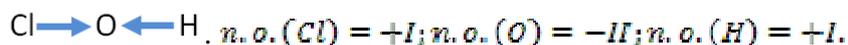
#### 2. Dans $H_2O_2$ :

L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. Chaque atome d'oxygène va attirer un électron de l'atome d'hydrogène.  $H \overset{\text{blue}}{\longrightarrow} O - O \overset{\text{blue}}{\longleftarrow} H$ .

$n. o. (H) = +1$ ;  $n. o. (O) = -1$ ;  $n. o. (O) = -1$ ;  $n. o. (H) = +1$ .

#### 3. Dans ClOH :

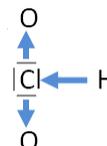
L'oxygène est plus électronégatif que le chlore et l'hydrogène. Donc, il va attirer les électrons.



#### 4. Dans $\text{ClO}_2\text{H}$ :

L'oxygène est plus électronégatif. Chaque oxygène attire un doublet d'électron du chlore. Le chlore attire l'électron de l'hydrogène. Donc, le chlore perd 4 électrons et gagne

$$n.o.(\text{O}) = -II; n.o.(\text{H}) = +I; n.o.(\text{Cl}) = +III$$



#### 3. Dans $\text{N}_2\text{O}_5$ :

$$2.n.o.(\text{N}) + 5.n.o.(\text{O}) = 0$$

$$2.n.o.(\text{N}) + 5.(-II) = 0$$

$$n.o.(\text{N}) = +V$$

#### 4. Dans $\text{SO}_4^{2-}$ :

$$n.o.(\text{S}) + 4.n.o.(\text{O}) = -II$$

$$n.o.(\text{S}) + 4.(-II) = -II$$

$$n.o.(\text{S}) = +VI$$

#### 5. Dans $\text{HClO}_4$ :

$$n.o.(\text{H}) + n.o.(\text{Cl}) + 4.n.o.(\text{O}) = 0$$

$$(+I) + n.o.(\text{Cl}) + 4.(-II) = 0$$

$$n.o.(\text{Cl}) = +VII$$

### IV. Désigner l'oxydant et le réducteur d'un couple redox

Dans un couple redox, le composé chimique de plus grand nombre d'oxydation jouera le rôle d'oxydant. Celui de nombre d'oxydation plus faible sera le réducteur du couple.

*Exemple :* Déterminer l'oxydant et le réducteur

1) Cu et  $\text{Cu}^{2+}$  :

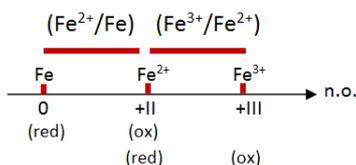
$$n.o.(\text{Cu}) = 0; n.o.(\text{Cu}^{2+}) = +II$$

$$n.o.(\text{Cu}) < n.o.(\text{Cu}^{2+})$$

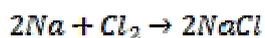
Donc,  $\text{Cu}^{2+}$  est (oxydant) et Cu (réducteur).

2) Fe,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  :

$$n.o.(\text{Fe}) = 0; n.o.(\text{Fe}^{2+}) = +II; n.o.(\text{Fe}^{3+}) = +III$$



3)

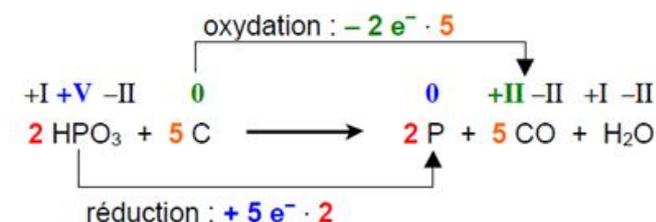


n.o:      0      0      +I -I

Na est passé de 0 à +I (perte d'un électron) donc Na est le réducteur

Cl est passé de 0 à -I (gain d'un électron) donc Cl est l'oxydant

4)



### V. Equilibrer le bilan d'une réaction redox

Une réaction d'oxydoréduction peut se décomposer en deux demi-équations, chacune faisant intervenir la forme oxydée et réduite d'un couple redox.

#### V.1. milieu acide

1. Equilibrer l'élément caractéristique du couple considéré.
2. Equilibrer l'élément (oxygène) en ajoutant de l'eau (H<sub>2</sub>O).
3. Equilibrer l'élément (hydrogène) en ajoutant des ions H<sup>+</sup>(aq).
4. Equilibrer les charges en ajoutant des électrons (e<sup>-</sup>).

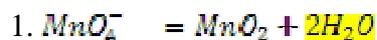
*Exemple : Couple du permanganate en milieu acide MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>(aq)/Mn<sup>2+</sup>(aq)*

1.  $MnO_4^- = Mn^{2+}$  (Ici c'est le même nombre de Mn de chaque côté).
2.  $MnO_4^- = Mn^{2+} + 4H_2O$  (Ici le côté gauche contient 4 atomes d'oxygène, donc on ajoute 4H<sub>2</sub>O au côté droit).
3.  $MnO_4^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$  (équilibrer l'élément hydrogène).
4.  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$  (côté gauche a une charge de +7 (manque 7 e-) et côté droit +2 (manque 2 e-) donc on ajoute 5 électrons au côté gauche pour l'équilibre).

## V.2. milieu basique

1. Equilibrer l'élément caractéristique du couple considéré.
2. Equilibrer l'élément (oxygène) en ajoutant de l'eau (H<sub>2</sub>O).
3. Equilibrer l'élément (hydrogène) en ajoutant des ions H<sup>+</sup>(aq).
4. Equilibrer les charges en ajoutant des électrons (e<sup>-</sup>).
5. Ajouter des ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>).
6. Combiner les ions (OH<sup>-</sup>) et (H<sup>+</sup>) en molécules d'eau.
7. Regrouper les molécules d'eau d'un seul côté du signe (=).

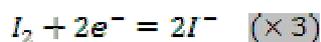
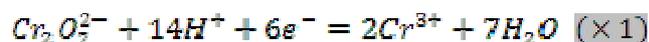
*Exemple : Couple du permanganate en milieu basique MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>(aq)/MnO<sub>2</sub>(aq)*



Le bilan de la réaction d'oxydoréduction est l'association des deux demi-équations (oxydation et réduction).

*Exemple :*

Couple (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup>) et couple (I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>) en milieu acide :



Nous devons avoir le même nombre d'électrons échangés. Donc, on multiplie la 1<sup>ère</sup> demi-équation par (1) et la 2<sup>ème</sup> demi-équation par (3) pour avoir 6 électrons dans chaque demi-équation.

Aussi, il faut y avoir une réaction d'oxydation et une réaction de réduction. La 1<sup>ère</sup> équation est une réaction de réduction tandis que la 2<sup>ème</sup> est une réaction d'oxydation.



La réaction d'oxydo-réduction (bilan) :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$

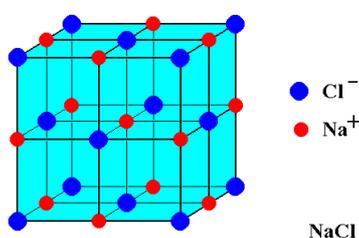
## Chapitre III

### Les solutions ioniques

#### I. Que se passe-t-il lorsqu'un sel est placé en solution aqueuse ?

**Un solide ionique** (un sel) est constitué d'un assemblage d'anions (ions négatifs) et de cations (ions positifs) bien ordonnés dans l'espace. Ces anions et ces cations sont liés entre eux par des forces électrostatiques (en d'autres termes, les charges positives attirent les charges négatives et inversement).

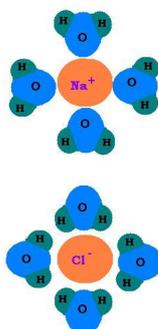
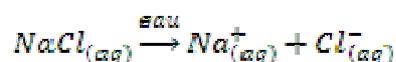
L'exemple le plus simple permettant d'illustrer la notion de solide ionique est le cristal de chlorure de sodium (NaCl) qui n'est autre que le sel de cuisine.



Dès lors qu'un solide ionique est placé en solution aqueuse, les molécules d'eau qui sont fortement polaires perturbent l'état ordonné du cristal et le dissocier. Les interactions entre anions et cations vont être remplacées par des interactions entre le solvant (eau) et les solutés (ions en solution).

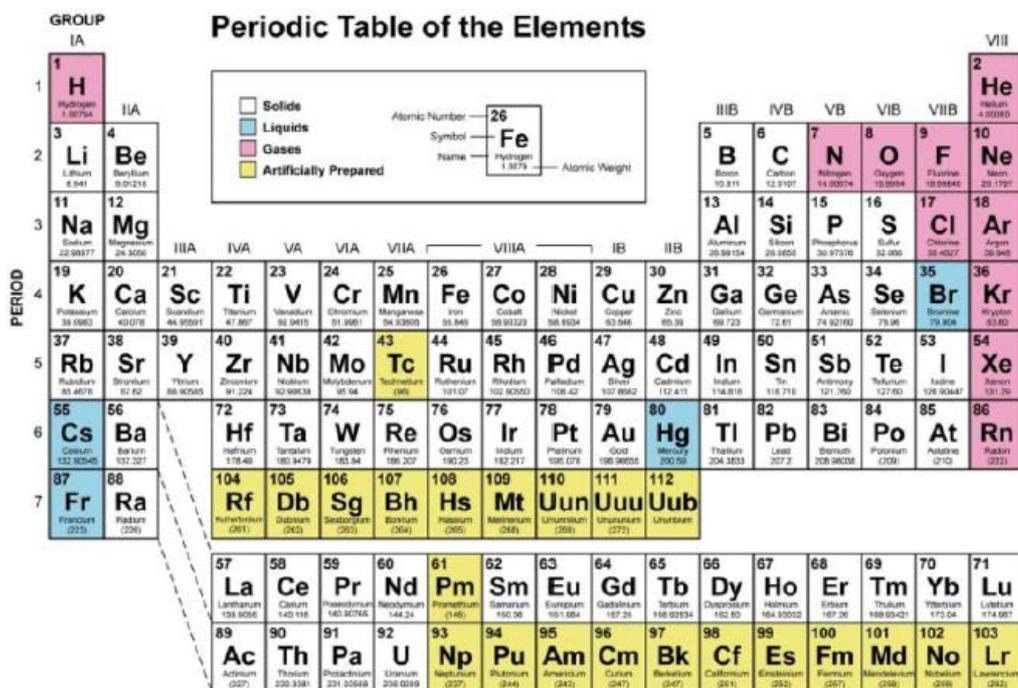
Les molécules d'eau vont donc entourer les anions ainsi que les cations en formant avec eux des liaisons électrostatiques : ce phénomène est appelé (**la solvatation**).

Une dissolution aura donc pour bilan la transformation d'une espèce solide en plusieurs espèces solvatées (alors sous forme aqueuses). La solution contient alors des ions dissous : Ce sont des **solutions ioniques** aussi appelées **électrolytiques**.



#### II. Notion de polarité

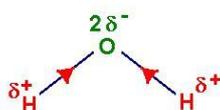
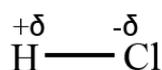
- Les éléments situés en haut à droite du tableau périodique (fluor, Chlore, Oxygène) ont tendance à attirer des électrons pour donner des ions négatifs. Ces éléments sont électronégatifs.
- Inversement, les éléments situés à gauche du tableau périodique (Hydrogène et les métaux) sont donneurs d'électrons et ont tendance à former des ions positifs. Ces éléments sont électropositifs.



Dans une molécule des éléments électropositifs et électronégatifs sont associés. Il apparaît donc localement dans la molécule des charges positives et négatives. La molécule constitue donc un dipôle électrique. C'est une molécule polaire.

Exemples :

La molécule de chlorure d'hydrogène ou la molécule d'eau sont des molécules polaires.



La molécule d'eau porte :

- 2 charges élémentaires négatives
- 2 charges élémentaires positives

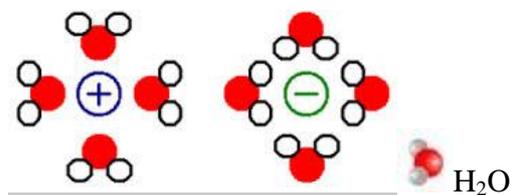
La molécule constitue donc un dipôle électrique.

La molécule d'eau est dipolaire.

### III. Notion d'ionisation (solvation)

L'eau est dite **liquide ionisant** : elle favorise l'ionisation de certaines molécules par rupture de liaison covalente entre des atomes. C'est l'association, par interaction électrostatique, des molécules d'eau et des ions dissous en solution. Un ion solvaté est noté (aq) : aqueux.

Hydratation des cations et des anions en solution aqueuse :



*Exemple* : solvation du proton

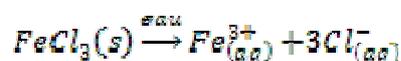
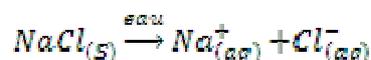
L'atome d'hydrogène est constitué d'un noyau ne comprenant qu'un seul proton.

