

UNIVERSITE DU BURUNDI (UB)



FACULTE D'AGRONOMIE ET DE BIO-INGENIERIE (FABI)

Cours de Chimie Analytique

Théorie : 30 heures

Exercices et travaux pratiques : 15 heures

Année Académique 2024-2025

Pôle d'excellence (BAC I)

Préparé par Pr. Séverin SINDAYIKENGERA

Table des matières

Table des matières	i
INTRODUCTION	1
1. Avant-propos	1
2. Objectifs du cours	1
3. Contenu du cours	1
4. Modalités d'enseignement-apprentissage	2
CHAPITRE I : NOTIONS DE CONCENTRATION	3
CHAPITRE II : INTRODUCTION A LA CHIMIE ANALYTIQUE	47
CHAPITRE III : ANALYSE QUALITATIVE	48
III.1. Identification des ions (cations et anions) en solution	48
III.1.1. Réalisation des réactions analytiques	48
III.1.2. Conditions de réalisation des réactions	50
III.1.3. Analyse fractionnée et analyse systématique	51
III.1.4. Classification des cations en analyse qualitative – Réactifs généraux	52
III.1.5. Classification des anions en analyse qualitative	54
III.2. Equilibres ioniques	55
III.4. Théorie du pH (acides, bases, sels et mélanges tampons)	59
III.4.1. Ionisation et produit ionique de l'eau	59
III.4.2. Théorie du pH: définition et calcul	60
III.5. Solubilité et produit de solubilité K_{PS}	78
III.5.1. Solubilité	78
III.5.2. Produit de solubilité K_{PS}	79
III.5.3. Action des ions communs sur la solubilité – Effet de sel	81
CHAPITRE IV : ANALYSE QUANTITATIVE	81
IV.0. Neutralisation d'un acide par une base	81
IV.0.1. Définition et importance de la neutralisation	81

IV.0.2. Courbes de variation du pH au cours des réactions de neutralisation d'un acide par une base (ou courbes de neutralisation)	82
IV.1. Gravimétrie	87
IV.2. Volumétrie	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	89

INTRODUCTION

1. Avant-propos

L'analyse joue un rôle important en chimie. On différencie la chimie analytique organique de la chimie analytique minérale ou inorganique. La chimie analytique organique a pour objet l'étude des substances organiques c.à.d. des substances contenant essentiellement du C et de l'H. La chimie analytique inorganique a pour objet l'étude des substances qui ne sont pas organiques et que l'on a coutume d'appeler minérales. Nous nous intéresserons pour cette année de la chimie analytique minérale qui se divise en deux parties : **l'analyse qualitative** et **l'analyse quantitative**.

On entend par l'analyse qualitative la méthode d'identification des éléments (ou des ions) qui composent la substance étudiée. Le but de l'analyse quantitative est de déterminer la composition quantitative des divers éléments ou combinaisons qui entrent dans la composition du corps à étudier. La chimie analytique est donc cette science qui étudie l'élaboration et la théorie des méthodes d'analyse chimique.

La chimie analytique et en particulier l'analyse qualitative ont une importance scientifique et pratique énorme car elles sont des méthodes principales qui permettent d'étudier des substances et leur transformation. Elles jouent également un très grand rôle dans les disciplines scientifiques voisines de la chimie : minéralogie, géologie, physiologie, microbiologie ainsi qu'en médecine, en agronomie et dans la technique.

2. Objectifs du cours

Objectif général

Expliquer les notions de concentration, l'analyse qualitative et l'analyse quantitative

Objectifs spécifiques

A la fin de ce cours, tous les étudiants doivent être capables de :

- Expliquer avec des exemples à l'appui les notions de concentration en chimie analytique ;
- Faire des exercices sur les notions de concentration en chimie analytique ;
- Faire l'analyse qualitative des ions ou des éléments ;
- Faire l'analyse quantitative des ions ou des éléments.

3. Contenu du cours

Chap. I. Notions de concentration

Chap. II. Introduction à la chimie analytique

Chap. III. Analyse qualitative

III.1. Identification des ions (cations et anions) en solution

III.2. Equilibres ioniques

III.3. Théorie du pH (acides, bases, sels et mélanges tampons)

III.4. Solubilité et produit de solubilité K_{PS}

Chap. IV. Analyse quantitative

IV.1. Gravimétrie

IV.2. Volumétrie

4. Modalités d'enseignement-apprentissage

- Cours magistral : 30 heures ;
- TP de laboratoire : 15 heures.

CHAPITRE I : NOTIONS DE CONCENTRATION

Nous utiliserons 4 unités de concentration :

- la concentration massique exprimée en g/l de solution ;
- la concentration molaire ou molarité exprimée en moles/litre de solution ;
- la concentration normale ou normalité exprimée en équivalents-g par litre de solution ;
- le pourcentage en masse de soluté dans la solution.

La masse d'un éq-g d'une substance quelconque peut s'obtenir en appliquant la relation suivante :

$$m_{\text{éq-g}} = \frac{M_m}{n} \quad (1)$$

où M_m est la masse molaire de la substance.

n n'est pas à proprement parler une valence et n'a pas la même signification suivant que la substance en question intervient dans une réaction de métathèse ou dans une réaction d'oxydo-réduction.

Dans une réaction de métathèse, pour tout électrolyte : une mole de cet électrolyte fournit, en supposant une dissociation complète, une ou plusieurs moles d'ions positifs équivalents, du point de vue charge électrique à n moles d'ions H_3O^+ .

Ex. Une mole de $Fe_2(SO_4)_3$ fournit en se dissociant complètement, 2 moles d'ions Fe^{3+} équivalentes à 6 moles d'ions H_3O^+ (6 moles d'électrons perdus). Donc $n = 6$.

$$\begin{aligned} 1 \text{ éq-g de } Fe_2(SO_4)_3 &= \frac{M_m \text{ de } Fe_2(SO_4)_3}{6} \\ &= \frac{(56 \text{ g} \times 2) + (32 \text{ g} \times 3) + (16 \text{ g} \times 4) \times 3}{6} = 66,66 \text{ g} \end{aligned}$$

Dans une réaction d'oxydo-réduction, n représente le nombre de moles d'électrons perdus par une mole de réducteur, ou encore le nombre d'électrons gagnés par une mole d'oxydant.

Ex. Une mole d'ions $Cr_2O_7^{2-}$ en milieu acide est réduite en ions Cr^{3+} .
Combien de moles d'électrons seront-elles captées.

L'étape d'oxydation (EO) du Cr passe de + 6 à + 3 et il y a 2 atomes de Cr dans chaque ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Donc chaque mole d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ capte 6 moles d'électrons.

$$n = 6$$

$$1 \text{ \acute{e}q-g de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{M_m \text{ de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \frac{(39 \text{ g} \times 2) + (52 \text{ g} \times 2) + (16 \text{ g} \times 7)}{6} = 49 \text{ g}$$

- Si on connaît la concentration massique C d'une solution et son volume V, la masse m de soluté qu'elle contient sera donnée par la relation:

$$m = C.V$$

En effet, C s'exprime en g/l de solution avec V en litres.

L'équation aux dimensions donne $\frac{\text{g} \times \text{l}}{\text{l}} = \text{g}$.

On obtient donc la masse du soluté en g.

Etant donné que nous exprimons le volume en ml, la relation précédente s'écrira plutôt :

$$m = \frac{C.V}{1000} \quad (2) \text{ avec } V \text{ en ml.}$$

Exprimée sous une autre forme, elle permet de calculer la concentration massique d'une solution:

$$C = \frac{m.1000}{V}$$

-Si on connaît la molarité M d'une solution et son volume V, le nombre de moles de soluté qu'elle contient sera donné par la relation:

Nombre de moles = M.V où M s'exprime en moles/l de solution avec V en l.

L'équation aux dimensions donne: $\frac{\text{Nombre de moles} \times \text{l}}{\text{l}} = \text{nombre de moles}$

Etant donné que nous exprimons V en ml, nous aurons:

$$\text{Nombre de moles} = \frac{M.V}{1000} \quad (3) \text{ avec } V \text{ en ml.}$$

- Si on ne connaît pas la molarité de la solution et que l'on connaît par contre la masse m de soluté qu'elle contient, le nombre de moles de soluté sera donné par:

$$\text{Nombre de moles} = \frac{m}{M_m} \quad (4)$$

Si nous égalons les relations (3) et (4), nous obtenons:

$$\frac{M.V}{1000} = \frac{m}{M_m}$$

Nous avons une relation permettant de calculer la molarité d'une solution:

$$M = \frac{m.1000}{M_m.V} \quad (5)$$

Cette relation s'écrit aussi sous la forme:

$$m = \frac{M.M_m.V}{1000} \quad (6) \text{ et permet de calculer la masse}$$

de soluté dans une solution de molarité connue. Si, dans cette relation, le volume de la solution est égal à un litre (1000 ml), m représentera la masse de soluté dans un l de solution c.à.d la concentration massique C de la solution.

La relation (6) devient:

$$C = \frac{M.M_m.1000}{1000} \quad \text{ou} \quad \boxed{C = M.M_m} \quad (7)$$

- Si on connaît la normalité N d'une solution et son volume V, le nombre d'éq-g de soluté qu'elle contient sera donné par la relation:

$$\boxed{\text{Nombre d'éq-g} = N.V} \quad \text{où } N \text{ s'exprime en éq-g/l de solution et } V \text{ en l.}$$

En effet, l'équation aux dimensions donne:

$$\frac{\text{Nombre d'éq-g} \times l}{l} = \text{Nombre d'éq-g.}$$

Etant donné que nous exprimons V en ml, la relation précédente devient:

$$\boxed{\text{Nombre d'éq-g} = \frac{N.V}{1000}} \quad (8) \text{ avec } V \text{ en ml.}$$

- Si on ne connaît pas la normalité de la solution et que l'on connaît par contre, la masse m de soluté qu'elle contient, le nombre d'éq-g de soluté sera donné par:

$$\text{Nombre d'éq-g} = \frac{m}{M_{\text{éq-g}}} \quad \text{or } m_{\text{éq-g}} = \frac{M_m}{n} \quad (\text{voir relation (1)})$$

$$\text{D'où, nombre d'éq-g} = \frac{m}{\frac{M_m}{n}} \quad \text{ou}$$

$$\boxed{\text{Nombre d'éq-g} = \frac{m.n}{M_m}} \quad (9)$$

Nous égalons les relations (8) et (9), nous obtenons:

$$\frac{N.V}{1000} = \frac{m.n}{M_m}$$

Nous avons ainsi une relation permettant de calculer la normalité d'une solution à partir de son volume et de la masse de soluté qu'elle contient.

$$N = \frac{m.1000.n}{V.M_m} \quad (10)$$

Cette relation peut s'écrire aussi sous la forme:

$$m = \frac{N.V.M_m}{1000.n} \quad \text{et permet de calculer la masse de soluté.}$$

Si on compare les relations (5) et (10), on voit que

$$N = \frac{m.1000.n}{V.M_m} \quad \text{ou} \quad N = M.n \quad (11)$$

On en déduit que, pour une solution donnée: nombre d'éq-g de soluté = nombre de moles de soluté x n.

En comparant les relations (7) et (11), nous obtenons:

$$C = M.M_m = \frac{N}{n} \times M_m \quad \text{ou} \quad C = \frac{N.M_m}{n} \quad (12)$$

- Si on connaît le pourcentage en masse P de soluté et la masse m_s de la solution, la masse m de soluté qu'elle contient sera donnée par:

$$m = m_s \cdot \frac{P}{100} \quad (13)$$

Par ex., 250 g de solution de NaOH à 12% contiennent $250 \text{ g} \times \frac{12}{100} = 30 \text{ g}$ de NaOH

En effet, dans 100 g de solution à 12%, il y a 12 g de NaOH.

NB: Le pourcentage en masse représente la masse de soluté dans 100 g de solution, le résultat étant exprimé en %.

- Si on connaît la masse volumique μ de la solution, il est alors possible d'établir une relation qui lie son % en masse aux autres unités de concentration vues ci-dessus. En effet, si cette masse volumique est exprimée en g/ml, elle fournit la masse en g d'un ml de solution.

La masse de soluté contenue dans ce ml de solution est (d'après la relation (13)):

$$m = \mu \cdot \frac{P}{100} \quad \text{où } \mu = \text{Masse d'un ml de solution}$$

$m = \text{Masse de soluté / ml de solution}$

La masse de soluté contenue dans un l de solution (1000 ml), c.à.d. la concentration massique du soluté (C) sera égale à:

$$C = \frac{\mu \cdot P}{100} \cdot 1000 \quad \text{ou} \quad C = \mu \cdot P \cdot 10 \quad (14)$$

où μ est en g/ml ou g/cm^3

P étant le nombre qui exprime la valeur du % en masse.

D'après la relation (7), nous savons que $C = M \cdot M_m$.

Remplaçons C par sa valeur dans la relation (14) ; on obtient: $M \cdot M_m = \mu \cdot P \cdot 10$

ou

$$M = \frac{\mu \cdot P \cdot 10}{M_m} \quad (15)$$

Nous savons aussi que: $N = M.n$ (voir relation (11)).

La relation (15) devient:

$$N = \frac{\mu.P.10.n}{M_m} \quad (16)$$

Dilution des solutions et mélanges des solutions

1) Quelques constatations très simples permettent de résoudre aisément les problèmes de dilution des solutions. Diluer une solution aqueuse revient à lui ajouter une certaine quantité d'eau pure. Par conséquent, la quantité de soluté est la même avant et après dilution. Cette quantité de soluté peut être exprimée en g, en moles ou en éq-g.

a) Si la concentration est exprimée en g/l de solution on aura: masse en g de soluté avant dilution = masse en g de soluté après dilution. Cela peut se traduire par la relation:

$$\frac{C_1 V_1}{1000} = \frac{C_2 V_2}{1000} \quad \text{ou} \quad C_1.V_1 = C_2.V_2 \quad (17) \text{ (voir relation (2))}$$

Avant dilution Après dilution

b) Si la concentration est exprimée en moles / l de solution, on aura: nombre de moles de soluté avant dilution = nombre de moles de soluté après dilution.

Cela peut se traduire par la relation:

$$\frac{M_1 V_1}{1000} = \frac{M_2 V_2}{1000} \quad \text{ou} \quad M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad (18) \text{ (voir relation (3))}$$

c) Si la concentration est exprimée en éq-g/l de solution, on aura: nombre d'éq-g de soluté avant dilution = nombre d'éq-g de soluté après dilution. Cela peut se traduire par la relation:

$$\frac{N_1 V_1}{1000} = \frac{N_2 V_2}{1000} \quad \text{ou} \quad N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad (19) \text{ (voir relation (8))}$$

d) Si la concentration est exprimée en % en masse, on aura: masse en g de soluté avant dilution = masse en g de soluté après dilution. Cela peut se traduire par la relation:

$$a \cdot \frac{P}{100} = b \cdot \frac{P'}{100} \quad \text{ou} \quad \boxed{a.P = b.P'} \quad (20) \text{ (voir relation (13))}$$

avec a: masse de la solution avant dilution.

b: masse de la solution après dilution.

P et P': % en masse respectivement, avant et après dilution.

2) Le même raisonnement peut être fait pour les mélanges de 2 ou plusieurs solutions contenant le même soluté. Si on mélange deux solutions contenant le même soluté on peut affirmer que:

a) La masse en g de soluté du mélange = masse en g de soluté de la 1^{ère} solution + masse en g de soluté de la 2^{ème} solution.

$$\frac{C \cdot V}{1000} = \frac{C_1 \cdot V_1}{1000} + \frac{C_2 \cdot V_2}{1000} \quad \text{ou} \quad \boxed{C \cdot V = C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2} \quad (21)$$

mélange 1^{ère} solution 2^{ème} solution

b) Le nombre de moles de soluté du mélange = nombre de moles de soluté de la 1^{ère} solution + nombre de moles de soluté de la 2^{ème} solution.

$$\frac{M \cdot V}{1000} = \frac{M_1 \cdot V_1}{1000} + \frac{M_2 \cdot V_2}{1000} \quad \text{ou} \quad \boxed{M \cdot V = M_1 \cdot V_1 + M_2 \cdot V_2} \quad (22)$$

c) Le nombre d'éq-g de soluté du mélange = nombre d'éq-g de soluté de la 1^{ère} solution + nombre d'éq-g de soluté de la 2^{ème} solution. D'où la relation.

$$\frac{N \cdot V}{1000} = \frac{N_1 \cdot V_1}{1000} + \frac{N_2 \cdot V_2}{1000} \quad \text{ou} \quad \boxed{N \cdot V = N_1 \cdot V_1 + N_2 \cdot V_2} \quad (23)$$

d) Si la concentration est exprimée en % en masse, on aura:

$$a \cdot \frac{P}{100} + b \frac{P'}{100} = (a + b) \frac{P''}{100} \quad \text{ou} \quad \boxed{a P + b P' = (a + b) P''} \quad (24)$$

1^{ère} solution 2^{ème} solution mélange

(a + b) représente la masse du mélange qui est la somme des masses des 2 solutions. P, P' et P'' sont les % en masse de la 1^{ère}, de la 2^{ème} solution et du mélange.

A. Notion d'éq-g dans les réactions de métathèse

a) Eq-g d'un élément

1. On dissout 8,07 g de ZnSO₄ dans 500 ml de solution aqueuse. Quel est le nombre d'éq-g d'ions zinc contenus dans cette solution ? (On suppose l'ionisation complète).

a) On calcule la masse d'un eq-g d'un élément dans une molécule en divisant sa masse molaire par sa valence. La valence du Zn est égale à 2. On peut dire aussi que, du point de vue charge électrique, l'ion Zn est équivalent à 2 ions H₃O⁺ ; une mole d'ions Zn a perdu 2 moles d'électrons.

$$\text{un eq-g de Zn pèse} \quad \frac{65,4 \text{ g}}{2} = 32,7 \text{ g}$$

b) Masse de Zn contenue dans 8,07 g de ZnSO₄

$$M_m \text{ de ZnSO}_4 = 161,4 \text{ g}$$

une mole de ZnSO₄ c.à.d. 161,4 g de ZnSO₄ contient 65,4 g de Zn.

$$8,07 \text{ g de ZnSO}_4 \text{ contiennent} \quad \frac{65,4 \text{ g} \times 8,07 \text{ g}}{161,4 \text{ g}} = 3,27 \text{ g de Zn}$$

c) Nombre d'éq-g de Zn:

$$\text{la solution contient 1 eq-g} \times \frac{3,27}{32,7} = 0,1 \text{ eq-g de Zn}$$

2. On dissout 0,9 g de FeCl₃.6H₂O dans 80 ml d'eau. Quel est le nombre d'éq-g d'ions Fe³⁺ contenus dans la solution obtenue? (On suppose l'ionisation complète).

a) Chaque mole d'ions Fe^{3+} correspond à 3 moles d'ions H_3O^+ . Donc, un éq-g

$$\text{d'ions } \text{Fe}^{3+} \text{ pèse: } \frac{55,8 \text{ g}}{3} = 18,6 \text{ g}$$

b) Masse de Fe contenue dans 0,9 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

M_m de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 270 \text{ g}$.

270 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ contiennent 55,8 g de Fe.

$$0,9 \text{ g de } \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ contient: } \frac{55,8 \text{ g} \times 0,9}{270} = 0,186 \text{ g de Fe}$$

c) Nombre d'éq-g d'ions Fe^{3+} :

$$\text{La solution contient } 1 \text{ éq-g} \times \frac{0,186}{18,6} = 0,01 \text{ éq-g d'ions } \text{Fe}^{3+}.$$

b) Eq-g d'un oxyde métallique

1. Que pèse un éq-g d'oxyde de Cu (II) dans la réaction suivante?



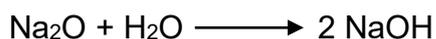
Cette équation peut être mise sous forme ionique:



Dans cette réaction pour 1 mole de CuO, il faut deux moles d'ions H_3O^+ .

$$\text{Donc, un éq-g de CuO pèse: } \frac{M_m}{2} = \frac{79,5 \text{ g}}{2} = 39,75 \text{ g}$$

2. Que pèse un éq-g d'oxyde de sodium sachant que cet oxyde est dissous dans l'eau? (où il réagit avec l'eau). Il y aura la réaction suivante:



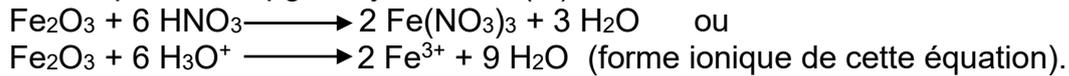
Dans cette réaction, pour 1 mole de Na_2O , il faut 2 moles d'atomes d'H.

M_m de $\text{Na}_2\text{O} = 62 \text{ g}$.

$$\text{Donc, un éq-g de } \text{Na}_2\text{O} \text{ pèse: } \frac{M_m}{2} = \frac{62 \text{ g}}{2} = 31 \text{ g}$$

NB: On ne peut pas parler de moles d'ions H_3O^+ dans cet ex. puisque l'eau est très peu ionisée.

