

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique**

**Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem**

**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Polycopié de travaux dirigés avec corrigés et un  
résumé de cours**

# **Chimie des solutions**

**Destiné à: 2<sup>ème</sup> année licence génie des procédés**

**PRESENTE PAR:**

**Dr BENALIOUA BAHIA**

**EXPERTISE PAR:**

**Pr. Benderdouche noureddine**

**Professeur**

**Universite de mostaganem**

**Pr. Bentouami abdelhadi**

**Professeur**

**Universite de mostaganem**

**2019-2020**

## AVANT-PROPOS

Le présent polycopié de résumé du cours et des travaux dirigés avec corrigés détaillés de module de chimie des solutions est destiné aux étudiants de la deuxième année Génie des procédés: sciences technique (ST).

Ce polycopié contient cinq chapitre, et chaque chapitre fait appel à des définitions et formules de base de la chimie des solutions.

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

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

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



## **TRAVAUX DIRIGES (TD)**

Les **Travaux dirigés** ou **TD** sont une forme d'enseignement qui permet d'appliquer les connaissances apprises pendant les cours théoriques ou d'introduire des notions nouvelles. Ils servent à mesurer leur niveau d'assimilation, en les mettant dans des conditions de recherche et en les incitant à se surpasser. La séance du TD concerne un nombre réduit des étudiants afin de garantir un meilleur suivi et de faciliter la concentration.

La fiche du TD est présentée sous forme d'exercices. Chaque fiche est préparée soigneusement par l'enseignant qui doit être donnée à l'apprenant à l'avance ou au début de la séance afin de la préparer. Par ailleurs, l'enseignant peut diviser la séance du TD en deux parties: la première pour faire une petite révision du chapitre concerné et l'autre pour la résolution des exercices tout en donnant des éclaircissements ou des indications sur la démarche à suivre pour encourager le travail personnel des étudiants.

### **NOTE DE TD:**

La note de TD est déposée à la fin du semestre et elle est obtenue par la sommation des quatre (04) notes suivantes:

- Deux notes sur le contrôle continu (chacun sur cinq (05) points): deux tests sont effectués durant le semestre afin d'évaluer les connaissances de chaque étudiant.
- Une note sur l'assiduité et la participation (sur cinq (05) points).
- Une note sur cinq (05) points pour la présence.

## Sommaire

Chapitre I: Généralités sur les solutions	1
I.1: Expression des quantités	1
I-1.1: Expression se rapportant à la molécule	1
a)- La mole	1
b)- Equivalent-gramme	2
I.2: Expression des concentrations	3
I.2.1: Concentration molaire (C) ou la molarité (M)	3
I.2.2.: Normalité (N) ou la concentration équivalente ( $C_N$ )	3
I.2.3. Titre massique ou la concentration massique (T)	4
I.3: Autres expressions usuelles	4
I.3.1: Partie par million (ppm)	4
I.2.4: Molalité (M)	4
I.2.5: Fraction molaire (X%)	4
I.2.6: Fraction massique (w%)	5
I.4: Ionisation: coefficient d'ionisation ( $\alpha$ ), force d'ionisation (I), activité (a):	6
I.4.1: Coefficient d'ionisation ( $\alpha$ )	6
I.4.2: Force ionique (I)	6
I.4.3: Activité (a)	6
I.5: Conductimétrie	8
I.5.1: Conductance et conductivité	8
I.5.2: Conductivité molaire ionique limite	9
I.5.3: Conductivité molaire d'un électrolyte	9
a)- Électrolyte fort	10
b)- Électrolyte faible	10
I.5.4: Conductimétrie	11
Exercices du chapitre I	12
Corrigé des exercices du chapitre I	14
CHAPITRE II: REACTIONS ACIDO-BASIQUE	20
II.1: Définition du pH	20
II.2: Produit ionique de l'eau ( $K_e$ )	20
II.2.1: Équilibre de dissociation de l'eau	20
II.2.2: Produit ionique de l'eau	21

II.3: Force des acides et des bases (pKa)	21
II.3.1: Constante d'acidité (Ka), et de basicité (Kb)	21
➤ Classement des acides et des bases sur une échelle de pKa	22
II.3.: Coefficient de dissociation ( $\alpha$ )	23
II.4: Calcul du pH de solution acide ou de base	24
II.4.1: pH des acides forts	24
II.4.2: pH des bases fortes	24
II.4.3: pH des acides faibles	24
II.4.4: pH des bases faibles	24
II.4.5: pH des sels	24
II.4.5.1: Sel d'acide fort et de base forte	25
II.4.5.2: Sel d'acide fort et de base faible	25
II.4.5.2: Sel d'acide faible et de base forte	25
II.4.5.3: Sel d'acide faible et base faible:	26
II.4.6: pH des solutions tampons	27
II.4.6.1: Définition	27
II.4.7: pH des solutions ampholytes	27
II.5: Indicateurs de pH	28
II. 6: Dosage acido-basique	29
II.6.1: Dosage d'un acide faible (HA) par une base forte ( <b>HO</b> -)	30
II.6.2: Dosage d'une base faible A - par un acide fort <b>H3O</b> +	30
II.6.3: Dosage d'un acide fort (ou de base forte) par une base forte (ou d'acide fort)	30
Exercices du chapitre II	31
Corrigé des exercices du chapitre II	33
CHAPITRE III: OXYDO-REDUCTION	40
III.1: Définition	40
III.1.1: Réaction d'oxydo-réduction	40
III.1.1.1: Oxydants et réducteurs	40
III.1.2: Nombre d'oxydation	41
III.2: Equilibrage des réactions d'oxydo-réduction	42
III.3: Potentiel d'équilibre ( $E_{ox/red}$ ): equation de Nernst	43
III.3. Aspects thermodynamiques	44
III.3.1: Domaines de prédominance	44

III.3.2: Réaction prépondérante	44
III.3.3: Détermination de la constante d'équilibre	45
III.4: Pile Daniell	47
III.4.1: Principe	47
III.4.2: Fonctionnement d'une pile	47
III.4.3: Force électromotrice (F.é.m.) d'une pile	48
Exercices du chapitre III	49
Corrigé des exercices du chapitre III	52
CHAPITRE IV: SOLUBILITE	57
IV.1: Définitions	57
IV.1.1: Produit de solubilité ( $K_S$ )	57
IV.1.2: Solubilité (S)	58
IV.1.3: Relation entre la solubilité et le produit de solubilité	58
IV.1.4: Conditions de précipitation et de non précipitation	59
IV.1.5: Effet de l'ion commun sur la solubilité	60
IV.1.3: Influence de pH sur la solubilité	60
IV.1.4: Influence du complexe sur la solubilité	61
Exercices du chapitre IV	62
Corrigé des exercices du chapitre IV	65
CHAPITRE V: Réactions de complexation	73
V.1: Définition	73
V.2: Nomenclature	74
V.2.1: Règles de nomenclature	74
a)- Ligand	74
b)- Complexes positifs	75
c)- Complexes négatifs	75
d)- Complexes neutres	75
V.3: Formation des complexes	75
V.4: Stabilité des complexes	75
V.4.1: Constante de complexation (ou d'ionisation):	75
V.4.2: Echelles de stabilité prédominance des espèces en solution	76
V.4.3: Prédominance des espèces en solution	76
V.5: Influence de pH	77

V.5.1: Propriétés acides des complexes de l'eau	77
V.5.2: Propriétés basiques des ligands	77
Exercices du chapitre V	79
Corrigé des exercices du chapitre V	81
REFERENCES	87

# Chapitre I: Généralités sur les solutions

## L'essentiel du cours

Ce chapitre résume les connaissances minimales que tout étudiant doit connaître pour aborder les équilibres en solution: notions de quantité de matière, concentration molaire, massique, normalité, l'équivalent gramme, fraction molaire, massique... ect.

### I.1: Expression des quantités

#### I-1.1: Expression se rapportant à la molécule

##### a)- La mole

La mole est la quantité de matière contenant  $6,022 \cdot 10^{23}$  entités (molécule, atome ou ion).

$6,022 \cdot 10^{23}$ : nombre d'avogadro (Na).

Une mole d'une substance correspond à un nombre de gramme égale à la masse molaire de celle-ci. Le nombre de mole est représenté par «n»

$$n = \frac{\text{masse}}{\text{masse molaire}} = \frac{m}{M}$$

#### Exemple

Calculer la masse de substance exprimée en gramme (g), correspondant à :

a)- 0,058 mole d'atomes d'oxygène (M=16 g/mol).

b)- 0,153 mole de molécules d'oxygène.

#### Solution

a) 1 mole d'atome d'oxygène correspond à sa masse molaire:

$$1 \text{ mole} \xrightarrow{\text{pèse}} 16 \text{ g}$$

$$0,058 \text{ mole} \rightarrow m (g)$$

$$\text{Donc: } m = 16 \times 0,058 = 0,928 \text{ g} \Rightarrow \boxed{m = 0,928 \text{ g}}$$

b) 1 mole d'oxygène correspond à sa masse molaire (M=32 g/mol):

$$1 \text{ mole} \xrightarrow{\text{pèse}} 32\text{g}$$

$$0,153 \text{ mole} \rightarrow m \text{ (g)}$$

$$\text{Donc: } m = 32 \times 0,153 = 0,928\text{g} \Rightarrow m = 4,896 \text{ g}$$

### b)- Equivalent-gramme

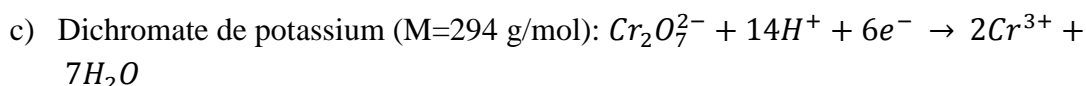
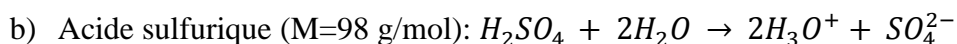
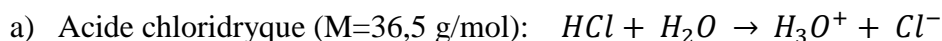
L'équivalent-gramme est le nombre de protons, ions, ou électrons libérés dans la solution selon la réaction mise en jeu (acide-base, oxydo-réduction.....).

**Réaction acide-base:** le proton étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la masse de substance (exprimé en gramme) susceptible de céder ou capter 1 gramme de protons.

**Réaction d'oxydo-réduction:** l'électron étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la masse de substance (exprimé en gramme) susceptible de céder ou capter un électron-gramme, c'est-à-dire une mole d'électrons.

### Exemple

Donner la valeur de l'équivalent (eq) exprimée en gramme relative aux équilibres suivants:



### Solution

a) 1 mole de HCl met en jeu 1 proton  $\text{H}^+$ , soit 1 eq-g:

Donc:  $\text{eq} = M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g}$

b) 1 mole de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  met en jeu 2 protons  $\text{H}^+$ , soit 2 eq-g:

Donc:  $\text{eq} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g}$

c) 1 mole de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  met en jeu 6 électrons, soit 6 eq-g:

Donc:

$$\text{eq} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6} = \frac{294}{6} = 49 \text{ g}$$

d) 1 mole de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  met en jeu  $2\text{OH}^-$  qui correspond à 2 ions, soit 2eq-g:

Donc:

$$\text{eq} = \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ g}$$

## I.2: Expression des concentrations

### I.2.1: Concentration molaire (C) ou la molarité (M)

La molarité est le nombre de mole de soluté dissout dans un litre de solution ( $\text{mole} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$$C = \frac{\text{nombre de mol de soluté}}{\text{volume de la solution}}$$

### I.2.2.: Normalité (N) ou la concentration équivalente ( $C_N$ )

La normalité est le nombre d'équivalent gramme de soluté libéré dans un litre de solution ( $\text{éq} \cdot \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$$N = \frac{\text{nombre d'équivalent - gramm de soluté}}{\text{volume de la solution}}$$

#### -) La relation entre la molarité et la normalité

$$N = Z \times M$$

avec:  $Z = \text{nbr d'équivalent-gramme libéré dans la solution.}$

#### Exemple

Calculer la masse d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) de normalité égale à 2 N, dans un volume de 200 ml.

$$\text{On a: } M = \frac{n}{V}, \text{ Et: } n = \frac{m}{M}$$

$$\text{On remplace: } M = \frac{m}{M \times V}$$

$$\text{D'où: } m = M \times Mm \times V; \text{ on remplace la molarité par } \frac{N}{Z}$$

$$\text{On obtient: } m = N \times V \times \frac{Mm}{Z}; \text{ avec; } \frac{M}{Z} = \text{Meq (Meq: la masse équivalente)}$$

$$\text{Donc: } m = N \times V \times \text{Meq}$$

$$\text{A.N: } m_{\text{NaOH}} = 2 \times 200 \times 10^{-3} \times 40, \quad (Z=1)$$

$$m_{\text{NaOH}} = 16 \text{ g}$$

**I.2.3. Titre massique ou la concentration massique (T)**

Le titre massique est la masse de soluté dissous dans un litre de solution (g. L<sup>-1</sup>).

$$C_m = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{volume de la solution}}$$

**I.3: Autres expressions usuelles****I.3.1: Partie par million (ppm)**

Une partie par million (ppm) correspond à 1mg par kg, 1 µg par gramme, ou une molécules par million de molécules par rapport à la masse volumique de l'eau.

**I.2.4: Molalité (M)**

La molalité est le nombre de mole de soluté dissout dans un kilogramme de solvant(mol.

kg<sup>-1</sup>).

$$[M] = \frac{\text{nombre de mol de soluté}}{1\text{kg de solvant}}$$

**I.2.5: Fraction molaire (X%)**

La fraction molaire notée x, ou le pourcentage molaire (x %) est une grandeur utilisée pour exprimer la composition molaire d'un mélange (c'est-à-dire les proportions molaires de chaque composant dans le mélange). La fraction molaire d'un constituant i est égale au rapport du nombre de moles de ce constituant  $n_i$  sur la somme des nombres de moles de tous les constituants du mélange.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}; i = \text{composant}$$

**NB:**  $\sum n_i$  égale à 1.

**Exemple**

Soit un mélange binaire d'eau et de l'éthanol composé de 45 moles d'eau et 15 moles d'éthanol. Calculer la fraction molaire en éthanol et la fraction molaire en eau.

**Solution**➤ **Fraction molaire de l'éthanol**

$$\text{On a: } X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{Donc: } X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{45}{45+15} = 0,75 \%$$

➤ **Fraction molaire de l'eau**

$$\text{On a: } X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{Donc: } X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{15}{45+15} = 0,25 \%$$

**1.2.6: Fraction massique (w%)**

La fraction massique que l'on note  $w$ , ou le pourcentage massique ( $w \%$ ) est une grandeur utilisée pour exprimer la composition massique d'un mélange (c'est-à-dire les proportions massiques de chaque composant dans le mélange). La fraction massique d'un constituant  $i$  est égale au rapport de la masse du constituant  $i$  ( $m_i$ ) sur la somme des masses de tous les constituants du mélange.

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}; i = \text{composant}$$

**NB:**  $\sum m_i$  égale à 1

**Exemple**

Soit un mélange binaire d'eau et de méthanol composé de 10 g d'eau et 90 g de méthanol. Donner la fraction massique de chacun de ses constituants.

**Solution**➤ **Fraction massique de l'éthanol**

$$\text{On a: } w_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{Donc: } w_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{90}{90+10} = 0,9 \%$$

## ➤ Fraction massique de l'eau

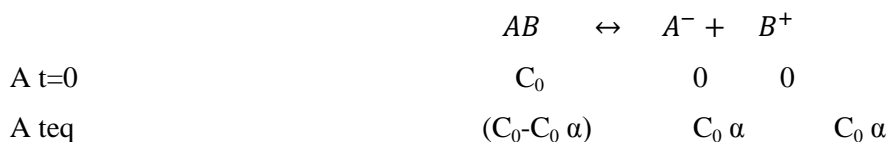
$$\text{On a : } w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{CH}_3\text{OH}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{Donc : } X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10}{90+10} = 0,1\%$$

**I.4: Ionisation: coefficient d'ionisation ( $\alpha$ ), force d'ionisation (I), activité (a):****I.4.1: Coefficient d'ionisation ( $\alpha$ )**

C'est le rapport du nombre de molécules ionisées au nombre de molécules introduites dans la solution ( $0 < \alpha < 1$ ).

Soit AB une molécule susceptible de s'ioniser selon:



La constante d'équilibre K:

$$K = \frac{[A^-] * [B^-]}{[AB]}$$

On remplace:

$$K = \frac{C_0^2 \alpha^2}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)}$$

**I.4.2: Force ionique (I)**

Elle correspond à la demi-somme de la concentration de chacun des ions ( $C_i$  exprimée en mole.L<sup>-1</sup>) multipliée par la charge ( $Z_i$ ) de cet ion à la puissance 2.

$$I = \frac{1}{2} (C_a * z_a^2 + C_b * z_b^2 + \dots + C_n * z_n^2)$$

**I.4.3: Activité (a)**

L'activité est une grandeur de comportement qui prend en compte les interactions entre les différents constituants d'une solution. L'activité «a» d'un composé X est reliée avec sa concentration «C» par la relation suivante:  $a = \gamma_i \times \frac{C_i}{C_0}$

$\gamma_i$ : coefficient d'activité de l'espèce i.

$C_i$ : la concentration de l'espèce i.

$C_0$ : concentration de référence égale à 1 mol/l.

En effet,  $a$  est inférieur à  $C$  sauf à une dilution infinie où  $a = C$  (dans des cas très particuliers des solutions très concentrées,  $a$  peut être supérieur à  $C$ ).

La loi de Debye et Huckel permet de calculer la valeur du coefficient d'activité d'un ion ( $\gamma_i$ ) lorsque la force ionique ( $I$ ) est inférieure à 0,2 M. Lorsque cette force ionique ( $I$ ) est supérieure ou égale à 0,2 M, ( $\gamma_i$ ) doit être déterminé expérimentalement, la loi de Debye et Huckel n'étant plus valide.

Si  $0,02M < I < 0,2 M$ :

$$-\log \gamma_i = \frac{A \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

avec:  $A=0,504$

Si  $I < 0,02 M$ :

$$-\log \gamma_i = A \times Z_i^2 \times \sqrt{I}$$

### Exemple

Calculer l'activité d'une solution de sulfate de cuivre ( $Cu^{2+}, SO_4^{2-}$ ) à une concentration de 0,01 mol.l<sup>-1</sup>.

### Solution

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i = \left[ \frac{1}{2} [Z_{(Cu^{2+})}^2 \times [Cu^{2+}] + Z_{(SO_4^{2-})}^2 \times [SO_4^{2-}]] \right] = \left[ \frac{1}{2} [(+2)^2 \times 0,01 + (-2)^2 \times 0,01] \right] \Rightarrow I = 0,04 \text{ mol/l}$$

Pour calculer  $\gamma_i$ : on a  $0,02M < I < 0,2 M$  alors  $-\log \gamma_i = \frac{A \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

$\log \gamma_{Cu^{2+}} = \log \gamma_{SO_4^{2-}}$  car les charges de ces deux ions sont égaux.

$$\log \gamma_{Cu^{2+}} = \log \gamma_{SO_4^{2-}} = -\frac{0,5 \times 4 \times \sqrt{0,04}}{1 + \sqrt{0,04}} = -0,333 \Rightarrow \gamma_{Cu^{2+}} = \gamma_{SO_4^{2-}} = 0,465$$

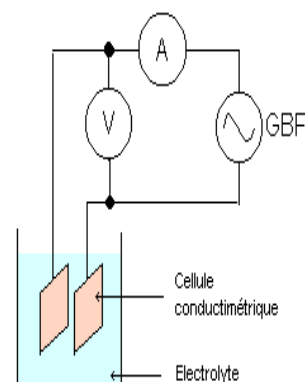
$$a_i = C_i \times \gamma_i \Rightarrow a_{Cu^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0,01 \times 0,465 = 0,00465 \Rightarrow a_{Cu^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0,00465$$

**I.5: Conductimétrie****I.5.1: Conductance et conductivité**

Une solution électrolytique est une solution qui conduit le courant électrique, ce sont les ions qui «assurent le transport de l'électricité» dans la solutions. Pour quantifier cela on utilise une cellule de conductimétrie.

Pour réaliser la cellule de conductimétrie il faut:

- un générateur de courant alternatif;
- Deux plaques métalliques parallèles, de surface S et distante de L;
- un voltmètre mesurant la tension aux bornes des deux plaques de la cellule conductimétrique.
- un ampèremètre mesurant l'intensité du courant alternatif



La conductance G d'une solution est l'inverse de sa résistance R. Elle se mesure en siemens (S).

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

La loi d'Ohm appliquée à la colonne de liquide permet d'écrire:

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

Avec:

I: intensité du courant en ampère (A);

U: tension électrique en volt (V).

La conductivité de la solution dépend de la concentration des ions en solution ainsi que de leur nature. Elle est donnée par la formule de Kohlrausch:

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

Avec:

$\sigma$ : Conductivité en  $S \cdot m^{-1}$ ;

$\lambda_i$ : Conductivité molaire ionique en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ;

$[X_i]$ : Concentration molaire de l'ion en  $mol \cdot m^{-3}$ .

I.5.2: Conductivité molaire ionique limite

Pour une solution infiniment diluées en électrolytes, on a:

$$C_i \rightarrow 0, \text{ et } \lambda_i \rightarrow \lambda_i^0$$

$\lambda_i^0$ : conductivité molaire limite de l'ion  $i$ .