Le noyau est donc très petit et les forces électriques qui s'exercent entre cette molécule d'eau et ce proton sont si fortes qu'on peut assimiler l'ion  $H^+$  (aq) à l'espèce chimique  $H_3O^+$  (ion oxonium).

La solvation du proton par l'eau peut s'écrire :



*Exemple* : équations de dissolution



#### IV. Nom d'une solution ionique

Le nom d'une solution ionique est composé du nom des ions qu'elle contient.

*Exemples* : une solution de chlorure de sodium contient les ions *chlorure* et les ions *sodium*.

Si elle contient des ions cuivre et des ions chlorure, ce n'est pas du cuivre de chlorure mais du chlorure de cuivre car on commence toujours par nommer les ions négatifs.

Comment écrire la formule d'une solution ionique ?

- Une solution ionique est toujours électriquement neutre, ce qui signifie qu'elle contient autant de charges positives que de charges négatives.
- pour écrire la formule d'une solution ionique, on note, entre parenthèses, la formule des ions qui la constituent, d'abord celle de l'ion positif puis celle de l'ion négatif, séparés par « + »

*Ainsi* :

- la solution de sulfate de cuivre qui contient autant d'ions sulfate  $SO_4^{2-}$  que d'ions cuivre  $Cu^{2+}$  s'écrit :  $(Cu^{2+} + SO_4^{2-})$ .

- la solution de sulfate de potassium contient des ions sulfate  $SO_4^{2-}$  et des ions potassium  $K^+$ . chaque ion  $SO_4^{2-}$  portant deux charges “-“ et chaque ion  $K^+$  une seule charge “+“, la solution contient deux fois plus d'ions  $K^+$  que d'ions  $SO_4^{2-}$ . La formule de la solution s'écrit donc :  $(2 K^+ + SO_4^{2-})$ .

## V. Les cations et les anions monoatomiques et polyatomiques

### V.1. Les cations et les anions monoatomiques

Les solides ioniques et les solutions ioniques comportent toujours, ensemble, des ions positifs et des ions négatifs associés. Le nombre d'ions positifs n'est pas forcément le même que le nombre d'ions négatifs. Tout va dépendre de la charge relative de chacun des deux ions pour obéir à la règle d'électro-neutralité de la matière ; c'est à dire que la charge électrique portée par les uns doit être annulé par la charge électrique des autres.

Exemple : il faut 2 ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) pour compenser un ion Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) dans le Chlorure de Calcium de formule ( $\text{CaCl}_2$ ).

Les ions positifs sont appelés **cations** alors que les ions négatifs appelés **anions**.

#### Les cations simples :

Ce sont les ions positifs dont la charge (valence) peut être déterminée à l'aide de la classification des éléments. Leurs noms sont assez simples puisque ce sont les mêmes que les noms des éléments correspondants.

$\text{Li}^{1+}$  Ion Lithium  
 $\text{Na}^{1+}$  Ion Sodium  
 $\text{Mg}^{2+}$  Ion Magnésium  
 $\text{Ca}^{2+}$  Ion Calcium  
 $\text{K}^{1+}$  Ion Potassium  
 $\text{Al}^{3+}$  Ion Aluminium

#### Les anions simples :

Ce sont les ions négatifs dont la charge (valence) peut être déterminée à l'aide de la classification des éléments. Leurs noms se terminent souvent par le suffixe "ure" après le nom de l'élément, sauf quelques exceptions.

$\text{Cl}^-$  Ion chlorure (élément Chlore)  
 $\text{F}^-$  Ion fluorure (élément Fluor)  
 $\text{I}^-$  Ion iodure –élément Iode)  
 $\text{O}^{2-}$  Ion oxyde (élément oxygène)  
 $\text{S}^{2-}$  Ion sulfure (élément Soufre)  
 $\text{N}^{3-}$  Ion nitrure (élément Azote)

### V.2. Les cations et les anions polyatomiques ou complexes

<b>Les cations polyatomiques :</b>	<b>Les anions polyatomiques :</b>
Ce sont les <u>ions positifs</u> formés de plusieurs atomes dont la charge (valence) est toujours la même.	Ce sont les <u>ions négatifs</u> formés de plusieurs atomes dont la charge (valence) est toujours la même. Ce sont les plus nombreux.
$(\text{NH}_4)^+$ Ion ammonium	$(\text{SO}_4)^{2-}$ Ion sulfate
$(\text{H}_3\text{O})^+$ Ion hydronium	$(\text{CO}_3)^{2-}$ Ion carbonate
	$(\text{HCO}_3)^-$ Ion hydrogénocarbonate
	$(\text{PO}_4)^{2-}$ Ion phosphate
	$(\text{NO}_3)^-$ Ion nitrate
	$(\text{OH})^-$ Ion hydroxyde
	$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ Ion dichromate

## VI. Activité chimique d'une espèce en solution

En solution, toute espèce chimique (ions, molécules...) va interagir avec ses voisins.

- Dans le cas d'une solution dite (**idéale**), on suppose que chaque molécule de soluté n'est soumise à aucune interaction, ce qui signifie que la concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible en vue d'une réaction chimique.
- Au contraire, dans le cas d'une solution (**réelle**), il existe de nombreuses interactions qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique. Ainsi, la concentration disponible en soluté ne sera pas véritablement la concentration du soluté « libre » en solution capable de réagir.

Pour traduire cet écart au cas idéal où le soluté ne subit aucune interaction, on introduit une grandeur correctrice (**activité d'une solution**) qui correspond à la concentration active de la solution.

$$a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C^\circ}$$

$a_i$  : activité de l'espèce  $i$  dans le mélange.  
 $C_i$  : concentration de l'espèce  $i$  dans le mélange.  
 $C^\circ$  : concentration de référence égale à 1 mol/L.  
 $\gamma_i$  : coefficient d'activité de l'espèce  $i$  dans le mélange.

Modèle de Debye-Hückel :

$$\log(\gamma_i) = \frac{-0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$I$  : force ionique de la solution (mol/L).  
 $z_i$  : charge de l'ion considéré.  
 $C_i$  : concentration de l'ion considéré (mol/L).

$$\text{Avec : } I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

Equation de Debye-Huckel (1923) si  $I < 10^{-4}$  mol/L :  $\log \gamma_i = -0,5 \times z_i^2 \times \sqrt{I}$

Equation de Guntelberg (1926) si  $I < 0,1$  mol/L :  $\log \gamma_i = -0,5 \times z_i^2 \times \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$

Equation de Davis (1938) si  $I < 0,5$  mol/L :  $\log \gamma_i = -0,5 \times z_i^2 \times (\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0,3 \times I)$

### Exercice :

On réalise une solution de chlorure de calcium en dissolvant 0,005 moles de ce sel dans un litre d'eau déminéralisée. On suppose que la dissolution du soluté est totale.

1. Ecrire l'équation bilan correspondant à la réaction de dissolution du chlorure de calcium.
2. Déduire la concentration de chaque espèce en solution.
3. Calculer la force ionique de la solution obtenue.
4. Calculer les coefficients d'activité des ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et chlorure ( $\text{Cl}^-$ ).
5. Commenter.

Solution :

1. La dissolution d'une mole de  $\text{CaCl}_2$  (s) mène à la formation d'une mole d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et de deux moles d'ions  $\text{Cl}^-$ .  $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

2.

$\text{CaCl}_2$ (s) $\longrightarrow$	$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ +	$2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
1 mole	1 mole	2 moles
0.005 moles	0.005 moles	2 (0.005 moles)
$C = \frac{n}{V} = \frac{0.005}{1} = 0.005 \text{ mol/L}$	0.005 mol/L	0.01 mol/L

3. La force ionique de la solution obtenue ne fait intervenir que les espèces possédant une charge. La charge de ( $\text{Ca}^{2+}$ ) est (+2) tandis que celle de ( $\text{Cl}^-$ ) est (-1).

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

$$I = \frac{1}{2} [(z_{\text{Ca}^{2+}})^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + (z_{\text{Cl}^-})^2 \cdot [\text{Cl}^-]] \rightarrow I = 0.015 \text{ mol/L.}$$

4. Le coefficient d'activité peut être considéré comme étant le reflet des interactions qui existent entre le soluté et les autres espèces présentes en solution.

$$\log(\gamma_i) = \frac{-0.5 \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \rightarrow \gamma_i = 10^{\left(\frac{-0.5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}\right)}$$

$$\text{A.N. } \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0.60 \text{ et } \gamma_{\text{Cl}^-} = 0.88$$

5. Lorsqu'une solution tend vers l'idéalité (interactions négligeables), les coefficients d'activité sont voisins de 1.

$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0.60$ : les interactions en solution sont importantes (l'écart à l'idéalité est important)

$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0.88$ : Le coefficient tend vers 1 donc l'écart à l'idéalité est relativement faible.

**VII. Concentrations d'une solution ionique****VII.1. Concentration molaire en soluté apporté**

$$C(S) = \frac{n(S)}{V}$$

$C(S)$  : concentration en soluté apporté (mol/L)

$n(S)$  : quantité de matière de soluté apporté (mol)

$V$  : volume de la solution aqueuse obtenue (L)

**VII.2. Concentration molaire d'une espèce dissoute**

$$[X] = \frac{n(X)}{V}$$

$[X]$  : concentration de l'espèce dissoute X (mol/L)

$n(X)$  : quantité de matière de l'espèce dissoute X (mol)

$V$  : volume de la solution aqueuse (L)

Remarque : La concentration effective d'un ion [X] peut différer de la concentration C de la solution.

Exemple : Si  $C_{FeCl_3} = 0.1 \text{ mol/L}$  alors  $[Fe^{3+}] = 0.1 \text{ mol/L}$  et  $[Cl^-] = 3 \times 0.1 = 0.3 \text{ mol/L}$ .

### VII.3. Concentration équivalente

- La concentration équivalente est le nombre d'équivalents d'un ion par unité de volume de la solution (eq/L). Elle permet de connaître la quantité d'équivalents (de charges électriques) dans une solution.
- Un équivalent est un ensemble d'ions de charge électrique totale de 96500 Coulomb. (Constante de Faraday)
- La concentration équivalente ne concerne que les électrolytes. Elle n'a pas lieu d'être pour les molécules non chargées.
- *Un ion, totalement dissocié, de concentration équivalente 2, à une charge équivalente de  $2 \times 96500$  Coulomb par litre.*

La concentration équivalente,  $C_{eq(i)}$ , d'une espèce ionique i de valence  $Z_i$  en concentration molaire  $C_i$  est donnée par  $C_{eq(i)} = C_i \cdot |Z_i|$  (eq.L<sup>-1</sup>).

Pour une solution contenant des espèces ioniques différentes, sa concentration équivalente est :

$$C_{eq} = \sum_i C_i^+ \cdot Z_i^+ + \sum_j C_j^- \cdot |Z_j|$$

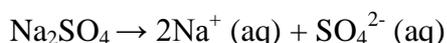
#### Exemple :

Calculons la concentration équivalente de la solution obtenue par la dissolution de 14.2g de cristaux de  $Na_2SO_4$  dans 500 mL d'eau. Sachant que la masse molaire du sulfate de sodium  $M_{Na_2SO_4} = 142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Solution:

$$n(Na_2SO_4) = 0.1 \text{ mol}$$

$$\text{Concentration molaire : } C(Na_2SO_4) = 0.2 \text{ mol/L}$$



#### Concentrations ioniques molaires:

$$[Na^+(aq)] = 2 \times 0.2 = 0.4 \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}(aq)] = 1 \times 0.2 = 0.2 \text{ mol/L}$$

Valences des ions :  $[Z^+] = +1$  (valence de  $Na^+$ ) et  $[Z^-] = -2$  (valence de  $SO_4^{2-}$ )

Concentration équivalente de chaque ion :

$$C_{eq}(Na^+(aq)) = 0.4 \times |+1| = 0.4 \text{ eq/L}$$

$$C_{eq}(SO_4^{2-}(aq)) = 0.2 \times |-2| = 0.4 \text{ eq/L}$$

La concentration équivalente de la solution :

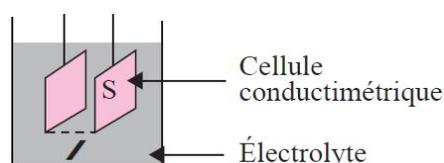
$$C_{\text{eq}} = C_{\text{eq}}(\text{Na}^+_{(\text{aq})}) + C_{\text{eq}}(\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}) = 0.8 \text{ eq/L.}$$

## VIII. Conductance et conductivité d'une solution ionique

### VIII.1. Conductance

Une solution ionique, aussi appelée électrolyte, est conductrice de l'électricité. La présence d'ions, chargés électriquement, assure le caractère conducteur de la solution.