3. Que pèse un éq-g d'oxyde de fer (III) dans la réaction suivante:



Dans cette réaction, pour une mole d'oxyde de fer (III), il faut 6 moles d'ions H_3O^+
 M_m de $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,7$ g.

$$\text{Donc, 1 éq-g de } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ pèse: } \frac{M_m}{6} = \frac{159,7}{6} = 26,6 \text{ g}$$

4. Calculez la masse d'un éq-g d'un oxyde métallique sachant que 0,137 g de cet oxyde réagit complètement avec 0,250 g de H_2SO_4 à 96% en masse.

a) Pour 100 g de H_2SO_4 à 96%, on aura 96 g d'acide pur.

$$\text{Pour 0,250 g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ à 96\%, on aura } \frac{96 \text{ g} \times 0,250 \text{ g}}{100} = 0,24 \text{ g d'acide pur.}$$

Or 1 éq-g d'acide sulfurique pèse 49 g et réagit avec 1 éq-g d'oxyde métallique.

b) Pour 0,240 g d'acide pur, il faut 0,137 g d'oxyde.

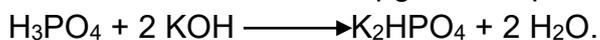
Pour un éq-g d'acide c.à.d. 49 g d'acide, il faut:

$$\frac{0,137 \text{ g} \times 49 \text{ g}}{0,24 \text{ g}} \approx 28 \text{ g d'oxyde métallique.}$$

Un éq-g de l'oxyde métallique pèse 28 g.

c)Eq-g d'un acide

1. Calculez la masse d'un éq-g d'acide phosphorique dans la réaction suivante:



Dans cette réaction, 2 moles d'ions H_3O^+ produits par l'acide sont remplacées par 2 moles d'ions K^+ .

M_m de $\text{H}_3\text{PO}_4 = 98$ g.

$$\text{Donc, un éq-g de } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ pèse : } \frac{98 \text{ g}}{2} = 49 \text{ g.}$$

2. Calculez la masse d'un éq-g d'acide bromhydrique dans la réaction suivante:



Chaque mole de HBr ne fournit en s'ionisant qu'une mole d'ions H_3O^+ entièrement remplacés par des ions Ca^{2+} .

M_m de HBr = 81 g.

Donc, 1 éq-g de HBr pèse 81 g.

3. Calculez la masse d'un éq-g d'un acide organique solide, sachant que 0,25 g de cet acide est équivalent à 22,4 ml de Ba(OH)₂ contenant 10 g par l de solution (on suppose que le Ba(OH)₂ est complètement neutralisé).

$$1 \text{ éq-g de Ba(OH)}_2 \text{ pèse: } \frac{M_m}{2} = \frac{171,4 \text{ g}}{2} = 85,7 \text{ g}$$

Dans 1 l de Ba(OH)₂, il y a 10 g de Ba(OH)₂.

$$\text{Dans 22,4 ml de Ba(OH)}_2, \text{ il y a } \frac{10 \text{ g} \times 22,4}{1000} = 0,224 \text{ g de Ba(OH)}_2$$

$$\text{Nombre d'eq-g de Ba(OH)}_2 \text{ dans 22,4 ml de solution} = \frac{0,224}{85,7} = 0,00261 \text{ éq-g.}$$

Etant donné que la réaction est complète, il y avait aussi 0,00261 éq-g d'acide organique représenté par 0,25 g d'acide.

$$1 \text{ éq-g d'acide pèse: } \frac{0,25 \times 1}{0,00261} = 95,8 \text{ g}$$

4. Calculez la masse d'un éq-g d'un acide sachant que 2,3 g de cet acide réagit exactement avec $\frac{1}{20}$ éq-g de soude caustique.

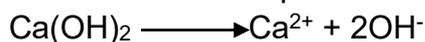
Pour réagir avec $\frac{1}{20}$ éq-g de NaOH, il faut $\frac{1}{20}$ éq-g d'acide. Donc $\frac{1}{20}$ éq-g d'acide

pèse 2,3 g.

1 éq-g d'acide pèse $2,3 \text{ g} \times 20 = 46 \text{ g}$.

d) Eq-g d'une base

1. Calculez la masse d'un éq-g d'hydroxyde de Ca. C'est une base forte. Donc, l'ionisation est complète.



Chaque mole de Ca(OH)₂ fournit 2 moles d'ions OH⁻ capables de réagir avec 2 moles d'ions H₃O⁺.

M_m de Ca(OH)₂ = 74 g.

$$\text{Donc, 1 éq-g de Ca(OH)}_2 \text{ pèse: } \frac{M_m}{2} = \frac{74 \text{ g}}{2} = 37 \text{ g}$$

2. Calculez la masse d'un éq-g de Al(OH)₃ dans la réaction suivante:



Dans cette réaction, chaque mole de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fournit 3 moles d'ions OH^- qui réagissent avec 3 moles d'ions H_3O^+ .

M_m de $\text{Al}(\text{OH})_3 = 78 \text{ g}$.

Donc, 1 éq-g d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ pèse: $\frac{M_m}{3} = \frac{78 \text{ g}}{3} = 26 \text{ g}$

3. Calculez la masse d'un éq-g d'une base dont 2,28 g réagissent complètement avec 2,2 ml de HNO_3 fumant supposé pratiquement pur ($\mu = 1,52 \text{ g/ml}$).

Pour trouver la masse d'acide dans 2,2 ml de solution, on applique la formule de la masse volumique:

$$\mu = \frac{m}{V} \quad \text{ou} \quad m = \mu \cdot V = 1,52 \text{ g/ml} \cdot 2,2 \text{ ml} = 3,344 \text{ g}.$$

Or 1 éq-g de HNO_3 pèse 63 g (égal à la masse molaire).

Le nombre d'éq-g de HNO_3 dans 3,344 g sera 1 éq-g x $\frac{3,344}{63} \approx 0,0531$ éq-g.

Comme la réaction est complète, cela signifie qu'il y avait aussi 0,0531 éq-g de la base représentée par 2,28 g de base.

0,0531 éq-g de base pèse 2,28 g.

$$1 \text{ éq-g de base pèse: } \frac{2,28 \text{ g} \times 1}{0,0531} \approx 42,9 \text{ g}.$$

e) Eq-g d'un sel

1. Calculez la masse d'un éq-g de phosphate de sodium Na_3PO_4 .

M_m de $\text{Na}_3\text{PO}_4 = 164 \text{ g}$.

1 mole de Na_3PO_4 contient 3 moles d'ions Na^+ monovalents, équivalentes à 3 moles d'ions H_3O^+ .

Donc, 1 éq-g de phosphate de Na pèse: $\frac{M_m}{3} = \frac{164 \text{ g}}{3} \approx 54,7 \text{ g}$.

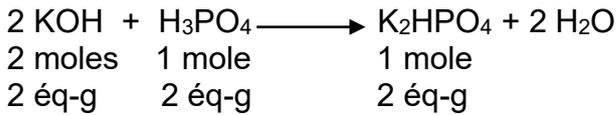
2. Calculez la masse d'un éq-g de chlorure d'ammonium NH_4Cl .

Une mole de NH_4Cl contient 1 mole d'ions NH_4^+ monovalents, donc équivalente à 1 mole d'ions H_3O^+ .

M_m de $\text{NH}_4\text{Cl} = 53,5 \text{ g}$

Un éq-g de NH_4Cl pèse 53,5 g.

3. Calculez la masse d'un éq-g de monohydrogénophosphate de potassium K_2HPO_4 . On peut imaginer que ce sel a été produit par la réaction acide-base suivante:



Deux moles de KOH représentent 2 éq-g de KOH. Or, quand une réaction est complète, les substances réagissantes ont réagi en quantités équivalentes et on obtient des quantités équivalentes des produits de la réaction.

Donc 1 mole de H_3PO_4 représente 2 éq-g de H_3PO_4 (voir exercice 1 sur l'éq-g d'un acide) et de même 1 mole de K_2HPO_4 représente 2 éq-g de K_2HPO_4 .

M_m de $K_2HPO_4 = 174 \text{ g}$.

$$1 \text{ éq-g de } K_2HPO_4 = \frac{M_m}{2} = \frac{174 \text{ g}}{2} = 87 \text{ g}.$$

4. Calculez la masse d'un éq-g de $Ca_3(PO_4)_2$. Une mole de ce sel contient 3 moles d'ions Ca^{2+} , équivalentes à 6 moles d'ions H_3O^+ (6 moles d'électrons perdus).

M_m de $Ca_3(PO_4)_2 = 310 \text{ g}$.

$$\text{Un éq-g de } Ca_3(PO_4)_2 \text{ pèse: } \frac{M_m}{6} = \frac{310 \text{ g}}{6} \approx 51,7 \text{ g}.$$

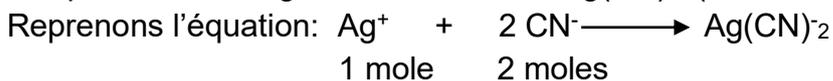
5. Calculez la masse d'un éq-g de sulfate de Cu (II) hydraté $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

M_m de $CuSO_4 \cdot 5H_2O = 250 \text{ g}$.

Chaque mole de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ hydraté contient une mole d'ions Cu^{2+} , équivalente à 2 moles d'ions H_3O^+ (2 moles d'électrons perdus).

$$\text{Un éq-g de } CuSO_4 \cdot 5H_2O \text{ pèse: } \frac{M_m}{2} = \frac{250 \text{ g}}{2} = 125 \text{ g}.$$

6. Calculez la masse d'un éq-g de cyanure de potassium KCN dans la réaction ionique suivante: $Ag^+ + 2 CN^- \longrightarrow Ag(CN)_2^-$ (réaction complexation).



Une mole d'ions Ag^+ correspond à 1 éq-g d'ions Ag^+ (1 mole d'électrons perdus).

Or 1 éq-g d'ions Ag^+ doit réagir avec 1 éq-g d'ions CN^-

M_m de KCN = 65,1 g.

Donc 1 éq-g de KCN = 2 moles de KCN = $2 \times 65,1 \text{ g} = 130,2 \text{ g}$.

B. Notion d'éq-g dans les réactions d'oxydo-réduction

1. On fait réagir du fer avec de l'acide chlorhydrique. Il se produit un dégagement d'H₂. On a observé que 2,79 g de fer permettent un dégagement de 0,101 g d'H₂. Quelle est la masse d'un éq-g de fer ?

L'EO habituel de l'H dans les corps composés est égal à + 1 (sauf dans les hydrures). A l'état de corps simple c'est zéro bien entendu. Donc, dans la réaction envisagée ci-dessus l'H passe de l'EO (+1) dans HCl à zéro après la réaction.

Chaque mole d'atomes d'H capte une mole d'électrons. Par conséquent, 1 éq-g d'H pèse 1,01 g. Il en sera de même dans tous les autres exercices où interviendra l'H.

D'après l'énoncé, on a obtenu 0,101 g d'H.
1,01 g d'hydrogène correspond à 1 éq-g d'H

$$0,101 \text{ g d'hydrogène correspond à } \frac{1 \times 0,101}{1,01} = \frac{1}{10} \text{ d'éq-g d'H}$$

On obtient donc $\frac{1}{10}$ d'éq-g d'H

Cela signifie qu'il y avait $\frac{1}{10}$ d'éq-g de fer avant la réaction.

Donc, 2,79 g de fer représentent $\frac{1}{10}$ d'éq-g de fer.

Un éq-g de fer pèse $2,79 \text{ g} \times 10 = 27,9 \text{ g}$.

Or la masse atomique du fer est égale à 55,8 approximativement.

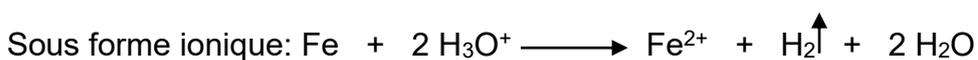
$$\text{Donc 1 éq-g de fer} = 1 \text{ mole} \times \frac{27,9}{55,8} = \frac{1}{2} \text{ mole d'atomes de Fe}$$

On peut en déduire que la réaction entre le fer et HCl est la suivante:



1 mole 2 moles

ou 1 mole 1 éq-g



On obtient des ions Fe^{2+} et non pas des ions Fe^{3+} .

2. En faisant réagir 1,09 g d'un métal avec de HCl, on obtient un dégagement de 373 ml d' H_2 dans les CNTP. Que pèse un éq-g de ce métal ?

Une mole de molécules H_2 (2,02 g) occupe dans les CNTP un volume de 22,4 l ou 22400 ml. Donc 1 éq-g d'H (1,01 g) occupe dans les mêmes conditions un volume de 11200 ml.

Par conséquent 373 ml d'H représentent $\frac{1 \text{ éq-g} \times 373}{11200} \approx 0,0333$ éq-g d'H c.à.d. environ $\frac{1}{30}$ d'éq-g d'H

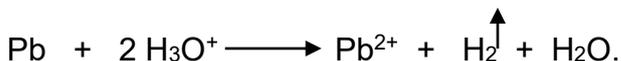
$\frac{1}{30}$ d'éq-g d'H est obtenu à partir de $\frac{1}{30}$ d'éq-g de métal représenté dans l'énoncé par

une masse de 1,09 g.

$\frac{1}{30}$ d'éq-g de ce métal pèse 1,09 g.

Un éq-g de ce métal pèse $1,09 \text{ g} \times 30 = 32,7 \text{ g}$.

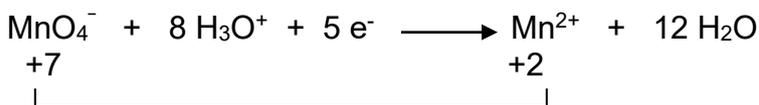
3. Calculez la masse d'un éq-g de plomb dans la réaction rédox suivante:



Chaque mole d'atomes de Pb perd 2 moles d'électrons.

Donc 1 éq-g de Pb pèse: $\frac{207 \text{ g}}{2} = 103,5 \text{ g}$

4. Que pèse un éq-g d'ions permanganate MnO_4^- qui réagissent en milieu acide? On sait qu'en milieu acide les ions MnO_4^- se transforment en ions Mn^{2+} et le couple oxydant formé est le suivant:



Chaque mole d'ions MnO_4^- capte 5 moles d'électrons.

Donc 1 éq-g de MnO_4^- pèse: $\frac{55 \text{ g} + 64 \text{ g}}{5} = \frac{119 \text{ g}}{5} = 23,8 \text{ g}$

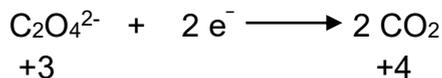
5. Que pèse un éq-g de fer dans la réaction suivante?



Chaque mole d'atomes de fer perd 3 moles d'électrons.

$$\text{Donc un éq-g de fer pèse: } \frac{55,8 \text{ g}}{3} = 18,6 \text{ g}$$

6. Calculez la masse d'un éq-g d'oxalate de Na hydraté ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sachant que l'ion oxalate intervient dans le couple réducteur suivant:



$$M_m \text{ de } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 170 \text{ g}$$

Chaque atome de C de la molécule d'oxalate de Na échange un e^- . Mais comme chaque molécule contient 2 atomes de C, cela signifie que chaque molécule d'oxalate échange 2 électrons.

$$\text{Donc, un éq-g de } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ pèse: } \frac{M_m}{2} = \frac{170 \text{ g}}{2} = 85 \text{ g.}$$

C. Concentration massique d'une solution

(Masse de soluté en g présent dans un l de solution, donc concentration en g/l de solution. C'est équivalent à la concentration en mg/ml de solution).

1. On dissout dans l'eau 0,71 g de NH_4Cl de façon à obtenir 50 ml de solution. Calculez la concentration massique de NH_4Cl .

NB: Comme cela a été convenu dans l'introduction, nous travaillerons toujours avec les volumes exprimés en ml (ou cm^3) et les masses exprimées en g.

Dans 50 ml de solution, il y a 0,71 g de NH_4Cl .

$$\text{Dans 1000 ml de solution, il y a } \frac{0,71 \text{ g} \times 1000}{50} = 14,2 \text{ g de } \text{NH}_4\text{Cl}.$$

La concentration en NH_4Cl est donc de 14,2 g/l de solution. La règle de 3 effectuée ci-dessus peut-être condensée en une petite formule:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V} = \frac{0,71 \text{ g} \times 1000}{50} = 14,2 \text{ g/l de solution}$$

où C = concentration massique
m = masse de soluté
V = volume de la solution

2. On dissout dans un ballon jaugé de 100 ml 0,240 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et l'on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Quelle est la concentration massique du nitrate d'Al?

M_m de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 213 \text{ g}$

M_m de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 375 \text{ g}$

Donc, 375 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ correspondent à 213 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

$$0,240 \text{ g de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{213 \text{ g} \times 0,240 \text{ g}}{375 \text{ g}} = 0,1363 \text{ g}$$

Il y a donc 0,1363 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dans 100 ml de solution.

La concentration massique sera:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V} = \frac{0,1363 \text{ g} \cdot 1000}{100} = 1,363 \text{ g/l de solution}$$

3. Comment peut-on préparer 80 ml d'une solution de sulfate de K sachant qu'elle doit contenir 0,075 g de ce sel par ml de solution?

Chaque ml de solution doit contenir 0,075 g de K_2SO_4 . Donc pour avoir 80 ml de la même solution, il faudra dissoudre: $0,075 \text{ g} \times 80 = 6 \text{ g}$ de K_2SO_4 .

4. Combien de g de NaNO_3 faut-il peser pour préparer 250 ml de solution aqueuse contenant 5 mg d'ions Na^+ par ml?

M_m de $\text{NaNO}_3 = 85 \text{ g}$

M_m de $\text{Na} = 23 \text{ g}$

Dans 250 ml de solution, il y aura $5 \text{ mg} \times 250 = 1250 \text{ mg}$ d'ions $\text{Na}^+ = 1,25 \text{ g}$ d'ions Na^+ .

Or 23 g d'ions Na^+ correspondent à 85 g de NaNO_3 .

$$\text{Donc } 1,25 \text{ g d'ions } \text{Na}^+ \text{ correspond à } \frac{85 \text{ g} \times 1,25 \text{ g}}{23 \text{ g}} = 4,62 \text{ g de } \text{NaNO}_3$$

Il faudra peser 4,62 g de NaNO_3 .

5. Combien de g de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ faut-il dissoudre pour préparer 10 ml d'une solution contenant 0,03 g d'ions Ca^{2+} par millilitre?

M_m de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 219 \text{ g}$

M_m de $\text{Ca} = 40,1 \text{ g}$.

Dans 10 ml de solution, il y aura: $0,03 \times 10 = 0,3$ g d'ions Ca^{2+} .
 Or d'après les masses molaires, 40,1 g d'ions Ca^{2+} correspondent à 219 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Donc pour avoir 0,3 g d'ions Ca^{2+} , il faudra dissoudre:

$$\frac{219 \text{ g} \times 0,3 \text{ g}}{40,1 \text{ g}} = 1,64 \text{ g de } \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

6. On dissout 3,5 g de nitrate de cobalt hydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de façon à avoir 160 ml de solution aqueuse. Quelle sera la concentration de la solution en nitrate de cobalt, en g par l de solution?

M_m de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 183$ g

M_m de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 291$ g.

Pour 291 g de sel hydrate, on aura 183 g de sel anhydre (sans eau).

Pour 3,5 g de sel hydraté, on aura $\frac{183 \text{ g} \times 3,5 \text{ g}}{291 \text{ g}} = 2,2$ g de sel anhydre

Le titre pondéral en $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sera:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V} = \frac{2,2 \text{ g} \cdot 1000 \text{ ml}}{160 \text{ ml}} = 13,75 \text{ g/l de solution}$$

D. Concentration d'une solution exprimée en moles / l de solution

1. On dissout 10 g de KI de façon à avoir un l de solution. Quelle est la molarité de cette solution?

M_m de KI = 166 g.

En divisant la masse de KI dissoute par la masse molaire de KI, on obtiendra le nombre de moles de KI dans un l de solution, c.à.d. la molarité de la solution. Cette molarité peut être symbolisée par la lettre M ou par la formule de soluté entre 2 crochets.

$$[\text{KI}] = \frac{10}{166} \approx 0,0602 \text{ M}$$

En fait tous les calculs de molarité peuvent être faits en appliquant une petite formule vue dans l'introduction (cfr relation (5)):

$$M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m}$$

Si on donne la concentration en g/l de solution,

$$V = 1000 \text{ ml et la formule devient: } M = \frac{m}{M_m} = \frac{10}{166} \approx 0,0602$$

2. On prépare une solution de thiocyanate d'ammonium NH_4SCN en dissolvant 0,5 g de ce sel dans un ballon jaugé de 50 ml que l'on remplit d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Quelle est la molarité de cette solution?

$$M_m \text{ de } \text{NH}_4\text{SCN} = 76,1 \text{ g} \quad 0,5 \\ 0,5 \text{ g de } \text{NH}_4\text{SCN} \text{ représente } \frac{0,5}{76,1} \times 1 \text{ mole} \approx 0,00657 \text{ mole de } \text{NH}_4\text{SCN}$$

Dans 50 ml de solution, il y a 0,00657 mole de NH_4SCN .

$$\text{Dans 1 l, il y aurait: } \frac{0,00657 \times 1000}{50} = 0,1314 \text{ mole de } \text{NH}_4\text{SCN}$$

La solution de NH_4SCN est 0,1314 M.

NB: En fait, tous ces calculs peuvent être condensés en appliquant une seule formule, déjà citée ci-dessus:

$$M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} = \frac{0,5 \times 1000}{50 \cdot 76,1} \approx 0,1314$$

L'avantage avec cette formule est qu'on ne fait qu'une seule division, ce qui diminue l'imprécision du résultat.