Elle est donnée par la formule suivante:

$$\sigma_i = \sum \lambda_i^0 [X_i]$$

Pour les ions ayant une charge différente de 1, les bases de données indiquent souvent les conductivités ioniques en les rapportant au nombre de charge unitaire.

Comme par exemple l'ion magnésium:  $\lambda^0(\text{Mg}^{2+}) = 5,31 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ; pour l'ion sulfate :  $\lambda^0(1/2 \text{SO}_4^{2-}) = 8,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Exemple**

Exprimer la conductivité molaire  $\lambda_i^0$  des électrolytes suivant:



$$\lambda_i^0(\text{MgCl}_2) = \lambda_i^0(\text{Mg}^{2+}) + 2\lambda_i^0(\text{Cl}^-)$$

$$= 2\lambda_i^0(1/2\text{Mg}^{2+}) + 2\lambda_i^0(\text{Cl}^-)$$

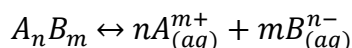
$$\lambda_i^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 2\lambda_i^0(\text{Al}^{3+}) + 3\lambda_i^0(\text{SO}_4^{2-})$$

$$= 2 \times 3\lambda_i^0(1/3\text{Al}^{3+}) + 3 \times 2\lambda_i^0(1/2\text{SO}_4^{2-})$$

$$= 6\lambda_i^0(1/3\text{Al}^{3+}) + 6\lambda_i^0(1/2\text{SO}_4^{2-})$$

I.5.3: Conductivité molaire d'un électrolyte

Soit l'électrolyte AB, de concentration initiale  $C_0$  qui se dissocie selon la réaction suivante:



Nous appelons  $\Lambda$  est la conductivité molaire de l'électrolyte:

$$\Lambda_{A_n B_m} = n\lambda_{A^{m+}} + m\lambda_{B^{n-}}$$

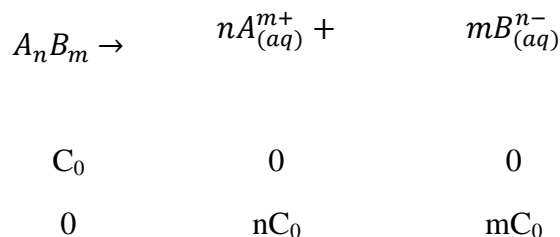
Avec:

$\sigma$ : conductivité de la solution;

$C_0$ : concentration initial de l'électrolyte.

**a)- Électrolyte fort**

Un électrolyte fort est totalement dissocié dans l'eau: l'espèce dominante dans la solution n'est plus celle qui a été introduite.



$$\frac{[A_n B_m]_0}{1} = \frac{[A^{m+}]}{n} = \frac{[B^{n-}]}{m} = C_0$$

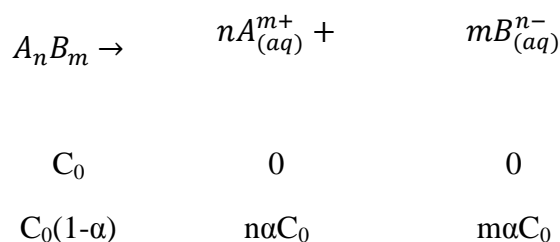
$$\sigma = \sum \lambda_i C_i = n \lambda_{A^{m+}} \times C_{A^{m+}} + m \lambda_{B^{n-}} \times C_{B^{n-}}$$

$$= n \lambda_{A^{m+}} \times [A_n B_m]_0 + m \lambda_{B^{n-}} \times [A_n B_m]_0 = [A_n B_m]_0 \times (n \lambda_{A^{m+}} + m \lambda_{B^{n-}})$$

$$\Rightarrow \boxed{\sigma = \Lambda_{A_n B_m} \times [A_n B_m]_0 = \Lambda_{A_n B_m} \times C_0}$$

**b)- Électrolyte faible**

Un électrolyte faible n'est que partiellement dissocié dans l'eau: l'espèce dominante en solution reste celle qui a été introduite.



$$\frac{[A_n B_m]_0}{1-\alpha} = \frac{[A^{m+}]}{n\alpha} = \frac{[B^{n-}]}{m\alpha} = C_0 \Rightarrow [A^{m+}] = n\alpha; [B^{n-}] = m\alpha$$

$$\sigma = \sum \lambda_i C_i = n \lambda_{A^{m+}} \times C_{A^{m+}} + m \lambda_{B^{n-}} \times C_{B^{n-}}$$

$$= \lambda_{A^{m+}} \times n \alpha C_0 + m \lambda_{B^{n-}} \times m \alpha C_0 = \alpha C_0 \times (n \lambda_{A^{m+}} + m \lambda_{B^{n-}})$$

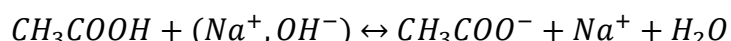
$$\Rightarrow \boxed{\sigma = \Lambda_{A_n B_m} \times C_0; \text{ avec: } \Lambda_{A_n B_m} = \alpha \times (n \lambda_{A^{m+}} + m \lambda_{B^{n-}})}$$

**I.5.4: Conductimétrie**

La mesure conductimétrique est une méthode d'électroanalyse qui permet de mesurer les propriétés conductrices des solutions par la présence de plusieurs types de porteurs de charges les anions et les cations.

- **Dosage d'un acide faible par une base forte ( $CH_3COOH$  par NaOH)**

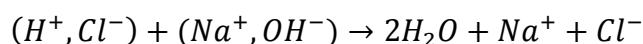
Au départ la solution de  $CH_3COOH$  est peu ionisée, quand on ajoute NaOH, on a l'apparition de  $CH_3COO^-$  et de  $Na^+$  dans la solution, donc la conductivité augmente.



Après l'équivalence  $CH_3COO^-$  est consommé, et comme  $OH^-$  a une conductivité plus forte, donc cette dernière augmente rapidement. Et cette augmentation est représentée dans la figure (a).

- **Dosage d'un acide fort par une base forte (HCl par NaOH)**

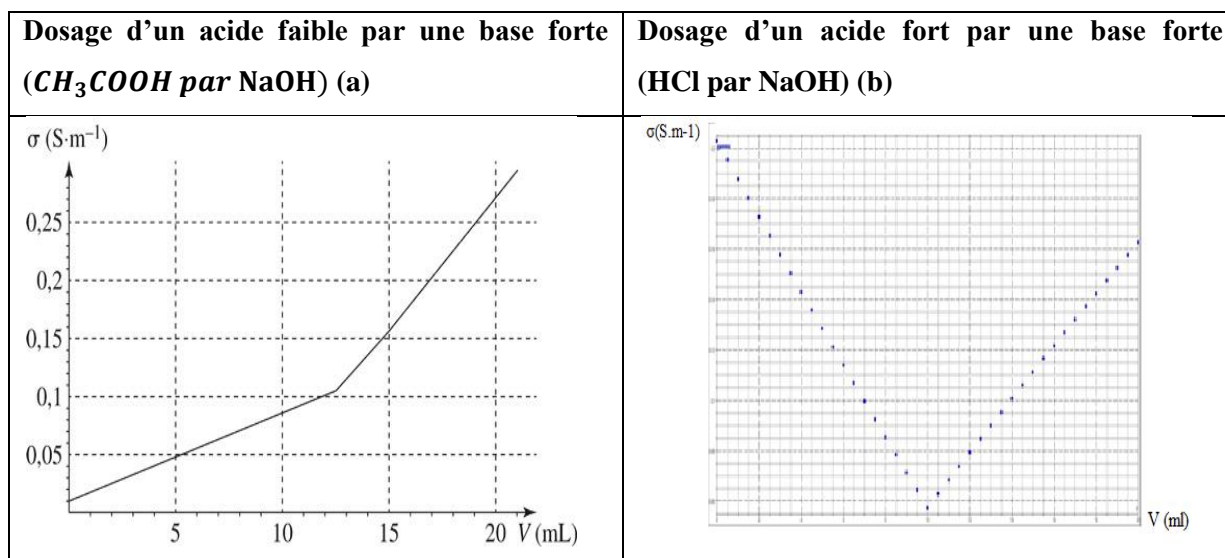
Au départ, on a en solution  $H^+ + Cl^-$ . Au cours du dosage, la réaction est la suivante:



-) On observe deux parties.

a)- la concentration des ions  $Cl^-$  est constante dans la solution, les ions  $H^+$  disparaissent, et sont remplacés par des ions  $Na^+$ , donc la conductivité de la solution diminue.

b)- Après le point équivalent la conductivité de la solution augmente à cause de l'apparition des ions  $Na^+$ , et  $OH^-$ . La courbe de titrage est représentée dans la figure (b).



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

On dissout dans l'eau 159,54 g de sulfate de cuivre  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  et l'on ajuste la solution obtenue à un litre. La masse volumique de la solution est de  $1,172 \text{ g/cm}^3$ . Calculer la concentration massique, molaire, la normalité, la molalité, et la fraction molaire de chaque constituant.

**Données:** Cu (63,54 g/mole), S (32 g/mole), O (16 g/mole).

**Exercice I.2:**

Quelle est la teneur en ppm du sodium d'une solution  $10^{-5} \text{ M}$  en sel de phosphate tri-sodique?

On donne: Na=23 g/mole; la masse volumique de la solution est 0,95 g/ml.

**Exercice I.3:**

Quelle est la molarité en ions sodium d'une solution obtenue en mélangeant 10 ml d'une solution 0,1 M en chlorure de sodium et 20 ml d'une solution 0,05 M en sulfate de sodium?

**Exercice I.4:**

En mélangeant  $V_1$  ml d'une solution 0,1 M en chlorure de sodium et  $V_2$  ml d'une solution 0,2 M en chlorure de potassium, on obtient 100 ml d'une solution d'une solution 0.18 M en ions chlorure. Quelles sont les valeurs de  $V_1$  et  $V_2$ ?

**Exercice I.5:**

Combien faut-il prendre de millilitres d'une solution concentrée d'acide sulfurique de densité 1,84 contenant 96 % d'acide pour préparer 5 litres d'une solution approximativement 0,1 N?

**Exercice I.6:**

Jusqu'à quel volume faut-il diluer 50 ml de solution 2 N d'acide chlorhydrique pour transformer cette solution en solution 0,3 N.

**Exercice I.7:**

Pour préparer une solution titrée de carbonate de sodium, on a fait une prise d'essai de 1,325 g de ce composé chimiquement pur. On a dissous la quantité dans une fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'à 250 ml.

- Calculer le titre de solution préparée.

**Exercice I.8:**

Combien ya-t-il de gramme de potasse dans 200 ml de sa solution 0,092 N?

Quels sont la normalité et le titre d'une solution d'acide nitrique si on a utilisé 15 ml de solution 0,12 N de soude pour titrer 20 ml de cette solution?

Combien y a-t-il de grammes d'acide sulfurique dans 5 litres de solution si on a utilisé 22,5 ml de solution 0,095 N de potasse pour titrer 25 ml de solution d'acide sulfurique?

**Exercice I.9:**

Quelle masse de sulfate cuivrique penta hydraté faut-il dissoudre dans 100 ml d'eau distillée pour obtenir une solution dont la concentration en ions cuivrique soit de 5,0 g/l?

**Exercice I.10:**

Dans une fiole de 250 ml, on introduit un volume V (ml) d'une solution 0,5 M en chlorure de sodium. Après avoir complété la fiole avec de l'eau distillée, on obtient une solution 0,1 M en chlorure de sodium.

- 1) Déterminer V?
- 2) Quel est le nombre de dilution effectué?

**Exercice I.11:**

Une solution  $S_1$  est obtenue par dissolution, sans variation de volume, de 0,3 g d'urée dans 100 ml d'eau distillée.

Quelle est la molarité en urée d'une solution obtenue en mélangeant 20 ml de  $S_1$  et 80 ml d'eau distillée?

On donne la masse molaire de l'urée=60 g/mole.

Corrigé des exercices du chapitre IExercice I.1:

Soit  $M_m$ , la masse molaire de  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  tel que  $M_m = M(\text{Cu}) + M(\text{S}) + 4M(\text{O}) = 63,54 + 32 + 4 \times (16) = 159,54 \text{ g/mol}$ .

- Soit  $C_m$  la concentration massique de la solution aqueuse de  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ :

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{159,54}{1} = 159,54 \text{ g/l}$$

- Soit  $M$  la molarité en mole/l:

$$M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M_m \times V} = \frac{159,54}{1\text{L} \times 159,54} = 1 \text{ mol/l}$$

- Soit  $N$  la normalité en eq-g/l:

$N = Z \times M$ ; ( $Z=2$  éq-g/mol)

$$N = 2 \text{ éq-g/mol} \cdot 1 \text{ mol/l} = 2 \text{ Eq-g/l}$$

- Soit  $C_M$  la molalité en mole de soluté / kg de solvant:

La masse de la solution = la masse de solvant + la masse de soluté.

la masse de solvant = La masse de la solution - la masse de soluté.

$$m_{\text{solution}} = \rho \times V = 1,172 \left( \frac{\text{g}}{10^{-3}} \text{l} \right) \times 1\text{l} = 1172 \text{ g}.$$

Dans 1 litre de solution il y a 159,54 g de soluté

Alors:

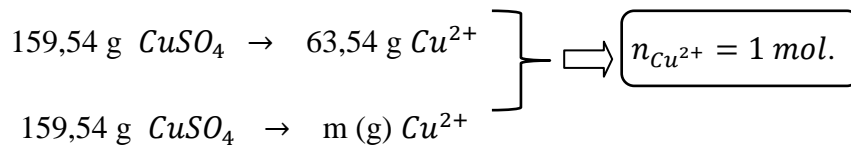
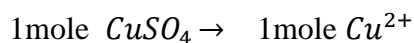
$$m_{\text{solvant}} = 1172 - 159,54 = 1012,46 \text{ g} = 1,01246 \text{ kg}$$

$$C_M = \frac{1}{1,01246} = 0,9877 \text{ mol.kg}^{-1}$$

- Soit  $X_i$  la fraction molaire de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ :

$$\text{On a : } X_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

On a la réaction suivante:



De meme pour le nombre de mole de  $\text{SO}_4^{2-}$ :

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 \text{ mol.}$$

Donc:

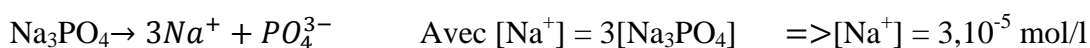
$$X_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{1+1} = 0,5 \%$$

et

$$X_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{1}{1+1} = 0,5 \%$$

### Exercice I.2:

Phosphate trisodique:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$



La teneur de la solution en sodium est :  $t = 3,10^{-5} \times M_{\text{m(Na)}} = 3,10^{-5} \times 23 = 0,69 \text{ mg/l}$

La masse volumique =  $0,95 \text{ mg/ml} = 950 \text{ g/l}$

Donc: la teneur en ppm de sodium est:

$$\frac{0,69}{950} \times 1000 = 0,726 \text{ mg/kg}$$

**Exercice I.3:**

$$\text{NaCl: } V=10 \text{ ml et } C=0,1 \text{ M} \quad \Rightarrow n_1 = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4: V=20 \text{ ml et } C=0,05 \text{ M} \quad \Rightarrow n_2 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Avec:

$$V_T = 10 + 20 = 30 \text{ ml.}$$

$$n_T = n_1 + n_2 = 0,003 \text{ mol}$$

$$\begin{cases} 0,003 \text{ mol} \rightarrow 30 \text{ ml} \\ X \text{ mol} \rightarrow 1000 \text{ ml} \end{cases} \Rightarrow X = 0,1 \text{ mol} \Rightarrow \text{Donc la molarité} = 0,1 \text{ M.}$$

$$\text{ou bien: } \frac{10 \times 0,1}{1000} + 2 \times \frac{20 \times 0,05}{1000} = \frac{30 \times X}{1000} \Rightarrow X = 0,1 \Rightarrow \text{la molarité} = 0,1 \text{ M}$$

**Exercice I.4:**

$$\begin{cases} V_1 + V_2 = 100 \text{ ml} \\ \frac{V_1 \times 0,1}{1000} + \frac{V_2 \times 0,2}{1000} = \frac{100 \times 0,18}{1000} \end{cases}$$

$$\begin{cases} V_1 + V_2 = 100 \text{ ml} \dots\dots (1) \\ 0,1 V_1 + 0,2 V_2 = 18 \dots\dots (2) \end{cases}$$

$$\text{De (1)} \Rightarrow V_2 = 100 - V_1 \Rightarrow \boxed{V_1 = 20 \text{ ml}}$$

On remplace  $V_1$  dans (2) on trouve:

$$V_2 = \boxed{V_1 = 80 \text{ ml}}$$

**Exercice I.5:**

- La masse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur :

$$\begin{cases} 1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{libère } 2 \text{ eq - g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ X \rightarrow \text{libère } 1 \text{ eq. g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{cases} \Rightarrow \{x = 0,5 \text{ mol}$$

$$\begin{cases} 1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 98 \text{ g} \\ 0,5 \text{ mole} \rightarrow X \end{cases} \Rightarrow \{X = 49 \text{ g}$$

$$\begin{cases} 0,5 \text{ mole} \equiv 1 \text{ eq. g} \rightarrow 49 \text{ g} \\ 0,1 \text{ eq - g (0,1 N)} \rightarrow 4,9 \text{ g} \end{cases} \Rightarrow 4,9 \text{ g dans } 1 \text{ l}$$

Donc: dans 5 l on a :  $4,9 \times 5 \approx 25 \text{ g} \Rightarrow$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 25 \text{ g}$$

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  à partir de la solution :

$$\begin{cases} 100 \text{ g de solution de } \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 96 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ pur} \\ m_{\text{solution}} \rightarrow 25 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ pur} \end{cases} \Rightarrow m_{\text{solution}} = 26 \text{ g}$$

- Equivalence en volume :

$$d = \frac{\rho_{\text{Solution}}}{\rho_{\text{solvant}}} \text{ (solvant: l'eau, solution: } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{)} \Rightarrow d = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\rho_{\text{eau}}} \Rightarrow \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,84 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} \Rightarrow V = \frac{26}{1,84} = 14 \text{ ml}$$

Donc pour préparer 5 l de solution 0,1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , il faut prélever 14 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1.84$ , 96 %).

### Exercice I.6:

On applique la loi de la dilution  $C_1V_1 = C_2V_2$  avec:

$C_1$ : concentration de la solution mère;

$V_1$ : volume à prélever de la solution mère;

$C_2$ : concentration de la solution fille;

$V_2$ : volume de la solution fille.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow 0,3 \times V_1 = 50 \times 2 \Rightarrow V_1 \approx 333 \text{ ml}$$

### Exercice I.7:

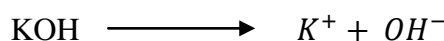
$$\begin{cases} \text{Masse } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1,325 \\ V_{\text{solution}} = 250 \text{ ml} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 1,325 \text{ g} \rightarrow 250 \text{ ml} \\ m \rightarrow 1000 \text{ ml} \end{cases} \Rightarrow m = \frac{1000 \times 1,325}{250} = 5,3 \text{ g}$$

le titre de la solution est donc:

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 5,3 \text{ g/l}$$

**Exercice I.8:**

- Quantité en gramme de potasse :



$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mol de KOH} \rightarrow 1 \text{ èq - g} \\ 1 \text{ èq - g de KOH} \rightarrow 56 \text{ g} \\ 0.092 \text{ eq.g} \rightarrow m \end{array} \right. \Rightarrow m = 5,15 \text{ g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 5,15 \text{ g de potasse} \rightarrow 1 \text{ l} \\ m \rightarrow 200 \text{ ml} \end{array} \right. \Rightarrow \{m = 1,03 \text{ g}$$

- Normalité et titre d'acide nitrique

1) **Normalité:**

$$\left( \begin{array}{l} N_{\text{NaOH}} = 0,12 \text{ èq - g/l} \\ V_{\text{NaOH}} = 15 \text{ ml} \end{array} \right) \text{ et } \left( \begin{array}{l} N_{\text{HNO}_3} = ? \text{ èq - g/l} \\ V_{\text{HNO}_3} = 20 \text{ ml} \end{array} \right)$$

$$N_a V_a = N_b V_b \Rightarrow N_a = \frac{N_b V_b}{V_a} = \frac{15 \times 0,12}{20} = 0,09 \text{ èq - g/l}$$

Donc:  $N_{\text{HNO}_3} = 0,09 \text{ èq-g/l}$

2) **Titre:**

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mole (1 èq - g) de HNO}_3 \rightarrow 63 \text{ g} \\ 0,09 \text{ èq - g} \rightarrow m \end{array} \right. \Rightarrow m = 5,67 \text{ g}$$

$$\Rightarrow T_{\text{HNO}_3} = 5,67 \text{ g/l}$$

- Quantité en gramme de l'acide sulfurique:

$$\left( \begin{array}{l} N_{\text{KOH}} = 0,095 \text{ èq - g/l} \\ V_{\text{KOH}} = 22,5 \text{ ml} \end{array} \right) \text{ et } \left( \begin{array}{l} N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = ? \text{ èq - g/l} \\ V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 25 \text{ ml} \end{array} \right)$$

$$N_a V_a = N_b V_b \Rightarrow N_a = \frac{N_b V_b}{V_a} = \frac{22,5 \times 0,095}{25} = 0,085 \text{ èq - g/l}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} \Rightarrow m = C \times M \times V = N \times \frac{M}{Z} \times V = N \times M_{\text{èq}} \times V \Rightarrow m$$

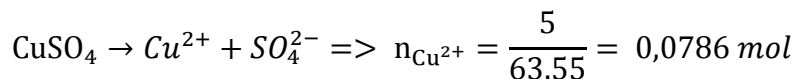
$$= N \times M_{\text{èq}} \times V$$

A.N:

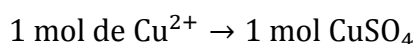
$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,085 \times \frac{98}{2} \times 5 = 20,82 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20,82 \text{ g}$$

**Exercice I.9:**

Sulfate de cuivre penta-hydraté ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ )



Donc dans un litre on a 0.0786 mol et dans 100 ml on aura 0.00786 mol



$$m_{(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O})} = 0,00786 \times 249,5 = 1,96 \text{ g} \Rightarrow m_{(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O})} = 1,96 \text{ g}$$

**Exercice I.10:**

1. le nombre de mole contenu dans le volume V de la solution a 0.5 M se trouve aussi dans les 250ml de la solution a 0.1 M; donc :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow \frac{0,5 \times V}{1000} = \frac{250 \times 0,1}{1000} \Rightarrow V = 50 \text{ ml}$$

2. on effectue une dilution de 5 fois ( $250/50 = 5 \text{ fois}$ ).