En pratique, on détermine la conductance  $G$  d'un volume d'une solution à l'aide d'une cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface immergée  $S$  et séparées d'une distance  $l$ . La conductance mesure la facilité qu'a une solution à laisser passer le courant.



La conductance est l'inverse de la résistance :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

Avec :  $R=U/I$

$G$  : conductance en siemens (S) ou  $\text{ohm}^{-1}$  ( $\Omega^{-1}$ )

$I$  : intensité du courant en ampère (A) et  $U$  tension en volt (V)

La valeur de la **conductance  $G$**  d'une solution ionique dépend de la nature de la solution, ainsi que de la géométrie de la cellule de mesure mais aussi du type d'anions et de cations contenus dans la solution. Elle peut être déterminée par la relation :

$$G = \frac{\sigma \times S}{l}$$

### VIII.2. Conductivité

La **conductivité d'une solution** est l'aptitude d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique.

On appelle  $\sigma$  (sigma) la conductivité de la solution. Cette grandeur est caractéristique de la solution. Elle dépend :

- de la concentration des ions ;
- de la nature de la solution ionique ;
- de la température de la solution.

Un conductimètre, préalablement étalonné, permet d'afficher directement la valeur de la conductivité  $\sigma$  de la solution. En effet on a les égalités suivantes :

$$G = \sigma \times k = \sigma \times \frac{S}{l}$$

$$G = \frac{\sigma \times S}{l} \quad \text{d'où} \quad \sigma = \frac{G \times l}{S}$$

G : la conductance (S).

$\sigma$ : la conductivité de l'électrolyte (S/m)

k : la constante de cellule ( $\text{m}^{-1}$ )

S : l'aire des plaques du conductimètre immergée dans la solution ( $\text{m}^2$ )

l: distance entre ces deux plaques (m).

### Exemple :

On plonge totalement une cellule conductimétrique constituée de deux plaques parallèles de surface ( $S=1.0 \text{ cm}^2$ ) distantes de  $L=1.0 \text{ cm}$  dans une solution ionique. La tension appliquée entre les deux électrodes de la cellule est  $U=1.00 \text{ V}$  et l'intensité électrique mesurée est  $I=10.0 \text{ mA}$ .

1. Déterminer la résistance et la conductance de la portion de la solution comprise entre les deux plaques.
2. Déterminer la conductivité de la solution.
3. Quelle serait la valeur de la conductance si on immergeait à moitié les plaques dans la même solution ?
4. Quelle serait la valeur de la conductance si on divisait par 2 la distance séparant les plaques totalement immergées dans cette même solution ?

### Solution :

1. Résistance  $R=1/10.10^{-3} = 100 \Omega$ .

$$G=1/R=0.01 \text{ S}$$

2.  $\sigma = \frac{G \times l}{S}$  alors  $\sigma = 1 \text{ S/m}$

3.  $G = \frac{\sigma \times S}{l}$  alors  $G= 0.005 \text{ S}$

4.  $G = \frac{\sigma \times S}{l}$  alors  $G = 0.01 \text{ S}$

La valeur de la conductivité  $\sigma$  peut aussi être calculée à partir des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  des ions qui composent cette solution, ainsi que de leur concentration  $[X_i]$  :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$$

Ceci constitue *la loi de Kohlrausch*, dans laquelle  $\sigma$  est en  $S.m^{-1}$ ,  $\lambda_i$  en  $S.m^2.mol^{-1}$  et  $[X_i]$  en  $mol.m^{-3}$ .

### Exemple :

Déterminer la conductivité d'une solution de chlorure de sodium de concentration  $2.00 \text{ mol/m}^3$ . Sachant que les conductivités molaires ioniques des ions  $Cl^-$  et  $Na^+$  sont égales, respectivement, à  $7.63$  et  $5.01 \text{ mS.m}^2.mol^{-1}$ .

### Solution :

$$\sigma = \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] + \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+]$$

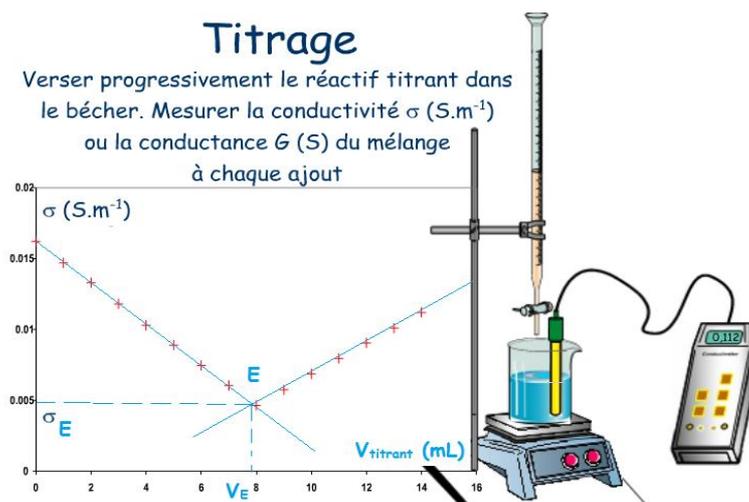
$$\sigma = 7.63 \times 10^{-3} \times 2.00 + 5.01 \times 10^{-3} \times 2.00$$

$$\sigma = 2.53 \times 10^{-2} S.m^{-1}$$

## IX. Détermination expérimentale de la concentration d'une solution

La **titrimétrie** ou **titrage** est une technique de dosage utilisée en chimie analytique afin de déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution.

### IX.1. Titrage conductimétrique



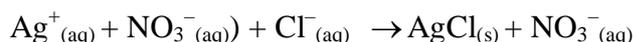
Au cours d'un dosage direct conductimétrique, la courbe  $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$  présente deux droites. Le point d'intersection de ces deux droites est **le point équivalent E** ( $V_E, \sigma_E$ ).

Un titrage conductimétrique est utilisé dans le cas où la concentration des espèces ioniques varie au cours du dosage.

Exemple:

On dose les ions chlorure présents dans le lait par les ions argent d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ). On obtient une courbe  $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$  similaire à celle obtenue sur la figure précédente.

L'équation de dosage:



Expliquer la forme de la courbe.

La conductivité de la solution est :

$$\sigma = \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda(\text{NO}_3^-) \cdot [\text{NO}_3^-] + \lambda(\text{Ag}^+) \cdot [\text{Ag}^+]$$

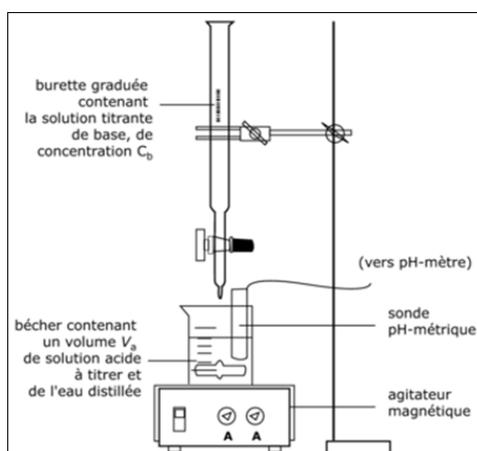
Avant l'équivalence : Les ions chlorures sont consommés, leur concentration diminue. La concentration en ions argent est quasi nulle. La concentration en ions nitrate augmente. A chaque fois qu'un ion chlorure réagit, un ion nitrate tombe dans le bécher. C'est comme ci un ion nitrate remplaçait un ion chlorure. Comme les ions chlorure ont une meilleure conductivité molaire ionique  $\lambda(\text{Cl}^-) > \lambda(\text{NO}_3^-)$ , la conductivité diminue. On obtient une droite de pente négative.

Après équivalence: Il n'y a plus d'ions chlorure. La concentration en ions argent et nitrate augmente. Donc la conductivité augmente. On obtient une droite de pente positive.

Le point d'intersection de ces deux droites est le point équivalent **E** ( $V_E, \sigma_E$ ).

**IX.2. Titrage pH-métrique**

Titre une solution, c'est déterminer la concentration inconnue d'une espèce chimique qu'elle contient. Ce titrage est basé sur une réaction acido-basique entre le réactif titrant et le réactif titré.



Pour déterminer l'équivalence, on peut utiliser deux méthodes:

- Utilisation d'un indicateur coloré :

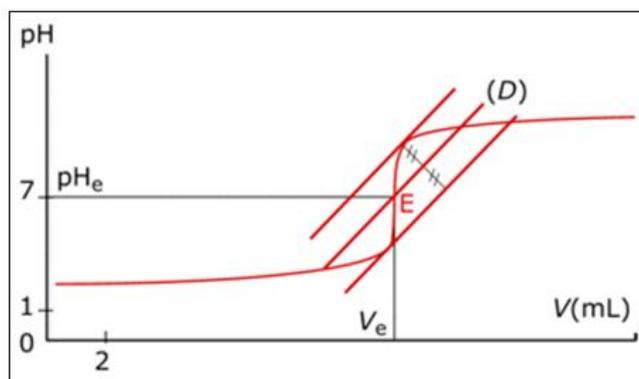
Quelques gouttes d'indicateur coloré sont ajoutées dans le bécher contenant le réactif titré ; à l'équivalence il se produit un changement de couleur.

- Mesures du pH :

On mesure le pH du milieu réactionnel au fur et à mesure de l'ajout du réactif titrant, on trace alors la courbe donnant les variations du pH. À partir de cette courbe, on détermine l'équivalence.

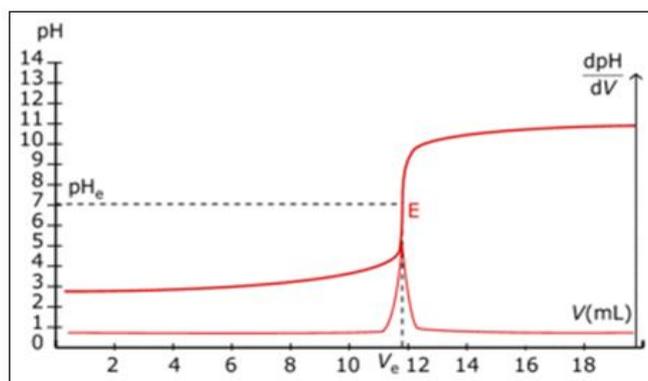
La courbe d'évolution du pH au cours du titrage d'un acide par une base est une courbe croissante présentant une zone particulière, nommée « saut de pH », pour laquelle le pH s'élève brutalement.

- Une première méthode de détermination des coordonnées du **point d'équivalence** à partir de la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$ , nommée « *méthode des tangentes parallèles* », consiste à tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis de tracer une troisième droite équidistante et parallèle aux deux premières :



Le **volume équivalent**  $V_E$  est le volume pour lequel la droite (D) présente un point d'intersection avec la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$ .

- Une seconde méthode de détermination des coordonnées du point d'équivalence à partir de la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$  consiste à tracer, à l'aide d'un logiciel, la courbe dérivée de la courbe de titrage :



Le **volume à l'équivalence** est le volume pour lequel la dérivée est maximale (remarquable par un pic sur la courbe).

## Chapitre IV

### Le pH des acides et des bases

#### I. Evolution des notions d'acide et de base

Le terme acide nous est familier (par exemple, acidité du suc gastrique, l'acide citrique contenu dans le citron, l'aspirine est le nom commercial de l'acide acétylsalicylique...).

Par contre, le terme base n'est guère utilisé que par les chimistes, même si on trouve des substances basiques dans des produits ménagers comme le déboucheur d'évier (qui contient l'hydroxyde de sodium).



*Comment différencier un acide, une base et un sel ?*

**HCl**, **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, **HNO<sub>3</sub>**, **CH<sub>3</sub>COOH** (ce sont des acides)

**NaOH**, **KOH**, **LiOH**, **Ca(OH)<sub>2</sub>** (ce sont des bases). Cas particulier : NH<sub>3</sub> est une base !

**NaCl**, **KNO<sub>3</sub>**, **CaCl<sub>2</sub>**, **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, **AlCl<sub>3</sub>** (absence de **H** et de **OH** : ce sont des sels).

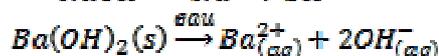
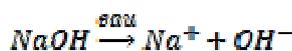
#### I.1. Selon la théorie d'Arrhenius

Svante Arrhenius a étudié la conduction du courant électrique par les solutions aqueuses. Il a observé que les solutions de sels, d'acides et de bases conduisent le courant. En 1884, il énonce sa « théorie des ions » ce qui l'amène à proposer les définitions suivantes pour les acides et les bases :

- Un acide est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions H<sup>+</sup>.



- Une base est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions OH<sup>-</sup>.