3. Quelle est la molarité d'une solution d'hydroxyde de Ba sachant que l'on a dissous 6,31 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dans 200 ml de solution?

M_m de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 315,5 \text{ g}$.

$$M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} = \frac{6,31 \cdot 1000}{200 \cdot 315,5} \approx 0,1 \text{ (molarité de } \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O)}$$

M_m de $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 171,4 \text{ g}$.

Dans 315,5 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, il y a 171,4 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$$\text{Dans 6,31 g de } \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{171,4 \text{ g} \times 6,31}{315,5} = 3,428 \text{ g de } \text{Ba}(\text{OH})_2$$

$$\text{Molarité de } \text{Ba}(\text{OH})_2: M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} = \frac{3,428 \cdot 1000}{200 \cdot 171,4} \approx 0,1$$

NB: Pour calculer la molarité de la solution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, on a tenu compte de la masse de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La molarité de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ est la même que la molarité de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, à condition d'utiliser la M_m correspondante.

4. Quelle quantité d'acide sulfurique y a-t-il dans 25 ml de solution 3,5 M?
On peut utiliser la relation permettant de calculer la molarité d'une solution en l'exprimant par rapport à la masse de soluté (H₂SO₄):

$$M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} \quad \text{ou} \quad m = \frac{M \cdot V \cdot M_m}{1000}$$

$$m = \frac{3,5 \cdot 25 \cdot 98}{1000} = 8,575 \text{ g}$$

Il y a 8,575 g de H₂SO₄ dans cette solution.

5. Quelle quantité de FeCl₃.6H₂O faut-il utiliser pour obtenir 450 ml de solution de FeCl₃ 0,2 M?

M_m de FeCl₃.6H₂O = 270 g.

Molarité de FeCl₃.6H₂O = molarité de FeCl₃.

$$M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} \quad \text{ou} \quad m = \frac{M \cdot V \cdot M_m}{1000} = \frac{0,2 \cdot 450 \cdot 270}{1000} = 24,3 \text{ g}$$

Il y a 24,3 g de FeCl₃.6H₂O dans cette solution.

6. Quelle masse de NaOH faut-il utiliser pour avoir 4 l de solution 0,005 M?

$$m = \frac{M \cdot V \cdot M_m}{1000} = \frac{0,005 \cdot 4000 \cdot 40}{1000} = 0,8 \text{ g}$$

M_m de NaOH = 40 g.

Il faut utiliser 0,8 g de NaOH.

7. Quelle est la concentration en g/l de solution, d'une solution de AgNO₃ 0,8 M?

M_m de AgNO₃ = 170 g.

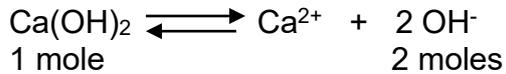
On peut utiliser la relation permettant de calculer la molarité en remarquant que le volume est égal à 1 l.

$$M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} \quad \text{ou} \quad M = \frac{m \cdot 1000}{1000 \cdot M_m} = \frac{m}{M_m}$$

Au numérateur, m représente la masse de soluté dans un l de solution c.à.d. la concentration en g/l de solution.

Nous aurons donc: conc en g/l = M . M_m
 = 0,8 . 170 = 136 g/l de solution.

8. Combien de g de Ca(OH)₂ faut-il dissoudre pour obtenir 2 l de solution contenant 0,00002 mole d'ions OH⁻ par ml de solution?



NB: Ca(OH)₂ étant une base forte, en solution diluée, on peut supposer que l'ionisation est complète.

Dans chaque ml de solution, il y a $\frac{2 \cdot 10^{-5}}{2} = 10^{-5}$ mole de Ca(OH)₂

Dans 2 l de solution, il y aura: $10^{-5} \cdot 2000 = 2 \cdot 10^{-2}$ mole de Ca(OH)₂.

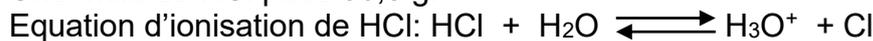
M_m (masse d'une mole) de Ca(OH)₂ = 74,1 g.

La masse de Ca(OH)₂ à dissoudre sera égale à: nombre de moles x masse d'une mole = $2 \cdot 10^{-2} \times 74,1 \text{ g} = 1,482 \text{ g}$.

9. Calculez la molarité d'une solution de HCl contenant 19 mg d'ions H₃O⁺ / ml.

Une mole d'ion H₃O⁺ pèse 19 g.

Une mole de HCl pèse 36,5 g.



Pour 19 g d'ions H₃O⁺ on a 36,5 g de HCl.

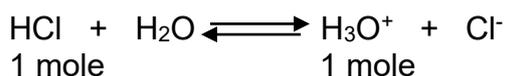
Pour 19 mg d'ions H₃O⁺ on a $36,5 \cdot 10^{-3}$ g de HCl.

Dans 1 ml de solution, il y a $365 \cdot 10^{-4}$ g de HCl.

$$\text{Molarité de HCl: } M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} = \frac{365 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{1 \cdot 36,5} = 1$$

La solution de HCl est 1 M (une fois molaire).

Autre méthode:



HCl et H₃O⁺ ont la même molarité.

M des ions H₃O⁺ (à partir de 19 mg/ml):

$$\text{M des ions H}_3\text{O}^+ \text{ (à partir de 19 mg/ml): } M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} = \frac{19 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{1 \cdot 19} = 1$$

La solution de HCl est 1 M.

10. On prépare 500 ml de solution en dissolvant dans de l'eau distillée 7 g de chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 7 g de nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Quelles sont les molarités des ions libérés en solution?

Equations d'ionisation des 2 substances dissoutes:



Il faut d'abord calculer les molarités des 2 substances dissoutes:

M_m de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 241,4 \text{ g}$.

M_m de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 279,4 \text{ g}$.

$$\text{Molarité de } \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}: M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} = \frac{7 \cdot 1000}{500 \cdot 241,4} = 0,058$$

$$\text{Molarité de } \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}: M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} = \frac{7 \cdot 1000}{500 \cdot 279,4} = 0,0501$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 0,058 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 3 \times 0,058 = 0,174 \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,0501 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2 \times 0,0501 = 0,1002 \text{ M}$$

11. On a dissous dans l'eau du bromure de K et du bromure de Cr (III), tous les deux anhydres de façon à obtenir 200 ml de solution.

Dans cette solution: $[\text{K}^+] = 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ et $[\text{Br}^-] = 8 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

Calculez les masses de KBr et CrBr_3 dissoutes.

La masse de KBr dissoute dans 200 ml de solution:

$$= \frac{5 \cdot 10^{-2} \text{ mole} \times 200}{1000} = 10^{-1} \text{ mole de KBr}$$

M_m de KBr = 119

La masse de KBr dissous = $119 \text{ g} \times 10^{-1} = 11,9 \text{ g}$.

Masse de CrBr_3 dissous:

Pour 1 l de solution, il y a $5 \cdot 10^{-1}$ mole d'ions Br^- fournis par KBr.

Donc la quantité d'ions Br^- fournis par CrBr_3 est égale à: $8 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1} = 3 \cdot 10^{-1}$ mole (toujours pour 1 l).

1 mole de $\text{CrBr}_3 \longrightarrow 3$ moles d'ions Br^- .

Donc la molarité de CrBr_3 est 3 fois plus faible que celle des ions Br^- :

$$\frac{3 \cdot 10^{-1}}{3} = 10^{-1} \text{ M}$$

Dans 200 ml, il y aura:

$$\frac{10^{-1} \text{ mole} \times 200}{1000} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mole de } \text{CrBr}_3$$

M_m de $\text{CrBr}_3 = 292 \text{ g}$

M_m de CrBr_3 dissous = $292 \text{ g} \times 2 \cdot 10^{-2} = 5,84 \text{ g}$.

Dans 200 ml de solution, on a dissous 11,9 g de KBr et 5,84 g de CrBr_3 .

E. Concentration d'une solution exprimée en éq-g par l de solution (Normalité N)

Note préliminaire: La normalité d'un soluté dépend du type de réaction que l'on veut produire en l'utilisant. Si rien n'est précisé dans l'énoncé du problème, on supposera toujours qu'il s'agit d'une réaction de métathèse.

1. On dissout 0,247 g d'hydroxyde de Ca pour obtenir un l d'eau de chaux. Quelle est la normalité de cette solution?

M_m de $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 74,1 \text{ g}$.

$$1 \text{ éq-g de } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ pèse: } \frac{74,1}{2} = 37,05 \text{ g}$$

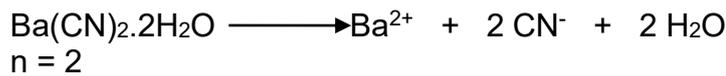
Nombre d'éq-g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par l ou normalité:

$$1 \text{ N} \times \frac{0,247}{37,05} = 0,00666 \text{ N ou } \frac{2}{3} \cdot 10^{-2} \text{ N}$$

NB: Ces calculs peuvent être rassemblés en une seule relation, comme dans le cas de la molarité:

$$N = \frac{m \cdot 1000 \cdot n}{V \cdot M_m} \text{ (cfr relation (10))}$$

6. Quelle est la molarité d'une solution de $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N?



$$M = \frac{N}{n} = \frac{0,5}{2} = 0,25 \text{ M}$$

7. Calculez la normalité d'une solution de K_2CrO_4 contenant 2 g de ce sel dans 80 ml de solution, sachant que cette solution est destinée à être utilisée dans une réaction rédox où l'EO du Cr descend à +3.



M_m de $\text{K}_2\text{CrO}_4 = 194 \text{ g}$.

$$N = \frac{m \cdot 1000 \cdot n}{V \cdot M_m} = \frac{2 \cdot 1000 \cdot 3}{80 \cdot 194} = 0,387 \text{ N}$$

8. Calculez la molarité et la normalité d'une solution de KMnO_4 contenant 47,4 g de KMnO_4 par litre de solution, sachant que ce KMnO_4 est utilisé comme oxydant en milieu neutre.

M_m de $\text{KMnO}_4 = 158 \text{ g}$.

En milieu neutre KMnO_4 se transforme en MnO_2 , son EO descend de +7 à +4.

$n = 3$

$$C = M \cdot M_m \quad \text{ou} \quad M = \frac{C}{M_m} = \frac{47,4}{158} = 0,3 \text{ M}$$

$$N = M \cdot n = 0,3 \cdot 3 \text{ N} = 0,9 \text{ N}$$

9. Combien de moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y a-t-il dans 50 ml d'une solution 0,82 N? ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé en iodométrie).

M_m de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 158 \text{ g}$

Nous avons vu dans l'exercice 3 que pour $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $n = 1$.

(Une mole d'électrons perdus par mole de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 \text{ éq-g}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.)

Un litre de solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,82 N contient 0,82 mole de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$$50 \text{ ml de solution de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,82 N contiennent } \frac{0,82 \cdot 50}{1000} = 0,041 \text{ mole de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

10. Une solution de HCl concentré d'une normalité égale à 12,1 a une masse volumique égale à 1,19 kg/dm³. Quelle quantité de HCl pur y a-t-il dans 5 g de cette solution?

$$\text{Le volume de 5 g d'acide: } \frac{1000 \times 5}{1190} \text{ ml} = 4,2 \text{ ml.}$$

$$m = \frac{N \cdot V \cdot M_m}{1000 \cdot n} = \frac{12,1 \cdot 4,2 \cdot 36,5}{1000 \cdot 1} \approx 1,855 \text{ g}$$

11. Calculez la molarité et la normalité d'une solution de nitrate de Pb (II) contenant 250 g d'ions Pb²⁺ dans 100 ml de solution.

$$M_m \text{ de Pb(NO}_3)_2 = 331 \text{ g}$$

$$M_m \text{ de Pb} = 207 \text{ g}$$

$$331 \text{ g de Pb(NO}_3)_2 \longrightarrow 207 \text{ g de Pb c.à.d. une mole d'ions Pb}^{2+}$$

$$[\text{Pb(NO}_3)_2] = [\text{Pb}^{2+}]$$

Dans 100 ml de solution, il y a 250 mg ou 0,250 g d'ions Pb²⁺

$$\text{Dans 1 l de solution, il y a } \frac{0,250 \cdot 1000}{100} \text{ g} = 2,5 \text{ g d'ions Pb}^{2+}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Pb(NO}_3)_2] = \frac{C}{M_m} = \frac{2,5}{207} \text{ M} \approx 0,01208 \text{ M}$$

$$N = M \cdot n \quad (n = 2)$$

$$= 0,01208 \cdot 2 \text{ N} = 0,02416 \text{ N}$$

F. Concentration d'une solution exprimée en % en masse

1. 60 g d'une solution de sulfate de sodium contient 15 g de Na₂SO₄. Quel est le % en masse de cette solution?

Dans 60 g de solution, il y a 15 g de Na₂SO₄.

$$\text{Dans 100 g de solution, il y a } \frac{15 \times 100}{60} \text{ g} = 25 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4$$

C'est une solution à 25% en masse (25 g de soluté pour 100 g de solution).

2. On mélange 40 g d'éthanol et 120 g d'eau. Quel est le % en masse de cette solution?

La masse de la solution: $40 \text{ g} + 120 \text{ g} = 160 \text{ g}$.

Dans 160 g de solution, il y a 40 g d'éthanol

Dans 100 g de solution, il y a $\frac{40 \times 100}{160} \text{ g} = 25 \text{ g}$ d'éthanol

Il s'agit d'une solution d'éthanol à 25% en masse.

3. Comment peut-on préparer une solution à 12% de K_2SO_4 ?

Dans 100 g de cette solution, il y a 12 g de K_2SO_4 et 88 g d'eau.

Or 88 g d'eau occupent pratiquement un volume de 88 ml. Il faudra donc peser 12 g de K_2SO_4 que l'on va dissoudre dans 88 ml d'eau.

4. Quelle quantité de soude caustique y a-t-il dans 20 g d'une solution à 15%?

Dans 100 g de solution à 15%, il y a 15 g.

Dans 20 g de solution à 15%, il y a $\frac{15 \text{ g} \times 20 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 3 \text{ g}$ de NaOH

5. Comment peut-on préparer 20 ml de solution de H_3PO_4 à 55% sachant que la masse volumique de cette solution est de $1,38 \text{ kg/dm}^3$?

1 l de solution pèse 1,38 kg ou 1380 g.

Dans 1 l de solution, il y a 55% de H_3PO_4 pur c.à.d. $1380 \text{ g} \times \frac{55}{100} = 759 \text{ g}$ de H_3PO_4 pur

Dans 20 ml de solution, il y aura: $\frac{759 \text{ g} \times 20 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 15,18 \text{ g}$ de H_3PO_4 pur.

Il faudra peser 15,18 g d'acide (solide blanc) et ajouter suffisamment d'eau distillée pour avoir 20 ml de solution.

6. Quelle est la molarité d'une solution d'hydroxyde de K à 29%, dont la masse volumique vaut $1,28 \text{ kg/dm}^3$?

M_m de KOH = 56,1 g

$$M = \frac{\mu \cdot P \cdot 10}{M_m}$$
$$= \frac{1,28 \cdot 29 \cdot 10}{56,1} \text{ M} \approx 6,62 \text{ M}$$

7. Quelle masse de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ faut-il dissoudre pour avoir 50 g de solution de CaCl_2 à 15%?

M_m de $\text{CaCl}_2 = 111 \text{ g}$

M_m de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 219 \text{ g}$

Dans 100 g de solution à 15%, il y a 15 g de CaCl_2 .

Dans 50 g de solution à 15%, il y a 7,5 g de CaCl_2 .

Or d'après la valeur des masses molaires:

111 g de $\text{CaCl}_2 \longrightarrow 219 \text{ g de } \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$7,5 \text{ g de } \text{CaCl}_2 \longrightarrow \frac{219 \text{ g} \times 7,5 \text{ g}}{111 \text{ g}} = 14,8 \text{ g de } \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Il faut dissoudre 14,8 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 35,2 g d'eau (c.à.d. pratiquement 35,2 ml) pour avoir 50 g de solution à 15%.

8. Une solution d'hydroxyde de Na de normalité égale à 9,94 a une densité égale à 1,40. Exprimez la concentration de cette solution en % en masse.

M_m de $\text{NaOH} = 40 \text{ g}$.

$$N = \frac{P \cdot \mu \cdot 10 \cdot n}{M_m} \quad (\text{cfr relation (16)})$$

$$\text{ou } P = \frac{N \cdot M_m}{M \cdot 10 \cdot n} \% = \frac{9,94 \cdot 40}{1,40 \cdot 10 \cdot 1} \% = 28,4 \%$$

9. Une solution d'eau oxygénée d'un % en masse égal à 85% a une densité égale à 1,37. Calculez la molarité de cette solution et sa concentration en g/l de solution.

$$M = \frac{P \cdot \mu \cdot 10}{M_m} = \frac{85 \cdot 1,37 \cdot 10}{34} = 34,25 \text{ M}$$

$C = M \cdot M_m = 34,25 \cdot 34 \approx 1164 \text{ g/l de solution}$.

Autre méthode:

1 l de H_2O_2 pèse 1370 g et contient 85% de H_2O_2 pur c.à.d.

$$1370 \text{ g} \times \frac{85}{100} \approx 1164 \text{ g de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ pur.}$$

$C = 1164 \text{ g/l de solution}$

$$M = \frac{C}{M_m} = \frac{1164}{34} \approx 34,24 \text{ M}$$

10. A 60 g d'une solution de sulfate de Cu (II) à 10%, on ajoute 12 g de CuSO₄. Quel est le % en masse de la nouvelle solution?

$$\text{Dans 60 g de solution à 10\%, il y a } 60 \text{ g} \cdot \frac{10}{100} = 6 \text{ g de CuSO}_4$$

On ajoute 12 g de CuSO₄

La solution pèsera alors 60 g + 12 g = 72 g. (3)

Elle contiendra 6 g + 12 g = 18 g de CuSO₄ (4)

S'il y avait 100 g de solution de même concentration, elle contiendrait:

$$\frac{18 \text{ g} \times 100 \text{ g}}{72 \text{ g}} = 25 \text{ g de CuSO}_4.$$

La nouvelle solution contient 25% de CuSO₄ en masse.

NB: En fait, dans cet exercice, on a appliqué la même méthode que dans l'exercice précédent. Comparez les équations (1) et (2) aux calculs faits en (3) et (4).

11. la densité d'une solution est égale à 1,6. Quel sera le volume de 120 g de cette solution?

Pour les solides et les liquides, la densité est égale à la masse volumique exprimée en kg/dm³ ou en g/ml.

La masse volumique est la masse par unité de volume.

$$\mu = \frac{m}{V} \quad ; \quad V = \frac{m}{\mu} = \frac{120}{1,6} = 75 \text{ ml}$$

Importance du % d'une solution

Très souvent la concentration des acides, des bases et des sels est donnée en %. On peut lire sur les étiquettes des bouteilles: HNO₃ 68%, NH₄OH 20%, H₂SO₄ 98%, etc.

Il faut qu'on puisse, à partir du % d'une solution et de sa densité, calculer sa normalité. Il faut également qu'on puisse calculer comment on peut par dilution, passer d'une solution à x % à une solution à y %.

Molalité

La molalité [M] d'une solution est le nombre de moles de soluté contenu dans 1 kg de solvant. Ainsi, on parle d'une solution molale.

$$[M] = \frac{n}{M_s} \cdot 1000$$

où n = nombre de moles de soluté
M_s = masse en g de solvant

Ex. La molalité d'une solution obtenue en dissolvant 0,005 mole de NaCl dans 500 g d'H₂O distillée est [M] = 0,01.

NB: La molalité est utilisée pour les solutions très diluées et trouve beaucoup d'applications en chimie physique.

Fraction molaire

La fraction molaire est le rapport du nombre de moles de la substance par le nombre total de moles de la substance et du solvant.

$$\text{Fraction molaire: } \frac{\text{Nombre de moles de la substance}}{\text{Nombre de moles de la substance} + \text{solvant}}$$

Passage du % à la normalité

Pour faire ce passage, il faut connaître la densité de la solution.

Exemples:

1) Solution de NaOH 40%, densité = 1,43. Calculez la normalité.

1 l de NaOH 40% a une masse de 1430 g.

$$\text{Il contient } \frac{1430 \text{ g} \times 40}{100} = 572 \text{ g de NaOH pur}$$

$$N = 1 \text{ N} \times \frac{572 \text{ g}}{40 \text{ g}} = 14,3 \text{ N}$$

2) Solution de HCl 37%, densité 1,19. Calculez la normalité.

1 l de HCl 37% a une masse de 1190 g.

$$\text{Il contient } \frac{1190 \text{ g} \times 37}{100} = 440,3 \text{ g de HCl pur}$$

$$N = 1 \text{ N} \times \frac{440,3 \text{ g}}{36,5 \text{ g}} \approx 12 \text{ N}$$

C'est la normalité habituelle de HCl concentré. Le HCl de qualité "technique" comme celui qui est vendu à Bujumbura, a une normalité égale à 9.

3) Solution de H₂SO₄ 98% ; d = 1,84. Quelle est sa normalité?