**Exercice I.11:**

- le nombre de mol correspondant à 0,3 g est:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,3}{60} = 0,005 \text{ mol}$$

- le nombre de mol dans 20 ml de la solution  $S_1$  est:

$$\begin{cases} 0,005 \text{ mol} \rightarrow 100 \text{ ml } S_1 \\ n \rightarrow 20 \text{ ml } S_1 \end{cases} \Rightarrow n = 10^{-3} \text{ mol}$$

- la molarité de  $S_2$  est:

$$\begin{cases} 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow 100 \text{ ml } S_2 \text{ (20 + 80)} \\ n \rightarrow 100 \text{ ml} \end{cases} \Rightarrow n = 0,01 \text{ mol}$$

## CHAPITRE II: REACTIONS ACIDO-BASIQUE

### L'essentiel du cours

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude de deux classes de produits très importants: les acides et les bases. Nous allons étudier les équilibres acido-basiques en solution aqueuse: l'échelle d'acidité, la constante d'acidité ( $K_a$ ,  $pK_a$ ), le calcul de pH pour différentes solutions, le dosage acido-basique, et les indicateurs colorés.

### II.1: Définition du pH

Le pH est défini comme la valeur négative du logarithme décimal de la concentration des ions hydronium  $H_3O^+$ .

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

#### Exemple

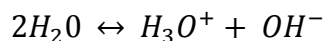
Quelle est le pH d'une solution de HCl de concentration 0,025 M.

$$pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log[0,025] \Rightarrow pH = 1,60$$

### II.2: Produit ionique de l'eau ( $K_e$ )

#### II.2.1: Equilibre de dissociation de l'eau

L'eau se dissocie selon l'équation suivante:



Avec la constante de dissociation  $K_d$ :

$$K_d = \frac{[H_3O^+] \times [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

**II.2.2: Produit ionique de l'eau**

A partir de la constante de dissociation ( $K_d$ ) de l'eau, on peut définir le produit ionique de l'eau par:

$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = K_d \times [H_2O]^2 \Rightarrow pK_e = pH + pOH$$

Avec:  $K_e = 10^{-14}$  ou  $pK_e = 14$  à  $25^\circ C$

**Exemple:**

- Calculer la concentration en  $OH^-$  à partir du pH d'une solution aqueuse à pH égal à 10.

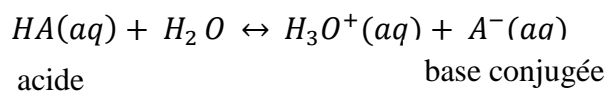
**Solution**

$$pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4} M$$

**II.3: Force des acides et des bases (pKa)****II.3.1: Constante d'acidité (Ka), et de basicité (Kb)**

La réaction de la dissolution d'un acide dans l'eau est la suivante:



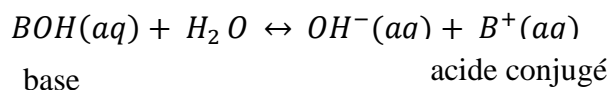
L'expression de la constante d'acidité de l'équilibre:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} \quad \text{II.1}$$

$$\text{Soit : } pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

De même une base réagit avec l'eau selon l'équilibre est suivant:



L'expression de la constante de basicité de l'équilibre:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \times [\text{B}^+]}{[\text{BOH}]} \quad \text{II.2}$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$$

Soit:  $pK_b = pOH - \log \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$

En combinant les relations II.1 et II.2, on obtient:

$$K_a \times K_b = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e = 10^{-14} \Rightarrow pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

➤ *Classement des acides et des bases sur une échelle de pKa*

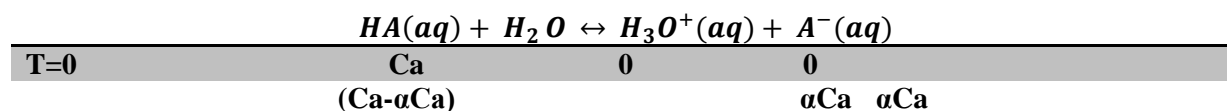
On peut classer la force des différents couples acide-base en plaçant leurs pKa sur une échelle de pH. Les pKa les plus petits correspondent aux acides les plus forts, et les pKa les plus grands correspondent aux bases les plus fortes.

Les acides plus fort que  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont un pKa inférieur à 0, les bases plus fortes que  $\text{OH}^-$  ont un pKa supérieur à 14.

	pKa à 25 °C	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	15,9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$\text{HO}^-$	14	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{CO}_3^{2-}$	10,3	$\text{HCO}_3^-$
$\text{NH}_3$	9,2	$\text{NH}_4^+$
$\text{HCO}_3^-$	6,35	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,8	$\text{CH}_3\text{COOH}$
$\text{HCOO}^-$	3,7	$\text{HCOOH}$
$\text{H}_2\text{O}$	0	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\text{NO}_3^-$	-1,8	$\text{HNO}_3$
$\text{Cl}^-$	-6,3	$\text{HCl}$

**II.3.: Coefficient de dissociation ( $\alpha$ )**

Soit  $\alpha$  le coefficient de dissociation de l'acide faible HA de concentration initial  $C_a$ , la dissociation dans l'eau est la suivante:



Sa constante d'acidité  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C_a}{1-\alpha} \dots \dots \dots (\text{Eq-II.1})$$

$\alpha = 0 \Rightarrow$  pas de dissociation;

$\alpha = 1 \Rightarrow$  la dissociation est complète;

$0 \leq \alpha \leq 1 \Rightarrow$  dissociation partielle.

➤ **Cas 1:**  $\alpha = 1 \Rightarrow$  acides forts, bases fortes, sels solubles;

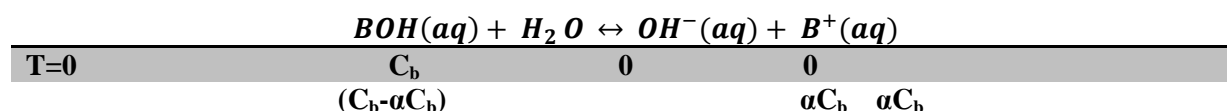
➤ **Cas 2:**  $0 \leq \alpha \leq 1 \Rightarrow$  acides faibles, bases faibles.

*i.* **acides faibles**

De l'équation II.1 on a:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \Rightarrow \text{le degré de dissociation des acides faibles est valable si: } \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} < 10^{-4}.$$

*ii.* **Bases faibles**



Avec:

**$C_b$ :** concentration de la base BOH initial.

Sa constante de basicité  $K_b$ :

$$K_b = \frac{[OH^-] \times [B^+]}{[BOH]} = \frac{\alpha^2 C_b}{1-\alpha} \quad \text{Eq-II.2}$$

$$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \Rightarrow \text{le degré de dissociation des bases faibles}$$

$$\text{est valable si: } \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} < 10^{-4}.$$

**II.4: Calcul du pH de solution acide ou de base****II.4.1: pH des acides forts**

La dissociation des acides forts est total, leurs pKa est inférieur à 0.

Donc:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

**II.4.2: pH des bases fortes**

Les bases fortes ont un pKa supérieur à 14, et se dissocient totalement dans l'eau.

Donc:

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

Donc:

$$\text{pH} = 14 + \log [OH^-]$$

**II.4.3: pH des acides faibles**

La dissociation des acides faibles est partielle, le coefficient de dissociation  $\alpha$  est compris entre 0 et 1.  $0 \leq \alpha \leq 1$

$$[H_3O^+]^2 = K_a \times C_a$$

On obtient:

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

**II.4.4: pH des bases faibles**

La dissociation des bases faibles est faible,  $0 \leq \alpha \leq 1$

On a: 
$$[H_3O^+] = K_a \frac{[OH^-]}{C_b}$$

Sachant que: 
$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

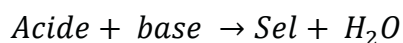
si on remplace, on obtient: 
$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_e K_a}{C_b}$$

Donc:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pKa} + \log C_b)$$

**II.4.5: pH des sels**

Un sel est un composé obtenu lors de la réaction entre un acide et une base (dosage acido-basique):



**II.4.5.1: Sel d'acide fort et de base forte**

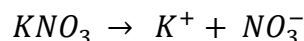
NaCl, NaBr, KCl, KI,...



$Na^+, Cl^-$ : ne présente aucun caractère acido-basique, la solution est neutre **pH = 7**.

**Exemple**

Calculer le pH d'une solution de  $KNO_3$  0,15 M.



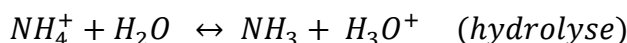
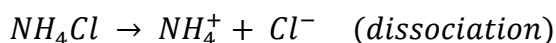
$KNO_3$ : électrolyte fort (dissociation totale).

$K^+, NO_3^-$ : acide et base conjuguée de force nulle. Donc le pH est neutre.

$$pH = 7$$

**II.4.5.2: Sel d'acide fort et de base faible**

$NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I, \dots$



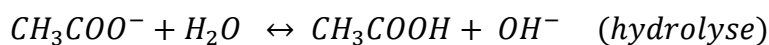
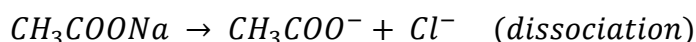
$Cl^-$ : indifférent dans l'eau.

Le pH est celui de l'acide faible  $NH_4^+$

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

**II.4.5.2: Sel d'acide faible et de base forte**

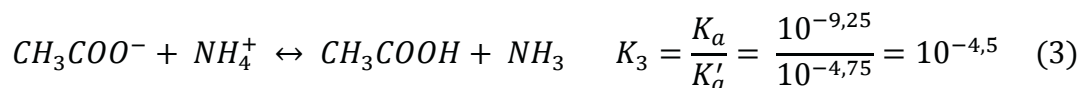
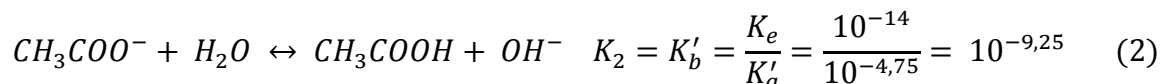
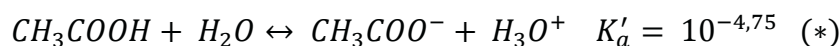
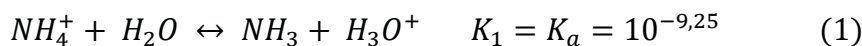
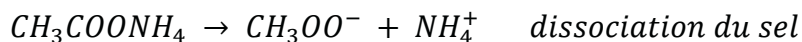
$CH_3COONa, NaF, HCOONa, \dots$



$Na^+$ : indifférent dans l'eau.

Le pH de la solution est celui de la base faible  $CH_3COO^-$ .

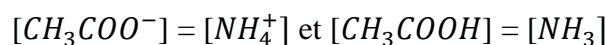
$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_0)$$

**II.4.5.3: Sel d'acide faible et base faible:**HCOONH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>F,...Exp: soit le sel CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> dans l'eau : [CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>] = C<sub>0</sub>

La réaction qui se produira préférentiellement est celle qui possède la plus grande constante d'équilibre, c'est la réaction (3) car K<sub>3</sub> est très supérieure à K<sub>2</sub> et K<sub>1</sub>.



A l'équilibre:



De la réaction (1):

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]};$$

De la réaction (\*):

$$K'_a = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_a \times K'_a \Rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \times \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \times [H_3O^+]^2 = [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times K'_a}$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK'_a)}$$

II.4.6: pH des solutions tamponsII.4.6.1: Définition

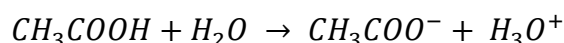
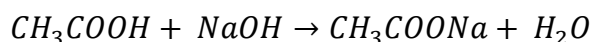
Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas ou peu lors d'un ajout d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution.

Pour calculer le pH d'une solution tampon, on utilise la formule suivante:

$$pH = pKa + \log \frac{C_b}{C_a}$$

**Exemple:**

Quel est le pH d'une solution obtenue par dissolution de 0,05 mole d'acétate de sodium dans un litre d'acide acétique 0,075 M?

**Solution:**

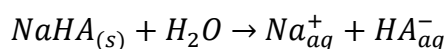
$$[CH_3COONa] = [CH_3COO^-] = 0,05 \text{ M}$$

$$pKa(CH_3COOH) = 4,7$$

$$pH = pKa + \log \frac{C_b}{C_a} = 4,7 + \log \frac{0,05}{0,075} \Rightarrow pH = 4,5$$

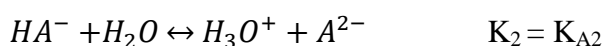
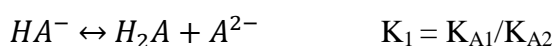
II.4.7: pH des solutions ampholytes

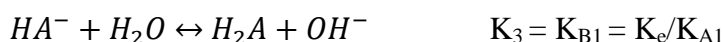
Soit la réaction de dissociation du sel NaHA comme suit:



$HA^-$  est amphotère parcequ'il joue le rôle d'un acide dans le couple  $HA^-/A^{2-}$ , et d'une base dans le couple  $H_2A/HA^-$ .

Trois réactions de  $HA^-$  sont mises en jeu:





L'ampholyte  $HA^-$  peut participer à trois réactions:

- (1)  $HA^-$  se dismute;
- (2)  $HA^-$  est un acide;
- (3)  $HA^-$  est une base.

Lorsque la constante  $K_1$  est nettement supérieure à  $K_2$  et  $K_3$  ( $K_1 > 100 \cdot K_2$  et  $K_1 > 100 \cdot K_3$ ), la réaction (1) est la réaction prépondérante: elle impose le pH de la solution.

(1) étant la réaction prépondérante, son bilan donne  $[H_2A] = [A^{2-}]$ .

Le produit  $K_{A2} \cdot K_{A1}$  qui s'écrit:

$$K_{A2} \cdot K_{A1} = \frac{pH \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} \cdot \frac{pH \cdot [HA^-]}{[H_2A]} = \frac{pH^2 \cdot [A^{2-}]}{[H_2A]}$$

Puisque:  $[H_2A] = [A^{2-}] \Rightarrow pH^2 = K_{A2} \cdot K_{A1} \Rightarrow$

**Remarque:** Pour un Ampholyte, le pH est indépendant de la concentration initiale.

$$pH = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2})$$

## II.5: Indicateurs de pH

Les indicateurs de pH sont des acides ou des bases faibles, dont la couleur change (à cause de changement de la structure électronique) en fonction de pH, appelé zone de virage, se situe, en théorie, dans une zone de pH allant de  $pK_{a \text{ ind}} - 1$  à  $pK_{a \text{ ind}} + 1$ , ou  $pK_{a \text{ ind}} + 1$  à  $pK_{a \text{ ind}} - 1$ .

Un indicateur coloré est généralement noté HI (forme acide) et  $I^-$  (forme basique).

L'indicateur coloré est partiellement dissocié selon la réaction suivante:



Avec:

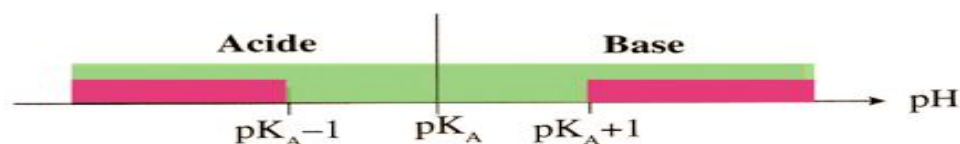
$$pH = pK_a + \log \frac{[I^-]}{[HI]}$$

La valeur du rapport  $\frac{[I^-]}{[HI]}$  variant en fonction de pH, la coloration est donc en fonction du pH du milieu:

- Si  $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$ :  $[I^-] = [HI]$  l'indicateur est au point de virage;
- Si  $pH > pK_A + 1$ :  $[I^-] > [HI]$  la solution prend la couleur de  $I^-$ ;
- Si  $pH < pK_A - 1$ :  $[I^-] < [HI]$  la solution prend la couleur de  $I^-$ .

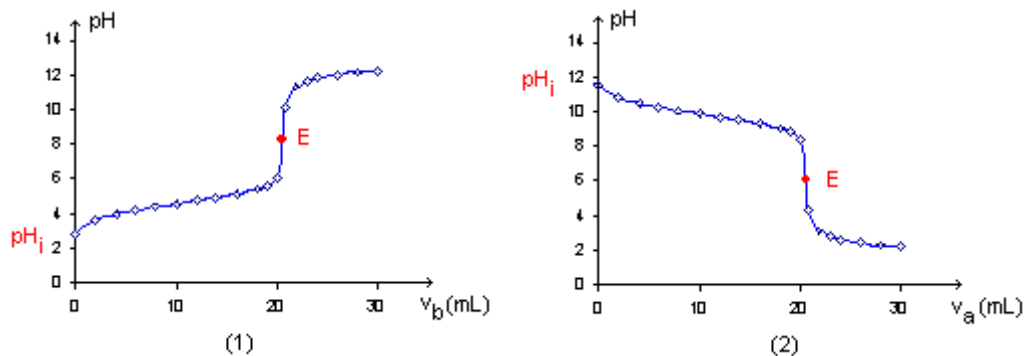
L'intervalle  $[pK_A - 1, pK_A + 1]$ , où aucune des deux couleurs ne prédomine, s'appelle domaine de virage de l'indicateur.

Les zones de virage effectivement observés diffèrent souvent un peu de ces prévisions théoriques, parce que certaines couleurs sont mieux visibles que d'autres, même à faible concentration:



## II. 6: Dosage acido-basique

Ce type de dosage consiste à déterminer la concentration de la solution de l'acide ou bien de la base. Pour cela, on utilise une solution titrante et une solution titrée. La courbe de titrage est suivie par pH métrie.

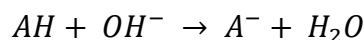


A l'équivalence E, le nombre d'équivalent-gramme de l'acide égale au nombre d'équivalent-gramme de la base. Avant l'équivalence la solution titrée est en excès, après l'équivalence la solution titrante est en excès dans la solution.

L'équivalence E on peut écrire: nombre d'équivalent-gramme d'acide = nombre d'équivalent-gramme de base soit:  $N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$ .

**II.6.1: Dosage d'un acide faible (HA) par une base forte (HO<sup>-</sup>)**

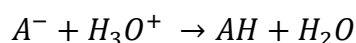
L'équation de la réaction de neutralisation est comme suit:



A l'équivalence les espèces AH et OH<sup>-</sup> ont totalement disparu. La solution ne contient alors que la base A<sup>-</sup>. Le pH est donc supérieur à 7.

**II.6.2: Dosage d'une base faible A<sup>-</sup> par un acide fort H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**

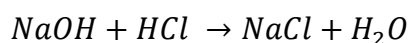
L'équation de la réaction est :



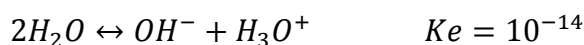
A l'équivalence les espèces A<sup>-</sup> et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ont totalement disparu. La solution ne contient alors que l'acide faible AH. Le pH est donc inférieur à 7.

**II.6.3: Dosage d'un acide fort (ou de base forte) par une base forte (ou d'acide fort)**

Soit la réaction de neutralisation suivante:



NaCl: est un sel, il va pas changer le pH de la solution.



$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7.$$

**Conclusion**

Les sels d'acides forts et de bases fortes se dissocient dans l'eau sans modifier le pH de la solution (la solution reste neutre).

## Exercices du chapitre II

### Exercice II.1:

Soit le couple  $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$  dont le  $\text{pK}_a$  est de 9,70

Ecrire les équations de l'acidité et de la basicité du couple en solution aqueuse. Quelle est la constante de basicité de ce couple?

### Exercice II.2:

a) A 100  $\mu\text{l}$  d'une solution d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  0,02 M on ajoute 200 ml d'eau distillée. Quel est le pH de la solution?

b) On effectue une dilution au  $1/200^{\text{e}}$ , quel est le pH de la solution?

### Exercice II.3:

Quel est le pH d'une solution centimolaire de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

### Exercice II.4:

Quel est le pH des solutions aqueuses des acides  $\text{H}_a$  suivants?

- $\text{H}_{a1}$ :  $\text{pK}_a \text{H}_{a1}/\text{a}_1^- = 2,00$  pour les concentrations  $C=10^{-1} \text{ M}, 10^{-3} \text{ M}, 10^{-5} \text{ M}$ .
- $\text{H}_{a2}$ :  $\text{pK}_a \text{H}_{a2}/\text{a}_2^- = 4,00$  pour les concentrations  $C=10^{-1} \text{ M}, 10^{-3} \text{ M}, 10^{-5} \text{ M}$ .
- $\text{H}_{a3}$ :  $\text{pK}_a \text{H}_{a3}/\text{a}_3^- = 6,00$  pour les concentrations  $C=10^{-1} \text{ M}, 10^{-3} \text{ M}, 10^{-5} \text{ M}$ .