Les définitions des acides et des bases selon Arrhenius se sont rapidement avérées insuffisantes, entre autres pour les raisons suivantes :

1. Elles se limitent aux solutions aqueuses.
2. L'ion H<sup>+</sup> n'existe pas dans l'eau. En effet, les cations H<sup>+</sup> interagissent fortement avec les molécules polaires d'eau et forment des entités stables représentées par H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.



En solution aqueuse, l'ion H<sup>+</sup> libre n'existant pas, on écrira généralement H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ou H<sup>+</sup>(aq).

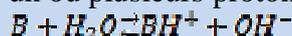
## I.2. Selon la théorie de Brønsted :

**Acide** : espèce susceptible de libérer un ou plusieurs protons



Cette réaction conduit à la formation d'ions  $H_3O^+$  responsables du caractère acide de la solution.

**Base** : espèce susceptible de capter un ou plusieurs protons



Cette réaction conduit à la formation d'ions  $OH^-$  responsables du caractère basique de la solution.

**Ampholyte** : est un composé qui peut se comporter soit comme un acide, soit comme une base. Les solutions correspondantes sont dites "amphotères".

*Remarque* : il existe des polyacides pouvant céder plusieurs protons, comme  $H_2SO_4$ , et des polybases pouvant capturer plusieurs protons.

*Exemple* :

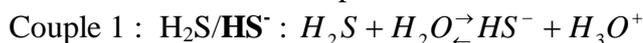
- $HNO_3 + H_2O = NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$ .  $HNO_3$  est un acide car il a cédé un proton.
- $NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$ .  $NH_3$  est une base car elle a capté un proton.
- L'eau, comme solvant, peut jouer le rôle d'acide ou de base :

-En présence d'un acide,  $H_2O$  est accepteur de protons, donc une base.

-En présence d'une base,  $H_2O$  joue le rôle de donneur de protons, donc d'acide.

L'eau est un ampholyte.

- Considérons les deux couples suivants :



L'ion  $HS^-$  est un ampholyte car il joue le rôle d'un acide dans le couple  $HS^-/S^{2-}$  et se comporte comme une base dans le couple  $H_2S/HS^-$ .

### Cas des sels :

Les définitions des acides et des bases selon Bronsted ne se limitent pas aux molécules neutres (tels que  $HCl$ ,  $NH_3$ , etc.). Des ions peuvent aussi se comporter comme des acides et des bases en solution aqueuse. C'est pourquoi, les sels ne constituent pas des cas particuliers.

*Exemples* :

1. Une solution d'acétate (éthanoate) de sodium  $CH_3COONa$  possède un caractère basique. Pourquoi ?

- L'acétate de sodium est un sel qui se dissocie totalement dans l'eau :



Les cations  $\text{Na}^+$  ne réagissent pas avec l'eau, tandis que les ions acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  réagissent avec l'eau :



La solution a un caractère basique

2. Une solution de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a un caractère acide. Pourquoi ?

$\text{NH}_4\text{Cl}$  est un sel qui se dissocie totalement dans l'eau :



Les ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  réagissent avec l'eau :



La solution a un caractère acide

En général :

Comportement des acides dans l'eau	Comportement des bases dans l'eau
$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$
$\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

## II. Couple acide-base

### II.1. Acide et base conjuguée

La base conjuguée d'un acide est l'espèce formée lorsque l'acide a cédé un proton  $\text{H}^+$  et un seul.

L'acide conjugué à une base est l'espèce formée lorsque la base a accepté un proton  $\text{H}^+$  et un seul.

*Exemple :*

$\text{H}_3\text{CCOO}^-$  est la base conjuguée de l'acide  $\text{H}_3\text{CCOOH}$

$\text{NH}_4^+$  est l'acide conjugué de la base  $\text{NH}_3$ .

*En résumé :*

A tout acide HA est associée une base conjuguée  $\text{A}^-$ .  
A toute base B est associé un acide conjugué  $\text{BH}^+$ .

### II.2. Réaction acido-basique

Une réaction acido-basique implique deux couples acide-base conjugués qui échangent des protons.

Couple 1 : Acide (1)/Base (1)



Couple 2 : Acide (2)/Base (2)

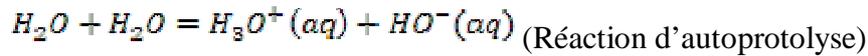


Réaction acido-basique :



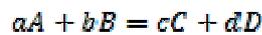
Exemple :

- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
Acide(1) + base (2)    base (1) + acide (2)
- L'eau se comporte comme un acide :  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$   
L'eau se comporte comme une base :  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$



### III. Constante d'équilibre dans les réactions acido-basiques

La constante d'équilibre K de toute réaction acido-basique est donnée par la loi d'action de masse :



$$K = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} = \frac{[C]_{\text{aq}}^c \times [D]_{\text{aq}}^d}{[A]_{\text{aq}}^a \times [B]_{\text{aq}}^b}$$

On peut remplacer les concentrations par les activités des espèces A, B, C et D.

#### III.1. Equilibre de dissociation de l'eau

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est caractérisée par une constante d'équilibre  $K_e$  appelée « **produit ionique** » de l'eau.



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

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

Le pH de l'eau étant égal à 7 alors  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ .

$$\text{pOH} = -\log [\text{HO}^-]$$

$$[\text{HO}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

Le pOH de l'eau étant égal à 7 alors  $[\text{HO}^-] = 10^{-7}$ .

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} \times [\text{HO}^-]_{(\text{aq})}$$

$$K_e = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}; \quad K_e = 10^{-14} \quad \text{A } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{p}K_e = -\log K_e = 14; \quad \text{p}K_e = 14$$

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

Exemple :

pH=3. Calculer [OH].

*Solution :*

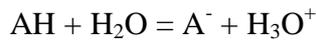
$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_e = [OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = 10^{-11} \text{ mol/L}$$

### III.2. Constante d'acidité et de basicité

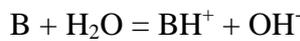
1. Soit deux couples : AH/A<sup>-</sup> (acide) et (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O) le couple de référence pour les acides



La constante d'équilibre de dissociation de l'acide HA, appelée « constante d'acidité » K<sub>a</sub>, s'écrit :

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{AH} \cdot a_{H_2O}} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (a_{H_2O})=1 \quad \text{On pose: } pK_a = -\log K_a$$

2. Soit deux couples : BH<sup>+</sup>/B (base) et (H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>) le couple de référence pour les bases

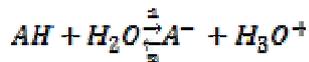


La constante d'équilibre de dissociation de la base B, appelée « constante de basicité » K<sub>b</sub>, s'écrit :

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \text{On pose: } pK_b = -\log K_b$$

### IV. Force des acides et des bases

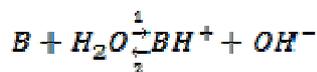
1. Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton :



Plus un acide est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus K<sub>a</sub> est grand.

acidité croissante ⇔ K<sub>a</sub> ↗ ; pK<sub>a</sub> ↘

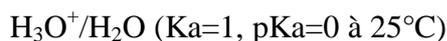
2. Une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton H<sup>+</sup>.



Plus une base est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus la constante de basicité est grande (K<sub>a</sub> est faible).

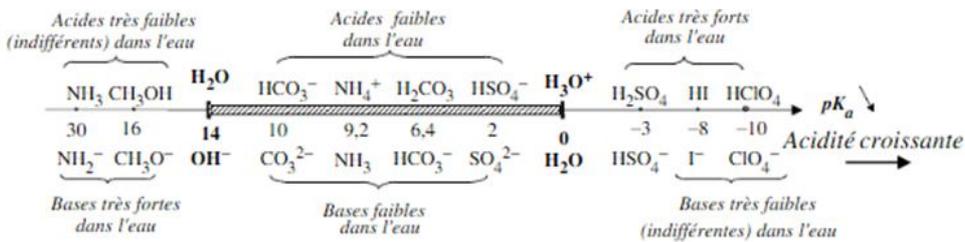
basicité croissante ⇔ K<sub>a</sub> ↘ ; pK<sub>a</sub> ↗

3. L'eau est à la fois un acide et une base :



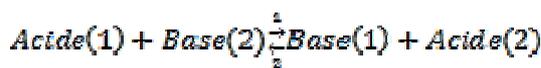
H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup> (K<sub>a</sub>=10<sup>-14</sup>, pK<sub>a</sub>=14 à 25°C)

Acides		Bases		pKa
Acide Iodhydrique	HI	I <sup>-</sup>	Ion Iodure	-10
Acide Bromhydrique	HBr	Br <sup>-</sup>	Ion Bromure	-9
Acide Sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ion Hydrogénosulfate	-9
Acide Perchlorique	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ion Perchlorate	-8
Acide Chlorhydrique	HCl	Cl <sup>-</sup>	Ion Chlorure	-7
Acide Chlorique	HClO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion Chlorate	-2.7
Acide Nitrique	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion Nitrate	-1.4
Ion Oxonium	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	Eau	0
Acide Iodique	HIO <sub>3</sub>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion Iodate	0.8
Acide Sulfureux	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion Hydrogénosulfite	1.2
Acide Oxalique	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	Ion Hydrogéo-oxalate	1.21
Ion Hydrogénosulfate	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ion Sulfate	1.9
Acide Chloreux	HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ion Chlorite	2
Acide Phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ion Dihydrogénophosphate	2.1
Acide Monochloracétique	ClCH <sub>2</sub> COOH	ClCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	Ion Monochloracétate	2.9
Acide Fluorhydrique	HF	F <sup>-</sup>	Ion Fluorure	3.2
Acide Nitreux	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ion Nitrite	3.3
Acide Formique	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	Ion Formiate	3.8
Acide Benzoïque	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	Ion Benzoate	4.2
Ion Hydrogéo-Oxalate	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ion Oxalate	4.3
Ion Phénylammonium	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Aniline	4.6
Acide Acétique	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Ion Acétate	4.75
Acide Carbonique	CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion Hydrogénocarbonate	6.35
Acide Sulfhydrique	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	Ion Hydrogénosulfure	7
Ion Dihydrogénophosphate	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ion Hydrogénophosphate	7.2
Ion Hydrogénosulfite	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ion Sulfite	7.2
Acide Hypochloreux	HClO	ClO <sup>-</sup>	Ion Hypochlorate	7.5
Acide Hypobromeux	HBrO	BrO <sup>-</sup>	Ion Hypobromate	8.6
Acide Borique	HBO <sub>2</sub>	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ion Borate	9.1
Ion Ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	Ammoniac	9.2
Acide Cyanhydrique	HCN	CN <sup>-</sup>	Ion Cyanure	9.3
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	Ion Phénate	9.9
Ion Hydrogénocarbonate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ion Carbonate	10.32
Ion Méthylammonium	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Méthylamine	10.8
Ion Ethylammonium	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Ethylamine	10.8
Ion Hydrogénophosphate	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ion Phosphate	12.3
Ion Hydrogénosulfure	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	Ion Sulfure	12.9
Eau	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	Ion Hydroxyde	14
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Ion Ethanolate	16
Ammoniac	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ion Amidure	32



IV.1. Sens d'évolution spontanée des réactions acido-basiques

Considérons la réaction entre deux couples acido-basiques :



$$K = \frac{[Base(1)][Acide(2)]}{[Acide(1)][Base(2)]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

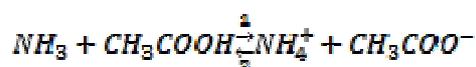
$$K = 10^{\Delta(\text{pKa})}; \Delta(\text{pKa}) = \text{pKa}_2 - \text{pKa}_1$$

1. Si  $K_{a1} > K_{a2}$  ( $\text{pKa}_2 > \text{pKa}_1$ ) : La constante de l'équilibre  $K$  est supérieure à 1 alors l'équilibre est déplacé dans le sens 1.
2. Si  $K_{a1} < K_{a2}$  ( $\text{pKa}_2 < \text{pKa}_1$ ) : La constante d'équilibre  $K$  est inférieure à 1 alors l'équilibre est déplacé dans le sens 2.

### Exemple :

On considère les deux couples  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

La réaction acido-basique s'écrit :



$$\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8 ; \text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

$$\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) < \text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) > K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$$

$$K = 10^{(9,2-4,8)} = 10^{4,4} \text{ (la réaction dans le sens 1)}$$

## V. Le pH (potentiel d'hydrogène)

### V.1. Définition de pH

Le potentiel d'hydrogène (ou pH) mesure l'activité chimique<sup>1</sup> des ions hydrogènes ( $\text{H}^+$ ) (appelés aussi couramment protons) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium (appelé également ion hydronium).

Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Ainsi, dans un milieu aqueux à 25 °C :

- une solution de  $\text{pH} = 7$  est dite neutre ;
- une solution de  $\text{pH} < 7$  est dite acide; plus son pH s'éloigne de 7 (diminue) et plus elle est acide ;
- une solution de  $\text{pH} > 7$  est dite basique; plus son pH s'éloigne de 7 (augmente) et plus elle est basique.