1 l de H₂SO₄ 98% a une masse de 1840 g.

$$\text{Il contient } \frac{1840 \text{ g} \times 98}{100} = 1803,2 \text{ g de H}_2\text{SO}_4 \text{ pur}$$

$$N = 1 \text{ N} \times \frac{1803,2}{49} = 36,8 \text{ N}$$

C'est la normalité habituelle de H₂SO₄ conc.

4) Solution de HNO₃ 68% ; d = 1,4. Quelle est sa normalité?

1 l de HNO₃ 68% a une masse de 1400 g.

$$\text{Il contient } \frac{1400 \text{ g} \times 68}{100} = 952 \text{ g de HNO}_3$$

$$N = 1 \text{ N} \times \frac{952}{63} = 15 \text{ N}$$

C'est la normalité habituelle de HNO₃ conc. (non fumant).

5) Solution d'ammoniaque 20%, densité = 0,9228. Quelle est sa normalité?

20% signifie 20% en masse de NH₃.

$$\% \text{ en NH}_4\text{OH} = 20 \times \frac{35}{17} = 41,17\%$$

1 l de NH₄OH 20% a une masse de 922,8 g.

$$\text{Il contient } \frac{922,8 \text{ g} \times 41,17}{100} = 380 \text{ g de NH}_4\text{OH}$$

$$N = 1 \text{ N} \times \frac{380}{35} \approx 10,85 \text{ N}$$

Dilution d'une solution: passage d'un % à un % inférieur

Exemples:

1) On a 100 cm³ de NaOH 40%, d = 1,43. Combien doit-on ajouter d'eau pour avoir du NaOH à 20%?

Solution

100 cm³ de NaOH 40% ont une masse de 143 g.

$$\text{Ils contiennent } \frac{143 \text{ g} \times 40}{100} = 57,2 \text{ g de NaOH}$$

La masse de NaOH ne va pas changer lors de la dilution.

La masse totale augmentera de x g d'eau.

$$\frac{57,2}{143 + x} = 0,2 = \frac{20}{100}$$

$$57,2 = 28,6 + 0,2 x$$

$$0,2 x = 28,6$$

$$x = 143 \quad \text{on ajoute } 143 \text{ cm}^3 \text{ d'eau}$$

2) On dissout 10 g de Na₂CO₃ dans 90 cm³ d'eau. Quel est le % de la solution?
Combien doit-on ajouter d'eau pour réduire le % de moitié?

Solution

$$\% = \frac{10 \times 100}{10 + 90} = 10\%$$

On doit ajouter x g d'eau pour avoir une solution à 5%.

$$\frac{10}{100 + x} = \frac{5}{100} = 0,05 \quad ; \quad x = 100$$

On ajoutera 100 cm³ d'eau.

Passage des degrés Baumé à la densité

Cette notion du degré Baumé est presque abandonnée. Elle est, malgré tout, encore utilisée pour des solutions de densité $d > 1$.

Le passage des degrés Baumé à la densité est donné par la formule suivante:

$$d = \frac{145}{145 - \text{Bé}}$$

Ex. H₂SO₄ conc 66 Bé ; $d = \frac{145}{145 - 66} = 1,835$

C'est la concentration maximale de H₂SO₄

G. Dilution et mélange de solutions contenant un même soluté

1. On dispose de 2 solutions de AgNO₃: l'une d'un volume de 80 ml a une concentration égale à 17 g/l de solution, l'autre d'un volume de 120 ml a une concentration de 51 g/l de solution. On les mélange. Quelle sera la concentration de la solution résultante?

Dans la 1^{ère} solution de 80 ml, il y a $\frac{17 \text{ g} \times 80 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1,36 \text{ g}$ de AgNO₃.

Dans la 2^{ème} solution de 120 ml, il y a $\frac{51 \text{ g} \times 120 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 6,12 \text{ g}$ de AgNO₃.

Le mélange a un volume de 80 ml + 120 ml = 200 ml.

$$\text{Concentration de AgNO}_3 = \frac{m \cdot 1000}{V} = \frac{7,48 \cdot 1000}{200} \text{ g/l} = 37,4 \text{ g/l de solution}$$

2. On mélange 80 ml de NaOH 5 M avec 45 ml de NaOH 15 M. Calculez la molarité et la normalité du mélange.

On peut affirmer que le nombre de moles de soluté dans la 1^{ère} solution plus son nombre de moles dans la 2^{ème} solution est égal à son nombre de moles dans le mélange. Or le nombre de moles de soluté peut se calculer par la relation:

$$\frac{M \cdot V}{1000} \quad \text{où } V \text{ est en ml.}$$

Si on applique ce qui vient d'être dit, on aura:

$$\frac{M_1 \cdot V_1}{1000} + \frac{M_2 \cdot V_2}{1000} = \frac{M \cdot V}{1000} \quad \text{ou} \quad M_1 \cdot V_1 + M_2 \cdot V_2 = M \cdot V \quad (1)$$

D'autre part, on voit immédiatement que:

$$V = V_1 + V_2 = 80 \text{ ml} + 45 \text{ ml} = 125 \text{ ml.}$$

La relation (1) devient:

$$M = \frac{M_1 \cdot V_1 + M_2 \cdot V_2}{V} = \frac{80 \cdot 5 + 45 \cdot 15}{125} \quad M = 8,6 \text{ M}$$

Pour NaOH, la molarité = la normalité, donc N de NaOH = 8,6 N

3. On mélange 2 solutions de bromure d'H: la 1^{ère} d'un volume de 50 ml contient 4 g de HBr, la 2^{ème} d'un volume de 100 ml contient 11 g de HBr. Calculez la molarité du mélange.

M_m de HBr = 80,9 g.

Le mélange contient 4 g + 11 g = 15 g de HBr.

Le volume du mélange: 50 ml + 100 ml = 150 ml.

On a 15 g de HBr dans 150 ml de solution.

La concentration de HBr sera de: $\frac{m \cdot 1000}{150} = 100 \text{ g/l de solution.}$

$M \cdot M_m = C$ ou concentration en g/l.

$$M = \frac{C}{M_m} = 1 \text{ M} \times \frac{100}{80,9} \approx 1,236 \text{ M}$$

4. Combien faut-il ajouter de g de solution de KOH à 15% à 300 g de solution à 35% pour avoir une solution finale à 27%?

Etant donné que l'on ne connaît pas la masse volumique de ces solutions on ne peut pas appliquer la méthode vue dans l'exercice 2.

1) On peut affirmer que la masse de la 1^{ère} solution (a) + masse de la 2^{ème} solution (b) = masse du mélange (c).

$$a + b = c$$

2) Connaissant la masse d'une solution et le % en masse du soluté dans cette solution, on peut calculer la masse de soluté:

Masse de soluté = masse de la solution x fraction massique du soluté.

Ex. Dans 600 g de solution de KOH à 35% il y aura: $600 \text{ g} \times \frac{35}{100} = 210 \text{ g}$ de KOH

3) Dans tout mélange de solutions, la masse du soluté de la 1^{ère} solution + masse de soluté de la 2^{ème} solution = masse du soluté dans le mélange.

Cela nous donne:

$$a \cdot \frac{P}{100} + b \cdot \frac{P'}{100} = c \cdot \frac{P''}{100}$$

$$a P + b P' = c P''$$

$$a P + b P' = (a + b)P''$$

$$\begin{array}{ll} \text{Données: } P = 15\% & P' = 35\% \\ & b = 300 \text{ g} & P'' = 27\% \end{array}$$

Question: $a = ?$

$$a \cdot 15 + 300 \cdot 35 = (a + 300)27$$

$$15a + 10500 = 27a + 8100$$

$$12a = 2400 \quad a = \frac{2400}{12} \text{ g} = 200 \text{ g.}$$

Il faudra ajouter 200 g de solution à 15%.

5. Quel volume d'une solution de NH_3 à 32,5% ($\mu = 0,888 \text{ g/ml}$) faut-il mélanger à 800 ml de NH_3 à 11,6% ($\mu = 0,954 \text{ g/ml}$) pour obtenir une solution à 22,4%.

Il est possible d'appliquer la même méthode que dans l'exercice précédent à condition de calculer d'abord la masse de la solution à 11,6%.

$$m = \mu \cdot V = 0,954 \cdot 800 \text{ g} = 763,2 \text{ g.}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Données: } P = 32,5\% & P' = 11,6\% \\ & b = 763,2 \text{ g} & P'' = 22,4\% \end{array}$$

Question: $a = ?$

$$a P + b P' = (a + b) P''$$

$$a \cdot 32,5 + 763,2 \cdot 11,6 = (a + 763,2)22,4.$$

$$a \cdot 32,5 - a \cdot 22,4 \approx 17096 - 8853$$

$$10,1a = 8243 \quad a = 1 \text{ g} \times \frac{8243}{10,1} \approx 816 \text{ g}$$

La 1^{ère} solution a une masse de 816 g.

$$\text{Son volume } V = \frac{m}{\mu} = \frac{816}{0,888} \text{ ml} \approx 919 \text{ ml.}$$

6. Quel volume d'une solution de bromate de K 0,3 N faut-il ajouter à 500 ml de solution de KBrO_3 0,05 N pour obtenir une solution 0,1 N?

$$N_1 \cdot V_1 + N_2 \cdot V_2 = N \cdot V$$

$$V = V_1 + V_2 = V_1 + 500$$

$$0,3 \cdot V_1 + 500 \cdot 0,05 = (V_1 + 500) \cdot 0,1.$$

$$0,3 V_1 + 25 = 0,1 V_1 + 50$$

$$0,2 V_1 = 25$$

$$V_1 = \frac{25}{0,2} \text{ ml} = 125 \text{ ml.}$$

Il faut utiliser 125 ml de solution de KBrO_3 0,3 N.

7. Quels volumes d'acide perchlorique à 50% ($\mu = 1,41 \text{ kg/dm}^3$) et d'acide perchlorique à 16% ($\mu = 1,1 \text{ kg/dm}^3$) faut-il mélanger pour obtenir 2 kg d'acide perchlorique à 36%?

$$\begin{array}{ll} \text{Données: } a + b = 2000 \text{ g.} & P' = 16\%. \\ & P = 50\%. & P'' = 36\%. \end{array}$$

$$\text{Questions: } V_1 = ? \quad V_2 = ? \quad 28000 = 34 b$$

$$a \cdot P + b \cdot P' = (a + b)P' = (a + b)P'' \quad b = \frac{28000}{34} \approx 823,5 \text{ g}$$

$$a \cdot 50 + b \cdot 16 = 2000 \cdot 36$$

$$a + b = 2000 \quad a = 2000 - b$$

$$(2000 - b)50 + b \cdot 16 = 72000$$

$$100000 - 50 b + 16 b = 72000$$

$$\begin{array}{l} a = 2000 - b \\ = 2000 \text{ g} - 823,5 \text{ g} \\ = 1176,5 \text{ g} \end{array}$$

$$V_1 = \frac{m}{\mu} = \frac{1176,5}{1,41} \text{ ml} \approx 834 \text{ ml.}$$

$$V_2 = \frac{m}{\mu} = \frac{823,5}{1,1} \text{ ml} \approx 749 \text{ ml.}$$

8. Quel volume de H_3PO_4 à 55% ($\mu = 1,38 \text{ kg/dm}^3$) faut-il diluer avec de l'eau pure pour obtenir 5 l de solution 0,1 M?

M_m de $\text{H}_3\text{PO}_4 = 98 \text{ g.}$

M de H_3PO_4 à 55%:

$$M = \frac{\mu \cdot P \cdot 10}{M_m} = \frac{55 \cdot 1,38 \cdot 10}{98} \approx 7,74 \text{ M}$$

$$V_1 \cdot M_1 = V_2 \cdot M_2$$

Données: $M_1 = 7,74 \text{ M}$
 $V_2 = 5000 \text{ ml}$
 $M_2 = 0,1 \text{ M}$

Question: $V_1 = ?$

$$V_1 = \frac{M_2 \cdot V_2}{M_1} = \frac{5000 \cdot 0,1}{7,74} \approx 64,6 \text{ ml}$$

9. Quel volume de H_2SO_4 36 N faut-il utiliser pour obtenir après dilution 540 ml de H_2SO_4 1 N?

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Données: $N_1 = 36 \text{ N}$
 $N_2 = 1 \text{ N}$
 $V_2 = 540 \text{ ml}$

Question: $V_1 = ?$

$$V_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{N_1} = \frac{540 \cdot 1}{36} \text{ ml} \approx 15 \text{ ml}$$

10. Quel volume d'eau distillée faut-il ajouter à 10 ml de NaCl 5 M pour avoir une solution 0,2 M?

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

Données: $V_1 = 10 \text{ ml}$
 $M_1 = 5 \text{ M}$
 $M_2 = 0,2 \text{ M}$

Question: Volume d'eau distillée ajouté

$$10 \cdot 5 = 0,2 \cdot V_2$$

$$V_2 = \frac{50}{0,2} \text{ ml} = 250 \text{ ml}$$

Le volume de la solution passe de 10 ml à 250 ml.

V d'eau distillée ajouté = 250 ml – 10 ml = 240 ml.

11. Soient 25 ml de solution de NaOH 0,25 N. On y ajoute 75 ml d'eau distillée. Quelle est la normalité de la solution obtenue?

Données: $V_1 = 25 \text{ ml}$
 $N_1 = 0,25 \text{ N}$
 $V_2 = 100 \text{ ml}$

Question : $N_2 = ?$

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$
$$25 \cdot 0,25 = 100 \cdot N_2$$
$$N_2 = \frac{6,25}{100} = 0,0625 \text{ N}$$

12. Quel volume de solution de Na_2CO_3 1 M faut-il diluer pour obtenir 500 ml de solution 0,004 N?

$$n = 2$$

Na_2CO_3 1 M = Na_2CO_3 2 N.

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

Données: $N_1 = 2 \text{ N}$
 $V_2 = 500 \text{ ml}$
 $N_2 = 0,004 \text{ N}$

Question: $V_1 = ?$

$$V_1 \cdot 2 = 500 \cdot 0,004$$
$$V_1 = \frac{2}{2} \text{ ml} = 1 \text{ ml}$$

Il faut prélever 1 ml de solution de Na_2CO_3 1 M, de préférence avec une pipette jaugée de 1 ml pour avoir une bonne précision.

13. Quel volume d'eau faut-il ajouter à 50 ml de solution d'acide sulfurique à 90% ($\mu = 1,88 \text{ kg/dm}^3$) pour préparer une solution 0,3 N?

$$N = \frac{P \cdot \mu \cdot 10 \cdot n}{M_m} = \frac{90 \cdot 1,88 \cdot 10 \cdot 2}{98} = \frac{3384}{98} = 34,53 \text{ N}$$

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$50 \cdot \frac{3384}{98} = V_2 \cdot 0,3 \quad V_2 = \frac{50 \cdot 3384}{0,3 \cdot 98} = \frac{169200}{29,4} \text{ ml} = 5755 \text{ ml}$$

Il faudra ajouter $5755 \text{ ml} - 50 \text{ ml} = 5705 \text{ ml}$ d'eau pure.

14. Quel volume d'une solution de chlorure de fer (III) à 81 g/l faut-il utiliser pour obtenir un l de solution à 4,05 g/l?

M_m de $\text{FeCl}_3 = 162 \text{ g}$.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$81 \cdot V_1 = 1000 \cdot 4,05$$

$$V_1 = \frac{1000 \cdot 4,05}{81} = 50 \text{ ml}$$

15. Quelle masse d'une solution de nitrate d'Ag à 50% ($\mu = 1,706 \text{ kg/dm}^3$) doit-on utiliser pour préparer 5 kg de solution à 2%? Quel volume d'eau distillée faudra-t-il ajouter? Quel est le volume de la solution initiale?

$$\text{La masse de AgNO}_3 \text{ à 2\% dans 5 kg de solution} = \frac{2 \times 5000}{100} = 100 \text{ g de AgNO}_3$$

Par conséquent, dans la solution initiale à 50%, il y avait 100 g de AgNO_3 puisqu'on n'ajoute que de l'eau distillée.

Dans 100 g de solution à 50%, il y a 50 g de AgNO_3 .

Donc, pour avoir 100 g de AgNO_3 , il faudra:

$$\frac{100 \text{ g} \times 100 \text{ g}}{50 \text{ g}} = 200 \text{ g de solution à 50\%}$$

Masse et volume d'eau distillée à ajouter:

Avant dilution, on a 200 g de solution à 50%.

Après dilution, on a 5000 g de solution à 2%.

La masse d'eau à ajouter sera: $5000 \text{ g} - 200 \text{ g} = 4800 \text{ g}$.

Volume approximatif d'eau à ajouter: 4800 ml.

$$\text{Volume de la solution initiale: } \mu = \frac{m}{V} \quad V = \frac{m}{\mu} = \frac{200}{1,706} \approx 117,2 \text{ ml}$$

Autre méthode: pour la partie a) seulement.

La concentration est donnée en % en masse et d'autre part, la masse de soluté est la même avant et après dilution.

Nous pourrions donc appliquer une méthode semblable à celle développée dans l'exercice 4.

a P = b P' (1) où a = masse de la solution avant dilution.

$P = \% \text{ en masse avant dilution.}$
 $b = \text{masse de la solution après dilution.}$
 $P' = \% \text{ en masse après dilution.}$

La relation (1) devient: $a \cdot 50 = 5000 \cdot 2$

$$a = \frac{10000}{50} = 200 \text{ g}$$

Il faudra 200 g de solution à 50%.

16. Quelle masse de HCl à 35,4% ($\mu = 1,18 \text{ kg/dm}^3$) doit-on utiliser pour préparer 1 kg de solution à 10%? Quel volume d'eau distillée faudra-t-il ajouter?

Dans 100 g de solution à 10%, il y a 10 g de HCl.

Dans 1 kg de solution à 10%, il y a 100 g de HCl.

Donc, dans la solution à 35,4% utilisée, il doit y avoir 100 g de HCl, puisqu'on n'y ajoute que de l'eau distillée.

Donc, pour avoir 100 g de HCl, il faut 282,5 g de solution à 35,4%.

$$100 \text{ g de HCl} \longrightarrow \frac{100 \text{ g} \times 100 \text{ g}}{35,4 \text{ g}} \approx 282,5 \text{ g de solution à 35,4\%}$$

La masse d'eau ajoutée: Avant dilution: 282,5 g de solution à 35,4%.
Après dilution: 1000 g de solution à 10%.

Il faut ajouter $1000 \text{ g} - 282,5 \text{ g} = 717,5 \text{ g}$ d'eau distillée c.à.d. approximativement 717,5 ml.

Autre méthode: pour la 1^{ère} question seulement.

$$a \cdot P = b \cdot P'$$

$$a \cdot 35,4 = 1000 \cdot 10 \quad a = \frac{10000}{35,4} \text{ g} \approx 282,5 \text{ g.}$$

Il faudra utiliser 282,5 g de solution à 35,4%

17. Quel volume d'eau faut-il ajouter à 200 ml d'eau oxygénée pure ($\mu = 1,45 \text{ g/ml}$) pour obtenir de l'eau oxygénée à 20%?

La masse des 200 ml de H_2O_2 pure: $m = \mu \cdot V = 1,45 \cdot 200 \text{ g} = 290 \text{ g.}$

On a donc 290 g de H_2O_2 pure.

Dans la solution à 20%, il y aura 290 g de H_2O_2 puisqu'on n'ajoute que de l'eau distillée.

Or 100 g de cette solution contiennent 20 g de H_2O_2 .

Pour avoir 290 g de H₂O₂, il faut $\frac{100 \text{ g} \times 290 \text{ g}}{20 \text{ g}} = 1450 \text{ g}$ de solution à 20%.

Ou $a \cdot P = b \cdot P'$
 $290 \cdot 100 = b \cdot 20$ $b = \frac{29000}{20} \text{ g} = 1450 \text{ g}$

On avait au départ 290 g de H₂O₂ pur (c.à.d. H₂O₂ à 100%) et on obtient 1450 g de solution à 20%.

La masse d'eau à ajouter sera de $1450 \text{ g} - 290 \text{ g} = 1160 \text{ g}$ d'eau occupant un volume approximatif de 1160 ml.

18. On mélange 300 g de solution de SnCl₂ à 60% ($\mu = 1,58 \text{ g/ml}$) avec 900 g de solution de SnCl₂ à 40% ($\mu = 1,36 \text{ g/ml}$). Quelle sera la concentration de la solution obtenue en % en masse, en molarité et en normalité?

a) % en masse: $a P + b P' = (a + b)P''$
 $300 \cdot 60 + 900 \cdot 40 = (300 + 900) P''$

$$P'' = \frac{18000 + 36000}{1200} = \frac{54000}{1200} = \frac{540}{12} = 45\%$$

Le mélange est à 45% en masse.

b) Molarité du mélange.

Pour calculer la molarité du mélange, on a besoin de son volume et donc du volume des 2 solutions de départ.

$$V_1 = \frac{m}{\mu} = \frac{300}{1,58} \approx 190 \text{ ml}$$

$$V_2 = \frac{m}{\mu} = \frac{900}{1,36} \approx 662 \text{ ml}$$

V du mélange = 190 ml + 662 ml = 852 ml

masse du mélange = 300 g + 900 g = 1200 g

M_m de SnCl₂ = 189,6 g.