### Exercice II.5:

On mélange 20 ml de solutions de  $\text{HNO}_3$  0,015 M avec 20 ml de  $\text{HCl}$  0,01 M et 60 ml d'eau distillée. Quel est le pH de la solution?

### Exercice II.6:

On mélange 50 ml de solution de  $\text{HNO}_3$  de  $\text{pH} = 2,42$  avec 25 ml de  $\text{HCl}$  de  $\text{pH}=1,85$  et 125 ml d'eau distillée. Quel est le pH de la solution?

### Exercice II.7:

Dans une fiole jaugée on introduit 2 ml de solution d'hydroxyde de potassium 0,01 M et de l'eau distillée en volume suffisant pour 200 ml: soit A cette solution. Cent microlitres de solution A sont ajoutés à 100 ml d'eau distillée: soit B cette nouvelle solution. Quel est le pH de la solution B?

**Exercice II.8:**

Quel est le pH d'une solution contenant 256 mg de  $\text{KNO}_3$ ?

**Exercice II.9:**

Calculer le pH des solutions suivantes:

- 1- 10 g/l d'acide nitrique ( $M = 63 \text{ g/mol}$ ); 5-  $10^{-2} \text{ M}$  d'acétate de sodium ( $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$ )
- 2- 0,5 N d'acide sulfurique                      6- Solution centimolaire d'acide acétique ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )
- 3- 4 g/0,5 l de KOH ( $M = 56,1 \text{ g/mol}$ )    7- Solution milimolaire d'ammoniaque ( $K_b = 1,5 \cdot 10^{-5}$ )
- 4-  $10^{-8} \text{ N}$  de HCl                              8- Solution d'acétate d'ammoniaque  $10^{-4} \text{ M}$  ( $K_a = K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )

**Exercice II.10:**

Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$  et le pH d'une solution normale d'acide chlorique  $\text{HClO}_3$ , dont le  $\text{p}K_a = 0$ , et d'acide chlorhydrique.

Même question pour une solution décimolaire.

Comparer les valeurs de  $\alpha$  et du pH.

**Exercice II.11:**

On prépare une solution tampon de  $\text{pH} = 4,5$  à partir d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{p}K_a = 4,8$ ) et d'acétate de potassium  $\text{CH}_3\text{COOK}$ .

- 1- Calculer le rapport des concentrations  $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$
- 2- Comment préparer 5 l de cette solution tampon de concentration totale de 0,3 M à partir d'une solution d'acide acétique 2 M et d'une solution de potasse KOH 2,5 M et de l'eau.

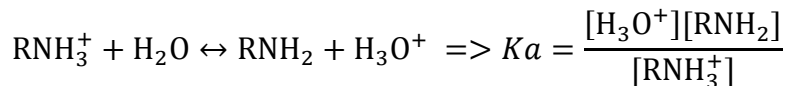
**Exercice II.12:**

On dispose d'une solution aqueuse A contenant de l'ammoniac à concentration 0,20 M et des ions  $\text{NH}_4^+$  à concentration 0,09 M.

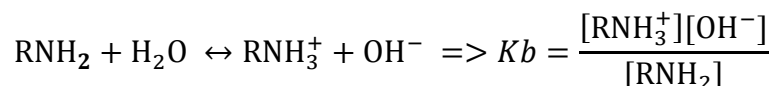
- Calculer le pH des solutions obtenues après addition à  $150 \text{ cm}^3$  de solution A de:
  - a)-  $10 \text{ cm}^3$  de solution d'acide chlorhydrique 1 M.
  - b)-  $30 \text{ cm}^3$  de solution d'acide chlorhydrique 1 M.

Corrigé des exercices du chapitre IIExercice II.1:

Equation d'acidité:



Equation basicité:



$$pK_a = 9,70 \Rightarrow K_a = 10^{-9,70} \Rightarrow K_a \cdot K_b = K_e \Rightarrow K_b = 10^{-4,30}$$

Exercice II.2:

100  $\mu\text{l}$  d'une solution d'acide perchlorique 0,02 M apporte 2  $\mu\text{mol}$  ( $2 \cdot 10^{-3}$  mmol) de protons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , le volume est de 200 ml.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2 \times 10^{-3}}{200} = 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \mathbf{pH = 5}$$

b) si on dilue de  $1/200^e$ , la concentration analytique en acide devient égale à  $5 \cdot 10^{-8}$  M.

( $C \times \text{coef de dilution} = 10^{-5} \times 1/200$ ) dans ce cas on fait pas d'approximation ( $[\text{OH}^-]$  n'est pas négligeable); donc:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}_4^-] + [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}_4^-] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{ClO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+] + K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{ClO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+] + K_e$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,13 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \mathbf{pH = 7,05}$$

Exercice II.3:

$\text{H}_2\text{SO}_4$  est un diacide fort:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  une solution centimolaire de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est une solution qui contient deux équivalents par litre c'est à dire une solution où:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \mathbf{pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow pH = 1,7}$$

**Exercice II.4:**

En utilisant :  $\text{Ha} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{a}^- \Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{a}^-]}{[\text{Ha}]}$

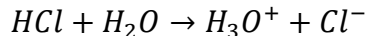
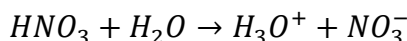
Ha	+	H <sub>2</sub> O	→	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	a <sup>-</sup>
				+	
<b>t=0</b>		C		0	0
<b>T</b>		C-X		X	X

$$K_a = \frac{X^2}{C - X} \Rightarrow X^2 + KaX - KaC = 0 \text{ résoudre l'équation}$$

PKa	C=10 <sup>-1</sup> M	C=10 <sup>-3</sup> M	C=10 <sup>-5</sup> M
2,00	1,57	3,04	5,00
4,00	2,51	3,57	5,04
6,00	3,50	4,51	5,57

**Exercice II.5:**

HNO<sub>3</sub> et HCl → acides forts



20 ml HNO<sub>3</sub> 0,015 M → apportent 0,3 mmol de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

20 ml HCl 0,01 M → 0,2 mmol de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

Au total, nous avons 0,3+0,2 = 0,5 mmol de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans 100 ml de solution (20 ml HNO<sub>3</sub> + 20 ml HCl + 60 ml d'E.D) ⇒ [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 5.10<sup>-3</sup> M ⇒ **pH = 2,30**

**Exercice II.6:**

- HNO<sub>3</sub>: pH=2,42 ⇒ [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-pH</sup> ⇒ [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 3,80 × 10<sup>-3</sup> M
- HCl: pH=1,85 ⇒ [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 1,4 × 10<sup>-2</sup> M

50 ml de HNO<sub>3</sub> → apportent C × V = 50 × 3,8 × 10<sup>-3</sup> = 0,19 mmol H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

25 ml de HCl → apportent C × V = 25 × 1,4 × 10<sup>-2</sup> = 0,35 mmol H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

Au total, nous avons 0,19+0,35 = 0,54 mmol dans 200 ml de solution (50+25+125=200 ml)

⇒ [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 2,7 × 10<sup>-3</sup> M ⇒ **pH=2,57**

**Exercice II.7:**

- La solution d'hydroxyde de potassium correspond à une dilution  $1/100^e$  (2 ml dans 200 ml).

La concentration analytique de KOH de la solution A est  $C = 0,01 \times \frac{1}{100} = 10^{-4}$  M

- 100 µl de A contient  $100 \times 10^{-4} = 10^{-2}$  µmol, soit  $10^{-5}$  mmol de KOH

$V_T = 100$  ml  $\Rightarrow C' = 10^{-7}$  M ( $10^{-4}$  M dilution  $1/1000$ )

KOH = base forte  $\Rightarrow KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

$[K^+] = 10^{-7}$  M  $\Rightarrow$  concentration très faible donc on ne peut pas négliger la dissociation de l'eau.

$$[H_3O^+] + [K^+] = [OH^-] \Rightarrow \frac{K_e}{[OH^-]} + [K^+] = [OH^-]$$

$$[OH^-]^2 - [K^+][OH^-] - K_e = 0 \Rightarrow$$

$$[OH^-]^2 - 10^{-7}[OH^-] - 10^{-14} = 0$$

$[OH^-] = 1,62 \times 10^{-7}$  M; **pOH=6,79  $\Rightarrow$  pH=7,21**

**Exercice II.8:**

$KNO_3$  est un électrolyte fort:  $KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$

$K^+$  est l'acide conjugué d'une base forte, il est de force nulle  $[H_3O^+] = [OH^-]$

$\Rightarrow [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$

$\Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  M  $\Rightarrow$  **pH=7,00**

**Exercice II.9:**

- **Calcul des pH:**

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

1-  $HNO_3$ : acide fort  $\Rightarrow pH = -\log C = -\log \frac{m}{M.V} = -\log \frac{10}{63 \times 1} \Rightarrow$  **pH = 0,8**

2-  $H_2SO_4$ : acide fort  $\Rightarrow pH = -\log C = -\log \frac{N}{Z} = -\log \frac{0,5}{2} \Rightarrow$  **pH = 0,6**

3- KOH: base forte  $\Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - (-\log[OH^-]) = 14 + \log C = 14 + \log \frac{m}{M.V}$

$$\Rightarrow pH = 14 + \log \frac{4}{56,1 \times 0,5} \Rightarrow$$
 **pH = 13,15**

4- HCl à  $10^{-8}$  M: pour les concentrations très diluées, il faut prendre en considération les protons issus de la dissociation de l'eau:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-8} + 10^{-7} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,1 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{6,96}$$

5-  $\text{CH}_3\text{COONa}$ : sel obtenu par un mélange d'une base forte et un acide faible  $\Rightarrow$  pH du mélange est celui d'une base faible.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C = 7 - \frac{1}{2} (-\log(1,85 \cdot 10^{-5}) - \log 10^{-2}) \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{8,37}$$

6-  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : Acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C = -\frac{1}{2} (-\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log 10^{-2}) \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{3,37}$$

7-  $\text{NH}_4\text{OH}$ : Base faible

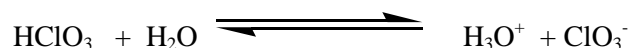
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log C = 14 - \frac{1}{2} (-\log(1,5 \cdot 10^{-5}) - \log 10^{-3}) \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{10,09}$$

8-  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ : sel résultant par un mélange d'acide faible et une base forte.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b = 7 + \frac{1}{2} (-\log(1,8 \cdot 10^{-5}) - \frac{1}{2} (-\log(1,8 \cdot 10^{-5}))) \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{7}$$

### Exercice II.10:

Calcul de  $\alpha$  et pH pour l'acide chlorique  $\text{HClO}_3$ :



<b>t = 0</b>	C	0	0
<b>t = teq</b>	C(1- $\alpha$ )	C $\alpha$	C $\alpha$

$$K_a = \frac{C \times \alpha^2}{1 - \alpha} = 1 \Rightarrow C \alpha^2 + \alpha - 1 = 0 \Rightarrow \alpha^2 + \alpha - 1 = 0$$

$$\Delta = 5 \Rightarrow \alpha = \mathbf{0,62}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1 \times 0,62) \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{0,208}$$

Pour l'acide chlorhydrique:  $\alpha = 1$  et  $\text{pH} = 0$

Pour  $C = 0,1 M$ :

**$HClO_3$ :**

$$0,1 \alpha^2 + \alpha - 1 = 0$$

$$\Delta = 1,4 \Rightarrow \alpha = 0,916 \text{ et } pH = 1,04$$

**$HCl$ :**

$$\alpha = 1 \text{ et } pH = 1$$

**Comparaison:** Lorsque la concentration d'un acide faible diminue, sa dissociation augmente et il se comporte comme un acide fort.

### Exercice II.11:

1- Calcul des rapports de concentration:

Ce mélange tampon est composé d'un acide faible et d'un sel obtenu à partir d'une base forte

et un acide faible.  $pH = pKa + \log \frac{C_s}{C_a} = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{pH-pKa} = 0,5 \Rightarrow \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 2$$

2- Préparation d'une solution tampon:

$$\text{Concentration totale} \Rightarrow [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 0,3$$

$$\text{Donc: } [CH_3COO^-] = 0,1 M \text{ et } [CH_3COOH] = 0,2 M$$

Le volume de  $CH_3COOH$ : 0,3 mol  $\longrightarrow$  1000 ml

n = ?  $\longrightarrow$  5000 ml

$$\Rightarrow n = 1,5 \text{ mol et } V = \frac{n}{C} = \frac{1,5}{2}$$

$$\Rightarrow V_1 = 750 \text{ ml}$$

Le volume de  $KOH$ : 0,1 mol  $\longrightarrow$  1000 ml  
n = ?  $\longrightarrow$  5000 ml

$$\Rightarrow n = 0,5 \text{ mol et } V = \frac{n}{C} = \frac{0,5}{2,5}$$

$$\Rightarrow V_2 = 200 \text{ ml}$$

Alors la préparation de cette solution tampon est comme suit: ( $V_1 + V_2$ ) et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 5000 ml, soit 4050 ml d'eau distillée.

**Exercice II.12:**

HCl:  $pK_a = -3,7$  ;  $NH_3$ :  $pK_a = 9,2$ .

- Quantité de  $NH_3$  et de  $NH_4^+$  présentes dans  $150 \text{ cm}^3$  de solution A:

$$Q_{NH_3} = 150 \times 0,20 = 30 \text{ mmol.}$$

$$Q_{NH_4^+} = 150 \times 0,09 = 13,5 \text{ mmol.}$$

a)- pH après addition de  $10 \text{ cm}^3$  de HCl 1 M à  $150 \text{ cm}^3$  de solution A

- Volume (V) de la solution obtenue:

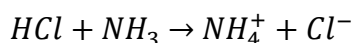
$$V = 150 + 10 = 160 \text{ cm}^3.$$

- Quantité de HCl ajoutée:

$$Q_{HCl} = 10 \times 1 = 10 \text{ mmol.}$$

- Bilans à l'équilibre, après réaction:

HCl (acide fort) réagit avec  $NH_3$  (base faible) pour former  $NH_4^+$  selon la réaction suivante:



A l'équilibre:

$$Q_{NH_3} = 30 - 10 = 20 \text{ mmol.} \quad \text{donc: } [NH_3] = \frac{20}{160} = 0,125 \text{ M.}$$

$$Q_{NH_4^+} = 13,5 + 10 = 23,5 \text{ mmol.} \quad \text{donc: } [NH_4^+] = \frac{23,5}{160} = 0,147 \text{ M.}$$

- pH de la solution obtenue:

A l'équilibre, on a donc une solution tampon, la solution étant composée de  $NH_3$

( $[NH_3] = 0,0781 \text{ M}$ ), et de  $NH_4^+$  ( $[NH_4^+] = 0,147 \text{ M}$ ). Compte tenu des valeurs de  $pK_a$ , de  $C_A$  et de  $C_B$ , le pH est calculé à l'aide de la formule suivante:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_B}{C_A} = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9,2 + \log \frac{0,125}{0,147} = 9,12 \Rightarrow \boxed{pH = 9,12.}$$

b)- pH après addition de 30 cm<sup>3</sup> de HCl 1M à 150 cm<sup>3</sup> de solution A

- Volume (V) de la solution obtenue:  
 $V=150+30=180 \text{ cm}^3$ .
- Quantité de HCl ajoutée:  
 $Q_{\text{HCl}}=30 \times 1=30 \text{ mmol}$ .
- Bilans à l'équilibre, après réaction:

La quantité de HCl ajoutée est égale à la quantité de NH<sub>3</sub> présente au départ. Après réaction, HCl a neutralisé stoechiométriquement la totalité de NH<sub>3</sub> présent pour former 30 mmol de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> qui s'additionnent aux 13,5 mmol présent au départ. A l'équilibre:

$$Q_{\text{NH}_3}=30-30=0,0 \text{ mmol}.$$

$$Q_{\text{NH}_4^+} = 13,5 + 30 = 43,5 \text{ mmol.} \quad \text{donc: } [\text{NH}_4^+] = \frac{43,5}{180} = 0,242 \text{ M}$$

La solution finale obtenue est donc une solution d'acide faible (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) de concentration CA= 0,242 M. compt tenu des valeurs de CA et de pKa, le pH est calculé à l'aide de la formule suivante:

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log CA) = \frac{1}{2}(9,2 - \log 0,242) = 4,90 \Rightarrow \boxed{pH = 4,90.}$$

# CHAPITRE III: OXYDO-REDUCTION

## L'essentiel du cours

Dans ce chapitre nous allons étudier les réactions mettant en jeu les échanges d'électron(s), ainsi que les définitions des réactions d'oxydation et de réduction, et voir comment calculer le nombre d'oxydation, et le potentiel d'un couple rédox en utilisant la formule de Nernst.

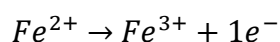
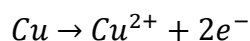
### III.1: Définition

#### III.1.1: Réaction d'oxydo-réduction

##### *III.1.1.1: Oxydants et réducteurs*

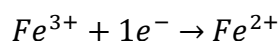
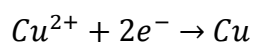
#### a. Réducteur

Un réducteur est une espèce capable de céder un ou plusieurs électrons, donc un réducteur est une espèce qui peut s'oxyder.



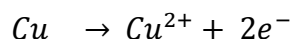
#### b. Oxydant

Un oxydant est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons, donc un oxydant est une espèce qui peut se réduire.



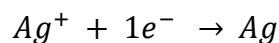
#### c. Oxydation

L'oxydation correspond à une perte d'électron(s).

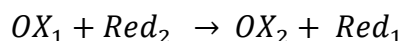
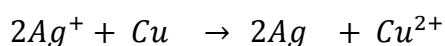
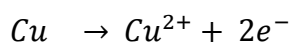
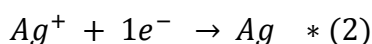


**d. Réduction**

La réduction correspond à un gain d'électron(s).

**e. Réaction d'oxydo-réduction**

Une réaction d'oxydo-réduction correspond à un échange d'électron(s) entre un donneur d'électron(s) (réducteur) et un accepteur d'électron(s) (oxydant). Sa forme générale est de:

**Exemple:****III.1.2: Nombre d'oxydation****a)- Définition et calcul**

Le nombre d'oxydation (N.O) ou degré d'oxydation (D.O) d'un composé chimique est un outil théorique permettant de rendre compte de l'état d'oxydation d'un élément présent dans une structure chimique ionique ou moléculaire.

a) **Corps simple: D.O= 0**  $\Rightarrow$  Exp: Na, O<sub>2</sub>, Cu, ...

b) **Ion simple: D.O = la charge de l'ion**  $\Rightarrow$  Exp: Cl<sup>-</sup> (-1), O<sup>2-</sup> (-2), Mn<sup>2+</sup> (+2), ...

c) **Molécule simple: D.O=Σ(D.O) de chaque élément=0**  $\Rightarrow$  Exp: (H<sub>2</sub>O)<sup>0</sup>: D.O(H) =

$$2 \cdot D.O(H) + D.O(O) = 0 \Rightarrow 2 \cdot X + (-2) = 0 \Rightarrow X = +1 \Rightarrow \mathbf{D.O(H) = +I}$$

d) **Molécule ion: D.O=Σ(D.O)=charge**  $\Rightarrow$  Exp:  $MnO_4^-$ : D.O(Mn) = X + 4(D.O)(O) =

$$charge \Rightarrow X + 4(-2) = -1 \Rightarrow X = 7 \Rightarrow \mathbf{D.O(Mn) = +VII}$$

**NB:** dans une réaction, si le degré d'oxydation augmente donc c'est une réaction d'oxydation, et si c'est le contraire donc c'est une réaction de réduction.

**III.2: Equilibrage des réactions d'oxydo-réduction**

L'équilibrage d'une réaction rédox se fait à l'aide de degré d'oxydation, est basé sur la méthode suivante:

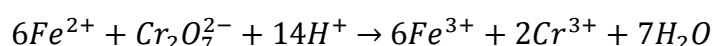
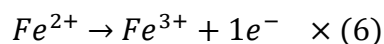
- 1)- Écrire les deux demi-équations sous la forme:  $Ox + ne^- \rightarrow Réd$  ou  $Réd \rightarrow Ox + ne^-$
- 2)- Calcule le D.O de l'élément sous sa forme réduite (réducteur) et sa forme oxydée (oxydant).
- 3)- Déduire le nombre d'électrons mis en jeux les deux demi-équations.
- 4)- Equilibrer les charges en ajoutant autant de  $H^+$  si le milieu est acide, ou de  $OH^-$  si le milieu est basique.
- 5)- Equilibrer le bilan de matière avec de molécules d'eau.
- 6)- Former l'équation de la réaction rédox par combinaison linéaire des deux demi-équations afin d'éliminer les électrons.

**Exemple:** soit le couple ox/red  $MnO_4^- / Mn^{2+}$

- **Demi-équation:**  $MnO_4^- + e^- \dots \rightarrow Mn^{2+} \dots$
- **Calcul de D.O:**  $MnO_4^- + e^- \dots \rightarrow Mn^{2+} \dots \Rightarrow D.O(oxy) = +VIII, D.O(red) = +II$
- **Déduire le nombre d'électrons mis en jeux:**  $MnO_4^- + 5e^- \dots \rightarrow Mn^{2+} \dots$
- **Assurer la charge par les protons  $H^+$ :**  $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \dots \rightarrow Mn^{2+} \dots$
- **Conservation de l'oxygène par l'ajout de l'eau:**  $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$

**Exemple:**

Ecrire les deux demi-réactions entre  $Fe^{2+}$  et  $Cr_2O_7^{2-}$  puis faire la réaction bilan.