L'acidité d'une solution aqueuse dépend de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  en mol/L.

<sup>1</sup> L'activité chimique d'une espèce chimique (atome, molécule, ion,...) correspond à la concentration active de cette espèce.

## V.2. Domaine de prédominance

Tout couple acide/base faible est caractérisé par sa constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Base]}{[Acide]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot [Acide]}{[Base]} \quad (1)$$

Sachant que :  $pH = -\log[H_3O^+]$  et  $pK_a = -\log K_a$

La relation (1) s'écrit :

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]} \quad (\text{Relation d'Henderson})$$

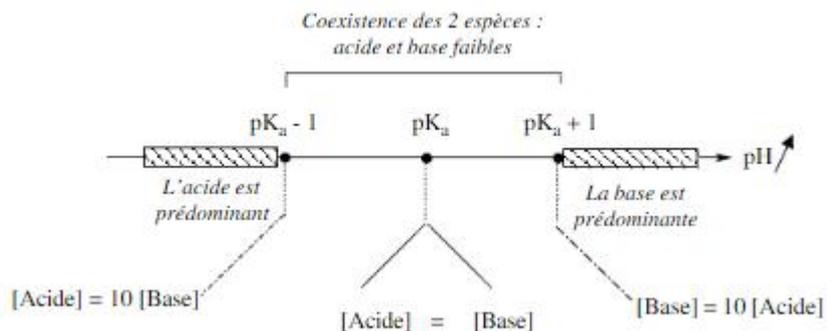
Si  $pH = pK_a$ ,  $[Acide] = [base]$

Si  $pH > pK_a$ ,  $[Acide] < [Base]$  : La base est l'espèce prédominante

Si  $pH < pK_a$ ,  $[Acide] > [Base]$  : L'acide est l'espèce prédominante

On appelle « diagramme de prédominance » une représentation graphique délimitant les domaines de concentration.

Le diagramme de prédominance correspondant à l'exemple précédent est le suivant :



## V.3. Détermination du pH

### 1. Acide fort

Dissociation totale dans l'eau ( $[AH]_{finale}=0$ ,  $[AH]_{initiale}=C_0$ ).

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log C_0$$

Cette formule est valable jusqu'à un pH égal à 6,5.

Si l'acide comporte deux fonctions acides (exemple  $H_2SO_4$ ):  $pH = -\log 2C_0$

*Exemple :*

Acide chlorhydrique HCl de concentration initiale  $C_0 = 10^{-3}$  mol/L.

*Solution :*

$$pH = -\log C_0 = -\log 10^{-3} = 3 < 6,5.$$

## 2. Base forte

La dissociation de la base est totale dans l'eau.

$$\text{pH} = 14 + \log C_0$$

Cette formule est valable pour un pH calculé supérieur à 7,5.

*Exemple :*

Solution de soude NaOH de concentration initiale  $C_0=10^{-3}$  mol/L.

*Solution :*

$$\text{pH} = 14 + \log C_0$$

$$\text{pH} = 14 + \log (10^{-3})$$

$$\text{pH} = 11 > 7,5$$

## 3. Acide faible

La dissociation dans l'eau n'est pas totale.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log C_0)$$

Valable si  $\text{pH} \leq \text{pKa} - 1$

*Exemple :*

Calculer le pH d'une solution d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration  $C_0=1\text{mol/L}$  ( $\text{pKa}=4,75$ ) par deux méthodes.

*Solution:*

$$1. \text{pH} = \frac{1}{2} (4,75+0) = 2,38 < 4,75+1$$



$$t=0 \quad 1 \quad \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$t_{\text{eq}} \quad 1-x \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

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

$$K_a = \frac{x \cdot x}{(1-x)} = 10^{-\text{pKa}}$$

$$\frac{x \cdot x}{(1-x)} = 10^{-4,75} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} x - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$x_1 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ et } x_2 = -4,2 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log (4,2 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,38$$

#### 4. Base faible

La dissociation dans l'eau n'est pas totale.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log C_0$$

Valable si  $\text{pH} \geq \text{pKa} + 1$

*Exemple :*

Calculer le pH d'une solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$  ( $\text{pKa} = 9,2$ ).

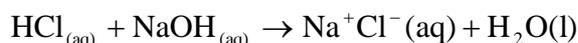
*Solution :*

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 9,2 + \frac{1}{2} \log 10^{-2} = 10,6 > 9,2 + 1$$

#### 5. Mélanges d'acides avec des bases

##### 5.1. Acide fort avec une base forte

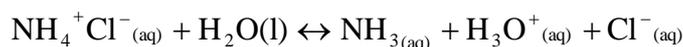
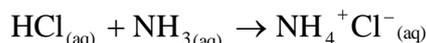
###### Acide fort + Base forte



$$\text{pH} = 7 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

##### 5.2. Acide fort avec une base faible

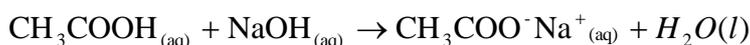
###### Acide fort + Base faible



$$\text{pH} = \text{pH d'une solution d'acide faible}$$

##### 5.3. Acide faible avec une base forte

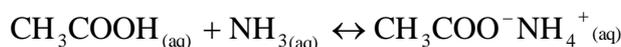
###### Acide faible + Base forte



$$\text{pH} = \text{pH d'une solution de base faible}$$

##### 5.4. Acide faible avec une base faible

###### Acide faible + Base faible

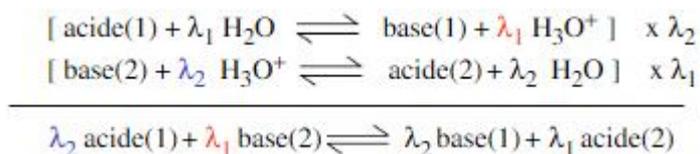


$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa}_{a1} + \frac{1}{2} \text{pKa}_{a2}$$

#### VI. Dosage acido-basique

Une solution contient une espèce chimique dissoute « A ». Doser cette espèce chimique, c'est déterminer sa concentration  $C_A$  dans la solution en réalisant une réaction acide-base.

Dans le cas où chaque molécule d'acide (ou de base) libère (ou capte) un ou plusieurs protons, l'équation bilan du dosage s'écrit :



A l'équivalence, le nombre de protons libérés par l'acide (1) est égal au nombre de protons fixés par la base (2) :

$$\lambda_1 \cdot n_{\text{acide}(1)} = \lambda_2 \cdot n_{\text{base}(2)} \quad (n : \text{nombre de moles})$$

Soit :  $\lambda_1 \cdot C_1 \cdot V_1 = \lambda_2 \cdot C_2 \cdot V_2$  ou

$$\lambda_a C_a V_a = \lambda_b C_b V_b$$

$\lambda_a$ : nombre de protons libérés par une mole d'acide et  $\lambda_b$ : nombre de protons fixés par une mole de base.

#### Exemple :

- Dosage de la 1<sup>ère</sup> acidité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par la base  $\text{OH}^-$  :

Volume de la base forte à verser pour atteindre la 1<sup>ère</sup> équivalence ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  met en jeu 1 proton) :  $1\text{H}_3\text{PO}_4 + 1\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_b=1, \lambda_a=1$ )

A la première équivalence :

$$\lambda_a \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \lambda_b \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{OH}^-} \Rightarrow 1n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1n_{\text{OH}^-} \text{ (équivalence)}$$

- Dosage de la 3<sup>ème</sup> acidité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par la base  $\text{OH}^-$  :

Volume de la base forte à verser pour atteindre la 3<sup>ème</sup> équivalence ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  met en jeu 3 protons) :  $1\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_b=1, \lambda_a=3$ )

A l'équivalence globale :

$$\lambda_a \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \lambda_b \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{OH}^-} \Rightarrow 3n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1n_{\text{OH}^-} \text{ (équivalence)}$$

Un dosage acido-basique peut-être suivi par :

- ◆ pH-métrie : on suit l'évolution du pH au cours de la réaction.
- ◆ colorimétrie : on utilise un indicateur coloré.

Exemples d'indicateurs colorés :

<i>Indicateur</i>	<i>Teinte</i>	<i>Zone de virage</i>	<i>Teinte</i>
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 - 7,6	Bleu
Phénol-phtaléine	Incolore	8,2 - 10,0	Rose

Un indicateur coloré est un réactif dont la couleur dépend du pH. Il peut être utilisé pour repérer la fin d'un dosage si l'équivalence est atteinte dans sa zone de virage.

**Série de TD**  
**Chapitre I : Equilibres en solution**

**Exercice 1 :**

Equilibrer les réactions suivantes :

1.  $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$
2.  $CO + Fe_3O_4 \rightarrow CO_2 + Fe$
3.  $Cu_2S + Cu_2O \rightarrow Cu + SO_2$
4.  $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + Na_2SO_4$
5.  $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$

**Exercice 2 :**

Soit la réaction :



On veut préparer 200 g de nitrate de cuivre(II).

1. Quelle masse de cuivre doit-on utiliser ?
2. Quel volume minimum d'une solution d'acide nitrique à 10 mole/l doit-on utiliser ?
3. Quel volume gazeux de NO (CNTP) dégage-t-on?

Réponses : 1)  $m_{Cu} = 67,8 \text{ g}$  ; 2)  $V_{HNO_3} = 0,284 \text{ L}$   
3)  $n_{NO} = 0,71 \text{ mol}$ . On a 22.4 L correspond à 1 mole donc  $V_{NO} = 15,9 \text{ L}$

**Exercice 3 :**

Calculer la constante d'équilibre  $K_c$  à la température de 763.8K pour l'équation  $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ . A l'équilibre, les concentrations sont les suivantes :  $[I_2] = 0,406 \text{ mol/L}$  ;  $[H_2] = 0,172 \text{ mol/L}$  ;  $[HI] = 1,78 \text{ mol/L}$ .

**Exercice 4 :**

1. Calculer les concentrations à l'équilibre de  $H_2$ ,  $I_2$  et  $HI$  si 0.2 mole de chacune des substances suivantes  $H_2$  et  $I_2$  est placé dans une fiole de 1 litre à 425°C sachant que la constante d'équilibre  $K = 54,5$ .

Réponses :  $x = 0,157$  ;  $[HI] = 0,314 \text{ mol/L}$  ;  
 $[H_2] = [I_2] = 0,043 \text{ mol/L}$ .

2. Soit l'équilibre en phase gazeuse :



A 25°C, la constante d'équilibre  $K$  vaut 172. On introduit à cette température dans un réacteur de 10 litres, 2 moles de  $N_2O_4$  et 5 moles de  $NO_2$ . Calculer à l'équilibre le nombre de moles de chaque espèce.

Réponses :  $x = 1,95$ . A l'équilibre il y a 8,9 moles de  $NO_2$  et 0,05 mole de  $N_2O_4$

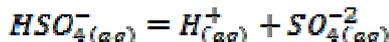
3. On met dans un ballon de deux litres, 10 moles de  $NO_{(g)}$  et 8 moles d' $O_{2(g)}$ . Le tout réagit selon l'équation:



Une fois l'équilibre atteint, il y a 4 moles de  $O_{2(g)}$  dans le récipient. Quelle est la constante d'équilibre de ce système ?

Choix : a) 2 b) 16 c) 8 d) 4

4. Soit la réaction suivante:

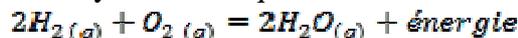


Sachant que la constante d'équilibre,  $K$  est de 0,013 et que, à l'équilibre, les concentrations de  $H^+(aq)$  et  $SO_4^{2-}(aq)$  sont respectivement  $10^{-3} \text{ mol/L}$  et  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ , quelle sera la concentration de  $HSO_4^-(aq)$  ?

Réponse : a)  $1,0 \cdot 10^5 \text{ mol/L}$ , b)  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ , c)  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ , d)  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ , e)  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ .

**Exercice 5 :**

1. Soit le système à l'équilibre :



On peut augmenter la concentration de  $H_2O(g)$  :

- a) En élevant la température.
- b) En augmentant la pression.
- c) En ajoutant un catalyseur.

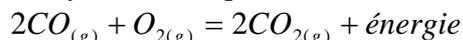
2. Soit le système à l'équilibre suivant:



Par quel moyen peut-on favoriser la formation de chlore gazeux,  $Cl_2$  ?

- a) En augmentant la concentration de  $HCl(g)$  dans le système.
- b) En augmentant la concentration du dihydrogène gazeux.
- c) En diminuant la pression du système.
- d) En diminuant le volume du récipient contenant ces gaz.

3. Soit le système à l'équilibre:



Étant donné l'équilibre initial, quel est l'effet d'une augmentation de la concentration de  $CO_2$  sur les concentrations de  $CO$  et  $O_2$  ?