Dans le mélange, il y a 45% de SnCl₂. La masse de SnCl₂ dans ce mélange sera:

$$1200 \text{ g} \times \frac{45}{100} = 540 \text{ g.}$$

$$M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M_m} = \frac{540 \cdot 1000}{852 \cdot 189,6} \approx 3,34 \text{ M}$$



Pour chaque mole de SnCl_2 , on a 1 mole d'ions Sn^{2+} équivalente à 2 moles d'ions hydronium. Donc $n = 2$.

$$N = M \cdot n = 3,34 \cdot 2 = 6,68 \text{ N.}$$

19. Comment peut-on préparer 4 l de solution de KOH à 10% ($\mu = 1,09 \text{ g/ml}$) à partir de KOH à 48,8% et d'eau?

On mélange une solution de KOH à 48,8% avec de l'eau pure pour obtenir une solution à 10%.

% en masse: $P = 48,8\%$

$P' = 0\%$ (eau pure)

$P'' = 10\%$

$$a \cdot P + b \cdot P' = (a + b) P''$$

$$a + b = m = \mu \cdot V = 1,09 \cdot 4000 \text{ g} = 4360 \text{ g.}$$

$$a \cdot 48,8 + b \cdot 0 = 4360 \cdot 10$$

$$a = \frac{43600}{48,8} \text{ g} = 893 \text{ g}$$

Il faut donc 893 g de solution à 48,8% à laquelle on ajoute une quantité d'eau distillée égale à: $4360 \text{ g} - 893 \text{ g} = 3467 \text{ g}$ d'eau c.à.d. approximativement 3467 ml d'eau.

20. Quel volume d'eau faut-il ajouter à 2 kg de solution de chlorure de zinc à 60% à 20°C pour obtenir une solution à 16%?

$$a P + b P' = (a + b) P''$$

$$2000 \cdot 60 + b \cdot 0 = (2000 + b) 16$$

$$120000 = 32000 + 16 b$$

$$b = \frac{88.000}{16} = 5500 \text{ g}$$

Il faudra ajouter 5500 g d'eau pure.

Volume d'eau dist $\approx 5500 \text{ ml}$.

21. Quel volume d'eau faut-il ajouter à 500 ml de solution de FeSO_4 à 40% ($\mu = 1,24 \text{ kg/dm}^3$) pour obtenir une solution à 18%?

$$\text{La masse de la solution à 40\%: } m = \mu \cdot V = 1,24 \cdot 500 \text{ g} = 620 \text{ g.}$$

$$a \cdot P + b \cdot P' = (a + b) P''$$

$$620 \cdot 40 + b \cdot 0 = (620 + b) 18$$

$$24800 = 11160 + 18 b$$

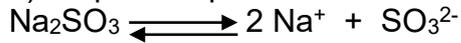
$$18 b = 24800 - 11160 = 13640$$

$$b = \frac{13640}{18} \text{ g} = 758 \text{ g}$$

Il faudra ajouter 758 g d'eau pure c.à.d. approximativement 758 ml d'eau pure.

22. Quel volume d'une solution de Na_2SO_3 contenant 40 mg de Na^+ / ml faut-il utiliser pour préparer 2 l de solution 0,4 N?

a) D'après l'équation d'ionisation:



$$M \text{ de } \text{Na}^+ = 2 \times M \text{ de } \text{Na}_2\text{SO}_3$$

$$M \text{ de } \text{Na}_2\text{SO}_3 = \frac{M \text{ de } \text{Na}^+}{2}$$

Or, il y a 40 mg de Na^+ / ml c.à.d. 40 g de Na^+ / l.

M_m de Na = 23 g.

$$M \text{ de } \text{Na}^+ = \frac{C}{M_m} = 1 \text{ M} \times \frac{40}{23} \approx 1,74 \text{ M}$$

$$\text{La solution de } \text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ sera: } \frac{1,74}{2} \text{ M} = 0,87 \text{ M (avant dilution)}$$

La solution obtenue est 0,4 N ou 0,2 M ($n = 2$ pour Na_2SO_3)

b) Il s'agit maintenant d'un problème de dilution d'une solution:

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \quad V_1 = \frac{M_2 \cdot V_2}{M_1} = \frac{2000 \cdot 0,2}{0,87} \approx 460 \text{ ml.}$$

Il faudra utiliser 460 ml de la solution initiale à laquelle on ajoute 2000 ml – 460 ml = 1540 ml d'eau distillée.

23. On prépare une solution normale d'acide sulfurique en prélevant une masse m g de H_2SO_4 concentré (à 98% d'acide pur, en masse) et en diluant cette masse m dans de l'eau distillée jusqu'à obtenir un l de solution. Calculez m ?

$$1 \text{ l de solution } 1 \text{ N de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ contient } 1 \text{ éq-g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ c.à.d. } \frac{98 \text{ g}}{2} = 49 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Une solution à 98% contient 98 g de H_2SO_4 pour 2 g d'eau.

98 g de H₂SO₄ → 100 g de solution à 98%.

49 g de H₂SO₄ → $\frac{100 \text{ g} \times 49 \text{ g}}{98 \text{ g}}$ = 50 g de solution à 98%

$$m = 50 \text{ g}$$

24. On mélange:

- 10 ml de H₂SO₄ 0,05 M.

- 20 ml de H₂SO₄ 0,06 M.

- 20 ml de H₂SO₄ 0,08 M.

Quelle est la normalité du mélange?

$$M_1 \cdot V_1 + M_2 \cdot V_2 + M_3 \cdot V_3 = M \cdot V \quad \text{où } V = V_1 + V_2 + V_3 = 50 \text{ ml}$$

$$10 \cdot 0,05 + 20 \cdot 0,06 + 20 \cdot 0,08 = M \cdot 50$$

$$M = \frac{0,5 + 1,2 + 1,6}{50} \quad M = \frac{3,3}{50} \quad M = 0,066 \text{ M}$$

$$N = M \times n = 0,066 \times 2 \text{ N} = 0,132 \text{ N} \quad (n = 2 \text{ pour H}_2\text{SO}_4).$$

CHAPITRE II : INTRODUCTION A LA CHIMIE ANALYTIQUE

L'analyse joue un rôle important en chimie. On différencie la chimie analytique organique de la chimie analytique minérale ou inorganique. La chimie analytique organique a pour objet l'étude des substances organiques c.à.d. des substances contenant essentiellement du C et de l'H. La chimie analytique inorganique a pour objet l'étude des substances qui ne sont pas organiques et que l'on a coutume d'appeler minérales. Nous nous intéresserons pour cette année de la chimie analytique minérale qui se divise en deux parties: **l'analyse qualitative** et **l'analyse quantitative**.

On entend par l'analyse qualitative la méthode d'identification des éléments (ou des ions) qui composent la substance étudiée. Le but de l'analyse quantitative est de déterminer la composition quantitative des divers éléments ou combinaisons qui entrent dans la composition du corps à étudier. La chimie analytique est donc cette science qui étudie l'élaboration et la théorie des méthodes d'analyse chimique.

La chimie analytique et en particulier l'analyse qualitative ont une importance scientifique et pratique énorme car elles sont des méthodes principales qui permettent d'étudier des substances et leur transformation. Elles jouent également un très grand rôle dans les disciplines scientifiques voisines de la chimie:

minéralogie, géologie, physiologie, microbiologie ainsi qu'en médecine, en agronomie et dans la technique.

Les tâches de l'analyse qualitative peuvent être remplies aux moyens des méthodes diverses. Ce sont les méthodes chimiques, physiques et physico-chimiques. Les méthodes chimiques d'analyse qualitative font passer l'élément ou l'ion recherché dans un nouveau composé possédant telle ou telle propriété caractéristique grâce auquel on ne peut établir que ce composé est obtenu.

La transformation chimique qui se produit dans ce cas s'appelle **réaction analytique**. La substance qui la provoque s'appelle **réactif**. Selon la quantité de substance sur laquelle on peut réaliser la réaction analytique on distingue la macroanalyse, la microanalyse et la semi-microanalyse.

La macroanalyse utilise des quantités relativement grandes de substance: 0,5 à 1 g ou, dans le cas d'une solution, 20 à 50 ml.

La microanalyse utilise des quantités environ 100 fois plus faibles de substances. On emploie des réactions de grande sensibilité qui permettent d'identifier les différents constituants même s'ils se trouvent à l'état de trace. Les réactions sont réalisées par la méthode microcristalloscopique ou l'analyse à la touche. Avec la méthode microcristalloscopique, les réactions se font sur un porte-objet de verre. La présence de l'ion recherché est reconnue en examinant au microscope l'aspect des cristaux formés.

Dans l'analyse à la touche, on emploie des réactions qui s'accompagnent d'un virage de coloration de la solution ou d'une obtention d'un précipité coloré. Les réactions se font sur une bande de papier filtre. On peut aussi effectuer les réactions à la touche sur les plaques à godets de porcelaine, sur des verres de montre, dans des capsules de porcelaine, etc.

La semi-microanalyse est intermédiaire entre la macro- et la micro-analyse. Elle utilise des quantités de substance à analyser de l'ordre d'une vingtième ou vingt-cinquième de celles qu'emploie la macroanalyse. Les méthodes de l'analyse physiques et physico-chimiques font objet d'une partie spéciale.

L'analyse quantitative se propose de déterminer la composition quantitative des corps simples qui constituent la substance à étudier. L'analyse qualitative doit précéder l'analyse quantitative parce qu'on ne peut choisir la méthode de dosage quantitative convenable que si l'on connaît les éléments ou les ions présents dans la solution. L'analyse chimique est d'une importance capitale pour le contrôle chimique qui s'effectue dans plusieurs domaines de la vie quotidienne.

CHAPITRE III : ANALYSE QUALITATIVE

III.1. Identification des ions (cations et anions) en solution

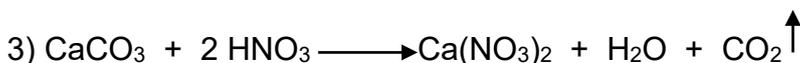
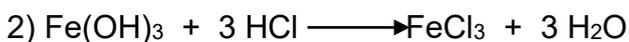
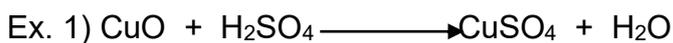
III.1.1. Réalisation des réactions analytiques

Les réactions analytiques peuvent être effectuées par voie sèche ou par voie humide. Parmi les réactions qui s'effectuent par voie sèche, on compte la coloration des flammes par les sels de certains métaux, la formation des perles colorées à

partir du tétraborate de sodium ou borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ou à partir de l'hydrogénophosphate de sodium et d'ammonium ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) par fusion des sels de certains métaux.

Par exemples: Na a la coloration jaune vive.
K a la coloration violette pâle.
Sr a la coloration rouge carmin.
Ba a la coloration verte.

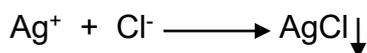
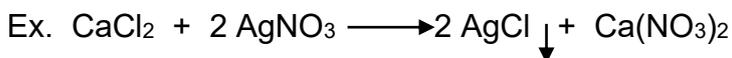
Les réactions par voie sèche jouent un rôle auxiliaire et sont habituellement employées en tant qu'essais préliminaires. Le plus souvent, l'analyse qualitative recourt à des réactions réalisées par voie humide c.à.d. se produisant entre substances en solution. Le solvant employé est généralement l'eau. Si la substance est insoluble dans l'eau, on utilise des acides. Dans ce dernier cas, il se produit une transformation de la substance en sel hydrosoluble.



L'analyse qualitative n'emploie que des réactions qui s'accompagnent d'un effet extérieur:

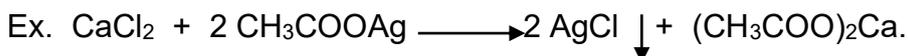
- a) Le changement de couleur de la solution.
- b) Le dépôt d'un précipité.
- c) Le dégagement des gaz.

Les réactions par voie humide s'effectuent habituellement entre ions libres et permettent directement d'identifier non pas les éléments mais les ions formés.



(même réaction sous forme ionique)

Cette dernière équation s'appelle **équation ionique** de la solution. L'équation ionique montre que le fond de la réaction considérée consiste dans l'interaction des ions d'Ag et de Cl se trouvant dans la solution et qui forment un précipité de AgCl. Le réactif de l'ion Cl^- n'est pas AgNO_3 mais les ions Ag^+ présents dans la solution.



(on obtient toujours le même précipité)

Si un élément forme des ions de valences différentes, chacun d'entre eux possède ses propres réactions caractéristiques c.à.d. analytiques.

Par exemple, par action des bases (ion OH^-) sur l'ion Fe^{3+} , on obtient un précipité brun-rouge de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ alors que l'attaque des bases sur Fe^{2+} donne des précipités

verts sales de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. De la même façon, les réactions de Cu^{2+} diffèrent de celles de Cu^+ , etc.

La dissociation électrolytique est d'un grand intérêt pour la chimie analytique. Le nombre de cations le plus important est relativement faible (25 environ). Les anions les plus connus sont à peu près autant. Mais le nombre de sels formés par eux dépasse 600. Ainsi, il suffit de connaître les réactions de 50 ions pour savoir rechercher n'importe lequel de ces sels. Chaque ion a sa réaction analytique par laquelle on peut l'identifier.

III.1.2. Conditions de réalisation des réactions

Sensibilité et spécificité des réactions analytiques

Lorsqu'on effectue une réaction analytique, il est nécessaire de créer des conditions déterminées qui sont fonction des produits qui se forment car autrement le résultat de la réaction serait douteux. Une des conditions essentielles de la réussite des réactions est d'opérer dans un milieu convenable, celui-ci sera obtenu selon les besoins par l'adjonction d'un acide ou d'une base à la solution.

Une autre condition importante est la température de la solution. Les précipités dont la solubilité augmente avec la température ne doivent pas être obtenus à partir d'une solution chauffée. Une condition très importante pour le déroulement de la réaction est la conservation suffisante de l'ion recherché dans la solution. Une substance ne peut précipiter que si elle se forme dans la solution à une concentration dépassant sa solubilité dans des conditions données. Si la substance est très difficilement soluble, elle précipite même pour de très faibles concentrations de l'ion recherché.

On dit qu'une **réaction** de ce genre est **sensible**. La sensibilité des réactions se caractérise quantitativement par 2 critères:

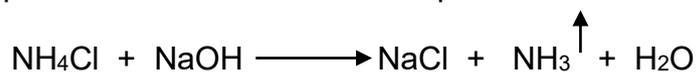
- la limite de sensibilité et
- la dilution limite.

La limite de sensibilité est la quantité minimale de substances ou d'ions qui peut être décelée par la réaction considérée dans des conditions déterminées. On l'exprime ordinairement en μg ($1\mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$). La limite de sensibilité ne donne pas une caractéristique complète de la réaction puisque la quantité absolue n'est pas seule à intervenir et que la concentration de la substance ou de l'ion considéré dans la solution joue également un rôle. On utilise également la dilution limite.

La dilution limite est la concentration minimale de la substance ou de l'ion pour laquelle la recherche est possible à l'aide de la réaction considérée. La dilution limite s'exprime par le rapport $1/G$ où G est la masse du solvant correspondant à l'unité de masse de la substance ou de l'ion considéré. La concentration des réactifs joue un très grand rôle. La sensibilité de la réaction s'élève avec elle jusqu'à une certaine limite. La sensibilité des réactions pour lesquelles on observe la formation d'un précipité peut souvent être exaltée par addition d'alcool éthylique par ex. qui diminue la solubilité des composés minéraux.

L'emploi des réactions de haute sensibilité permet de détecter de très petites quantités de l'ion correspondant. Toutefois, il faut tenir compte que plus la réaction est sensible, plus il y a des dangers de prendre des traces des ions identifiés qui souillent les réactifs employés pour la présence de cet ion dans la substance étudiée. Pour éviter une telle erreur, il faut s'assurer de la pureté des réactifs en effectuant un essai à blanc c.à.d. un essai réalisé avec les réactifs donnés en l'absence de la substance étudiée. Outre la sensibilité des réactions, leur spécificité est d'un grand intérêt pour l'analyse. La **réaction** est **spécifique** d'un ion donné quand elle permet de l'identifier en présence d'un autre ion.

Considérons par ex. l'identification de NH_4^+ par une base à chaud.



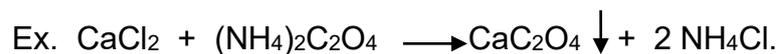
Cependant, on ne connaît pas un très grand nombre de réactions spécifiques. En chimie analytique, on rencontre le plus souvent des réactions qui donnent un effet identique ou analogue avec plusieurs ions.

Les **réactions** qui fournissent un effet analogue qu'avec un nombre limité d'ions sont appelées **sélectives**. Le degré de sélectivité d'une réaction est d'autant plus élevé que le nombre d'ions avec lesquels elle donne un effet positif est plus petit.

III.1.3. Analyse fractionnée et analyse systématique

En utilisant les réactions spécifiques, on peut identifier les ions par la méthode fractionnée c.à.d. directement dans des fractions séparées de la solution étudiée sans se préoccuper des autres ions qu'elle contienne. L'ordre dans lequel s'opère l'identification des différents ions n'a alors aucune importance. Quand il n'y a pas des réactions sélectives assez sûres et que l'on ne peut augmenter leur sélectivité par un procédé quelconque, la recherche des ions considérés par la méthode fractionnée est impossible.

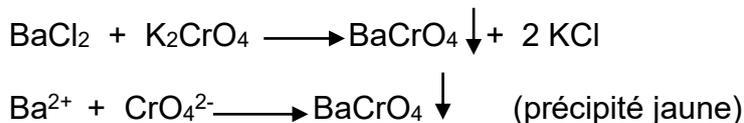
Dans ce cas, il convient d'élaborer n ordres déterminés des réactions d'identification des différents ions c.à.d. d'établir une marche systématique de l'analyse. Cette marche consiste à ne passer à la recherche de chaque ion qu'après avoir préalablement identifié et éliminé dans la solution tous les autres ions qui empêchent son identification c.à.d. qui réagissent avec le réactif employé.



Ainsi donc, pour rechercher l'ion Ca^{2+} en solution, il faut d'abord vérifier qu'elle ne contient pas des ions Ba^{2+} .

Si le test est négatif, on passe directement à la caractérisation de Ca^{2+} par $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Si le test est positif, ne passer à la recherche de l'ion Ca^{2+} qu'après avoir éliminé complètement l'ion Ba^{2+} qui gêne son identification en réagissant avec l'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Pour éliminer Ba^{2+} par exemple:



Il faut alors recourir à la filtration et au lavage pour séparer ce précipité (qui contient Ba^{2+}) de la solution restante (qui contient Ca^{2+} à rechercher).

III.1.4. Classification des cations en analyse qualitative – Réactifs généraux

Dans l'analyse systématique, les ions ne sont pas séparés d'un mélange un par un mais en groupe en utilisant leur comportement analogue vis-à-vis de certains réactifs appelés **réactifs généraux**.

En chimie analytique, la classification des ions repose sur les différences de solubilité des sels et des hydroxydes qu'ils forment ; différences qui permettent de séparer les groupes d'ions les uns des autres. Les cations se divisent en 5 groupes en fonction des différences de solubilité de leurs sulfures, chlorures, carbonates et hydroxydes.

Sur la base des données du tableau (qui sera donné par après), la séparation des cations se réalise comme suit:

a) La solution étudiée est acidifiée par HCl dilué. Les cations du premier sous-groupe du groupe IV précipitent sous forme des chlorures: AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 .

b) Après avoir éliminé le précipité des chlorures, on fait passer à travers la solution l'acide H_2S gazeux.

Les cations du 2^{ème} sous-groupe du groupe IV et les cations du 5^{ème} groupe précipitent alors sous forme des sulfures: CuS , CdS , Bi_2S_3 , HgS , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_3 , As_2S_5 , SnS_2 .

Pour séparer les cations du groupe V, on traite le précipité par Na_2S . Les cations du 5^{ème} groupe passent alors dans la solution sous forme de thiosels: Na_2SnS_3 , Na_3AsS_3 , Na_3AsS_4 , Na_3SbS_4 , Na_2HgS_2 .

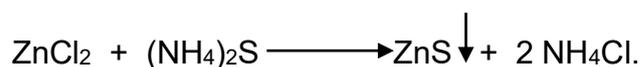
Les sulfures des cations du groupe IV restent dans le précipité.

Les thiosels des cations du groupe V sont solubles dans l'eau.

c) La solution, après élimination du précipité des sulfures du groupe IV et du groupe V, est neutralisée par NH_4OH et traitée par $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Les sulfures (FeS , MnS , ZnS , CoS , NiS) et les hydroxydes ($\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$) précipitent alors.





d) Après avoir détruit l'excès de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ par ébullition avec l'acide acétique (CH_3COOH), on attaque la solution par le carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Les cations du groupe II précipitent alors sous forme des carbonates: BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 .



Les cations du groupe I: K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , ... restent dans la solution où on les recherche.

NB:

1. Les réactifs généraux ne séparent pas les cations d'une solution un à un mais un groupe de cations ayant presque le même comportement chimique vis-à-vis du réactif employé. Seuls les réactifs spécifiques à chaque ion les séparent un à un à l'intérieur de chaque groupe.

2. Il existe d'autres types de classification des cations mais celle qui a été donnée est la plus commode et récente.

3. Chaque groupe de cations possède un réactif général (sauf le 1^{er} groupe) et des réactifs spécifiques.

4. Chaque fois que nous serons appelés à faire l'analyse d'un mélange de cations d'un groupe ou de plusieurs groupes, le protocole d'analyse sera toujours donné.