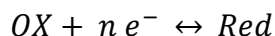


**III.3: Potentiel d'équilibre ( $E_{ox/red}$ ): equation de Nernst**

La relation de Nernst permet de calculer le potentiel  $E_{ox/red}$  d'un couple redox en fonction des concentrations, des pression des gaz et de la température.

➤ **Relation général de Nernst**

Soit la réaction suivante:



$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^\circ + \frac{0,059}{ne^-} \log \frac{[OX]}{[Red]}$$

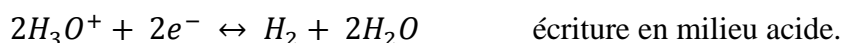
Avec:  $E_{OX/Red}^\circ$  : potentiel standard du couple redox par rapport à l'électrode normal à l'hydrogène (ENH).

➤ **Électrode normal à l'hydrogène (notée ENH)**

On choisit arbitrairement une demi-pile pour laquelle on pose  $E_{couple} = 0,000 V$ .

On pourra donc en suite par mesure de f.e.m. de piles, par association obligatoire de deux demi-piles déterminer tous les potentiels d'électrode.

L'électrode à hydrogène correspond aux demi-équilibres redox:



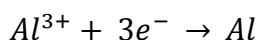
Elle est constituée par une électrode de platine plongeant dans une solution à caractère acido-basique placée à l'intérieur d'un tube de verre dans lequel arrive un courant d'hydrogène sous une pression connue.

L'ENH, c'est-à-dire la demi-pile de référence, est caractérisée par:  $P_{H_2} = 1 \text{atm} = 101325 \text{ Pa}$  et  $[H_3O^+] = 1 \text{M}$ , c'est-à-dire  $\text{pH} = 0$ .

**Exemple:**

Calculer le pontentiel d'electrode de l'aluminium ( $Al^{3+}/Al$ ).  $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,70 V$ ,

$$[Al^{3+}] = 10^{-2} \text{M}$$

**Solution:**

$$E_{Al^{3+}/Al} = E_{Al^{3+}/Al}^\circ + \frac{0,059}{ne^-} \log \frac{[Al^{3+}]}{[Al]}$$

$$\Rightarrow E_{Al^{3+}/Al} = -1,70 + \frac{0,059}{3} \log \frac{10^{-2}}{1} \Rightarrow$$

$$E_{Al^{3+}/Al} = -1,74 V$$

### III.3. Aspects thermodynamiques

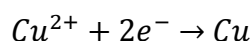
#### III.3.1: Domaines de prédominance

- Classement des couples redox

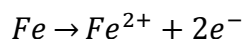
Les couples redox sont classés d'après leur pouvoir oxydant ou réducteur dans une échelle. Cette dernière permet de prévoir les réactions qui peuvent avoir lieu entre deux couples redox donnés. Pour prévoir une réaction, on utilise la règle du gamma: l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort pour donner le l'oxydant le plus faible et le réducteur le plus faible.

$$\frac{E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ}}{Cu} > \frac{E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ}}{Fe}$$

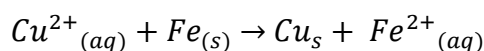
Donc:  $Cu^{2+}$  va être réduit en  $Cu$  d'après la réaction suivante:



Et:  $Fe$  va être oxydé en  $Fe^{2+}$  d'après la réaction suivante:



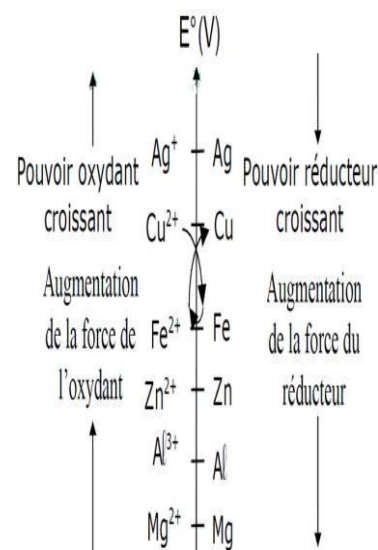
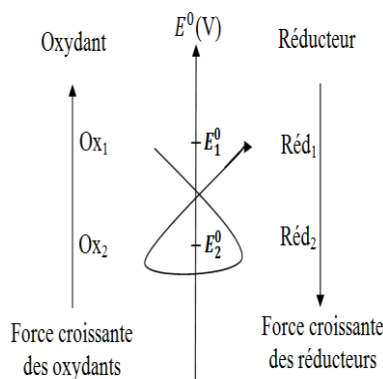
Alors: la réaction d'oxydoréduction:



#### III.3.2: Réaction prépondérante

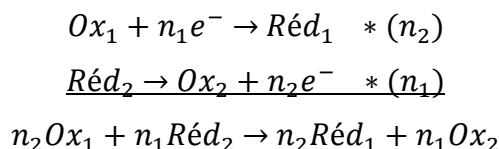
- La règle de gamma

La règle de gamma est utilisée pour prévoir approximativement le sens de la réaction entre deux couples oxydant-réducteur en comparant le potentiel standard  $E_{ox/red}^{\circ}$  pour chaque couple.



En appliquant la règle de gamma, la réaction a lieu entre  $Ox_1$  qui est un oxydant plus fort avec  $Réd_2$  qui est un réducteur plus fort pour donner  $Ox_2$  qui est un oxydant plus faible et  $Réd_1$  qui est un réducteur plus faible.

Les réactions s'écrivent comme suit:

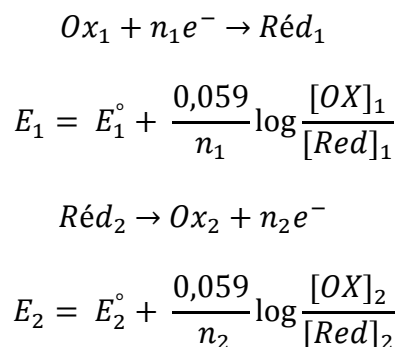


**Remarque:**

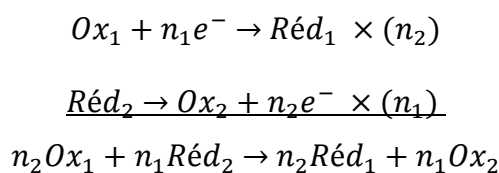
Dans le cas où les potentiels standards  $E_{ox/red}^\circ$  sont très proches, on compare les potentiels d'oxydoréduction  $E_{ox/red}$  des couples et non pas leurs potentiels standard.

### III.3.3: Détermination de la constante d'équilibre

On va pouvoir justifier la règle précédente en faisant le lien entre potentiel et constante d'équilibre. Considérons deux couples d'oxydo-réduction réagissant selon l'équation suivante:



En équilibrant le nombre d'électrons mis en jeu, on obtient l'équilibre suivant:



$$K = \frac{[Ox_2]^{n_1} [R\acute{e}d_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} [R\acute{e}d_2]^{n_1}}$$

A l'équilibre:

$$E_1 = E_2 \Rightarrow E_1^\circ + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{[OX]_1}{[Red]_2} = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{[OX]_1}{[Red]_2} \Rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ$$

$$= \frac{0,059}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_2]^{n_1} [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}} \Rightarrow \log K = n_1 n_2 \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,059}$$

Pour  $n_1 = n_2 = 1$ , l'expression se simplifie:

$$\log K = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,059}$$

$K > 1 \Rightarrow$  la réaction se déplace vers la droite, il faut que  $E_1^\circ$  soit supérieur à  $E_2^\circ$ , plus la différence entre  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$  est grande et plus la réaction est «quantitative».

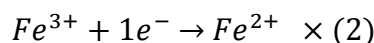
### Exemple:

A 20 cm<sup>3</sup> d'une solution d'ions ferriques 0,12 M ( $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0,77 V$ ), on ajoute une solution d'ions d'étain 0,053 M ( $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^\circ = 0,15 V$ ).

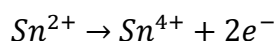
a)- Ecrire l'équation chimique de la réaction.

b)- Calculer la constante d'équilibre (K)

### Solution:

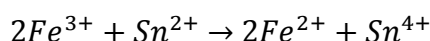


$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

a)- Equation de la réaction bilan



$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2 [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 [Sn^{2+}]}$$

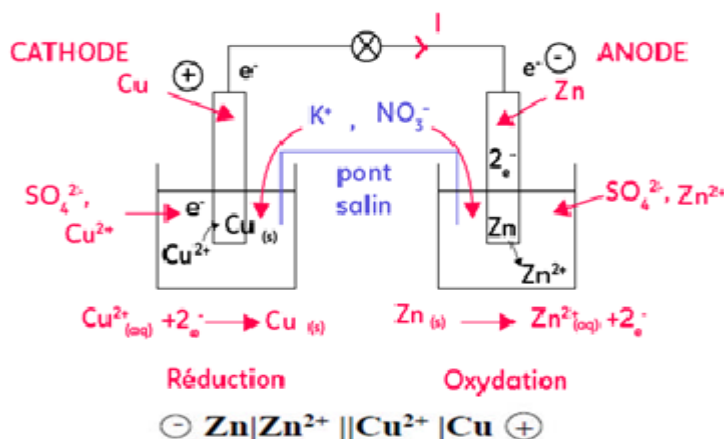
b)- Calcul de la constante d'équilibre K

$$\log K = \frac{2(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,059} = 21 \Rightarrow K = 10^{21}$$

Donc: la réaction est totalement déplacée vers la droite.

### III.4: Pile Daniell

#### III.4.1: Principe



La pile Daniell est une pile électronique qui permet de conduire le courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée (réaction d'oxydoréduction).

Elle est constituée de deux demi-piles réalisées par une jonction électrochimique ou un pont salin.

Une demi-pile correspond à un couple redox, elle est constituée d'un conducteur électrique (metal...) en contact avec un conducteur ionique.

Le pont salin est obtenu soit:

- Par une bande de papier filtre imbibée de nitrate de potassium;
- Un tube en U qui contient une solution de KCl ou de KNO<sub>3</sub>.

#### III.4.2: Fonctionnement d'une pile

La réaction se produit spontanément: il y a transformation d'énergie chimique en énergie électrique, avec apparition d'un courant et d'une force électromotrice définie par  $E_{\text{pile}} = E^+ - E^-$  où E est le potentiel à chaque électrode (rappelons qu'une tension est une différence de potentiel).

- Pour un fonctionnement de la pile:
- anode est la borne négative: le réducteur Zn est oxydé en  $Zn^{2+}$ :  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- cathode la borne positive: l'oxydant  $Cu^{2+}$  est réduit en Cu:  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

La notation usuelle d'une pile est la suivante (on suit le trajet des électrons):



**Remarque:**

Pour une électrolyse, la cathode est la borne négative, et l'anode la borne positive. Les résultats sont inversés par rapport à la pile, car on effectue les réactions inverses.

**III.4.3: Force électromotrice (F.é.m) d'une pile**

La force électromotrice (E) est un paramètre qui caractérise une pile, Sa valeur dépend des couples Ox/Red qui constituent la pile, mais aussi de la concentration des solutions aqueuses utilisées. Elle se mesure à l'aide d'un voltmètre branché aux bornes de la pile lorsque celle-ci ne débite aucun courant.

**F.é.m** est égale, à la différence positive des potentiels d'électrodes de la pile.

$$E = E_{cathode} - E_{anode} = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

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

Quel est le degré d'oxydation (D.O) des éléments soulignés dans les composés suivants?

MnO<sub>2</sub>, CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup>, HClO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaH, FeCl<sub>4</sub>

**Exercice III.2:**

Ecrire des réactions ioniques d'oxydoréductions de l'oxydation de Fe<sup>2+</sup> et des nitrites par le permanganate.

On donne les couples : Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>II</sup>

**Exercice III.3:**

Quel sera le potentiel d'une solution renfermant:

a) 10<sup>-1</sup> M de Fe<sup>3+</sup> et 10<sup>-1</sup> M de Fe<sup>2+</sup>?

b) 10<sup>-3</sup> M de Fe<sup>3+</sup> et 10<sup>-1</sup> M de Fe<sup>2+</sup>?

On donne:  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0.771 V$

**Exercice III.4:**

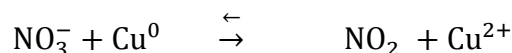
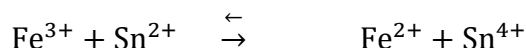
Quel sera le potentiel normal du couple Pb<sup>2+</sup>/Pb si le potentiel mesuré, lorsque l'on plonge une électrode de Pb<sup>0</sup> dans une solution contenant 10<sup>-2</sup> M de Pb<sup>2+</sup> est de -0,19 V?

**Exercice III.5:**

Quel volume d'une solution de 0,1 M de Sn<sup>2+</sup> doit-on ajouter à 20 ml d'une solution de 0,05 M de Sn<sup>2+</sup> pour mesurer un potentiel de 0,13 V? On donne:  $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} = 0,13 V$ .

**Exercice III.6:**

Ecrire les équations ioniques équilibrées des réactions suivantes:



On donne les  $E^0$ :

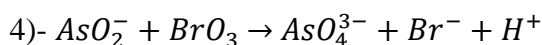
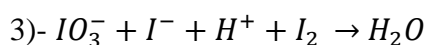
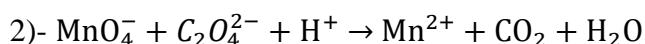
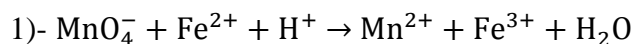
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (+0,77 V),  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  (+0,15 V),  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$  (-0,74 V),  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (+0,80 V),

$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$  (+0,94 V),  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (+0,34 V).

Indiquer le sens de ces réactions et quel est l'oxydant et le réducteur?

### **Exercice III.7:**

Equilibrer les réactions d'oxydoréduction suivantes et écrire leurs couples ox/red:



### **Exercice III.8:**

On plonge une lame de zinc dans  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution de nitrate d'argent de concentration égale à  $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ .

- 1) Quelle est la réaction qui a lieu spontanément?
- 2) Quelle est la masse d'argent déposé quand la quasi-totalité des ions  $\text{Ag}^+$  a disparu?
- 3) Quelle est la perte de masse subie par la lame de zinc?

On donne: les masses atomiques de  $\text{Ag} = 108$  et de  $\text{Zn} = 65,41 \text{ g/mole}$ ; les potentiels standards  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ V}$  et  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$

### **Exercice III.9:**

Quel est le potentiel d'une électrode d'argent plongeant dans une solution saturée en  $\text{Ag}^+$  et du chlorure de potassium  $\text{KCl}$  à la concentration de  $1 \text{ M}$ . On donne:  $K_{\text{sAgCl}} = 1,75 \cdot 10^{-10}$  et  $E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 = +0,799 \text{ V}$ .

### **Exercice III.10:**

1. On désire préparer une solution oxydante  $0,18 \text{ N}$  de bichromate de potassium. Définir l'équivalent-gramme de bichromate de potassium dans l'hypothèse où l'ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
2. est réduit en ions  $\text{Cr}^{3+}$ , et déterminer la masse de ce sel que l'on doit dissoudre dans  $250 \text{ ml}$  d'eau. On donne  $M(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 294,19 \text{ g/mol}$ .

3. Pour chacun des couples rédox suivants:

a)  $Al^{3+}/Al$ ;  $[Al^{3+}] = 10^{-2} M$ , b)  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ;  $[Fe^{3+}] = 10^{-2} M$ , et  $[Fe^{2+}] = 10^{-4} M$ ,

c)  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ ;  $[Cr_2O_7^{2-}] = 10^{-3} M$ , et  $[Cr^{3+}] = 10^{-1} M$ , et  $pH = 2$ .

Ecrire l'équilibre rédox correspondant et calculer le potentiel d'électrode.

**Données:**  $E_{Al^{3+}/Al}^{\circ} = -1,70 V$ ,  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = +0,77 V$ ,  $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^{\circ} = +1,36 V$ .

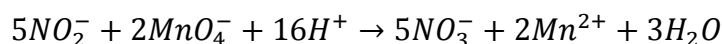
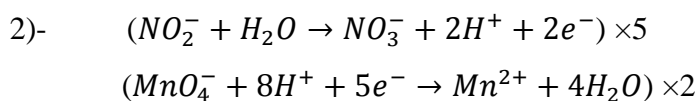
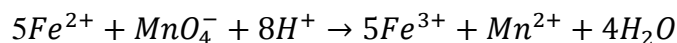
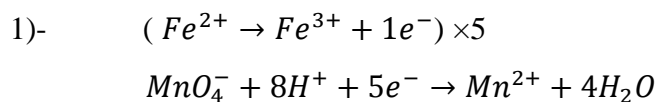
### Exercice III.11:

On réalise la pile suivante:

- Compartiment A: un fil d'aluminium plongé dans une solution décimolaire de chlorure d'aluminium.
  - Compartiment B: un file de cadmium plongé dans une solution centimolaire de chlorure de cadmium.
1. Décrire en s'aidant d'un schéma annoté la réalisation d'une telle pile en précisant la polarité de ses bornes, le sens du courant électrique et celui des électrons.
  2. Ecrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode ainsi que la réaction bilan de fonctionnement de la pile.

**Corrigé des exercices du chapitre III****Exercice III.1:**

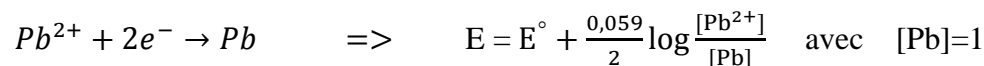
- $MnO_4$  :  $X+2(-2)=0 \Rightarrow X=+4 \Rightarrow$  D.O(Mn)=+IV
- $CrO_4^{2-}$  :  $X+4(-2)=-2 \Rightarrow X=+6 \Rightarrow$  D.O(Cr)=+VI
- $MnO_4^-$  :  $X+4(-2)=-1 \Rightarrow X=+7 \Rightarrow$  D.O(Mn)=+VII
- $Cr_2O_7^{2-}$  :  $2X+7(-2)=-2 \Rightarrow X=+6 \Rightarrow$  D.O(Cr)=+VI
- $HClO_4$  :  $1+X+4(-2)=0 \Rightarrow X=+7 \Rightarrow$  D.O(Cl)=+VII
- $CO_2$  :  $X+2(-2)=0 \Rightarrow X=+4 \Rightarrow$  D.O(C)=+IV
- $H_2O_2$  :  $2+2X=0 \Rightarrow X=-1 \Rightarrow$  D.O(O)=-I
- $NaH$  :  $1+X=0 \Rightarrow X=-1 \Rightarrow$  D.O(H)=-I
- $FeCl_4^-$  :  $X+4(-1)=-1 \Rightarrow X=+3 \Rightarrow$  D.O(Fe)=+III

**Exercice III.2:****Exercice III.3:**

a)  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$  avec  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

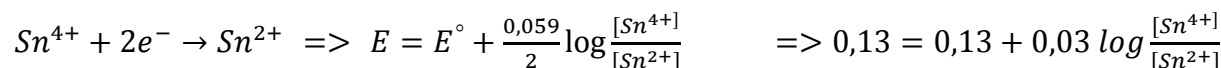
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 + 0,059 \log \frac{10^{-1}}{10^{-1}} = 0,771 \text{ V} \Rightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 + 0,059 \log \frac{10^{-3}}{10^{-1}} = 0,653 \text{ V} \Rightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0,653 \text{ V}$$

**Exercice III.4:**

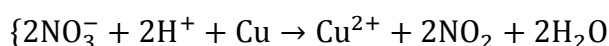
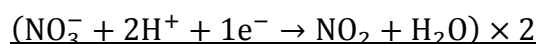
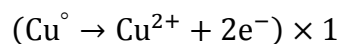
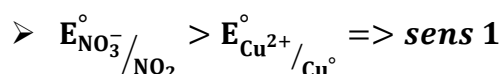
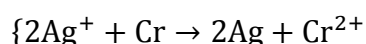
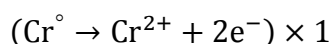
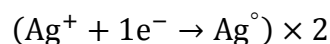
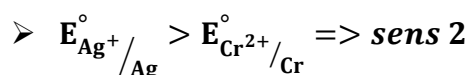
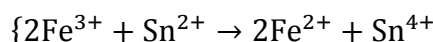
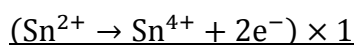
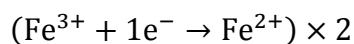
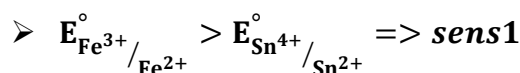
$$\Rightarrow E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log [Pb^{2+}] \Rightarrow E^{\circ} = E - \frac{0,059}{2} \log [Pb^{2+}] \Rightarrow$$

$$E^{\circ} = -0,19 - 0,03(-2) = -0,13 V \Rightarrow \boxed{E_{Pb^{2+}/Pb}^{\circ} = -0,13 V}$$