**Exercice 6 :**

4. Soit le système:



Quelles opérations peuvent améliorer la production de  $Cl_2(g)$  ?

1. Augmenter la pression et diminuer la température du système.

- Augmenter la pression et augmenter la température du système.
- Diminuer la pression et augmenter la température du système.
- Diminuer la pression et diminuer la température du système.

Réponse : 1

### Exercice 7 :

Soit le système:



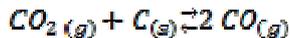
Quelles modifications favoriseraient la formation des produits ?

- L'augmentation de la pression du système.
- L'élévation de la température du système.
- L'augmentation du volume du système.
- L'addition d'un catalyseur approprié au système.
- L'augmentation de la concentration molaire de  $N_2$ .

Réponse : 1 et 5.

### Exercice 8 :

A  $817^\circ\text{C}$ , le  $K_p$  de la réaction entre  $\text{CO}_2$  pur et un excès de carbone est égal à 10 :



- Ecrire l'équation de  $K_p$  dans la phase homogène.
- Calculer les pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CO}$  à l'équilibre, sachant qu'à  $817^\circ\text{C}$  la pression totale dans le réacteur est de 4 atm.
- Le volume du réacteur est de 5 litres. En déduire le nombre de moles de  $\text{CO}$  et de  $\text{CO}_2$  à l'équilibre.

Réponses : 1)  $K_p = (P_{\text{CO}})^2 / P_{\text{CO}_2} = 10$  avec  $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 4$  atm.  
 2)  $P_{\text{CO}} = 3.06$  atm ;  $P_{\text{CO}_2} = 0.94$  atm.  
 3)  $n(\text{tot}) = 0.224$  atm (loi des gaz parfaits) ;  $n_{\text{CO}} = 0.171$  mol ;  
 $n_{\text{CO}_2} = 0.053$  mol.

### Exercice 9 :

Dans un récipient de 2,00 L, on introduit 6,00 moles de pentachlorure de phosphore ( $\text{PCl}_5(g)$ ) qui se décompose en trichlorure de phosphore ( $\text{PCl}_3(g)$ ) et en dichlore ( $\text{Cl}_2(g)$ ).

À l'équilibre, on retrouve 2,00 moles de pentachlorure de phosphore ( $\text{PCl}_5(g)$ ).

Quelle est la concentration de chaque substance à l'équilibre ?

Réponses : A l'équilibre :  $[\text{PCl}_5] = 1,00$  mol/L ;  $[\text{PCl}_3] = 2,00$  mol/L ;  $[\text{Cl}_2] = 2,00$  mol/L

### Exercice 10 :

Dans un récipient de 5,00 L, on introduit 5,00 moles de chlorure d'hydrogène ( $\text{HCl}(g)$ ) et 2,00 moles de dioxygène ( $\text{O}_2(g)$ ). Les 2

substances réagissent et donnent, à l'équilibre, 2,00 moles de dichlore ( $\text{Cl}_2(g)$ ) et de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}(g)$ ).

Ecrire l'équation de la réaction.

Quelle est la concentration de chaque substance à l'équilibre ?

Réponses: A l'équilibre :  $[\text{HCl}] = 0,2$  mol/L ;  $[\text{O}_2] = 0,2$  mol/L ;  
 $[\text{Cl}_2] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,4$  mol/L

### Exercice 11 :

La décomposition du phosgène se fait selon l'équation chimique suivante:



Dans une enceinte réactionnelle, un échantillon de phosgène ( $\text{COCl}_2$ ), dont la concentration initiale de 0,500 mol/L, est chauffé jusqu'à  $527^\circ\text{C}$ .

À l'équilibre, on détermine une concentration de 0,0460 mol/L pour le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ).

Quelle est la constante d'équilibre de cette réaction chimique à  $527^\circ\text{C}$  ?

Réponse:  $K_c = 4,66 \times 10^{-3}$

### Exercice 12 :

A l'instant  $t = 0$ , on réalise le mélange de :

\*100 mL de solution S1 de peroxydisulfate d'ammonium ( $C_1 = 0,12$  mole/L) et de 100 mL de solution S2 d'iodure de potassium ( $C_2 = 0,20$  mol.  $\text{L}^{-1}$ ).

Les ions iodure sont lentement oxydés par les ions peroxydisulfate, suivant l'équation de réaction suivante :

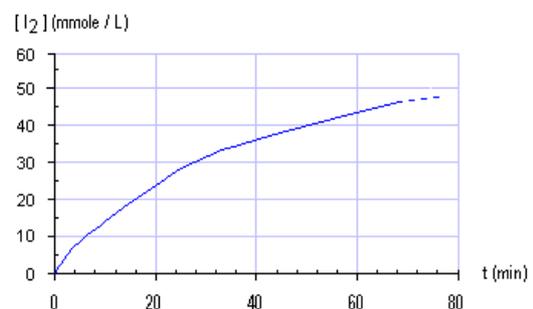


Une étude expérimentale, a montré que la concentration molaire  $[\text{I}_2]$  du diiode formé variait conformément au graphe suivant :

a) Construire le tableau d'évolution du système faisant apparaître l'avancement « x » de la réaction.

b) Calculer le quotient de la réaction

- dans l'état initial.
- au bout de 30 min.



**Série de TD N° 2**  
**Chapitre II : Les réactions d'oxydo-réduction**

I. Détermination du degré d'oxydation  
(Nombre d'oxydation)

**Exercice 1 :**

Déterminer les nombres d'oxydation des atomes contenus dans les espèces suivantes :  $\text{Cl}_2$  ;  $\text{O}_2$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  ;  $\text{SO}_2$  ;  $\text{HCl}$  ;  $\text{CO}$  ;  $\text{CO}_2$ .

**Exercice 2 :**

Déterminer les nombres d'oxydation de tous les atomes des corps suivants :  $\text{CO}_2$  ;  $\text{SF}_6$  ;  $\text{NO}_3^-$  ;  $\text{NH}_4^+$  ;  $\text{KMnO}_4$  ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ;  $\text{NiO}_2$  ;  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

**Exercice 3 :**

Trouver le nombre d'oxydation du chlore dans chacun des anions suivants :  $\text{ClO}^-$  ;  $\text{ClO}_2^-$  ;  $\text{ClO}_3^-$  ;  $\text{ClO}_4^-$ .

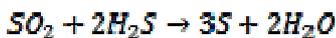
II. Equilibrer la réaction et désigner l'oxydant et le réducteur

**Exercice 4 :**

Désigner l'oxydant et le réducteur des couples suivants :  $\text{Cu}$  ;  $\text{Cl}_2$  ;  $\text{Cu}^{2+}$  ;  $\text{H}^+$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{H}_2$  ;  $\text{Ag}$  ;  $\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Ag}^+$  ;  $\text{Fe}$  ;  $\text{Fe}^{3+}$  ;  $\text{Al}^{3+}$  ;  $\text{Zn}$  ;  $\text{Al}$  ;  $\text{Zn}^{2+}$ .

**Exercice 5 :**

Désigner l'oxydant et le réducteur dans les réactions d'oxydoréduction suivantes:



**Exercice 6 :**

Equilibrer les équations suivantes à l'aide des nombres d'oxydation et désigner le réducteur et l'oxydant de chaque réaction.

1.  $\text{HPO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{P} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
3.  $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
4.  $\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{Sb} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
6.  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$

III. Equilibrer le bilan d'une réaction

**Exercice 7 :**

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  en milieu acide puis en milieu basique.

2. Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit en milieu acide et en milieu basique entre :

$\text{MnO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ;  $\text{MnO}_4^-$  et les ions nitrite  $\text{NO}_2^-$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$ .

Couples (ox/red):  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  ;  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  ;  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ .

**Exercice 8 :**

On réalise la synthèse du thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) en faisant réagir 50mL d'une solution aqueuse de sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) de concentration  $5,0 \cdot 10^{-1}$  mol/L avec 1,5g de soufre solide (S). On obtient une solution notée (M).

1. Donner le degré d'oxydation du soufre dans ces trois composés puis écrire les demi-équations redox correspondant aux couples  $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}$ .

2. Ecrire la réaction correspondant à la synthèse du thiosulfate ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

3. On considère que la réaction est totale. Calculer l'avancement de la réaction. Calculer la quantité de matière « n » de thiosulfate ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) ainsi formée dans la solution (M).

*Réponses :*

1. Degrés d'oxydation :

S : n.o(S) = 0

$\text{SO}_3^{2-}$  : n.o(S) = +IV

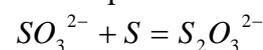
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  : n.o(S) = +II



2. La réaction:



Par simplification :



3.

1,5g de soufre correspond à  $4,7 \cdot 10^{-2}$  mol de S  
 50 mL de la solution correspond à  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mol de  $\text{SO}_3^{2-}$ .

C'est donc les ions sulfite qui sont en défaut : la réaction est totale, l'avancement est défini par la réaction en défaut.

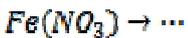
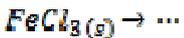
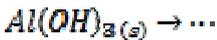
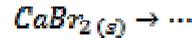
L'avancement est donc de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mol si on utilise l'équilibre  $\text{SO}_3^{2-} + \text{S} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  pour le définir.

L'avancement est par contre de  $1,25 \cdot 10^{-2}$  mol si on utilise l'équilibre  $2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{S} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  pour le définir. n= $2,5 \cdot 10^{-2}$  mol.

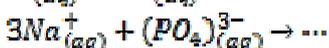
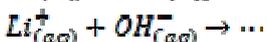
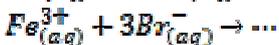
**Série de TD N° 3**  
**Chapitre III : Les solutions ioniques**

**Exercice 1 :**

1. Ecrire les équations de dissociation dans l'eau des molécules suivantes :



2. Retrouver la formule moléculaire à l'état solide :



**Exercice 2 :**

**I.** On fait dissoudre  $m = 51,3$  g de sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3$  (composé ionique) dans 500 mL d'eau.

1. Ecrire l'équation de dissolution.
2. Calculer la concentration de soluté apporté.
3. Calculer la concentration molaire volumique de chaque espèce d'ions dans la solution.

*Données :* Masses molaires atomiques :

$M(Al) = 27$  g / mol.  $M(S) = 32$  g / mol.

$M(O) = 16$  g / mol

**II.** A partir de la solution précédente, on veut préparer  $V' = 100$  mL de sulfate d'aluminium de concentration  $C' = 0,15$  mol / L.

Préciser la façon d'opérer (quelques calculs et certains appareils sont nécessaires).

**Exercice 3 :**

Calculer le coefficient d'activité de l'ion chlorure dans  $MgCl_2$   $10^{-3}$  mole/L et dans  $LaCl_3$  de même concentration. Que pouvez-vous en conclure ?

*Réponse :*

Dans  $MgCl_2$  :  $\gamma(Cl) = 0,9389$ .

Dans  $LaCl_3$  :  $\gamma(Cl) = 0,9147$

Pour un ion déterminé, le coefficient d'activité n'est pas invariable. Il dépend de la force ionique de la solution.

**Exercice 4:**

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes de surface  $S = 2,0$  cm<sup>2</sup> séparées d'une distance 1,5 cm et soumises à une tension continue  $U = 1,2$  V. La cellule est immergée dans une solution ionique : l'intensité du courant traversant la cellule mesure  $I = 7,0$  mA.

1. Exprimer et calculer la conductance et la résistance de la cellule.
2. Exprimer et calculer en cm<sup>-1</sup> et en m<sup>-1</sup> la constante de la cellule.
3. Exprimer et calculer la conductivité de la solution.
4. En modifiant la géométrie de la cellule, l'intensité du courant devient  $I' = 10,5$  mA :
  - a. Déterminer la constante  $k'$  de la cellule modifiée.
  - b. En supposant que la distance entre les électrodes est inchangée que vaut leur surface ?
  - c. En supposant que la surface des électrodes est inchangée que vaut leur distance ?
5. La solution ionique a une concentration  $C = 5,0$  mmol/L. Calculer la conductivité molaire de la solution.

*Réponse :*

$$1. G = 5,8 \times 10^{-3} S = 5,8 mS$$

$$R = 1,7 \times 10^2 \Omega$$

$$2. k = \frac{l}{s} = 0,75 cm^{-1} = 75 m^{-1}$$

$$3. \sigma = 0,435 S.m^{-1}$$

$$4. a) k' = 49,7 m^{-1}$$

$$b) s' = 3,0 cm^2$$

$$c) l' = 0,994 cm \approx 1 cm$$

$$5. C = 5,0 mol.m^{-3}$$

$$\lambda = 0,087 S.m^2.mol^{-1}$$

**Exercice 5 :**

**1)** Rappeler la relation entre la conductivité  $\sigma$ , la concentration molaire  $C$  et les conductivités molaires ioniques  $\lambda$ . Préciser les unités de chaque grandeur.