Sulfures solubles dans l'eau		Sulfures (ou hydroxydes se formant à leur place) insolubles dans l'eau		
Carbonates solubles dans l'eau	Carbonates insolubles dans l'eau	Sulfures (ou hydroxydes) solubles dans les acides dilués	Sulfures insolubles dans les acides dilués	
Groupe I K^+ Na^+ NH_4^+ Mg^{2+}	Groupe II Ba^{2+} Sr^{2+} Ca^{2+}	Groupe III Al^{3+} Cr^{3+} Fe^{3+} Fe^{2+} Mn^{2+} Zn^{2+} Co^{2+} Ni^{2+}	Groupe IV a) Sous-groupe I (Chlorures insolubles dans l'eau). Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . b) Sous-groupe II (Chlorures solubles dans l'eau). Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} .	Groupe V Sulfures solubles dans Na_2S . Hg^{2+} As^{V} As^{III} Sb^{V} Sb^{III} Sn^{IV}

Li ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	et autres ions	Be ²⁺ , Ce ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , VO ₂ ⁺ , UO ₂ ²⁺ , ...	et autres ions	et autres ions
Pas de réactif général	Réactif général: (NH ₄) ₂ CO ₃	Réactif général: (NH ₄) ₂ S	Réactif général: H ₂ S en présence de HCl. Réactif précipitant le sous-groupe I: HCl	Réactif général : Na ₂ S

III.1.5. Classification des anions en analyse qualitative

Elle est fondée généralement sur les différences de solubilité des sels de Ba et d'Ag des acides correspondants. Mais cette classification n'est pas rigoureusement établie. Dans la majorité des cas, les anions ne gênent pas mutuellement leur identification (différence avec les cations). Ainsi, la recherche des anions se fait le plus souvent par la méthode fractionnée. De ce fait, les réactifs généraux servent non pas à séparer les groupes, mais seulement à les mettre en évidence.

A. Premier groupe des anions

Ce groupe comprend: l'ion sulfate SO₄²⁻, l'ion sulfite SO₃²⁻, l'ion thiosulfate S₂O₃²⁻, l'ion carbonate CO₃²⁻, l'ion phosphate PO₄³⁻, l'ion arséniate AsO₄³⁻, l'ion arsénite AsO₃³⁻, l'ion borate BO₂⁻, l'ion chromate CrO₄²⁻, l'ion fluorure F⁻, l'ion silicate SiO₃²⁻, l'ion oxalate C₂O₄²⁻, etc.

Ces anions donnent avec Ba²⁺ des sels peu solubles dans l'eau et (à l'exception de BaSO₄) solubles dans les acides. Aussi les anions du groupe I ne précipitent pas dans les solutions acides à l'état de sels de Ba. En raison de ce qui vient d'être dit, le réactif général du groupe I des anions est BaCl₂ en solution neutre ou faiblement alcaline (pH = 7 à 9).

B. Deuxième groupe des anions

Le groupe II des anions comprend l'ion Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻, ion thiocyanate CNS⁻, l'ion ferricyanure [Fe(CN)₆]³⁻, l'ion ferrocyanure [Fe(CN)₆]⁴⁻, etc.

Ces anions sont précipités par l'ion Ag⁺ en solution nitrique, car les sels d'Ag formés par eux sont insolubles dans HNO₃ dilué.

A la différence des anions du groupe II, les sels d'Ag des anions du groupe III et des anions SO₄²⁻ et F⁻ sont hydrosolubles tandis que ceux des autres anions du groupe I ne sont solubles qu'en présence de HNO₃ dilué.

Les sels de Ba des anions du groupe II sont hydrosolubles. Aussi, à la différence des anions du groupe I, les anions du groupe II ne sont pas précipités par BaCl₂. En solution aqueuse, les anions du groupe II sont incolores, à l'exception des ions [Fe(CN)₆]⁴⁻ et [Fe(CN)₆]³⁻.

C. Troisième groupe des anions

Il comprend l'ion NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , etc. La propriété caractéristique de ce groupe est la solubilité de sels correspondants de Ba, d'Ag par suite de laquelle ni AgNO_3 , ni BaCl_2 ne précipitent les anions du groupe III.

Parmi les sels d'Ag, les moins solubles sont AgNO_2 et CH_3COOAg qui peuvent donc précipiter dans des solutions suffisamment concentrées. Mais ils se dissolvent facilement si on dilue avec de l'eau et qu'on chauffe. Il n'y a pas de réactif général du groupe III. Les anions NO_2^- , NO_3^- et CH_3COO^- sont incolores, l'ion MnO_4^- est violet.

III.2. Equilibres ioniques

1. Degré d'ionisation et force des électrolytes

Le degré d'ionisation α d'un électrolyte est le rapport du nombre n' de molécules ionisées au nombre total n de molécules dissoutes.

$$\alpha = \frac{n'}{n}$$

Ex. Pour KCl en solution décimolaire à la température de 18°C , le degré d'ionisation est 0,85: sur 100 molécules dissoutes, il y a 85 molécules dissociées en ion K^+ et en ion Cl^- .

Remarquons que le degré d'ionisation est aussi le rapport entre le nombre d'ions présents au nombre maximal d'ions possible si l'ionisation de l'électrolyte introduit était totale.

Pour KCl en solution décimolaire à la température de 18°C , le nombre réel d'ions est $85 + 85$ alors que le nombre maximal d'ions est $100 + 100$.

$$\alpha = \frac{170}{200} = 0,85$$

Le degré d'ionisation varie de 0 (ionisation nulle) à 1 (ionisation complète) ; il est d'autant plus voisin de l'unité que l'ionisation est plus complète.

En général, nous appellerons les électrolytes en solution décimolaire:

- électrolytes forts si le degré d'ionisation est $> 0,1$;
- électrolytes faibles si le degré d'ionisation est $< 0,1$.

NB: En solution aqueuse: les électrolytes forts sont très ionisés ; les électrolytes faibles sont peu ionisés.

2. Application de la loi d'action des masses

Dans l'hypothèse d'Arrhénius, l'ionisation d'un électrolyte était un phénomène réversible et aboutissait à un équilibre homogène régi par la loi d'action des masses.

Considérons l'ionisation: $A_aB_b \rightleftharpoons a A^{b+} + b B^{a-}$

A l'équilibre, nous devons avoir la relation:

$$\frac{[A^{b+}]^a \cdot [B^{a-}]^b}{A_aB_b} = K_i$$

dans laquelle K_i est la constante d'ionisation à une température déterminée et $[A^+]$, $[B^-]$ et $[AB]$ les concentrations en A^+ , B^- et AB exprimées les premiers en ion-g/l et la dernière en mole / l.

Or, si on fait varier, à température constante, les concentrations, la constante d'ionisation K_i n'est constante que pour les électrolytes faibles. La loi d'action des masses est donc applicable aux électrolytes faibles mais n'est pas applicable aux électrolytes forts.

3. Relation entre K_i et α

Il y a une relation mathématique étroite entre K_i et α . Si nous dissolvons une mole d'un électrolyte binaire faible AB dans V litres d'eau, l'électrolyte s'ionise partiellement en cation A^+ et en anion B^- . A l'équilibre, nous avons pour une température déterminée: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

$$K_i = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \quad (1)$$

avec $K_i = K_a$ pour un acide faible et $K_i = K_b$ pour une base faible.

Si α = le degré d'ionisation de l'électrolyte, il y a dans la solution: α ions-g A^+
 α ions-g B^-

$(1 - \alpha)$ moles AB



Au départ	1 mole	0	0
A l'éq.	$1 - \alpha$	α	α

Les concentrations $[A^+]$, $[B^-]$ et $[AB]$ valent donc

$$[A^+] = \frac{\alpha}{V} \text{ ions-g de } A^+$$

$$[B^-] = \frac{\alpha}{V} \text{ ions-g de } B^-$$

$$[AB] = \frac{1 - \alpha}{V} \text{ moles de } AB$$

En remplaçant dans la relation d'équilibre (1) $[A^+]$, $[B^-]$ et $[AB]$ par leur valeur respective, nous obtenons successivement:

$$\frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1 - \alpha}{V}} = K_i = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}$$

$$K_i \cdot V = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Cette relation conduit à plusieurs conclusions:

1. Elle permet de calculer le degré d'ionisation pour une concentration donnée si on connaît K_i .

Ex. Soit à calculer α de CH_3COOH M/10 sachant que K_a vaut $1,8 \cdot 10^{-5}$ à $25^\circ C$.

D'après la relation (2): $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10$; $\alpha = 0,0135$

Réciproquement, elle permet de calculer K_i si on connaît pour une concentration donnée α .

Ex. Soit à calculer K_a du sulfure d'hydrogène $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ sachant que le degré d'ionisation est 0,001 en solution M/20.

$$(10^{-3})^2$$

D'après la relation (2): $\frac{\alpha^2}{1 - 0,001} = 20 \cdot K_2$; $K_a = 0,5 \cdot 10^{-7}$

NB: La relation $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = K_i \cdot V$ se simplifie lorsque α est faible ($1 - \alpha \approx 1$) en

$$\alpha^2 = K_i \cdot V \quad ; \quad \alpha = \sqrt{K_i \cdot V}$$

2. Elle permet de déterminer l'influence de la dilution sur le degré d'ionisation.

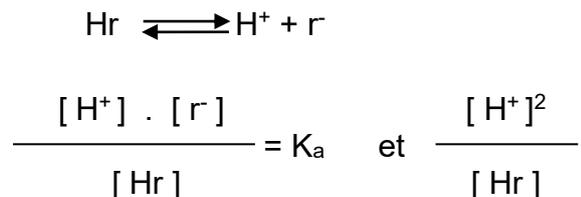
Si V augmente, il faut nécessairement que la valeur du rapport $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$ augmente

puisque la constante d'ionisation K_i reste invariable. Cette condition ne peut se réaliser que si α augmente.

D'où la règle de dilution ou **règle d'OSTWALD**: la dilution d'une solution d'électrolyte augmente le degré d'ionisation de l'électrolyte. Ainsi donc, dans les solutions extrêmement diluées, la dissociation de l'électrolyte est pratiquement totale.

3. Elle permet de déduire la force des acides faibles et des bases faibles.

Lorsqu'on dissout une mole d'acide faible Hr dans un volume V d'eau, on a:



Puisque $[H^+] = [r]$ et que l'ionisation est très faible (α est très petit), il en résulte

$$\text{que } [Hr] = \frac{1}{V}$$

$$\text{Il s'ensuit donc que } [H^+]^2 = \frac{K_a}{V} \quad \text{ou} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_2}{V}}$$

La constante K_a d'un acide en mesure la force relative.

Ex. Quelle est la $[H^+]$ d'une solution de CH_3COOH $M/100$ pour laquelle

$$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5} ?$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{100}} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l.}$$

Le même raisonnement appliqué à une base faible mOH conduit à $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_b}{V}}$

La constante K_b d'une base en mesure la force relative.

NB: Puisque les acides forts sont complètement dissociés ($\alpha \approx 1$), $[H^+]$ des solutions d'acides forts est égale à leur concentration molaire. Ainsi, dans une solution de HCl 0,1 M, $[H^+] = 0,1$ ion-g/l. Il en est de même en ce qui concerne la concentration en ions OH^- des bases fortes.

$$pK_a = \log \frac{1}{K_a} = -\log K_a = \text{colog } K_a$$

$$pK_b = \log \frac{1}{K_b} = -\log K_b = \text{colog } K_b$$

III.4. Théorie du pH (acides, bases, sels et mélanges tampons)

III.4.1. Ionisation et produit ionique de l'eau

L'eau pure s'ionise en très petite quantité: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Les mesures indiquent que le degré d'ionisation de l'eau est, à la température de 25°C, de $18 \cdot 10^{-10}$: il y a donc,

$$18 \cdot 10^{-10} = \frac{18}{10^{10}} \approx \frac{1}{555.000.000} \quad \text{c.à.d. qu'il y a une molécule ionisée pour 555.000.000 de molécules.}$$

L'application de la loi d'action des masses donne:

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = K_i$$

Or, $[H_2O]$ est pratiquement une constante.

Nous avons donc $[H^+] \cdot [OH^-] = K_i \cdot [H_2O]$ ou $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$.

K_w , qui est une constante à une température donnée, est appelé le produit ionique de l'eau.

A la température de 25°C, un litre d'eau pure renferme $\frac{10^3}{18}$ moles d'eau (volume Occupé par une mole d'eau est 0,018 l).

En faisant appel à la formule:

$$K_i = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}, \text{ on a } K_i = \frac{(18 \cdot 10^{-10})^2}{(1 - 18 \cdot 10^{-10}) \cdot 18 \cdot 10^{-3}} = 18 \cdot 10^{-17} \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Or, dans cette formule, $[H_2O]$ est une constante qui représente le nombre de moles contenues dans un litre, soit $1000/18 = 55,5$.

En remplaçant par sa valeur dans la formule précédente, on trouve:

$$K_i = 18 \cdot 10^{-17} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{55,5}$$

D'où

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Ce produit des concentrations en ions H^+ et en ions OH^- est appelé **produit ionique de l'eau**. Pour toute solution aqueuse et à la température de 25°C, ce produit ionique garde la valeur invariable de 10^{-14} . Cela signifie notamment que dans un litre d'eau pure à 25°C où les ions H^+ et OH^- se trouvent en quantité égale, on trouve $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. Ces concentrations étant exprimées en ions-g/l.

III.4.2. Théorie du pH: définition et calcul

a. Concentration des ions H^+ et pH

- Considérons une solution aqueuse renfermant 0,1 mole de HCl par litre. Il y a dans cette solution 10^{-1} ion-g de H^+ . Pour simplifier l'écriture, nous exprimerons l'acidité de la solution par le logarithme décimal changé de signe de la concentration en ions H^+ .

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} \text{ ou } pH = -\log [H^+]$$

Nous en déduisons alors:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Nous avons donc:

$$[H^+] = 10^{-1} ; \text{pH} = -\log 10^{-1} \text{ ou } \text{pH} = 1.$$

Remarquons que, dans cette solution, il y a des ions OH^- en concentration très faible.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} ; 10^{-1} [OH^-] = 10^{-14} ; [OH^-] = 10^{-13}$$

-Considérons une solution aqueuse renfermant 0,001 mole de HCl par litre. Il y a dans cette solution 10^{-3} ion-g de H^+ . Nous avons donc:

$$[H^+] = 10^{-3} ; \text{pH} = -\log 10^{-3} \text{ ou } \text{pH} = 3.$$

Remarquons que, dans cette solution, il y a des ions OH^- en concentration très faible.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} ; 10^{-3} [OH^-] = 10^{-14} ; [OH^-] = 10^{-11}$$

-Considérons l'eau pure qui, comme nous le savons, est chimiquement neutre: elle renferme 10^{-7} ion-g de H^+ et 10^{-7} ion-g de OH^- . Nous avons donc:

$$[H^+] = 10^{-7} ; \text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

$$[OH^-] = 10^{-7} ; \text{pOH} = -\log 10^{-7} = 7$$

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

- Considérons une solution aqueuse renfermant 0,001 mole de NaOH par litre. Il y a dans cette solution 10^{-3} ion-g de OH^- . La concentration en ions OH^- est $[OH^-] = 10^{-3}$
 $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} ; [H^+] \cdot 10^{-3} = 10^{-14} ; [H^+] = 10^{-11}$

$$\text{pH} = -\log 10^{-11} = 11$$

- Considérons une solution aqueuse renfermant 0,1 mole de NaOH par litre. Il y a dans cette solution 10^{-1} ion-g de OH^- .

$$[OH^-] = 10^{-1}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} ; [H^+] \cdot 10^{-1} = 10^{-14} ; [H^+] = 10^{-13}$$

Le pH de la solution est donc: $\text{pH} = -\log 10^{-13}$ ou $\text{pH} = 13$

b. Conclusions

1. Une solution acide a un pH plus petit que 7. Le pH d'une solution acide est d'autant plus petit que l'acidité ionique ou effective (acidité provenant de l'ionisation) est plus grande.

2. Une solution neutre a un pH égal à 7 ($\text{pH} = 7$ et $\text{pOH} = 7$).

3. Une solution alcaline a un pH plus grand que 7. Le pH d'une solution alcaline est d'autant plus grand que l'alcalinité ionique ou effective (alcalinité provenant de l'ionisation) est plus grande.

c. pH d'une solution acide

On peut calculer le pH d'une solution acide en partant des concentrations et de la constante d'ionisation K_a . Nous distinguons les acides forts des acides faibles.

1) Acides forts

Pour les acides forts HR, α est voisin de 1: la concentration C_a de l'acide donne $[H^+]$.

$$\text{pH} = -\log C_a \text{ ou } \text{pH} = -\log [H^+]$$

où C_a est en mole / l et $[H^+]$ en ion-g/l.

Ex. 1) Quel est le pH d'une solution de HCl à 4 millimoles par l?

$$\text{pH} = -\log C_a = -\log 4 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,602 = 2,398.$$

2) Quel est le pH d'une solution d'acide nitrique (MM = 63) à 10 g au litre?

$$C_a = \frac{10}{63} = 16 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log C_a = -\log (16 \cdot 10^{-2}) = 2 - 1,204 = 0,796$$

2) Acides faibles

Appliquée aux acides faibles Hr, la loi d'action des masses donne:

$$\frac{[H^+] \cdot [r^-]}{[Hr]} = K_a \text{ avec } [H^+] = [r^-] \text{ et } [Hr] = C_a$$

D'où, il vient: $[H^+]^2 = K_a \cdot C_a$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log \sqrt{K_a \cdot C_a} = -1/2 \log K_a - 1/2 \log C_a$$

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

Ex. 1) Quel est le pH d'une solution centimolaire de CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)?

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \log C_a = 1/2 \cdot 4,73 - 1/2 \log 10^{-2} = 2,365 + 1 = 3,365$$

2) Quel est le pH d'une solution molaire d'acide nitreux ($K_a = 4 \cdot 10^{-10}$)?

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \log C_a = 1/2 \cdot 9,4 - 1/2 \log 1 = 4,7 - 0 = 4,7$$

Remarque: Pour les polyacides, on ne tient compte que de la première constante d'ionisation, car la première dissociation est beaucoup plus importante que la seconde et la troisième.

d. pH d'une solution basique

On peut calculer le pH d'une solution basique en partant des concentrations et de la constante d'ionisation K_b . Nous distinguons les bases fortes et les bases faibles. Le pH d'une base se calcule à partir de la formule $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

1) Bases fortes

Pour les bases fortes MOH, le degré d'ionisation α est voisin de l'unité: la concentration C_b de la base donne la concentration $[\text{OH}^-]$.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] ; \text{pOH} = -\log C_b$$

Nous avons donc $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

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

C_b est exprimée en mole/l

Ex. Quel est le pH d'une solution décimolaire d'hydroxyde de potassium?

$$C_b = 10^{-1} \text{ mole/l}$$

$$\text{pH} = 14 + \log C_b = 14 + \log 10^{-1} = 14 - 1 = 13$$

2) Bases faibles

Appliquée aux bases faibles mOH, la loi d'action des masses donne:

$$\frac{[\text{m}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{mOH}]} = K_b$$

Puisque $[\text{m}^+] = [\text{OH}^-]$ et $[\text{mOH}] = C_b$, il vient:

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b \cdot C_b \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

$$pOH = -1/2 \log K_b - 1/2 \log C_b$$

$$pH = 14 + 1/2 \log K_b + 1/2 \log C_b$$

$$pH = 14 - 1/2 pK_b + 1/2 \log C_b$$

Ex. Quel est le pH d'une solution millimolaire d'ammoniaque ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$)?

$$pH = 14 - 1/2 pK_b + 1/2 \log C_b$$

$$= 14 - 1/2 \cdot 4,73 + 1/2 \log 10^{-3} = 14 - 2,365 - 1,5 = 10,135$$

NB: Avant de faire le calcul du pH d'une solution saline, il est impératif de bien comprendre la notion d'hydrolyse des sels.

Hydrolyse des sels

L'eau décompose parfois les sels qu'elle dissout.



La décomposition des sels par l'eau est appelée hydrolyse. Les sels d'acides forts et de bases fortes tels que NaCl, KNO₃, MgSO₄, ... ne subissent pas l'hydrolyse. Par contre, subissent l'hydrolyse les sels formés au départ

– d'un acide faible et d'une base forte: Mr



– d'un acide faible et d'une base faible: mr



– d'un acide fort et d'une base faible: mR



L'ionisation de l'eau en H⁺ et OH⁻ et la faible valeur de la constante d'ionisation K_a et K_b expliquent l'hydrolyse.

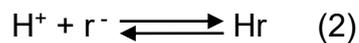
1. Hydrolyse d'un sel d'acide faible et de base forte

a. Equation d'hydrolyse

Le sel Mr d'acide faible Hr et de base forte MOH s'ionise presque totalement en solution aqueuse:

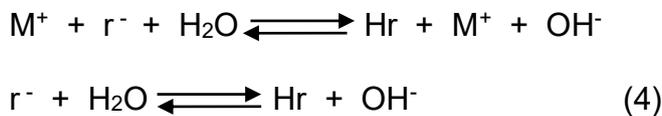


Mais, à cause de l'ionisation de l'eau, il y a, au sein de la solution, des ions H^+ et des ions r^- qui ne peuvent pas subsister en présence les uns des autres. Ils se combinent pour former l'acide Hr peu ionisé.