**Exercice III.5:**

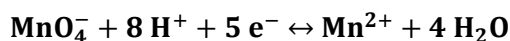
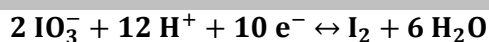
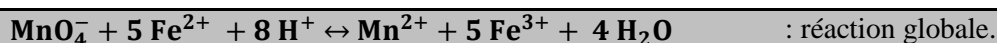
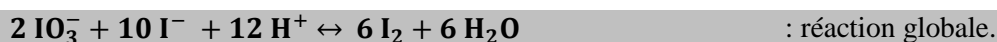
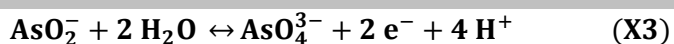
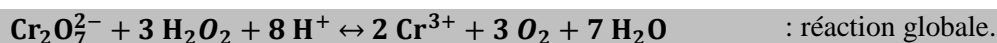
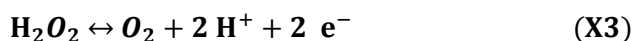
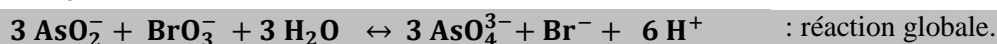
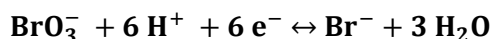
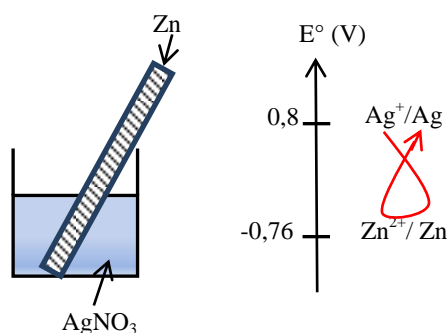
$$C = \frac{n}{V}$$

$$\begin{cases} [Sn^{4+}] = \frac{0,05 \times 20}{20+X} \\ [Sn^{2+}] = \frac{X \times 0,1}{20+X} \end{cases} \Rightarrow 0,13 = 0,13 + 0,03 \log \frac{0,05 \times 20}{X \times 0,1} \Rightarrow \boxed{X = 10 ml}$$

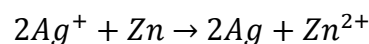
**Exercice III.6:**

**Exercice III.7:**

Equilibre des réactions d'oxydoréduction et leurs couples ox/red:

Ox/red :  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ Ox/red :  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ Ox/red :  $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ Ox/red :  $\text{I}_2 / \text{I}^-$ Ox/red :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ Ox/red :  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ Ox/red :  $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_2^-$ Ox/red :  $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$ **Exercice III.8:**

Le potentiel standard du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  est supérieur à celui de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , alors les ions de  $\text{Ag}^+$  oxydent le Zn selon la réaction globale suivante:



1- La masse d'argent déposée:

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = C \times V = 0,1 \times 0,1 \Rightarrow n = 0,01 \text{ mol}$$

$$m = n \times M = 0,01 \times 108 \Rightarrow m = 1,08 \text{ g}$$

2- La perte de masse en zinc:

Selon la réaction globale: 2 moles de  $\text{Ag}^+$  réagissent avec 1 mole de Zn:

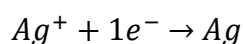
$$n_{\text{Ag}} = 2 n_{\text{Zn}} \Rightarrow n_{\text{Zn}} = \frac{n_{\text{Ag}}}{2}$$

$$n_{\text{Zn}} = \frac{0,01}{2} \Rightarrow n_{\text{Zn}} = 0,005 \text{ mol}$$

$$m = n_{\text{Zn}} \times M = 0,005 \times 65,41 \Rightarrow m = 0,327 \text{ g}$$

### Exercice III.9:

Le potentiel d'une électrode d'argent:



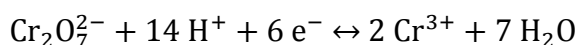
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{0,059}{n \text{ é}} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \Rightarrow E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{0,059}{1} \log[\text{Ag}^+]$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-10}}{1} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 1,75 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,059 \log(1,75 \cdot 10^{-10}) \Rightarrow E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,213 \text{ V}$$

### Exercice III.10:

1. La normalité d'une solution est le nombre d'équivalents-gramme (éq-g) de soluté par un litre de solution. L'éq.g d'un oxydant ou d'un réducteur est le rapport de sa masse molaire sur le nombre d' $e^-$  mis en jeu lors de la réaction rédox dans laquelle il intervient.



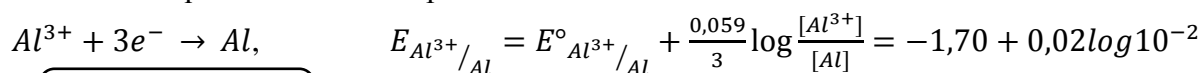
$$\text{Donc: l'éq-g de } K_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{M_{K_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6}$$

- La masse de  $K_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  qu'on doit dissoudre dans 250 ml:

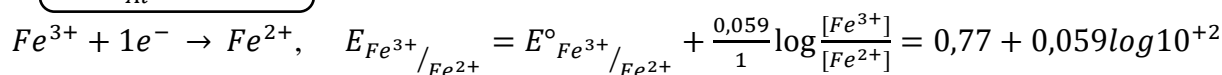
$$M = \frac{m}{M_m V} \Rightarrow m = M \cdot M_m \cdot V = N \cdot M_{eq} \cdot V = 0,18 \cdot \frac{294,19}{6} \cdot 0,25 = 2,2064 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m_{K_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 2,2064 \text{ g}$$

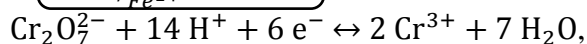
2- Les équilibre rédox et le potentiel d'électrode:



$$\Rightarrow E_{Al^{3+}/Al} = -1,74 \text{ V}$$



$$\Rightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,89 \text{ V}$$

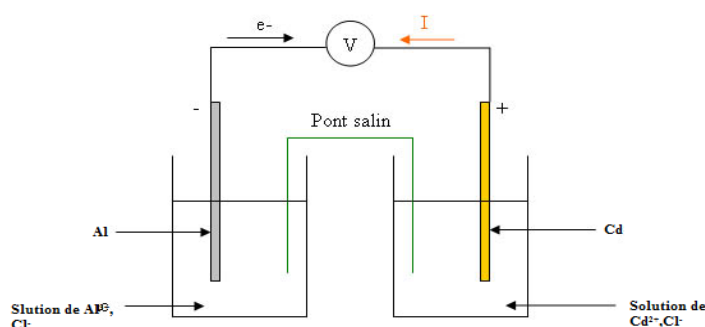


$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0,059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}] * [H^{+}]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = 1,36 + 0,01 \times 14 \log [H^{+}] +$$

$$0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} = 1,36 - 0,14 \text{pH} - 0,01 = 1,07 \text{V} \Rightarrow E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,07 \text{ V}$$

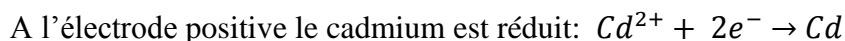
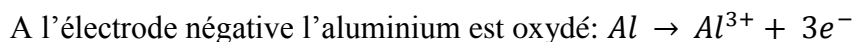
### Exercice III.11:

1- Le schéma de la pile



Le métal le plus réducteur (l'aluminium) constitue la borne négative de la pile.  
Le métal le moins réducteur (le cadmium) constitue la borne positive de la pile.

2- Equation des réactions:



3- Calculer f.e.m:

$$f.e.m = \Delta E = E^{\circ}_{Cr^{2+}/Cd} + \frac{0,059}{2} \log [Cr^{2+}] - E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} - \frac{0,059}{3} \log [Al^{3+}]$$

$$\Rightarrow f.e.m = -0,40 + 1,70 + 0,03 \log 10^{-1} - 0,02 \log 10^{-2} \Rightarrow \boxed{f.e.m = 1,31 \text{ V}}$$

# CHAPITRE IV: SOLUBILITE

## L'essentiel du cours

Le plan de ce chapitre s'aligne sur les définitions et les formules de la solubilité (S) et le produit de solubilité ( $K_S$ ), et examine l'influence de pH, le potentiel, et la complexation sur la solubilité avec quelques exemple d'application.

### IV.1: Définitions

#### IV.1.1: Produit de solubilité ( $K_S$ )

Soit l'équilibre de dissociation d'un composé  $M_nX_m$  en solution homogène:



$$K_c = \frac{[M^{m+}]^n \times [X^{n-}]^m}{[M_nX_m]}$$

$[M_nX_m]$ : Concentration maximale du composé en solution = S

Donc:  $K_c \cdot S = [M^{m+}]^n \times [X^{n-}]^m = K_S$ ;

$K_S$ : est une constante pour une température donnée.

Alors on peut définir le produit de solubilité  $K_S$  par une constante qui permet de:

- Définir la quantité limitée de substance dissoute (solubilité);
- Prévoir les conditions de formation d'un précipité solide (précipitation).

$$K_S = [M^{m+}]^n \times [X^{n-}]^m$$

Si:  $[M^{m+}] \times [X^{n-}] < K_S \Rightarrow$  le corps reste dissous;

Si :  $[M^{m+}] \times [X^{n-}] > K_S$  il  $\Rightarrow$  y a précipitation sous forme solide;

Si :  $[M^{m+}] \times [X^{n-}] = K_{sp} \Rightarrow$  La solution est saturée.

**Exemple**

$K_s$ : dépend de la température et de la force ionique  $I$ . Il est souvent formulé sous forme de  $pK_s$ :

$$pK_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-pK_s}$$

Plus  $K_s$  est faible, plus la valeur de  $pK_s$  est élevée. Plus le composé est «insoluble».

**IV.1.2: Solubilité (S)**

La solubilité  $S$  dans l'eau pure d'une espèce chimique est sa quantité maximale qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau pure à la température considérée. Elle peut s'exprimer en g/l, mol/l. Les concentrations ioniques en découlent:

$$[M^{m+}] = n \cdot s; [X^{n-}] = m \cdot s$$

**Exemple:**

NaCl:  $s = 6 \text{ mol.l}^{-1} = 352 \text{ g.l}^{-1} \Rightarrow$  NaCl est dit très soluble.

AgCl:  $s = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} = 1,4 \text{ mg.l}^{-1} \Rightarrow$  AgCl est dit très peu soluble.

On peut dire qu'une espèce chimique est peu soluble lorsque  $s < 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

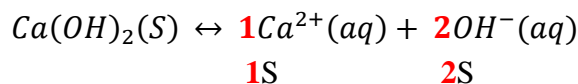
**IV.1.3: Relation entre la solubilité et le produit de solubilité**

Si on remplace les relations de la solubilité dans l'expression de produit de solubilité on obtient:

$$K_s = [M^{m+}]^n \times [X^{n-}]^m = (n \times s)^n \cdot (m \times s)^m = n^n \times m^m \times s^{n+m} \Rightarrow s = \left( \frac{K_s}{n^n \times m^m} \right)^{1/n+m}$$

**Exemple:**

Calculer la solubilité en g/L de  $Ca(OH)_2$ , sachant que  $K_s_{Ca(OH)_2} = 10^{-5}$



$$K_s = S \times (2S)^2 \quad \text{Soit } K_s = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \Rightarrow \sqrt[3]{\frac{10^{-5}}{4}} \Rightarrow S = 0,014 \text{ M} = 1,04 \text{ g/l.}$$

IV.1.4: Conditions de précipitation et de non précipitation1) Généralités

Soit une solution  $C_i$  en ions métalliques  $M^{m+}$ .

On ajoute progressivement à cette solution l'anion  $X^{n-}$

On va obtenir trois cas:

- Une solution limpide: il n'y a pas formation de précipité  $\Rightarrow$  la solution n'est pas saturée.

$[M^{m+}]^n \times [X^{n-}]^m < K_s \Rightarrow$  pas de formation d'un précipité.

- Une solution saturée: formation d'un précipité  $\Rightarrow [M^{m+}]^n \times [X^{n-}]^m = K_s$ .
- Formation de deux phases: une phase solide (précipité) et une phase liquide (solution saturée).  $\Rightarrow [M^{m+}]^n \times [X^{n-}]^m > K_s$ .

2) Diagramme d'existence d'un précipité

La condition de formation d'un précipité qu'on a vu précédemment, permet de tracer un diagramme d'existence de précipité.

**Exemple:**

diagramme d'existence de l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ , en fonction de pOH dans une solution de concentration initiale égale à  $10^{-1}M$ . on donne  $K_s(Mg(OH)_2) = 10^{-11}$ .



On a formation d'un précipité de  $Mg(OH)_2 \Rightarrow K_s = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2$

Quand le précipité commence à apparaître, la concentration en ion magnésium est voisine de  $C$  (la dilution est très faible).

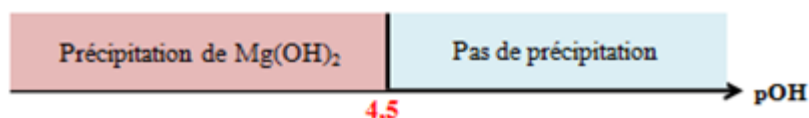
On a donc:  $K_s \approx C \times [OH^-]_{lim}^2$ .

Le précipité commence à apparaître pour  $pK_s = -\log C - 2 \log [OH^-]_{lim}^2$

Donc:

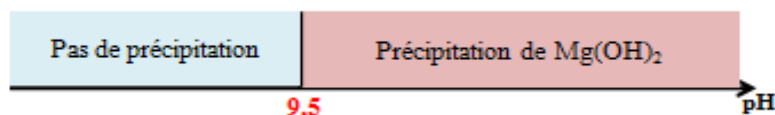
$$(pOH)_{lim} = 1/2(pK_s + \log C)$$

Domaine d'existence du précipité:



**Remarque:**

le domaine d'existence du précipité est souvent donné en fonction du pH:



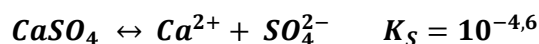
#### IV.1.5: Effet de l'ion commun sur la solubilité

Si la concentration de l'un des ions augmente par addition d'un réactif, l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation du précipité, ceci entraîne une diminution de la solubilité du composé.

**Exemple:**

Calculer la solubilité de  $\text{CaSO}_4$  dans  $\text{H}_2\text{O}$  pur puis dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentration 0,1 M.

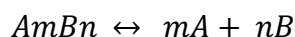
**Solution:**



Dans $\text{H}_2\text{O}$	S	S	$K_S \Rightarrow S = \sqrt[2]{10^{-4,6}} \Rightarrow S = 5,3 \cdot 10^{-3}$
Dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$	S'	(S'+C)	$K_S = S'(S'+C) \Rightarrow S' = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_S}}{2}$ $\Rightarrow S' = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

#### IV.1.3: Influence de pH sur la solubilité

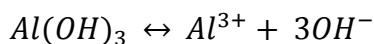
Soit un composé  $\text{AmBn}$  peu soluble



Si l'anion B possède des propriétés acido-basique, sa proportion variera en fonction du pH et par conséquent la solubilité de  $\text{AmBn}$  varie aussi.

**Exemple:**

Le cas des oxydes métalliques



$$K_S = [Al^{3+}] \times [OH^-]^3$$

La solubilité  $S = \frac{K_S}{[OH^-]^3}$

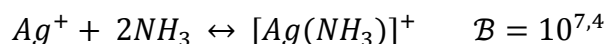
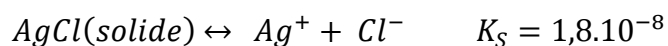
Le produit ionique de l'eau permet de remplacer  $[OH^-]$  par  $[H^+]$ :  $K_e = [OH^-] \times [H^+]$

D'où: 
$$S = \frac{K_S}{([H^+])^3}$$

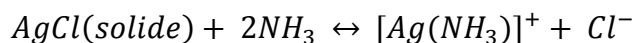
donc: la solubilité dépend des ions  $H^+$ , et donc du pH.

**IV.1.4: Influence du complexe sur la solubilité**

Soit:



$B$ : constante de formation du complexe.



$$K = B \times K_S = 4,5 \cdot 10^{-3}$$

En présence d'une espèce capable de former un ion complexe la solubilité d'un précipité va augmenter.

### Exercices du chapitre IV

#### Exercice IV.1:

- 1- Calculer la constante de solubilité «  $K_s$  », à 25 °C, d'une solution saturée d'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  de concentration de  $2,7 \cdot 10^{-4}$  M.
- 2- Dans quel sens virerait l'équilibre si on acidifié le milieu?
- 3- Etablir la relation du pH en fonction de pKs et déduire le pH de la solution.

#### Exercice IV. 2:

Soit un litre d'une solution saturée de chromate d'argent  $Ag_2CrO_4$  de concentration  $8,13 \cdot 10^{-5}$  M (solution A).

- 1- Calculer le produit de solubilité.
- 2- On ajoute à la solution A, 100 ml de chlorure de sodium à 0,01 M. On observe un précipité.
  - Ecrire la réaction de formation du précipité
  - Déterminer les concentrations restantes de  $Ag^+$  et  $Cl^-$  dans le mélange ainsi que la masse du précipité formé.

On donne:  $K_{sAgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$ ; les masses atomiques de Ag = 108 et de Cl = 35,5 g/mole.

#### Exercice IV.3:

Calculer la solubilité de l'iodate de baryum  $Ba(IO_3)_2$  dans une solution de 0,03 M de  $Ba(NO_3)_2$  sachant que la solubilité de  $Ba(IO_3)_2$  dans l'eau est 0,0008 M.

#### Exercice IV.4:

Calculer la concentration de  $NH_3$  qu'on doit ajouter à une solution de  $Ag^+$   $4 \cdot 10^{-3}$  M pour empêcher la précipitation de AgCl lorsque  $[Cl^-]$  atteint une concentration de  $10^{-3}$  M?

$AgCl$ :  $K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $Ag(NH_3)_2^+$ :  $K_d = 6 \cdot 10^{-8}$ .

**Exercice IV.5:**

Quel volume minimum de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_2$  à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  faut-il ajouter à un litre d'une solution de chlorure de zinc à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  pour que la précipitation commence?  $K_s(\text{Zn}(\text{IO}_3)_2) = 4.10^{-6}$ .

**Exercice IV.6:**

Une solution contient des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ . Les concentrations sont toutes égales à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . On tamponne la solution à  $\text{pH}=5$ . On a alors  $[\text{S}^{2-}] = 10^{-20} \text{ mol.l}^{-1}$ . Quel est le sulfure qui précipite?

Données:  $K_s(\text{CuS}) = 10^{-35}$  et  $K_s(\text{FeS}) = 6,3 \cdot 10^{-18}$ .

**Exercice IV.7:**

Calculer la solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

1. Dans l'eau pure. En déduire le pH d'une solution saturée.
2. Dans une solution tamponnée à  $\text{pH}=8,5$ . Commenter ce résultat.

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2.10^{-11}.$$

**Exercice IV.8:**

1- Déterminer la solubilité du sulfate de strontium dans l'eau.

2-Déterminer la solubilité de  $\text{SrSO}_4$  dans une solution de sulfate de sodium à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .  
 $\text{p}K_s(\text{SrSO}_4) = 6,55$ .

**Exercice IV.9:**

Le produit de solubilité de l'oxalate de calcium  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  est égal à  $3,6 \cdot 10^{-9}$ .

1. Calculer la solubilité, en  $\text{mol.l}^{-1}$ , de l'oxalate de calcium dans l'eau pure.
2. Quel volume d'eau est nécessaire pour dissoudre complètement un calcul rénal d'oxalate de calcium pur de masse  $m=0,768 \text{ g}$ ?
3. Quel volume de solution de chlorure de calcium à  $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$  faut-il employer pour dissoudre cette même masse?

**Exercice IV.10**

Une pile est constituée ainsi:

Demi-pile 1: Une lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent à  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Demi-pile 2: Une lame d'argent plongeant dans une solution saturée de chlorure d'argent.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont électrolytique.

1. Faire un schéma de la pile.
2. La fém. est égale à  $+0.25 \text{ V}$ . calculer les potentiels de chacune des électrodes.
3. Calculer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  dans la demi-pile 2 et en déduire le produit de solubilité du chlorure d'argent.
4. En déduire le pKs de AgCl et la solubilité de AgCl en  $\text{g.l}^{-1}$ .

Donnée:  $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 \text{ V}$ .  $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$ .  $M_{\text{Cl}} = 35.5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**Exercice IV.11**

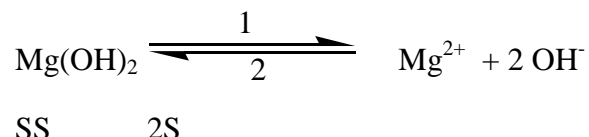
La solubilité dans l'eau pure de l'hydroxyde de cuivre (II) est de  $9,75 \cdot 10^{-6}$ .

- 1- Déterminer le pH d'une solution saturée en hydroxyde de cuivre (II).
- 2- Calculer son produit de solubilité.

### Corrigé des exercices du chapitre IV

#### Exercice IV.1:

1- Calcul de K<sub>s</sub>:



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 4(2,7 \cdot 10^{-4})^3 \Rightarrow K_s = 7,87 \cdot 10^{-11}$$

2- Sens du déplacement de l'équilibre si on ajout du H<sup>+</sup>:

Acidification du milieu indique l'addition des ions hydronium qui vont réagir avec les hydroxydes OH<sup>-</sup>. L'équilibre se déplace vers le sens direct et par conséquent la solubilité du Mg(OH)<sub>2</sub> augmente.