2) Calculer la conductivité à 25°C d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) à  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

3) Calculer la concentration molaire d'une solution de nitrate d'argent ayant une conductivité de  $13.3 \text{ mS.m}^{-1}$ .

Données :  $\lambda(\text{Ag}^+) = 6,19 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;

$\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,14 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

**Réponse :**

1.  $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$

2.  $\sigma = 6.66 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$

3.  $C = 1 \text{ mol.m}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

### Exercice 6 :

#### Première Partie

On prépare une solution aqueuse  $S_1$  de chlorure d'hydrogène de concentration  $C_1 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ . La conductivité de cette solution est  $\sigma_1 = 0.43 \text{ S/m}$ .

1. Donner l'équation de la réaction du chlorure d'argent avec l'eau.
2. Donner l'expression de la conductivité  $\sigma_1$  de la solution  $S_1$  en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des ions présents dans la solution.
3. Déterminer, alors, les concentrations des ions en solution.
4. Que peut-on en conclure quant à la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau ?

Données :  $\lambda\text{H}_3\text{O}^+ = 34.98 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$  ;

$\lambda\text{Cl}^- = 7.63 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$ .

#### Deuxième Partie

On prépare une solution aqueuse  $S_2$  d'acide éthanoïque de concentration  $C_2 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ . La conductivité de cette solution est  $\sigma_2 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$ .

1. Donner l'équation de la réaction d'acide éthanoïque avec l'eau.
2. Donner l'expression de la conductivité  $\sigma_2$  de la solution  $S_2$  en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des ions présents dans la solution.
3. Déterminer, alors, les concentrations des ions en solution.
4. Que peut-on en conclure quant à la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau ?

5. Déterminer la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

Données :  $\lambda\text{H}_3\text{O}^+ = 34.98 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$  ;  
 $\lambda\text{CH}_3\text{COO}^- = 4.09 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$

### Exercice 7 :

On mélange un volume  $V_1 = 200 \text{ mL}$  de solution de phosphate de potassium de concentration  $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume  $V_2 = 50 \text{ mL}$  de solution de sulfate de potassium de concentration  $C_2 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Ecrire les formules des solides phosphates de potassium et sulfate de potassium puis les équations de dissolution correspondantes.
2. Nommer toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange. Préciser leurs formules.
3. Quel est le volume final  $V$  du mélange ? Donner l'expression de la concentration effective de chaque ion présent dans le mélange, en fonction de  $C_1$ ,  $V_1$ ,  $C_2$ ,  $V_2$ . Calculer chaque concentration.

### Exercice 8 :

On veut préparer  $100 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure de fer (III) ( $\text{Fe}^{3+}$ ) telle que la concentration molaire effective en ions chlorure soit  $[\text{Cl}^-] = 0,750 \text{ mol.L}^{-1}$

1. Ecrire la formule du chlorure de fer (III).
2. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure de fer (III) dans l'eau.
3. Quelle est la concentration molaire apportée en chlorure de fer (III) ?
4. Quelle masse de chlorure de fer (III) doit-on peser pour préparer la solution désirée ?

## Série de TD N° 4

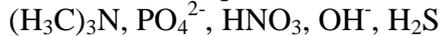
### Chapitre IV : Le pH des acides et des bases

#### Exercice 1 :

1. Dans la liste suivante, identifiez les **acides** selon la définition de Bronsted. Pour ceux-ci, écrivez les équations des réactions avec l'eau au sein de la solution aqueuse.



2. Dans la liste suivante, identifiez les **bases** selon la définition de Bronsted. Pour ceux-ci, écrivez les équations des réactions avec l'eau au sein de la solution aqueuse.



3. Une solution obtenue par dissolution de sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$  solide dans l'eau a un caractère basique. Justifier

4. Une solution obtenue par dissolution de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solide dans l'eau a un caractère acide. Justifier.

#### Exercice 2 :

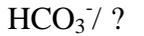
1. Ecrivez les acides conjugués des bases suivantes :



2. Ecrivez les bases conjuguées des acides suivants :

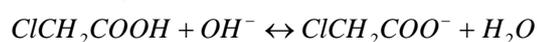
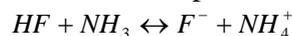


3. Compléter les couples acide-base suivants :

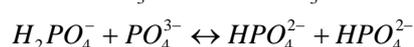
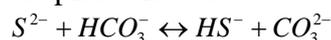


#### Exercice 3 :

1. Dans les réactions suivantes, identifiez les couples acide/base et indiquez par une flèche le transfert de proton :



2. Dans les réactions suivantes, identifiez les couples acide/base :



#### Exercice 4 :

1. A 25°C, la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans une solution aqueuse d'un acide vaut  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L. Que vaut la concentration en ions  $\text{OH}^-$  ?

2. A 25°C, la concentration en ions  $\text{OH}^-$  dans une solution aqueuse de base vaut  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Que vaut la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ?

#### Exercice 5 :

1. On considère que le pH du suc gastrique est de 2,0. Que vaut la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans l'estomac ?

2. Soit une boisson au cola dont le pH est de 2,7. Calculer les concentrations en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  dans cette boisson.

#### Exercice 6 :

1. Soient les couples  $\text{HF}/\text{F}^-$  ( $\text{pK}_a=3.2$ ) et  $\text{HCN}/\text{CN}^-$  ( $\text{pK}_a=9.2$ )

a) Quel est l'acide le plus fort ?

b) Quelle est la base la plus forte ?

2. Sachant que  $\text{HCOOH}$  est un acide plus fort que  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , on peut affirmer que :

a)  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) < K_a(\text{HCOOH})$

b)  $\text{pK}_a(\text{HCOOH}) < \text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH})$

c)  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) > K_a(\text{HCOOH})$

Ces propositions sont-elles vraies ou fausses ?

3. Si  $\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-)=7,5$  et  $\text{pK}_a(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)=10,6$ , on peut en déduire que :

a)  $\text{ClO}^-$  est une base plus forte que  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ .

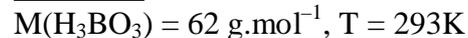
b)  $\text{HClO}$  est un acide plus fort que  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ .

c)  $\text{HClO}$  est un acide plus faible que  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ .

Pour chaque proposition, indiquez si elle est vraie.

#### Exercice 7 :

Données :



On prépare une solution par dissolution de 62mg d'acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$  solide dans 100mL d'eau.

Le couple acido-basique intervenant est le couple  $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-$

a. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide borique avec l'eau.

b. Calculer la concentration molaire en soluté apporté de la solution d'acide borique.

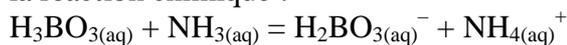
c. Déterminer l'avancement maximal.

d. La solution obtenue à un  $\text{pH} = 5,6$ . En déduire l'avancement final de la réaction. (Vous pourrez vous aider d'un tableau d'avancement).

e. Cette réaction chimique est-elle totale ?

f. Calculer le taux d'avancement final de la réaction.

L'acide borique réagit avec l'ammoniac selon la réaction chimique :



Pour cette réaction on donne  $K = 1$ .

Les conditions initiales sont :

$$[\text{H}_3\text{BO}_3]_i = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_i = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$$

A l'état initial, les ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  et les ions borate  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  ne sont pas présents.

Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K$ .

### Exercice 8 :

Le  $\text{pH}$  d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration  $c = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  est égal à 3,9.

1. L'acide éthanoïque est-il un acide partiellement ou totalement dissocié dans l'eau ? Justifier votre réponse.

2. Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.

3. Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. En déduire la constante de réaction.

### Exercice 9 :

Une solution d'acide nitrique a un  $\text{pH} = 3,3$ . Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques de la solution et calculer la concentration molaire initiale en acide nitrique.

### Exercice 10 :

Calculer le  $\text{pH}$  de la solution obtenue en mélangeant 2 litres d'acide chlorhydrique à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  et 3 litres d'acide nitrique à  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### Exercice 11 :

1. Calculer le  $\text{pH}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ .

2. Calculer le  $\text{pH}$  d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ .

( $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ ).

Comparer.

3. Calculer le  $\text{pH}$  d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

4. Calculer le  $\text{pH}$  d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  est de 9,2.

### Exercice 12 :

1. Une solution de nitrate d'hydrogène ( $\text{HNO}_3$  (aq)) dont la concentration est de  $0,100 \text{ mol/L}$  se dissocie à 61,0 %.

Quelle est la constante de dissociation de cet acide ?

2. Une solution aqueuse d'un acide faible, dont la concentration est de  $0,003 \text{ mol/L}$ , a un  $\text{pH} = 3,00$ .

Quel est le pourcentage de dissociation de cet acide ?

3. Une solution acide, dont la concentration est de  $0,001 \text{ mol/L}$ , s'ionise à 10,0 %.

Quel est le  $\text{pH}$  de cette solution ?

# Département de Génie des Procédés



## Chimie Analytique

2<sup>ème</sup> année LMD

### *SOMMAIRE*

TP N°1. Préparation de solutions.....	2
TP N°2. Identification des ions.....	3
TP N°3. Dosage des chlorures dans le lait ...	4
TP N°4. Titrage acide-base.....	5
TP N°5. Dosage de l'acide citrique contenu dans un jus de citron .....	6



Responsable du module :  
Dr L. BENHADDAD

## TP 1

### Préparation des solutions

La préparation des solutions est un des actes majeurs de la chimie. La préparation des solutions est toujours effectuée à l'aide d'instruments de mesures précises appelés verrerie : fiole jaugée, pipette jaugée (un seul trait ou deux traits), une pipette graduée.

#### I. Préparation d'une solution par dissolution d'un composé solide

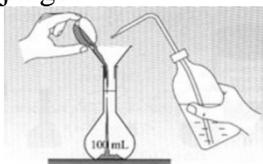
Préparer un volume ( $V_0=100$  mL) de solution de concentration molaire ( $C=0.1$  mol/L) par dissolution du sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de masse molaire ( $M=249.6$  g/mol).

Calculs :

$$C = \frac{n}{V} ; n = \frac{m}{M}$$

Protocole :

1. Introduire le solide ( $m$ ) dans une fiole jaugée de 100 mL avec un entonnoir à solide. Rincer le verre de montre et l'entonnoir avec de l'eau distillée en versant l'eau de rinçage dans la fiole jaugée.



2. Remplir la fiole jaugée aux trois quarts avec de l'eau distillée. Agiter pour dissoudre le solide à l'aide d'un barreau magnétique.  
3. Une fois la dissolution terminée, enlever le barreau magnétique à l'aide d'un autre barreau. Ajouter de l'eau distillée pour ajuster au trait de jauge.



4. Reboucher la fiole jaugée et la retourner plusieurs fois pour bien homogénéiser la solution.

#### II. Préparation d'une solution par dilution d'une solution de concentration molaire connue

Préparer deux volumes ( $V_1=50$  mL et  $V_2=25$  mL) de solutions (dite solutions filles) de concentrations molaires ( $C_1=0.05$  mol/L et  $C_2=0.025$  mol/L) à partir de la solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  préparée précédemment (partie II) .

Calculs :

Sachant que la dilution ne change pas les quantités de matière.

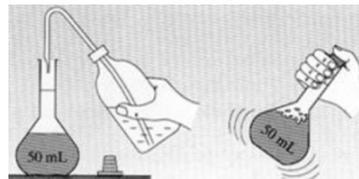
$$n_0 = n ; C_0 \times V_0 = C \times V$$

On peut écrire aussi :  $V_0 = \frac{V}{f}$  ( $f$  facteur de dilution :  $f = \frac{C_0}{C}$ )

Protocole :

Pour la préparation du volume  $V_1$  :

1. Verser la solution à diluer dans un bécher.
2. Prélever un volume de la solution mère à l'aide d'une pipette jaugée. Introduire la solution prélevée dans une fiole jaugée (50 mL).
3. Remplir la fiole jaugée aux trois quarts avec de l'eau distillée.
4. Après l'avoir bouchée, agiter pour favoriser la dilution.



4. Une fois la dissolution terminée, ajouter de l'eau à la pissette. Ajuster au trait de jauge.

## TP N°2

### Identification des ions

#### I. Test d'identification des cations $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ag^+$ et $Zn^{2+}$



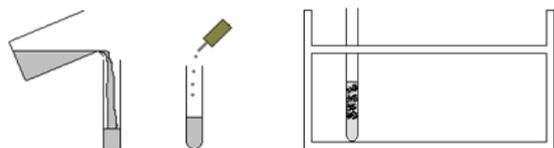
On rappelle que la soude (hydroxyde de sodium NaOH) est un produit corrosif, on manipulera donc cette solution avec de grandes précautions.

##### Manipulation :

- Des béchers étiquetés contenant une solution connue fournie.
- Des tubes à essais et un support.
- Un goutte à goutte de soude (NaOH).