A la suite de la disparition des ions H^+ , l'équilibre $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (3) est troublé: il en résulte qu'une nouvelle masse d'eau se dissocie pour que le produit $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ reste égal à 10^{-14} et, dans la solution, il y a prédominance des ions OH^- sur les ions H^+ .

En combinant en une seule les équations (1), (2) et (3) nous obtenons:



L'hydrolyse d'un sel d'acide faible et de base forte rend la solution alcaline.

b. Constante d'hydrolyse

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{r}^-]}{[\text{Hr}]} = K_a \quad (5)$$

K_a = constante d'ionisation de l'acide Hr

$$(4) \text{ donne } \frac{[\text{Hr}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{r}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K$$

$$[\text{H}_2\text{O}] \text{ est constante, on a donc } \frac{[\text{Hr}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{r}^-]} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_h \quad (6)$$

K_h = constante d'hydrolyse

K_h augmente si $[\text{Hr}]$ et $[\text{OH}^-]$ augmente

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w \quad (7)$$

En divisant membre à membre la relation (7) par la relation (5), nous obtenons:

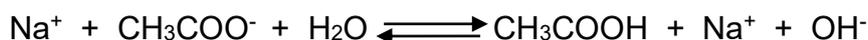
$$\frac{[\text{Hr}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{r}^-]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (8)$$

En comparant la relation (6) et (8), nous tirons:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{ou} \quad \boxed{K_h = \frac{10^{-14}}{K_a}}$$

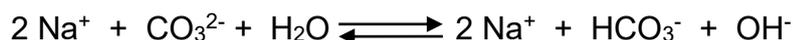
La constante d'hydrolyse est égale au quotient du produit ionique de l'eau par la constante d'ionisation de l'acide. K_w est constant, l'hydrolyse est d'autant plus prononcée (K_h grand) que l'acide est faible (K_a petit).

Ex. Calculons la constante d'hydrolyse de l'acétate de sodium:



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \approx 5,4 \cdot 10^{-10}$$

L'acétate de Na est plus faiblement hydrolysé que le carbonate de sodium:

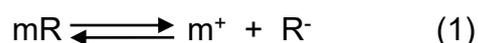


$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-11}} \approx 2,2 \cdot 10^{-4}$$

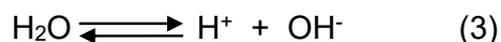
2. Hydrolyse d'un sel d'acide fort et de base faible

a. Equation d'hydrolyse

Le sel mR d'acide fort HR et de base faible mOH s'ionise presque totalement en solution aqueuse:



En suivant le même raisonnement que précédemment, on a:



(1), (2) et (3) donnent $m^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons m\text{OH} + \text{H}^+$

L'hydrolyse d'un sel d'acide fort et de base faible rend la solution acide.

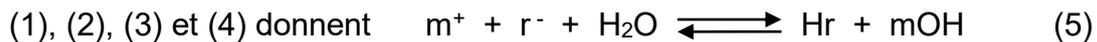
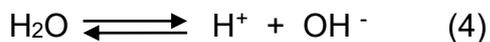
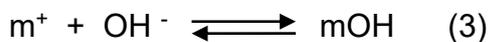
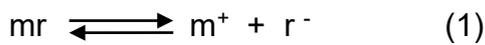
b. Constante d'hydrolyse

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad \text{ou} \quad \boxed{K_h = \frac{10^{-14}}{K_b}}$$

La constante d'hydrolyse est égale au quotient du produit ionique de l'eau par la constante d'ionisation de la base.

3. Hydrolyse d'un sel d'acide faible et de base faible

a. Equation d'hydrolyse



Si l'acide faible Hr et la base faible mOH sont ionisé au même degré, la solution reste neutre. Tel est le cas d'une solution d'acétate ammonique. Si la base faible mOH est plus forte que l'acide faible Hr, la solution est légèrement alcaline ; si l'acide faible Hr est plus fort que la base faible mOH, la solution est légèrement acide.

b. Constante d'hydrolyse

$$(5) \text{ donne } \frac{[Hr] \cdot [mOH]}{[m^+] \cdot [r^-] \cdot [H_2O]} = K$$

Or, $[H_2O]$ est constant

$$\frac{[Hr] \cdot [mOH]}{[m^+] \cdot [r^-]} = K \cdot [H_2O] = K_h \quad (6)$$

Dans la relation (6), multiplions à la fois le numérateur et le dénominateur par $[H^+] \cdot [OH^-]$, nous obtenons:

$$\frac{[\text{Hr}] \cdot [\text{mOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{m}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{r}^-]} = K_h$$

$$\frac{[\text{Hr}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{r}^-]} \cdot \frac{[\text{mOH}]}{[\text{m}^+] \cdot [\text{OH}^-]} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_h$$

$$\text{ou } \frac{1}{K_a} \cdot \frac{1}{K_b} \cdot 10^{-14} = K_h$$

Nous tirons donc:

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

e. pH d'une solution saline

Nous distinguons les sels:

- d'un acide fort et d'une base forte: MR.
- d'un acide faible et d'une base forte: Mr.
- d'un acide fort et d'une base faible: mR.
- d'un acide faible et d'une base faible: mr.

1. Sel d'acide fort et de base forte: MR

Le sel MR ne subit pas l'hydrolyse et dans une solution aqueuse de concentration molaire C_s , nous avons:



$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ ion-g/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-7}$$

Le pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base forte est toujours égal à 7: il est donc indépendant de la concentration C_s de ce sel.

2. Sel d'acide faible et de base forte: Mr

Le sel Mr subit l'hydrolyse et nous avons dans une solution de concentration molaire C_s :



$$10^{-14} \qquad [\text{Hr}] \cdot [\text{OH}^-] \qquad [\text{OH}^-]^2$$

$$K_h = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{[OH^-] \cdot [r^-]}{[r^-]} = \frac{[OH^-]}{C_s}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_s}{K_a}}, \quad pOH = \log \frac{1}{\sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_s}{K_a}}}$$

$$pOH = \log \sqrt{K_a} - \log \sqrt{10^{-14}} - 1/2 \log C_s = 7 - 1/2 pK_a - 1/2 \log C_s$$

$$\text{Or, } pH = 14 - pOH = 14 - 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \log C_s$$

$$pH = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \log C_s$$

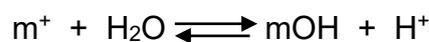
Ex. Quel est le pH d'une solution 10^{-2} M en CH_3COONa ($K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$)?

$$pH = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \log C_s = 7 + 1/2 \cdot 4,73 + 1/2 \log 10^{-2} = 7 + 2,365 - 1 = 8,365.$$

La solution est donc bien à caractère basique: la valeur du pH confirme la théorie de l'hydrolyse.

3. Sel d'acide fort et de base faible: mR

Le sel mR subit l'hydrolyse et nous avons dans une solution de concentration molaire C_s :



$[mOH] = [H^+]$ et $[m^+] = C_s$ vu que le sel est presque totalement ionisé.

$$K_h = \frac{10^{-14}}{K_b} = \frac{[mOH] \cdot [H^+]}{[m^+]} = \frac{[H^+]^2}{C_s}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_s}{K_b}}, \quad pH = \log \frac{1}{\sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_s}{K_b}}}$$

$$pH = \log \sqrt{K_b} - \log \sqrt{10^{-14}} - \log \sqrt{C_s}$$

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{ pK}_b - 1/2 \log C_s$$

Ex. Quel est le pH d'une solution 10^{-2} M en chlorure ammonique ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$)?

Nous avons $\text{pH} = 7 - 1/2 \text{ pK}_b - 1/2 \log C_s$

$$= 7 - 1/2 \cdot 4,73 - 1/2 \log 10^{-2}$$

$$= 7 - 2,365 + 1 = 5,635$$

La solution est donc bien à caractère acide: la valeur du pH confirme la théorie de l'hydrolyse.

4. Sel d'acide faible et de base faible: mr

Le sel mr subit l'hydrolyse et nous avons dans une solution de concentration molaire C_s :



et $[m^+] = [r^-]$.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [r^-]}{[\text{Hr}]} \quad \text{et} \quad K_b = \frac{[m^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{mOH}]}$$

Divisons membre à membre ces 2 relations, nous avons:

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [r^-] \cdot [\text{mOH}]}{[\text{Hr}] \cdot [m^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} \quad (1)$$

$$\text{Or, } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{et} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \quad (2)$$

Remplaçons dans (1), $[\text{OH}^-]$ par sa valeur tirée de (2); d'où:

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-14}} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_a}{K_b}}$$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{\sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_a}{K_b}}} = \log \sqrt{K_b} - \log \sqrt{10^{-14}} - \log \sqrt{K_a}$$

$$= -1/2 \text{p}K_b + 7 + 1/2 \text{p}K_a$$

$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \text{p}K_b$

Le pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base faible est indépendant de la concentration C_s de ce sel.

Exemples:

1. Quel est le pH d'une solution d'acétate ammonique?
($K_a = K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \text{p}K_b$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot 4,73 - 1/2 \cdot 4,73 = 7 \quad (\text{solution à caractère neutre}).$$

2. Quel est le pH d'une solution de fluorure ammonique?
($K_a = 7 \cdot 10^{-4}$, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \text{p}K_b$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot 3,16 - 1/2 \cdot 4,73 = 6,215 \quad (\text{solution à caractère acide}).$$

3. Quel est le pH d'une solution de nitrite ammonique?
($K_a = 4 \cdot 10^{-10}$, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \text{p}K_b$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot 9,4 - 1/2 \cdot 4,73 = 9,345 \quad (\text{solution à caractère basique}).$$

Les valeurs de pH vérifient la théorie de l'hydrolyse.

f. pH d'un mélange tampon

La solution qui résiste aux variations de pH lors de l'addition d'un acide ou d'une base est appelée **solution tampon**. Les solutions tampons (ou mélanges tampons) absorbent les ions H^+ ou les ions OH^- que l'on y introduit.

On réalise une solution tampon en mélangeant:

a) Un acide faible et son sel de base forte.

Ex. CH_3COOH / CH_3COONa (pH = 3,6 – 5,6).

b) Une base faible et son sel d'acide fort.

Ex. $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$

c) Deux sels d'un polyacide faible et de base forte.

Ex. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH = 7,8 – 10)

La plupart des liquides dans les organismes vivants sont des milieux tamponnés: le sang, par ex, est tamponné autour de pH = 7,4.

pH d'un mélange tampon acide faible Hr et sel de base forte Mr

L'acide Hr, dont la concentration est C_a , est peu ionisé: $\text{Hr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{r}^-$

Le sel Mr est presque totalement ionisé: $\text{Mr} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{r}^-$

Nous pouvons écrire que: $[\text{r}^-] = C_s$ et $[\text{Hr}] = C_a$

$$\text{Nous avons } K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{r}^-]}{[\text{Hr}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_s}{C_a}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{\frac{K_a \cdot C_a}{C_s}} = \log \frac{1}{K_a} + \log \frac{C_s}{C_a} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

Ex. Quel est le pH d'une solution 10^{-2} M en CH_3COONa et 10^{-1} M en CH_3COOH ($K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$)?

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a} = 4,73 + \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 4,73 + \log 10^{-1} \\ &= 4,73 - 1 = 3,73 \end{aligned}$$

Cette solution joue le rôle de tampon en milieu acide.

pH d'un mélange tampon base faible mOH / sel d'acide fort mR

La base mOH, dont la concentration C_b , est peu ionisée: $mOH \rightleftharpoons m^+ + OH^-$

Le sel mR est presque totalement ionisé: $mR \rightleftharpoons m^+ + R^-$

Nous pouvons donc écrire que: $[m^+] = C_s$ et $[mOH] = C_b$

$$\text{Nous avons } K_b = \frac{[m^+] \cdot [OH^-]}{[mOH]} = \frac{C_s \cdot [OH^-]}{C_b}$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$$

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]} = \log \frac{1}{\frac{K_b \cdot C_b}{C_s}} = \log \frac{1}{K_b} + \log \frac{C_s}{C_b}$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{C_s}{C_b}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b - \log \frac{C_s}{C_b}$$

$$pH = 14 - pK_b - \log \frac{C_s}{C_b}$$

Ex. Quel est le pH d'une solution 10^{-2} M en chlorure ammonique (NH_4Cl) et 10^{-1} M en ammoniaque ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$)?

$$pH = 14 - pK_b - \log \frac{C_s}{C_b} = 14 - 4,73 - \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}}$$

$$= 14 - 4,73 + 1 = 10,27$$

Cette solution joue le rôle de tampon en milieu basique.

Exercice

Calculez le pH du mélange tampon $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$ équimoléculaire 0,1 M. Montrez comment varie ce pH si on ajoute à 1 litre de mélange:

- 0,01 M de HCl.
- 0,01 M de NaOH.
- Si on dilue le mélange à 100 fois son volume avec de l'eau.
 $K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$

Solution

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a} = 4,73 + \log \frac{0,1}{0,1} = 4,73$$

a) 0,01 M de HCl



$$\text{pH} = 4,73 + \log \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01} = 4,64$$

b) 0,01 M de NaOH



$$\text{pH} = 4,73 + \log \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01} = 4,82$$

$$\text{c) pH} = 4,73 + \log \frac{0,001}{0,001} = 4,73$$

La dilution n'influence pas le pH du système tampon.

Utilité du pH

La connaissance du degré exact d'acidité ou d'alcalinité d'une solution ou d'une substance est indispensable dans plusieurs domaines. Dans les usines à filtration, par exemple, pour avoir une eau absolument limpide, il faut tenir un compte rigoureux du pH. L'alun que l'on ajoute à l'eau avant de la filtrer et qui provoque la coagulation des matières en suspension que retiendront les filtres, n'agit de façon très efficace qu'en milieu alcalin. Le contrôle du pH de l'eau permet donc de la filtrer d'une façon plus convenable et plus économique. Si le pH de l'eau est trop bas, on peut remédier à cet inconvénient par l'addition de carbonate de sodium. Au cours de

la fabrication des bonbons, des chocolats, il faut tenir compte du pH pendant l'ébullition des ingrédients car la consistance des crèmes intérieures est fonction de ce pH.

L'agriculture doit tenir compte du degré d'acidité ou d'alcalinité des sols, car certaines cultures ne sont véritablement prospères que si elles se font dans des conditions de pH bien déterminées.

En biologie et en médecine, le recours au pH est très fréquent. Par ailleurs, la plupart des liquides que l'on rencontre dans l'organisme contiennent des tampons. Le sang humain a un pH de 7,33 qui ne varie pas plus que de 0,1. Une variation de 0,5 est fatale. Ce pH sanguin est protégé par différents tampons dont l'un est constitué de carbonates acides et de gaz carbonique. La présence de sels tampons dans les fruits maintient leur acidité constante.

Mesure du pH

La détermination du pH est l'une des mesures que l'on doit effectuer le plus fréquemment. On recourt à 2 méthodes pour la détermination du pH:

- méthode potentiométrique ;
- méthode colorimétrique.

1. Méthode potentiométrique

Le pHmètre est l'appareil le plus utilisé. On sait qu'il mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence de potentiel fixe (électrode au calomel) et une électrode indicatrice, spécifique aux ions H^+ (l'électrode la plus utilisée est l'électrode de verre).

2. Méthode colorimétrique

On peut également faire des mesures de pH par colorimétrie. Il s'agit d'ajouter à un volume donné d'échantillon une quantité précise d'un indicateur coloré particulier. La couleur résultante est alors comparée à une gamme de couleurs de référence (comparimétrie). On entend par indicateurs colorés certains composés organiques complexes qui ont la propriété de changer de couleur à mesure que le pH d'une solution varie (cfr cours ultérieur). Selon le même principe de comparimétrie, certains papiers indicateurs disponibles maintenant dans des gammes étroites de pH peuvent fournir une estimation rapide du pH.

Exercices

1. Trouvez comment varie le pH du mélange équimoléculaire

$CH_3COOH + CH_3COONa$ quand on augmente de 10 fois:

- a) la concentration de CH_3COOH .
- b) la concentration de CH_3COONa .

Que se passe-t-il si on dilue le mélange à 100 fois son volume avec de l'eau distillée? ($K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$).

Solution

Supposons $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ M}$
 $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,1 \text{ M}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

$$\text{pH} = 4,73 + \log \frac{0,1}{0,1} = 4,73$$

a) $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ augmente de 10 fois

$$\text{pH} = 4,73 + \log \frac{0,1}{1} = 4,73 - 1 = 3,73$$

Le pH diminue

b) $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ augmente de 10 fois

$$\text{pH} = 4,73 + \log \frac{1}{0,1} = 4,73 + 1 = 5,73$$

Le pH augmente

c) Quand on dilue le mélange de 100 fois

$$\text{pH} = 4,73 + \log \frac{0,001}{0,001} = 4,73$$

La dilution n'influe pas sur le pH d'un mélange tampon.

2. Quel volume d'acide chlorhydrique commercial à 12 moles. l^{-1} faut-il diluer avec de l'eau pour obtenir 2 litres de solution à $\text{pH} = 2$?

Solution

$$\text{pH} = 2 \quad V = 2 \text{ l}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ ion-g/l}$$

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (\text{formule de dilution})$$

$$V_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

3. A une solution de 100 cm³ d'un acide faible, on ajoute 800 cm³ d'eau.
 a) Par combien α (degré d'ionisation) est-il multiplié ou divisé?
 b) Par combien la concentration en ions H₃O⁺ est-elle multipliée ou divisée?

Solution :

$$K_i \cdot V = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad V \text{ est proportionnel à } \alpha^2$$

Si V augmente de 9 fois, α augmente de 3 fois
 Donc, α est multiplié par 3.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_i}{V}} = \frac{\sqrt{K_i}}{\sqrt{V}}, \quad [H^+] \text{ est inversement proportionnel à } \sqrt{V}$$

[H⁺] est divisée par 3.

4. On prélève 25 cm³ d'une solution de HCl 4.10⁻³ M, puis on la dilue 10 fois. Quel volume d'eau a-t-on ajouté? Quel est le pH de cette nouvelle solution?

Solution :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

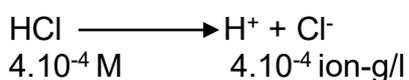
$$\frac{25 + x}{25} = 10 \quad \text{où } x = \text{le volume d'eau ajouté}$$

$$25 + x = 250$$

$$x = 250 \text{ cm}^3 - 25 \text{ cm}^3 = 225 \text{ cm}^3$$

$$4 \cdot 10^{-3} \cdot 25 = C_2 \cdot 250$$

$$C_2 = \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 25}{250} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log 4 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 4 = 4 - 0,6 = 3,4.$$

5. Un tampon formé de CH_3COOH $2,3 \cdot 10^{-2}$ M et d'acétate de Na $7,9 \cdot 10^{-2}$ M a un pH de 5,29. Quelle est la constante de dissociation K_a de CH_3COOH ?

Solution :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

$$5,29 = \text{p}K_a + \log \frac{7,9 \cdot 10^{-2}}{2,3 \cdot 10^{-2}}$$

$$5,29 = \text{p}K_a + \log 3,4 = \text{p}K_a + \log 3,4$$

$$5,29 = \text{p}K_a + \log 34 \cdot 10^{-1}$$

$$5,29 = \text{p}K_a - 1 + 1,53$$

$$\text{p}K_a = 5,29 + 1 - 1,53 = 4,76$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = 4,76$$

$$K_a = 10^{-4,76} = \frac{1}{10^{4,76}} = \frac{1}{57543,99} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

III.5. Solubilité et produit de solubilité K_{PS}

III.5.1. Solubilité

Beaucoup de substances peuvent être mélangées en toutes proportions formant des mélanges homogènes. C'est le cas par exemple de l'eau et de l'alcool éthylique. Cependant, on rencontre d'autres solutions pour lesquelles le pouvoir dissolvant du solvant est limité. En dissolvant des quantités croissantes d'un soluté dans un solvant, l'eau par exemple, il arrive un moment où il ne dissout plus: on dit que **la solution est saturée. La concentration du soluté à la saturation est la solubilité de celui-ci.**

Si l'on ajoute une quantité supplémentaire de soluté, sa concentration dans la solution n'augmentera pas: le soluté qui a été ajouté en excès s'accumule sous forme solide. A saturation, il s'établit un équilibre entre le soluté solide et la solution: par unité de temps, la quantité de soluté qui se dissout est égale à celle qui s'accumule sous forme solide. La solubilité d'une substance, dans un solvant particulier à une température donnée, est la concentration du soluté, caractéristique de l'état d'équilibre entre le soluté et la solution.

En réalité, les corps dits solubles ou insolubles ne le sont jamais complètement. Par convention, on qualifie de:

a) **solubles**, les corps qui, à saturation, se dissolvent à raison de 0,1 mole par litre ou plus ; ceci correspond à environ 1% en masse.

b) **insolubles**, les corps dont la solubilité est inférieure à 0,001 mole/l.

Le concept de solubilité est d'une importance fondamentale en chimie. Il constitue la base de beaucoup de procédés utilisés au laboratoire et dans l'industrie pour préparer, séparer et purifier les produits chimiques. Il est également à la base de nombreux phénomènes naturels et géologiques. La solubilité d'un corps dépend de plusieurs facteurs notamment la nature du solvant, la température, la pression, le pH, la présence d'autres solutés, ...