3- L'expression de pH = f(K<sub>s</sub>):

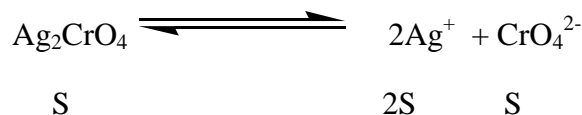
$$\left. \begin{array}{l} K_s = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 \\ K_e = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \end{array} \right\} \quad K_s = [\text{Mg}^{2+}] \times \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{Mg}^{2+}]^{1/2} \times \frac{K_e}{K_s^{1/2}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_s + \text{Log}[\text{Mg}^{2+}])$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (10,104 + \text{Log}(2,7 \cdot 10^{-4})) \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 10,73}$$

#### Exercice IV.2:

1- Produits de solubilité K<sub>s</sub>:



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 4(8,13 \cdot 10^{-5})^3 \Rightarrow K_s = 2,15 \cdot 10^{-21}$$

2- La réaction de formation du précipité:

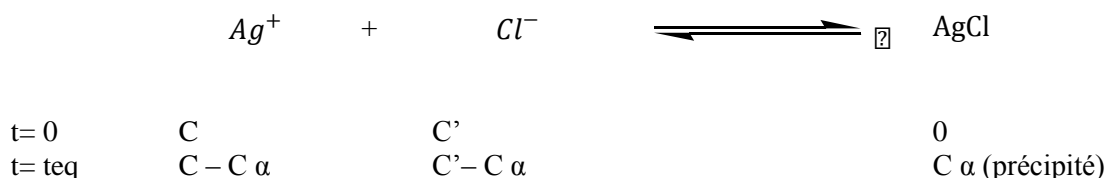


- Concentrations de  $Ag^+$  et  $Cl^-$  restantes en solution:

Calculant les concentrations après dilution:

$$[Ag^+] = (8,13 \times 10^{-5} \times 1) / 1,1 \Rightarrow [Ag^+] = C = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Cl^-] = (0,01 \times 0,1) / 1,1 \Rightarrow [Cl^-] = C' = 9,09 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] \Rightarrow K_s = (C - C \alpha) \times C' - C \alpha$$

$$\Rightarrow C^2 \alpha^2 - (C C' + C^2) \alpha + (C C' - K_s) = 0$$

$$\Rightarrow 0,5476 \alpha^2 - 7,2742 \alpha + 6,7106 = 0$$

$\Delta = 38,215 \Rightarrow \alpha \approx 1$  (la 2<sup>ème</sup> solution:  $\alpha = 12,28$  impossible car  $\alpha \leq 1$ ) ce qui signifie que tous

les ions de  $Ag^+$  sont précipités, alors les concentrations restantes sont comme suit:

$$[Ag^+] = 0 \text{ M et } [Cl^-] = 8,35 \cdot 10^{-4} \text{ M } (9,09 \cdot 10^{-4} - 7,4 \cdot 10^{-5}).$$

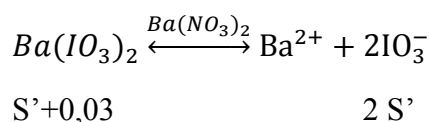
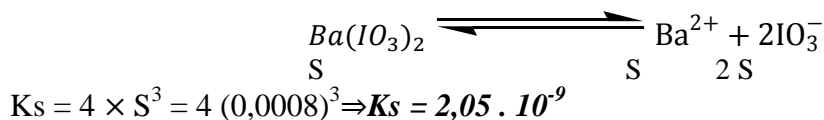
- La masse du précipité:

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = C \times V = 7,4 \cdot 10^{-5} \times 1,1 \Rightarrow n = 8,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \times M = 8,14 \cdot 10^{-5} \times (108 + 35,5) \Rightarrow m = 1,168 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 11,68 \text{ mg}$$

### Exercice IV.3:

La solubilité d'iodate de barium dans une solution de nitrate de barium:



$$K_s = (S' + 0,03) \times (2S')^2 = 4(0,0008)^3 \Rightarrow K_s = 2,05 \cdot 10^{-9}$$

On néglige  $S'$  devant  $0,03$  M et on aura:

$$K_s = 0,03 \times 4 \times S'^2 \Rightarrow S' = \sqrt{\frac{K_s}{0,12}} \Rightarrow S' = 1,307 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

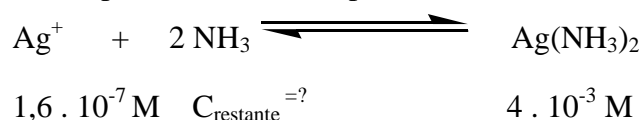
#### Exercice IV.4:

La concentration de  $\text{NH}_3$  à ajouter pour empêcher la précipitation du  $\text{Ag}^+$  dans une solution contenant  $\text{Cl}^-$ :

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{10^{-3}} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Cette concentration de  $\text{Ag}^+$  est la limite maximale qui peut rester en solution sans être précipité sous forme  $\text{AgCl}$ .

$\text{Ag}^+$  réagit avec du  $\text{NH}_3$  pour former le complexe selon la réaction suivante:



$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{K_d \times [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-8} \times 4 \times 10^{-3}}{1,6 \times 10^{-7}}} \Rightarrow$$

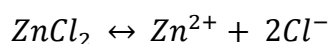
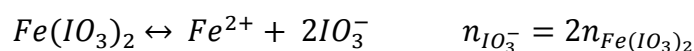
$$[\text{NH}_3] = 0,039 \text{ M}$$

La concentration totale du  $\text{NH}_3$  qui doit être ajoutée est:

$$[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = [\text{NH}_3]_{\text{restante}} + [\text{NH}_3]_{\text{complexe}} = 0,039 + 2 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [\text{NH}_3]_{\text{tot}} = 0,048 \text{ M}$$

#### Exercice IV.5:

Mise en solution:



Concentrations:

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{EI}} = n_{\text{Zn}^{2+}} / V_t = C_1 \times V_1 / (V_1 + V_2)$$

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{EI}} = n_{\text{IO}_3^-} / V_t = 2C_2 \times V_2 / (V_1 + V_2)$$

$$\text{Précipitation: } \text{Zn}(\text{IO}_3)_2 = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{IO}_3^-$$

	$Zn(IO_3)_2$	$Zn^{2+}$	$2 IO_3^-$
EI	$n_0$	0	0
EF	$n_0 - x$	x	2x
(saturation)	$= n_0 - S$	$= S$	$= 2S$

On a donc:  $K_S = [Zn^{2+}]_{EF} \cdot [IO_3^-]_{EF}^2 = 4s^3$

Condition de précipitation: On doit avoir  $P_i > K_S$

soit  $[Zn^{2+}]_{EI} \times [IO_3^-]_{EI}^2 > K_S$

Soit:  $\frac{c_1 V_1 (2c_2 V_2)^2}{(V_1 + V_2)(V_1 + V_2)^2} > K_S$ . On est à la limite de la précipitation si  $\frac{c_1 V_1 (2c_2 V_2)^2}{(V_1 + V_2)(V_1 + V_2)^2} = K_S \equiv$

**Approximation:** la variation de volume est négligeable donc  $V_1 = (V_1 + V_2)$ .

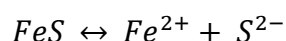
On obtient donc:  $K_S = \frac{c_1 V_1 (2c_2 V_2)^2}{V_1^3}$

Soit:  $K_S = \frac{c_1 (2c_2 V_2)^2}{V_1^2}$ , donc  $V_2^2 = \frac{K_S V_1^2}{4c_1 c_2^2} = 10^{-5}$

Donc:  $V_1 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ l}$

### Exercice IV.6:

Equations de précipitations:



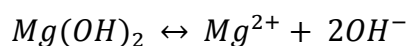
On a:  $K_{S1} = [Cu^{2+}]_{EF} \times [S^{2-}]_{EF}$  et  $K_{S2} = [Fe^{2+}]_{EF} \times [S^{2-}]_{EF}$

Et  $P_{i1} = [Cu^{2+}]_{EI} \times [S^{2-}]_{EI}$  et  $P_{i2} = [Fe^{2+}]_{EI} \times [S^{2-}]_{EI}$

On remarque que  $P_{i1} = 0,1 \times 10^{-20} = 10^{-21} > 10^{-35}$ : **précipitation de CuS**

Et  $P_{i2} = 0,1 \times 10^{-20} = 10^{-21} < 6,3 \cdot 10^{-18}$ : **non précipitation de FeS.**

### Exercice IV.7:



	$Mg(OH)_2$	$Mg^{2+}$	$2OH^-$
EI	$n_0$	0	0
EF	$n_0 - x$	X	2x
(saturation)	$= n_0 - s$	$= s$	$= 2s$

On a donc:  $K_S = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{EF}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{EF}}^2 = 4s^3$

$$\Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$[\text{OH}^-]_{\text{EF}} = 2s = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{EF}} = K_e / [\text{OH}^-]_{\text{EF}} = 2,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$ .

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{EF}} = 10,5 \Rightarrow \text{pH} = 10,5$$

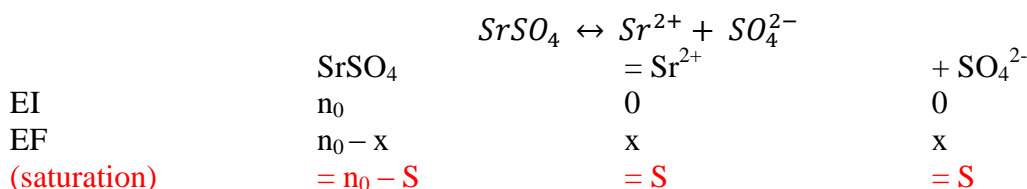
2- On nomme  $S'$  la solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans ces conditions. La concentration de l'ion hydroxyde est fixe et celle de l'ion  $\text{Mg}^{2+}$  est  $S'$ .

$$K_S = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{EF}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{EF}}^2 = S' \times (K_e / 10^{-\text{pH}})^2, \text{ donc } S' = \frac{K_S (10^{-\text{pH}})^2}{K_e^2} = \frac{(2 \cdot 10^{-11}) \times (10^{-8,5})^2}{(10^{-14})^2}$$

$$\Rightarrow S' = 2 \text{ mol/l}$$

Donc la solubilité a augmenté fortement car le milieu est plus acide. Le milieu artificiellement plus acide que si l'on faisait la dissolution dans de l'eau pure amène une disparition des ions hydroxydes et donc favorise le sens 1 de la réaction donc la dissolution.

### Exercice IV.8:

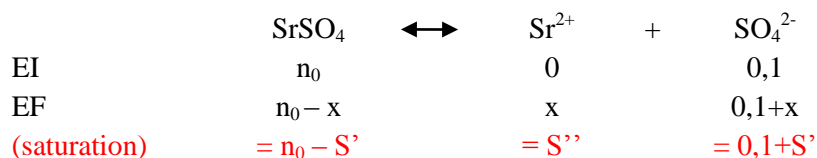


On a donc  $K_S = [\text{Sr}^{2+}]_{\text{EF}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{EF}} = S^2$

$$K_S = S^2 \text{ et } S^2 = 10^{-6,55} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ soit } S = \sqrt{2,8 \cdot 10^{-7}} \Rightarrow S = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

1- On néglige toute variation de volume. Dans une solution de sulfate de strontium à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  on a  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Dans  $V=1 \text{ l}$



S' est la nouvelle solubilité. S' est négligeable devant 0,1 car elle sera inférieure à S ( $5,3 \cdot 10^4$  est négligeable devant 0,1) puisqu'il sera plus difficile de dissoudre  $\text{SrSO}_4$  dans une solution qui contient déjà des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

$K_s = [\text{Sr}^{2+}]_{\text{EF}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{EF}} = S' \cdot (0,1 + S')$ . On néglige S' devant 0,1,

Donc:  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{EF}} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

$K_s = S' \times 0,1$  et  $S' = K_s / 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  où S' représente la concentration saturante en ion strontium, donc la solubilité du sulfate de strontium.

On remarque que l'approximation est vérifiée, donc validée.

### Exercice IV.9:

1- On a:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
EI	$n_0$	0	0
EF	$n_0 - x$	x	x
(saturation)	$= n_0 - S$	$= S$	$= S$

On en déduit que  $K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{EF}} \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{EF}} = S^2 = 3,6 \cdot 10^{-9}$ .

Soit:  $S = \sqrt{K_s} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ .

2- Pour tout dissoudre il faut que la concentration d'oxalate de calcium soit inférieure ou égale à la concentration saturante. Au moment où on a juste tout dissout, on est à la saturation.

Soit  $S = n / V$

$n = m / M = 0,768 / 128 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ , et  $V = n / S = 100 \text{ l}$

On a: Dans  $V = 1 \text{ l}$ .

	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
EI	$n_1$	$n_2$	0
EF	$n_1 - x$	$n_2 + x$	x
(saturation)	$= n_1 - S'$	$= n_2 + S'$	$= S'$

Donc:  $K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{EF}} \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{EF}} = (n_2 + S') \times S'$ .

**Approximation:**

On peut négliger  $S'$  devant  $n_2$ ,  $S'$  sera inférieur à  $S$  puisqu'il sera plus difficile de dissoudre  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  à cause de l'effet d'ion commun et  $S$  est déjà négligeable devant  $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ .

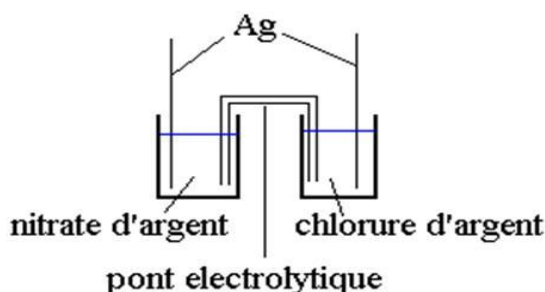
Soit  $K_s = n_2 S' = 0,25 S'$  (dans un litre). On a donc  $S' = K_s / 0,25 = 1,44 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Or  $S' = n / V'$  et  $V' = n / s'$ .  $n = m / M = 0,768 / 128 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  et  $V' = 4,17 \cdot 10^5 \text{ l}$ .

Il faut un volume énorme de chlorure de calcium pour dissoudre le calcul rénal.

**Exercice IV.10:**

1-



2- On a:  $E_1 - E_2 = 0,25 \text{ V}$  et pour la demi-pile 1 on peut écrire:

$E_1 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 / 1 \text{ Log } [\text{Ag}^+] = 7,5 \cdot 10^{-1} \text{ V}$  (Car la concentration de l'ion argent est égale à celle de nitrate d'argent, soit  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

On en déduit  $E_2 = E_1 - 0,25 = 0,50 \text{ V} \Rightarrow E_2 = 0,75 - 0,25 = 0,50 \Rightarrow E_2 = 0,50 \text{ V}$

3- On a  $E_2 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 / 1 \text{ Log } [\text{Ag}^+]_2$

où  $[\text{Ag}^+]_2$ : représente la concentration de l'ion argent dans la demi-pile 2.

Donc:  $\text{Log } [\text{Ag}^+]_2 = (E_2 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0) / 0,059 = -5$  et  $[\text{Ag}^+]_2 = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

On a:

	AgCl	Ag <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
EI	$n_0$	0	0
EF	$n_0 - x$	x	x
(saturation)	$= n_0 - S$	$= S$	$= S$

On a  $s = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  d'après ci-dessus.

On en déduit que  $K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{EF}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{EF}} = S^2 = [\text{Ag}^+]_2^2 = 10^{-10} \Rightarrow K_s = 10^{-10}$  puisqu'il s'agit d'une solution saturée dans de l'eau pure.

$$pK_s = -\log(K_s) \Rightarrow pK_s = -\log(10^{-10}) \Rightarrow pK_s = 10 \quad \text{Et} \quad S' = S \times M_{\text{AgCl}}$$

$$\Rightarrow S' = 10^{-5} \times 143,5 = 1,43 \times 10^{-3} \text{ g.l}^{-1} \Rightarrow S' = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ g.l}^{-1}$$

### Exercice IV.11:

1- La solubilité dans l'eau pure de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , est de  $9,75 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}$ .

$$S_{\text{mol/l}} = \frac{9,75 \cdot 10^{-6}}{97,56} = 9,99 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

2- Déterminer le pH d'une solution saturée en  $\text{Cu}(\text{OH})_2$



On écrit la relation d'électro-neutralité:

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ ou } [\text{OH}^-] = 2S + [\text{H}_3\text{O}^+] \dots (*)$$

Comme:  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ , on remplace dans la relation (\*):

On obtient:

$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2S + [\text{H}_3\text{O}^+] = 0$ , on calcule  $\Delta$ , on obtient 2 solutions: un positif, et le 2ème négatif (à rejeter): On trouve:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,38} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 7,38$

3- Calculer le produit de solubilité ( $K_s$ )

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

On a  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-7,38}} = 10^{-6,62} \text{ mol/l}$ , et  $[\text{Cu}^{2+}] = S = 9,99 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$

$$K_s = [9,99 \cdot 10^{-8}] \times [10^{-6,62}]^2 \Rightarrow pK_s = 10^{-K_s} \Rightarrow \text{pK}_s = 20,24$$

# CHAPITRE V: Réactions de complexation

## L'essentiel du cours

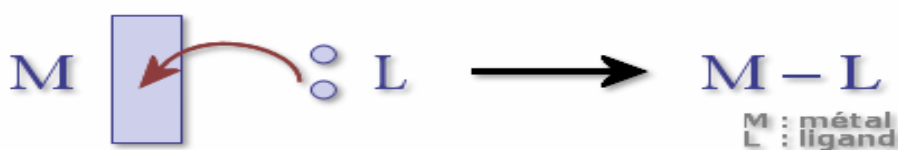
Ce chapitre fait appel à des notions comparables à celles développées pour les réactions acid-base puisque selon la théorie de Lewis, un ion métallique est accepteur d'électron(s) au même titre que le proton. Parallèlement une base qui est un donneur d'électron(s) présente des propriétés complexantes.

### V.1: Définition

Un complexe est défini comme étant un édifice polyatomique constitué par un ion autour duquel sont liés par coordination des atomes, des ions ou des molécules, appelés ligands.

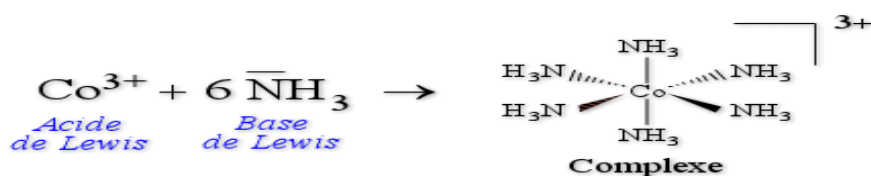
La charge de l'ion complexe est obtenue en faisant la somme algébrique des charges de ses ions constitutifs. Les complexes peuvent donc être chargés positivement ou négativement ou non chargés: ces derniers sont généralement peu ou très peu solubles dans l'eau.

- Une réaction de complexation mène à la formation d'un complexe (réaction entre un métal (acide de Lewis), possédant des orbitales vacantes, et un ligand (base de Lewis), ayant un ou des doublets électroniques non liants).



### Exemple:

la formation de  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  est une réaction acide-base selon Lewis:



**a- Ligands:**

Un ligand est un ion ou une molécule liée à un atome ou un cation central dans un complexe.

**Exemples:**  $\text{NH}_3$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$  ...

**b- Indice de coordination**

Le nombre de ligands liés à l'atome ou l'ion central est appelé indice de coordination ou coordinance. L'indice de coordination ne dépend que du métal central.

**Exemples:**

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ; coordinance:6

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ; coordinance: 4

$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ; coordinance: 6

**V.2: Nomenclature****V.2.1: Règles de nomenclature**

- On nomme les ligands puis le métal central;
- Le nom d'un ligand neutre est conservé. (sauf « aqua » pour  $\text{H}_2\text{O}$ , « ammine » pour  $\text{NH}_3$  et carbonyle pour  $\text{CO}$ );
- Le nom d'un ligand négatif se termine par la lettre « o ». (ex : chloro ou cyano);
- Le nombre de ligands est précisé par un préfixe: di, tri, tétra, penta, hexa...;
- Si le complexe a une charge nulle ou positive, l'ion ou l'atome central a le nom de l'élément correspondant;
- Si le complexe est chargé négativement, on ajoute la terminaison « ate » au nom de l'élément central correspondant.
- Le nom du complexe se termine par le nombre de charges portées par le métal central (son nombre d'oxydation).

**a)- Ligand**

$\text{Cl}^-$ : Chloro                       $\text{OH}^-$ : hydroxo

$\text{CN}^-$ : Cyano                         $\text{SO}_4^{2-}$ : sulfato

$\text{H}_2\text{O}$ : aqua                          $\text{NH}_3$ : amine

**b)- Complexes positifs**

$[Ag(NH_3)_2]^+$ : ion diamine Argent (I)

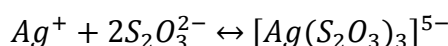
$[Cu(NH_3)_4]^+$ : ion tétrammine cuivre (II)

**c)- Complexes négatifs**

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ : ion hexacyanoferrate (III),  $[Pt(Cl)_4]^{2-}$ : ion tétrachloroplatinate.

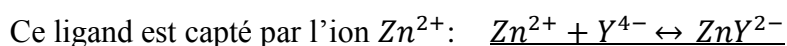
**d)- Complexes neutres**

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ : fer pentacarbonyle.

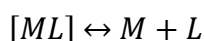
**V.3: Formation des complexes****Exemple:**

Contrairement aux réactions acide-basiques, il n'est pas nécessaire d'avoir deux couples pour observer une réaction mettant en jeu un complexe. En effet, la réaction de formation d'un complexe à partir de M et L est une réaction ayant une réalité physique contrairement à la «demi-équation» associée à un couple acido-basique. Le ligand peut exister libre dans l'eau.