##### Protocole :

- Verser la solution du bécher dans un tube à essai.
- Ajouter quelques gouttes de la soude dans le tube à essai



Cations	Réactif	Couleur
$Fe^{2+}$	NaOH	Précipité <u>vert</u>
$Fe^{3+}$		Précipité <u>rouille</u>
$Cu^{2+}$		Précipité <u>bleu</u>
$Zn^{2+}$		Précipité <u>blanc</u>
$Ag^+$		Précipité <u>blanc</u>

#### II. Test d'identification des anions $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , $I^-$ , $CO_3^{2-}$

De la même manière, on procède à l'identification des anions.

Anions	Réactifs	Couleur
$SO_4^{2-}$	$BaCl_2$	Précipité blanc
	$AgNO_3$	Précipité blanc
$Cl^-$	$AgNO_3$	Précipité blanc, noircit à la lumière
$I^-$	$Pb(NO_3)_2$	Précipité jaune
$CO_3^{2-}$	$CaCl_2$	Précipité blanc

#### III. Identification des ions présents dans une solution

Trois solutions préparées par l'enseignant dont les étudiants doivent identifier leurs cations et anions afin de donner la formule exacte des produits chimiques utilisés.

#### IV. Compte rendu

1. Les étudiants doivent remplir une fiche des résultats pour les 3 solutions proposées (inconnues pour eux) comme dans ce qui suit :

##### 1. Solution N° 1

Cations à identifier	Réactif utilisé	Couleur

Anions à identifier	Réactif utilisé	Couleur

La 1<sup>ère</sup> solution qui m'était mise à disposition comporte les deux ions suivants : .....  
Le soluté est .....

**NB. Ce compte rendu doit être remis sur place.**



## TP N°3

### Dosage des chlorures dans le lait

Prévu par la nature comme aliment exclusif des mammifères pendant les premières semaines de la vie, le lait est un aliment très complet qui contient de nombreuses substances chimiques et biochimiques parmi lesquelles on peut citer des protéines, des sucres et des substances minérales (**en particulier des ions chlorures**, phosphate, citrate, potassium, calcium, sodium et magnésium) dont le rôle est essentiel sur le plan de la croissance.

Dans certaines étables, la conductivité du lait de vache est mesurée, lors de la traite, pour détecter une possible inflammation des mamelles (mammites) qui rend impropre la consommation du lait. La conductivité du lait

#### But :

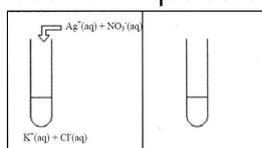
On se propose, dans ce TP, de mesurer par conductimétrie la concentration en ions chlorure dans un lait de vache et le lait *Candia* afin de comparer leurs qualités.

#### Matériel :

2 pipettes jaugées de 25 mL et de 10 mL, pipeteur, fiole jaugée de 100 mL, burette graduée de 25 mL, entonnoir, bécher de 100 mL et 250 mL, agitateur magnétique, thermomètre, tubes à essai, solution de nitrate d'argent à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , solution de chlorure de potassium à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , compte-gouttes.

#### Expérience préliminaire :

1. Verser dans un tube à essai quelques millilitres de solution de chlorure de potassium (KCl).
2. Ajouter quelques millilitres d'une solution aqueuse de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ .
3. Schématiser sur la figure ce que vous observez.
4. Ecrire l'équation de la réaction qui modélise cette transformation chimique observée.



#### Principe du titrage des ions chlorure

Dans ce TP, le titrage des ions chlorure dans un lait s'effectue :

- En suivant l'évolution de la conductivité  $\sigma$  d'un lait préalablement dilué, lorsqu'on lui ajoute progressivement une solution titrante de nitrate d'argent.
- En exploitant la courbe de suivi conductimétrique  $\sigma=f(V)$  pour en tirer le volume équivalent puis la teneur en ions chlorure dans ce lait.

#### Dosage conductimétrique des ions chlorure :

##### Protocole :

1. Prélever 20 mL de lait à la pipette jaugée.
2. Les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL.
3. Compléter la fiole avec de l'eau distillée et homogénéiser : on obtient une solution notée (S).
4. Préparer la burette avec une solution titrante de nitrate d'argent de concentration  $C_0=5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ .
5. Dans un bécher, introduire à la pipette jaugée un volume  $V=10 \text{ mL}$  de solution (S). Ajouter 250 mL d'eau distillée.
6. Etalonner le conductimètre.
7. Plonger la sonde du conductimètre dans le bécher contenant la solution (S), puis placer la solution sous agitation magnétique.
8. Ajouter la solution titrante millilitre par millilitre et mesurer, après chaque ajout, la conductivité du mélange.
9. Consigner au fur et à mesure les résultats dans le tableau ci-après.

Volume de la solution titrante $V_2(\text{mL})$	0	1	2	3	...
Conductivité $\sigma$ ( $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ )					

#### Compte rendu :

1. Quelle est l'origine de la conductivité initiale de la solution (S) ?
2. Quel événement correspond au point particulier apparaissant sur la courbe  $\sigma=f(V_2)$  ?
3. Déterminer, en utilisant cette courbe, le volume  $V_{2E}$  de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.
4. Quelle est à l'équivalence la relation entre la quantité de matière en ions argent introduits et la quantité de matière en ions chlorure initialement présents ?
5. En déduire la concentration molaire  $C_S$  en ions chlorure initialement présents dans la solution S, puis celle  $C_0$  dans le lait.
6. La masse d'ions chlorure présents dans un litre de lait doit être comprise entre **1,0 g et 2,0 g**.

Calculer la masse d'ions chlorure présents dans le lait étudié et conclure.

**Donnée** : masse molaire des ions chlorure :  $M(\text{Cl}^-) = 35,5 \text{ g/mol}$ .

**NB.** Ce compte rendu doit être remis dans un délai de 15 jours.

## TP N°4

### *Titration acide-base*

**Le titrage** est une technique de dosage utilisée en chimie analytique afin de déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution. Les titrages volumétriques les plus répandus sont les titrages acide-bases: l'opérateur fait couler goutte à goutte un acide (de concentration connue, *réactif titrant*) dans un volume déterminé de base (de concentration inconnue, *réactif titré*) (ou vis versa).

Le point de neutralisation est connu entre autres, grâce à un indicateur coloré ajouté dans la solution inconnue (cet indicateur change de couleur au moment de la neutralisation).

#### **I. Dosage d'un acide fort par une base forte**

Étudions le dosage d'un volume d'acide chlorhydrique HCl ( $V_a=30 \text{ mL}$ ) de concentration ( $C_a$ ) inconnue par la soude NaOH de concentration  $C_b = 0.1 \text{ mol/L}$  en utilisant l'indicateur coloré le Bleu de Bromothymole (BBT).

#### **Produits et matériel**

Un bécher, une burette, un statif, un anneau, un agitateur, un barreau magnétique.

#### **1. Protocole (Dosage par colorimétrie)**

1. On verse 30 mL de la solution HCl (réactif titré) dans un bécher. On ajoute 3 gouttes de l'indicateur coloré.
2. On remplit la burette par la solution NaOH (réactif titrant).
3. On verse gouttes à gouttes le réactif titrant dans le réactif titré en maintenant l'agitation magnétique de la solution constante.
4. Le changement de coloration de la solution (réactif titré) indique l'atteinte du point d'équivalence. On note le volume de NaOH versé (burette).

#### **2. Protocole (Dosage par conductimétrie)**

1. On verse 30 mL de la solution HCl (réactif titré) dans un bécher.
2. On remplit la burette par la solution NaOH (réactif titrant).

3. Etalonner le conductimètre. Plonger la sonde du conductimètre dans le bécher contenant la solution titrée (HCl), puis placer la solution sous agitation magnétique constante.
4. On verse gouttes à gouttes le réactif titrant dans le réactif titré et on note la valeur de la conductivité affichée.
5. On remplit le tableau suivant :

Volume versé (mL)	NaOH	0			
Conductivité (mS.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$				

### Compte rendu :

#### A) Dosage par colorimétrie :

1. Sachant que les couples mis en jeu sont : H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup> (pour NaOH) et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O (pour HCl).
2. Ecrire les demi-équations de réactions qui ont eu lieu. Ecrire l'équation bilan.
3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
4. Calculer la concentration de l'acide HCl.

#### B) Dosage par conductimétrie :

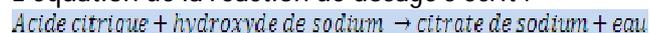
1. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
2. Tracer  $\sigma = f(V_{\text{NaOH}} \text{ versé})$ . Sur le graphique, déterminer les coordonnées du point d'équivalence. Quel est le volume de NaOH versé ?
3. Déterminer la concentration de l'acide HCl.

## TP N°5

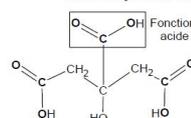
### Dosage de l'acide citrique contenu dans un jus de citron

Le jus de citron contient naturellement et essentiellement de l'acide citrique; il contient aussi de l'acide ascorbique (vitamine C) et divers acides aminés. Le code alimentaire de l'acide citrique est E 330.

L'équation de la réaction de dosage s'écrit :



L'acide citrique est un triacide ↓



L'objectif des manipulations et des calculs est de déterminer la masse d'acide citrique contenue dans un citron.

#### 1. Dosage pH-métrique du jus de citron

##### Protocole :

On réalisera le dosage de l'acide citrique par la soude de concentration molaire  $C_{\text{OH}} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ .

##### a) Préparation du jus de citron

1. Une solution filtrée de jus de citron a été préparée. Cette solution, à doser, est dans le bécher étiqueté «jus de citron».
2. Verser le jus de citron pressé dans une éprouvette graduée. Relever le volume correspondant, on le note ( $V_{\text{Citron}} = \dots \text{ mL}$ ).

##### b) Préparation du matériel

1. Vider la burette puis la remplir avec la solution de soude (0.2 mol/L).
2. Prélever  $V_{\text{H3A}} = 2,0 \text{ mL}$  de jus de citron à l'aide de la pipette jaugée et le verser dans le bécher de 100 mL. Ajouter environ 50 mL d'eau distillée, à l'aide de l'éprouvette graduée.
3. Placer le bécher sur l'agitateur magnétique. Introduire dans le bécher de 100 mL: le barreau magnétique et l'électrode du pH-mètre.
4. Installer l'ensemble sous la burette. *Le barreau aimanté ne devra pas toucher l'électrode en tournant.*
5. Agiter doucement la solution à l'aide de l'agitateur magnétique. Mesurer la valeur initiale du pH du jus de citron dilué (pH=.....).
6. Procéder au dosage de la solution du jus de citron, diluée, par la soude en complétant le tableau suivant :

Volume de soude ajouté en mL	1	3	5	7	8	9	10	10,5	11	11,5	12	12,5	13	13,5	14	15
pH																

## 2. Courbe de dosage du jus de citron

1. Tracer la représentation graphique  $\text{pH} = f(V)$ . Elle représente l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé ; pour cela on représente :

- en abscisse : le volume de soude ajouté (unité graphique:  $1 \text{ cm} \hat{=} \text{mL}$ )
- en ordonnée : le pH (unité graphique  $1 \text{ cm} \hat{=} 1$  unité pH)

## 3. Exploitation de la courbe de dosage du jus de citron

On admet que l'équivalence acido-basique pour ce dosage se produit lorsque le pH est égal à 9. Relever, sur la représentation graphique, le volume  $V_{\text{OH}^-}$  (soude) correspondant à cette équivalence ( $V_{\text{OH}^-} = \dots \text{ mL}$ ).

Calcul :

La réaction acido-basique se modélise par :

$$\text{H}_3\text{A} + 3\text{OH}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{A}^{3-}$$

L'acide citrique est un triacide. Pour déterminer la masse d'acide citrique contenu dans un citron, on utilise la formule suivante :

$$m = \frac{C_{\text{OH}^-} \times V_{\text{OH}^-}}{1000} \times \frac{V_{\text{Citron}}}{3 \times V_{\text{H}_3\text{A}}} \times M_{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8}$$

Avec :

$V_{\text{H}_3\text{A}}$  : volume de la prise d'essai du jus de citron (mL) ;

$V_{\text{OH}^-}$  : volume de la soude versé à l'équivalence (mL) ;

$C_{\text{OH}^-}$  : concentration molaire en ions  $\text{OH}^-$  de la soude utilisée (mol/L) ;

$V_{\text{Citron}}$  : volume total du jus de citron pressé (mL) ;

$M_{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8} = 192 \text{ g/mol}$  : masse molaire de l'acide citrique.

$V_{\text{H}_3\text{A}} = \dots$        $V_{\text{OH}^-} = \dots$        $C_{\text{OH}^-} = \dots$

$V_{\text{Citron}} = \dots$

Calcul de la masse d'acide citrique contenu dans ce citron (g) :  $m = \dots$