Les solvants polaires, telle que l'eau, dissolvent facilement les corps polaires ou ioniques (sels, acides, ...) tandis que les solvants non polaires dissolvent aisément les corps peu ou pas polaires.

D'une façon générale:

1) Les composés inorganiques solubles dans l'eau sont:

- la plupart des nitrates, chlorates et acétates ;
- la plupart des sels des métaux alcalins et d'ammonium ;
- la plupart des chlorures, bromures et iodures à exception des sels de Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , HgI_2 , BiI_3 ;
- la plupart des sulfates sauf les sulfates de Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} .

2) Les composés inorganiques insolubles dans l'eau sont:

- la plupart des hydroxydes sauf ceux des métaux alcalins, de Ba et Sr ;
- la plupart des sulfures, sauf ceux des métaux alcalins, alcalino-terreux et d'Al ;
- la plupart des carbonates, phosphates et arséniate à l'exception des sels des métaux alcalins.

III.5.2. Produit de solubilité K_{PS}

L'équilibre entre le soluté solide et la solution est caractérisé par une constante d'équilibre appelée produit de solubilité ou constante de solubilité K_{PS} (ou K_S).

Les équilibres de solubilité les plus importants concernent les électrolytes forts. A saturation, il s'établit dans ce cas un équilibre entre le soluté solide et les ions en solution. Considérons le cas d'un halogénure d'Ag, peu soluble, par ex. AgCl. La faible solubilité de celui-ci fait que la petite quantité de sel en solution est considérée comme étant entièrement dissociée en ions (il ne reste pas de molécules).

A saturation, il va s'établir un équilibre entre le soluté solide et les ions en solution (AgCl se dissout en donnant les ions Ag^+ et Cl^-).



Il s'agit d'un équilibre hétérogène entre un solide et des ions dissous.

Appliquons la loi d'action des masses à ce système hétérogène:

$$K_i = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]}$$

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_i \cdot [AgCl] = K_{PS}$$

$$K_{PS} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ à } 20^\circ\text{C.}$$

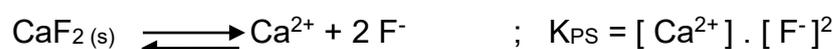
La concentration du solide n'apparaît pas dans l'expression du produit de solubilité.

Si $[Ag^+] \cdot [Cl^-] < K_{PS}$: **la solution n'est pas saturée** et il n'y a pas de phase solide. Cela signifie que la solution pourra encore dissoudre le solide.

Si $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_{PS}$: **la solution est saturée**.

Si $[Ag^+] \cdot [Cl^-] > K_{PS}$: **la solution est dite sursaturée**.

La solution déposera une certaine quantité de solide (il y a précipitation de l'électrolyte) de manière à réduire les concentrations en ions et que le produit de solubilité soit atteint. Si l'on avait affaire à un électrolyte binaire, l'équilibre entre le soluté solide et les ions en solution s'écrit:



Dans le cas d'un électrolyte d'ions polyvalents C_xA_y , l'équilibre hétérogène s'écrit:



$$K_{PS} = [C^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

Dans une solution saturée d'un électrolyte peu soluble, le produit des concentrations des ions, concentrations affectées chacune d'un exposant égal au nombre d'ions de l'espèce fournie par une molécule, est constant à une température déterminée ; il s'appelle le produit de solubilité K_{PS} .

Exemple des produits de solubilité à 20°C

$$Ca(OH)_2: 1,3 \cdot 10^{-6}$$

$$CuCl: 3,2 \cdot 10^{-7}$$

$$CaCO_3: 4,7 \cdot 10^{-9}$$

$$Mg(OH)_2: 8,9 \cdot 10^{-12}$$

$$AgCl: 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$SrCO_3: 1,6 \cdot 10^{-9}$$

Cu (OH) ₂ : 1,6.10 ⁻¹⁹	Hg ₂ Cl ₂ : 2,0.10 ⁻¹⁸	BaCO ₃ : 8,1.10 ⁻⁹
Fe (OH) ₂ : 1,6.10 ⁻¹⁴	FeS: 3,7.10 ⁻¹⁹	CaSO ₄ : 2,4.10 ⁻⁵
Fe (OH) ₃ : 6,0.10 ⁻³⁸	ZnS: 1,6.10 ⁻²³	PbSO ₄ : 1,3.10 ⁻⁸
Al (OH) ₃ : 1,1.10 ⁻²⁵	PbS: 7,0.10 ⁻²⁹	BaSO ₄ : 1,5.10 ⁻⁹

NB: 1) K_{PS} est une fonction croissante de la température

2) On peut définir par raison de commodité $pK_{PS} = -\log K_{PS}$

Ex. AgCl: $K_{PS} = 1,6.10^{-10}$ à 20°C

$$\begin{aligned} pK_{PS} &= -\log K_{PS} = -\log 1,6.10^{-10} \\ &= 10 - \log 1,6 = 9,796 \end{aligned}$$

pK_{PS} de AgCl à 25°C = 9,755

III.5.3. Action des ions communs sur la solubilité – Effet de sel

On peut saturer ou même sursaturer la solution d'un électrolyte quelconque en y ajoutant un électrolyte homoionique (à ions communs). Les sels ne présentant pas d'ions communs (hétéroioniques) élèvent la solubilité.

Par ex., la solubilité de PbSO₄ augmente en présence des sels tels que KNO₃, NaNO₃ et ceci d'autant plus que la concentration du sel correspondant est plus forte. Ce phénomène est appelé **effet de sel**.

CHAPITRE IV : ANALYSE QUANTITATIVE

IV.0. Neutralisation d'un acide par une base

IV.0.1. Définition et importance de la neutralisation

Neutraliser un acide par une base (ou inversement, une base par un acide) consiste à mettre en présence des quantités équivalentes de l'acide et de la base. La neutralisation est une opération fondamentale en analyse quantitative car elle permet de déterminer la concentration d'une solution d'acide ou de base. En effet, si $x \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide sont neutralisés par $y \text{ cm}^3$ d'une solution de base et si l'on connaît le titre de l'une des solutions, on en déduit facilement le titre de l'autre. En pratique, on réalise un titrage volumétrique c.à.d. que l'on ajoute à un volume déterminé de solution de l'un des antagonistes des volumes croissants de solution de l'autre antagoniste jusqu'à ce que la neutralisation soit obtenue. On voit qu'il faut pouvoir apprécier le moment où l'on a ajouté le volume de solution titrante correspondant exactement à la neutralisation ou, en d'autres termes, **le point d'équivalence**. Nous verrons comment apprécier ce point d'équivalence quand nous étudierons les courbes de neutralisation.

NB: Au point d'équivalence, la solution qui provient de la réaction entre un acide et une base n'est autre qu'une solution du sel formé par les deux antagonistes (c.à.d. l'acide et la base). Rappelons que les différents cas possibles ont été envisagés (lors des cours précédents) et les valeurs du pH de ces solutions salines ont été calculées.

IV.0.2. Courbes de variation du pH au cours des réactions de neutralisation d'un acide par une base (ou courbes de neutralisation)

A. Généralités

1. Pour tracer les courbes de variation de pH, nous utiliserons des solutions de même titre: la solution qui subit une variation de pH est placée dans un bécher et le réactif est ajouté avec une burette graduée.

2. La formule $N_1.V_1 = N_2.V_2$ permet de déterminer le volume de réactif à ajouter pour atteindre le PE.

N_1 et V_1 : normalité et volume de la substance neutralisée.

N_2 et V_2 : normalité et volume de réactif.

3. Les formules de pH étudiées antérieurement permettent de déterminer le pH de la solution résultante après chaque addition de réactif et de tracer ensuite la courbe $\text{pH} = f(\text{volume de réactif})$.

NB: Il faut tenir compte des dilutions pour exprimer les concentrations intervenant dans les formules de pH.

Si nous neutralisons un volume V_1 de solution de concentration molaire C_1 , la prise d'essai introduite dans le bécher renferme un nombre de moles de substance neutralisée: $\frac{V_1.C_1}{1000}$

Si V_2 est le volume de réactif de concentration molaire C_2 ajouté à un instant donné, le nombre de moles de réactif ajouté est: $\frac{V_2.C_2}{1000}$

Avant le PE, le nombre de moles n'ayant pas été neutralisées est égal:

$$\frac{V_1.C_1 - V_2.C_2}{1000} \quad \text{Pour un volume total } V_{\text{total}} \text{ tel que } V_{\text{total}} = (V_1 + V_2) \text{ ml avec } V_1 > V_2 \text{ si } C_1 = C_2$$

La concentration molaire de la solution résultante est donnée par la relation:

$$C_M = \frac{V_1.C_1 - V_2.C_2}{1000} \cdot \frac{1000}{V_1 + V_2} \quad \text{ou} \quad C_M = \frac{V_1.C_1 - V_2.C_2}{V_{\text{total}}} \text{ moles/l}$$

(I)

Cette formule sera utilisée jusqu'au point d'équivalence dans les formules du pH. Au-delà du point d'équivalence, on ajoute un excès de réactif égal à:

$$\frac{V_2.C_2 - V_1.C_1}{1000} \text{ moles de réactif pour un volume total tel que } V_{\text{total}} = (V_1 + V_2)\text{ml}$$

avec $V_2 > V_1$ et $C_1 = C_2$

La concentration molaire de la solution résultante par rapport à l'excès de réactif est:

$$C_M = \frac{V_2.C_2 - V_1.C_1}{1000} \cdot \frac{1000}{V_1 + V_2} \quad \text{ou} \quad C_M = \frac{V_2.C_2 - V_1.C_1}{V_{\text{total}}} \text{ moles/l}$$

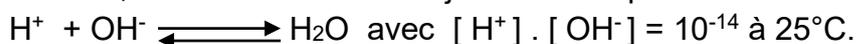
(II)

Cette formule sera utilisée pour tracer la courbe de neutralisation après le PE et elle sera introduite dans les formules du pH.

B. Neutralisation d'un acide fort par une base forte

Considérons le cas de HCl et de NaOH en solution dans l'eau. La réaction de neutralisation de HCl par NaOH est totale: $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

En effet, cette réaction met en jeu le seul équilibre des ions de l'eau:



La variation du pH au cours de la neutralisation résulte de la consommation de HCl et de NaOH et de l'effet de dilution. En engageant a moles de HCl et b moles de NaOH, ce qui correspond à a moles/l d'ions H^+ et b moles/l d'ions OH^- , il va réagir par exemple x moles/l d'ions H^+ et autant d'ions OH^- .

A l'équilibre, on aura:

$$a - x = [\text{H}^+]$$

$$b - x = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = (a - x)(b - x) = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

Le produit indique que (a - x) ou (b - x) est très petit.

Si $a > b$ à l'équilibre, toute la base a disparu et il reste $[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = (a - b)$ moles/l

Si $a < b$, ce sera tout l'acide qui aura disparu à l'équilibre et il reste:

$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = (b - a) \text{ moles/l.}$$

Si $a = b$, on dit qu'on a neutralisé l'acide par la base.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mole/l.}$$

A titre d'exemple, nous pouvons étudier la variation du pH lors de la neutralisation de 50 ml de HCl 0,1 M par une solution de NaOH 0,1 M.

Les résultats obtenus sont ensuite représentés dans un diagramme (on porte en abscisse le nombre de ml ajoutés et en ordonnée les valeurs correspondantes du pH. La courbe obtenue est appelée courbe de neutralisation.

Elle présente une allure sigmoïde. Le pH varie d'abord lentement lorsqu'on ajoute NaOH. A l'équilibre, le $\text{pH} = 7$. Au voisinage immédiat du point d'équivalence, le pH varie de plusieurs unités. C'est cette variation brusque de pH qui permet d'utiliser des substances appelées indicateurs pour détecter la fin des titrages acide-base. Le titrage acide-base est une des techniques les plus importantes en chimie. La méthode générale consiste à déterminer la quantité d'un acide en y ajoutant une quantité équivalente d'une base et vice-versa.

Lorsqu'on utilise des solutions plus diluées, la courbe garde la même allure mais les deux branches horizontales de la courbe en S se déplacent parallèlement de quelques unités de pH.

C. Neutralisation d'une base forte par un acide fort

Si la variation du pH se rapporte à la neutralisation de 50 ml d'une solution de NaOH 0,1 M par une solution de HCl 0,1 M, la courbe de titrage aurait une allure différente de celle de la neutralisation d'un acide fort par une base forte.

Exercices

1. A 25 cm^3 de H_2SO_4 0,025 M on ajoute 25 cm^3 de NaOH décimolaire.
 - a) Quel est le réactif en excès?
 - b) Calculez le pH de la solution.

Solution

$$N_1.V_1 = N_2.V_2 \quad (\text{au PE})$$

$$25.0,050 < 25.0,1 \quad ; \quad \text{NaOH est en excès}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,025 \text{ M} = \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,050 \text{ N}$$

$$\frac{N_2.V_2 - N_1.V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,1.25 - 0,050.25}{50} = 25.10^{-3} \text{ N}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 + \log C_b = 14 + \log 25 \cdot 10^{-3} = 14 - 3 + \log 25 \\ &= 11 + \log 25 = 11 + 1,40 = 12,4 \end{aligned}$$

2. Une solution de HCl a une molarité de 0,055 M.

a) Calculez son pH.

b) On ajoute à 100 cm³ de cette solution 50 cm³ de soude 0,05 M. Calculez le pH de cette nouvelle solution.

Solution :

a) $\text{pH} = -\log 55 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 55 = 3 - 1,74 = 1,26$

b) NaOH: 50 cm³ HCl: 100 cm³
 0,05 M 0,055 M ; HCl est en excès

$$\frac{N_1 \cdot V_1 - N_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{100 \cdot 0,055 - 50 \cdot 0,05}{150} = 0,02 \text{ N} = 0,02 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 2 = 2 - 0,30 = 1,70$$

3. On obtient une solution de pH = 11,7 lorsqu'à 50 ml d'une solution de HCl, de pH = 2 on ajoute 50 ml d'une solution de NaOH. On demande de calculer le pH de cette solution de NaOH (Test 90 – 91: 1 SCB).

Solution :

Il y a excès de NaOH puisque la solution obtenue est basique.

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-11,7} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ ion-g/l}$$

$$\text{et } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-12}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l}$$

C_a, V_a, C_b et V_b étant respectivement les concentrations initiales et les volumes correspondants d'acide et de base, on a dans le mélange:

$$\begin{aligned} [\text{NaOH}] \text{ en excès} &= \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a}{V_{\text{total}}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \\ &= \frac{(C_b \cdot 5 \cdot 10^{-2}) - (10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2})}{10^{-1}} = 5 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$C_b = \frac{2 \times 5 \cdot 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

La concentration initiale de la solution NaOH est donc $2 \cdot 10^{-2}$ mole/l.

$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l.}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,7 = 12,3$$

$$\text{ou encore } [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l.}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ ion-g/l}$$

$$\text{pH} = -\log 5 \cdot 10^{-13} = 13 - 0,7 = 12,3$$

4. A 100 ml d'une solution d'acide cyanhydrique 0,1 N, on ajoute 50 ml d'une solution de soude 0,1N. Calculez le pH du mélange ainsi obtenu. K_a de HCN = 10^{-10} . Quelle est la masse de sel va-t-on obtenir si on évapore cette solution?

Solution

$$C_a \cdot V_a > C_b \cdot V_b \quad ; \quad \text{acide faible en excès.}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a} \quad \text{où} \quad C_a = \frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_1 + V_2}$$

$$\text{Nombre de moles} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{50 \cdot 0,1}{150} = 0,03 \text{ mole}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b} = 10 + \log \frac{50 \cdot 0,1}{100 \cdot 0,1 - 50 \cdot 0,1}$$

$$= 10 + \log \frac{5}{5} = 10$$

$$\text{MM de NaCN} = 49 \text{ g}$$

$$\text{La masse de NaCN obtenu} = 49 \text{ g} \times 0,03 = 1,47 \text{ g}$$

IV.1. Gravimétrie

Le principe d'analyse par gravimétrie consiste à transformer par diverses réactions l'élément à doser en un composé insoluble de constitution chimique parfaitement connue que l'on sépare de la solution par filtration, que l'on sèche, que l'on calcine éventuellement et que l'on pèse.

Les conditions à observer en gravimétrie sont:

- Le précipité doit être faiblement soluble afin d'éviter une trop grande perte de substance lors de la filtration (il ne peut rester que 0,1 mg de substance en solution).
- Le précipité doit être constitué tel qu'il soit facilement filtrable et lavable pour être débarrassé d'impuretés solubles dans l'eau: les grains doivent être assez volumineux pour ne point traverser le filtre.
- Le précipité doit pouvoir être transformé en une substance de constitution chimique bien définie par une opération telle que la calcination. Ex. un précipité d'hydroxyde de fer (III) doit être calciné en oxyde de fer (III) de constitution chimique définie.

Les conditions pour effectuer une précipitation sont:

- La précipitation est réalisée dans une solution assez diluée en tenant compte de la solubilité du précipité dans le solvant. Il faut cependant éviter de devoir filtrer un trop grand volume de solution.
- Les réactifs sont mélangés lentement et agités continuellement pendant le mélange.
- La précipitation est réalisée dans une solution assez chaude suivant la stabilité et la solubilité du précipité afin de diminuer la sursaturation, de faciliter la coagulation et d'augmenter la vitesse de cristallisation (gros cristaux).
- La solution doit reposer un temps assez long sauf si un phénomène de post-précipitation peut se reproduire.
- Le précipité doit être lavé avec une solution d'un électrolyte à ion commun si c'est possible. Un lavage à l'eau pure peut provoquer la peptisation c.à.d. le passage du précipité à l'état de solution colloïdale.
- Le précipité doit parfois être redissous dans un solvant approprié pour le débarrasser de certaines impuretés insolubles dans ce solvant.

NB:

1. **L'adsorption** est la fixation d'ions ou de molécules à la surface d'un précipité. L'adsorption est un phénomène réversible. **La désorption**, phénomène inverse de l'adsorption, permet le passage dans la solution des particules adsorbées.

Ex. Le précipité de AgCl formé lors de l'addition d'une solution de AgNO₃ à une solution de NaCl adsorbe les ions Ag⁺ en excès. Les ions et les molécules adsorbés sont éliminés par lavage du précipité.

2. **L'occlusion** est l'emprisonnement de particules coprécipitées à l'intérieur des particules du précipité principal. Pour éliminer les particules occluses il faut redissoudre le précipité principal dans un solvant approprié.

3. **La coprécipitation** est le dépôt de la substance principale avec des substances étrangères qui ne précipitent pas avec le réactif employé dans des conditions expérimentales déterminées.

Ex. L'addition de H_2SO_4 à une solution chlorhydrique d'ions Ba^{2+} et Fe^{3+} précipite le sulfate de Ba mais également le sulfate de Fe (III) généralement soluble dans l'eau. La coprécipitation est une source d'erreurs très importante en gravimétrie.

IV.2. Volumétrie

L'analyse gravimétrique, qui comporte de nombreuses opérations: précipitation, filtration, lavage, calcination, pesée, ..., est une méthode longue.

L'analyse volumétrique est une méthode basée sur la réaction de 2 solutions dont l'une renferme le réactif en concentration connue et dont l'autre contient la substance à doser. Elle consiste à déterminer le volume de la 1^{ère} solution qu'il faut utiliser pour effectuer exactement la réaction avec un volume déterminé de la seconde solution. La solution de réactif à concentration connue est **une solution titrante**.

Les réactions envisagées en volumétrie sont:

- a) les réactions acido-basiques: titrage des acides par les bases et inversement (alcalimétrie et acidimétrie) ;
- b) les réactions d'oxydo-réduction: titrage des réducteurs par les oxydants et inversement (oxydo-réductimétrie : permanganatométrie, iodométrie, ...) ;
- c) les réactions de précipitation: formation d'un précipité entre la solution à doser et la solution titrée ;
- d) les réactions de complexométrie: formation d'un complexe entre la solution à doser et la solution titrée.

NB : Il est bon de signaler ici aussi **la colorimétrie** et **la chromatographie** qui seront développées dans d'autres cours y relatifs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Brisset, J.L., Addou, A., Draoui, M., Moussa, D. et Abdelmalek, F. 2005. Chimie analytique en solution. Lavoisier, Paris.
2. Dessart, A., Jodogné, J. et Paul, J. 1973. Chimie analytique. 10^{ème} Edition, De Boeck, Bruxelles.
3. Guernet, M. et Hamon, M. 1981. Abrégé de chimie analytique : Chimie des solutions. 2^{ème} Edition, Masson, Paris.
4. Guernet, M., Gwernet, E. et Trottmann, C.H. 2006. Chimie analytique, équilibres en solution. 2^{ème} Edition, Dunod, Paris.
5. Louis Burgot, J. 2006. Chimie analytique et équilibres ioniques. Lavoisier, Paris.
6. Mendham, Denney et Barnes 2006. Analyse quantitative. De Boeck, Bruxelles.
7. Sindayikengera, S. 2008. Cours de chimie analytique. Institut Supérieur d'Agriculture (ISA), Université du Burundi, Gitega.
8. Skoog, D.A., West, D.M. et Holler, F.J. 1997. Chimie analytique. 7^{ème} Edition, De Boeck, Bruxelles.