Echange du ligand EDTA  $Y^{4-}$  entre l'ion  $Zn^{2+}$  et le complexe  $[BaY]^{2-}$ :

**V.4: Stabilité des complexes****V.4.1: Constante de complexation (ou d'ionisation):**

Soit l'équilibre suivant:



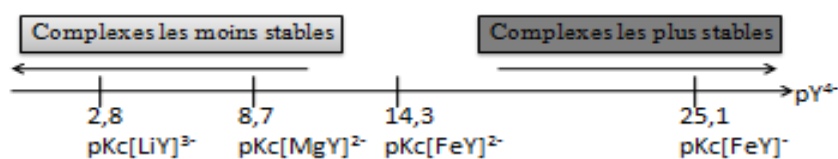
$$Kc = \frac{[M][L]}{[ML]} \text{ ou } pKc = pM - \log \frac{[L]}{[ML]} = pL - \log \frac{[M]}{[ML]}$$

On peut utiliser aussi la constante de stabilité ( $\beta$ ) qui est l'inverse de la constante de complexation:  $\beta/Kc$ .

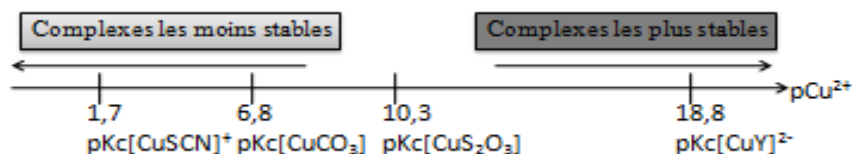
### V.4.2: Echelles de stabilité prédominance des espèces en solution

La stabilité des complexes peut être classée en fonction de  $pK_c$  des différents complexes sur une échelle de  $pM$  ou  $pL$ .

La stabilité des complexes de différents métaux peut être classée avec le même ligand  $L$  (exemple: éthylènediaminetétraacétate ou EDTA noté  $Y^{4-}$ ) sur une échelle de  $pL$ :



Ou de classée la stabilité des couples de différents ligands avec le même métal (exemple:  $Cu^{2+}$ ) sur l'échelle de  $pM$ :



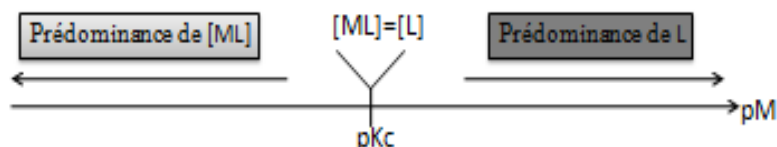
Les complexes les plus stables sont ceux dont le  $pK_c$  est plus élevé.

### V.4.3: Prédominance des espèces en solution

La prédominance des espèces (complexées ou libre) peut être classée sur l'échelle de  $pM$  ou de  $pL$ .

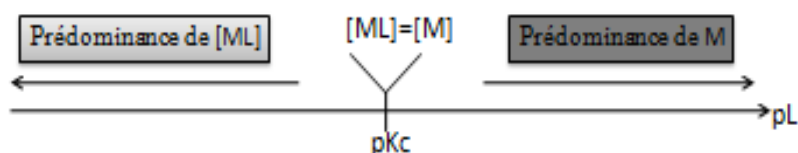
On peut définir deux domaines:

- Pour:  $pM > pK_c$ :  $[L] > [ML] \Rightarrow L$  prédomine.
- Pour:  $pL < pK_c$ :  $[L] < [ML] \Rightarrow ML$  prédomine.



On peut définir deux domaines:

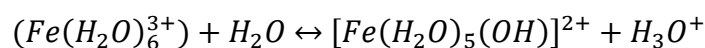
- Pour:  $pL > pKc$ :  $[M] > [ML] \Rightarrow M$  prédomine.
- Pour:  $pL < pKc$ :  $[M] < [ML] \Rightarrow ML$  prédomine.



### V.5: Influence de pH

#### **V.5.1: Propriétés acides des complexes de l'eau**

L'ion fer(III) dissous dans l'eau forme le complexe hexaaquafer III ( $Fe(H_2O)_6^{3+}$ ), cette espèce possède des propriétés acides dans l'eau, car il peut s'établir l'équilibre :



On voit donc que  $Fe^{3+}$  est un acide faible:  $pK_a(Fe^{3+}/Fe(OH)^{2+}) = 2,2$

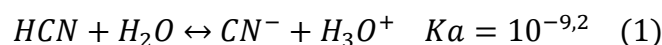
Donc: si  $pH < pK_a$ , l'espèce majoritaire est  $Fe^{3+}$ , donc le complexe ( $Fe(H_2O)_6^{3+}$ ) est stable et majoritaire.

#### **V.5.2: Propriétés basiques des ligands**

##### **a)- Force d'un acide et complexe**

Un acide faible devient plus fort par complexation de sa base conjuguée.

Exemple: On considère l'acide cyanhydrique HCN un acide faible son  $pK_a(HCN/CN^-)=9,2$ .



On ajoute des ions argent  $Ag^+$  à une solution d'acide cyanhydrique. Ces ions complexent les ions cyanures  $CN^-$ :



L'ion argent consomme les ions  $CN^-$  est fortement déplacé vers la droite car  $K_f$  est très supérieur à  $10^{+3}$ ). D'après le principe de Le Châtelier, le système réagit de façon à compenser cette perte par déplacement de l'équilibre (1) dans le sens de formation des ions  $CN^-$ . L'acide cyanhydrique HCN se comporte alors comme un acide fort.

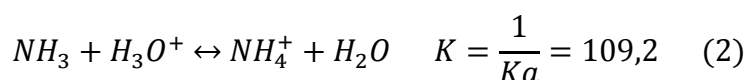
**b)- Ligands basiques et milieu acide****Exemple:**

$Ag(NH_3)_2^+$  contient le ligand  $NH_3$  qui est basique.

le complexe  $Ag(NH_3)_2^+$  à ligand basique se décompose en milieu acide selon la réaction suivante:



Le ligand ( $NH_3$ ) se décompose en milieu acide selon la réaction suivante:



Une partie de l'ammoniac est consommée par la réaction acido-basique (2) (l'équilibre (2) est fortement déplacé vers la droite car  $K$  est très supérieur à 103 ), le système réagit de façon à compenser cette perte par déplacement de l'équilibre (1) vers la droite. Le complexe se décompose en milieu acide.

### Exercices du chapitre V

#### Exercice V.1:

Quelle est la charge des ions complexes suivants?

- Ferrotétramine;
- Ferrotrioxalate;
- Ferripentafluorure;
- Argentodicyanure.

#### Exercice V.2:

Quelles sont les concentrations en ions  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{CN}^-$ , exprimées en molarité, d'une solution 0,1M de mercuritétracyanure de potassium  $[(\text{Hg}(\text{CN})_4)]^{2-}$ ? On donne  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ :  $\text{p}K_c=41,4$ .

#### Exercice V.3:

A un litre de solution contenant 0,01 mole de nitrate d'argent on ajoute 0,10 mole de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ): il se forme le complexe argentodithiosulfate  $([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})$ .

En négligeant la variation éventuelle de volume, calculer la concentration, exprimée en molarité, en ions argent dans la solution obtenue.

#### Exercice V.4:

On réalise une solution contenant des ions ferriques à  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  et des ions thiocyanate à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .  $K_{d1}=0,01$  pour  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ .

- Quelles sont les concentrations finales de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ?
- Quelle quantité minimale de NaF faut-il ajouter à 10ml de la solution initiale pour faire disparaître totalement la coloration rouge?  $K_{d2}=10^{-5,5}$  pour  $[\text{FeF}]^{2+}$ .

(la couleur rouge est perceptible si  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  dépasse  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ). On donne:

$$\frac{K_{f2}}{K_{f1}} = 3160.$$

#### Exercice V.5:

Dans 1l d'eau on met en solution, 0,05 mole  $\text{AgNO}_3$ , 0,05 mole  $\text{NH}_3$  et 2 mole  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . On mesure alors :  $[\text{Ag}^+]=0,018$  ;  $[\text{NH}_3]=2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .

- Calculer les concentrations des espèces présentes en solution.
- Calculer  $K_d$  de  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ .

3. Dans 1 l d'eau on met en solution,  $10^{-3}$  mole  $\text{AgNO}_3$  et 2 mole  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Quel est le pH et que vaut le pKa du couple  $(\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+)/ [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ ?

On donne:  $\text{pKd}$  de  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 7,2$ ;  $\text{pKa}$   $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ .

#### **Exercice V.6:**

Les ions cuivriques ( $\text{Cu}^{2+}$ ) forment avec les citrates ( $\text{Ci}^{3-}$ ) le complexe  $[\text{CuCi}]^-$  ( $\text{pKc1} = 18,0$ ), et avec l'éthylènediaminetétraacétate ( $\text{Y}^{4-}$ ) le complexe  $[\text{CuY}]^{2-}$  ( $\text{pKc2} = 18,8$ ).

- Parmi ces deux complexes, lequel est plus stable?
- Quelle quantité de réactif complexant (ligand donnant le complexe le plus stable), exprimée en mole, doit on ajouter à  $200 \text{ cm}^3$  d'une solution  $0,02 \text{ M}$  du complexe le moins stable pour déplacer 50% du cuivre de ce complexe?

#### **Exercice V.7:**

On prépare  $500 \text{ cm}^3$  de solution «A» en mélangeant de sulfate de cuivre anhydre et de l'ammoniac, il se forme de complexe cupritétramine  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . A l'équilibre les concentrations en ammoniac et en ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont respectivement  $1,50 \text{ M}$  et  $5 \cdot 10^{-15} \text{ M}$ .

- Quelle quantité de sulfate de cuivre anhydre, exprimée en gramme, a-t-on utilisée pour préparer la solution «A»?

#### **Exercice V.8:**

Calculer à l'équilibre, les concentrations en mole/l de  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , et  $\text{Ag}^-$  des solutions obtenues par mélange de:

- $25 \text{ cm}^3$  de solutions de nitrate d'argent  $0,1 \text{ M}$  et  $25 \text{ cm}^3$  de solution de cyanure de sodium  $0,3 \text{ M}$ ;
- $25 \text{ cm}^3$  de solution de nitrate d'argent  $0,15 \text{ M}$  et  $25 \text{ cm}^3$  de solution de cyanure de sodium  $0,1 \text{ M}$ .

#### **Exercice V.9:**

L'ion nitrilotriacétate ( $\text{A}^{3-}$ ) forme avec l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  le complexe  $[\text{BaA}]^-$ .

- Calculer la concentration molaire en ions  $\text{Ba}^{2+}$ , et le pourcentage d'ionisation du complexe dans les solutions obtenues en dissolvant dans un litre d'eau les quantités suivantes du complexe  $[\text{BaA}]^-$ :
  - $10^{-2}$  mole;
  - $10^{-4}$  mole;
  - $10^{-6}$  mole.
- Comparer les résultats obtenus et donner une conclusion.

Corrigé des exercices du chapitre VExercice V.1:

La charge des complexes:



L'ion complexe est constitué de: 1  $\text{Fe}^{2+}$  et 4  $\text{NH}_3 \Rightarrow$  **la charge** =  $1 * (+2) + 4 * (0) = +2$



L'ion complexe est constitué de: 1  $\text{Fe}^{2+}$  et 3  $\text{C}_2\text{O}_4$

$\Rightarrow$  **la charge** =  $1 * (2+) + 3 * (-2) = +4$



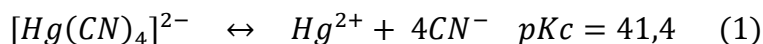
L'ion complexe est constitué de: 1  $\text{Fe}^{3+}$  et 5  $\text{F}^- \Rightarrow$  **la charge** =  $1 * (3+) + 5 * (-1) = -2$



L'ion complexe est constitué de: 1  $\text{Ag}^+$  et 2  $\text{CN}^- \Rightarrow$  **la charge** =  $1 * (1+) + 2 * (-1) = -2$

Exercice V.2:

Soit l'équilibre de dissociation du complexe suivant:



$$K_c = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \times [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}]} = 10^{-41,4} \dots (2)$$

**Bilans:**

$$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Hg}^{2+}] + [[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}] = 0,01 \text{ M} \dots (3)$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{tot}} = [\text{CN}^-] + 4[[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}] = 0,1 \text{ M}$$

- Calcul de  $[\text{Hg}^{2+}]$  et de  $[\text{CN}^-]$

D'après la réaction (1):  $[\text{CN}^-] = 4[\text{Hg}^{2+}] \dots (4)$

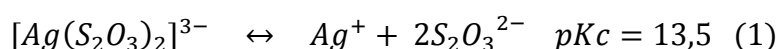
Le complexe étant très stable ( $pK_s=41,4$ ), l'équilibre (1) est pratiquement totalement déplacé vers la gauche (formation du complexe), par la conséquence d'après (3):

$$[[Hg(CN)_4]^{2-}] \approx [Hg^{2+}]_{tot} \approx 0,1 M \dots \dots (5)$$

En remplaçant dans l'expression de  $K_c$  (2) les concentration de  $[CN^-]$  et de  $[[Hg(CN)_4]^{2-}]$  par les valeurs trouvées en (4) et (5):

$$[Hg^{2+}] = 1,09 \cdot 10^{-9} M ; [CN^-] = 4,37 \cdot 10^{-9} M$$

### Exercice V.3:



La constante de complexation ( $pK_c = 13,5$ ) correspond à un complexe très stables

$$K_c = \frac{[Ag^+] \times [S_2O_3^{2-}]^2}{[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}]} = 10^{-13,5} \quad (2)$$

- **Bilans:**

$$[Ag^+]_{tot} = [Ag^+] + [[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}] = 0,0100M \quad (3)$$

$$[S_2O_3^{2-}]_{tot} = [S_2O_3^{2-}] + 2[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}] = 0,100M \quad (4)$$

- **Calcul de  $[Ag^+]$**

Comme le complexe est stable on peut considérer que l'équilibre (1) est pratiquement totalement déplacé ( $pK_c > 4,6$ ) vers la gauche formation du complexe, d'autant plus que  $S_2O_3^{2-}$  est en excès par conséquent:

$$[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}] \approx 0,0100M \quad (5)$$

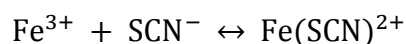
D'après (3) et (4):

$$[S_2O_3^{2-}] \approx 0,001 - (2 \times 0,0100) \approx 0,0800M \quad (6)$$

En remplaçant dans l'expression de  $K_c$  (2) les conservations des différents ions par leurs valeurs (5) et (6):

$$[\text{Ag}^+] \approx 4,94 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

#### Exercice V.4:



$$K_{f1} = 100 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} \quad (1)$$

Initialement  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$ ;  $[\text{SCN}^-] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  en excès

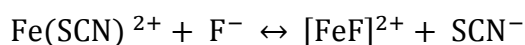
Pratiquement tous les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont complexés

$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  voisin  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .

$[\text{SCN}^-] = 0,1 - 10^{-3} = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

D'après(1):  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Approximation valable

Le complexe  $[\text{FeF}]^{2+}$  ayant une constante de formation 1000 fois supérieure à celle de  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  il va y avoir échange de ligand et la coloration rouge disparaît.



$$K = \frac{[\text{FeF}]^{2+} \times [\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] \times [\text{F}^-]} = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = 3160$$

à la limite:  $[\text{FeF}]^{2+} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $[\text{SCN}^-] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

d'où:  $[\text{F}^-]_{\text{libre}} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

d'où:  $[\text{F}^-]_{\text{total}} = [\text{F}^-]_{\text{libre}} + [\text{FeF}]^{2+} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Soit  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de NaF dans 10 ml.

#### Exercice V.5:

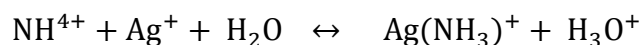
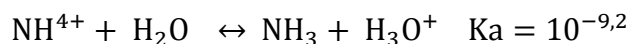
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]}{10^{-7,2}} = 0,0178 \text{ mol.l}^{-1}$$

**bilan de l'argent:**  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + [\text{Ag}^+] = 0,05 \text{ M}$

d'où  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = 0,0142 \text{ mol.l}^{-1}$

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = 3,17 \cdot 10^{-4}$$

Deux réactions sont susceptibles de se produire:



$$K'a = 10^{-9,2} / 3,17 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-6} \quad \text{p}K'a = 5,7$$

Bilan des ions hydronium formés dans ces deux réactions

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$$

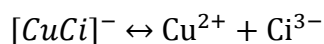
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,2} [\text{NH}_4^+] / [\text{H}_3\text{O}^+] + 2 \cdot 10^{-6} [\text{NH}_4^+] [\text{Ag}^+] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{d'où: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 4,14$$

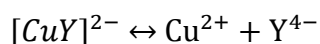
### Exercice V.6:

a)- **Le complexe le plus stable:**

- **Equilibres de complexation mis en jeu:**



$$K_{c1} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{Ci}^{3-}]}{[[\text{CuCi}]^-]} = 10^{-18}$$



$$K_{c2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{Y}^{4-}]}{[[\text{CuY}]^{2-}]} = 10^{-18,8}$$

Le complexe  $[\text{CuY}]^{2-}$  ayant le pKc le plus grand (18,8) est le plus stable.

b)- **la quantité de  $\text{Y}^{4-}$  en mole:**



$$K_{c2} = \frac{[[\text{CuY}]^{2-}] \times [\text{Ci}^{3-}]}{[\text{Y}^{4-}] \times [[\text{CuCi}]^-]} = \frac{K_{c1}}{K_{c2}} = \frac{10^{-18}}{10^{18,8}} = 10^{0,8} \quad (1)$$

- **Le bilan:**

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{Total}} = [\text{Cu}^{2+}] + [[\text{CuCi}]^-] + [[\text{CuY}]^{2-}] = 0,02\text{M} \quad (2)$$

$$[\text{Y}^{4-}]_{\text{Total}} = [\text{Y}^{4-}] + [[\text{CuY}]^{2-}] \quad (3)$$

$$[\text{Ci}^{3-}]_{\text{Total}} = [\text{Ci}^{3-}] + [[\text{CuCi}]^-] = 0,02 \text{ M} \quad (4)$$

- **Calcul de  $[Y^{4-}]_{\text{Total}}$ :**

Le déplacement de 50% de cuivre du complexe  $[CuCi]^-$  par addition de  $[Y^{4-}]$  conduit à libérer 50% de  $Cl^{3-}$  de ce complexe. Par conséquent à l'équilibre:

$$[Cl^{3-}] \approx [[CuCi]^-] \approx \frac{[Cl^{3-}]_{\text{Total}}}{2} \approx \frac{0,02}{2} \approx 0,01 \text{ M} \quad (5)$$

Dans l'équilibre (3), comme le complexe  $[CuY]^{2-}$  est très stable, pour une mole de  $Cl^{3-}$  libérée il se forme une mole de  $[CuY]^{2-}$ :

$$[[CuY]^{2-}] \approx [Cl^{3-}] \approx 0,01 \text{ M} \quad (6)$$

D'après les relation (1), (5) et (6):

$$[Y^{4-}] = \frac{[[CuY]^{2-}] * [Cl^{3-}]}{[[CuCi]^-] * K} \approx \frac{[[CuY]^{2-}]}{K} = \frac{0,01}{10^{0,8}} = 0,00158 \text{ M} \quad (7)$$

Et d'après (3), (6) et (7):

$$[Y^{4-}]_{\text{Total}} \approx 0,0115 \text{ M}$$

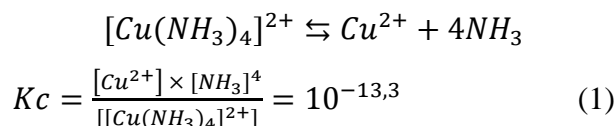
- **Calcul de la quantité de  $[Y^{4-}]$  à ajouter:**

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n_{Y^{4-}} = [Y^{4-}]_{\text{Total}} \times V \approx 0,0115 \times 0,2 \approx 0,0023 \text{ mol}$$

### **Exercice V.7:**

$CuSO_4$ :  $M = 159,5 \text{ g/mol}$ ;  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ :  $pK_c = 13,3$

- **Equilibre de dissociation du complexe:**



- **Concentration en complexe formé à l'équilibre:**

En remplaçant les valeurs de  $[Cu^{2+}]$  et  $[NH_3]$  à l'équilibre dans la relation (1)

$$[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = \frac{[Cu^{2+}] \times [NH_3]^4}{K_c} = \frac{5 \cdot 10^{-15} \times (1,50)^4}{10^{-13,3}} = 0,505 \text{ M} \quad (2)$$

- **Bilans:**

$$[Cu^{2+}]_{\text{total}} = [Cu^{2+}] + [[Cu(NH_3)_4]^{2+}] \Rightarrow [Cu^{2+}]_{\text{total}} = 5 \cdot 10^{-15} + 0,505 \approx 0,505 \text{ M}$$

$$\Rightarrow [Cu^{2+}]_{\text{total}} \approx 0,505 \text{ M}$$

- **La masse de  $CuSO_4$ :**

$$m_{(CuSO_4)} = C \times V \times M_m = 0,500 \times 0,505 \times 159,5 \Rightarrow m_{(CuSO_4)} = 40,3 \text{ g}$$

---

## REFERENCES

---

- 1- S. S. Zumdahl 1998. chimie des solutions, 2eme édition, Maurice rouleau et jean-Marie Gagnon.
- 2- C. Herrenknecht- Trottmann, Michel Guernet. Exercices de chimie analytique avec rappel du cours, 3<sup>e</sup> édition DUNOD.
- 3- M. Guay. Chimie du milieu aqueux.
- 4- C. Comninellis, Claude K. W. Friedli, Araksi Sahil-Migirdicyan. Exercices de chimie générale, 3<sup>e</sup> édition revue et augmentée.
- 5- J-L. Burgot. Chimie analytique et équilibres ioniques, 2<sup>e</sup> édition.
- 6- J-L. Brisset, A. Addou, M. Draoui, D. Moussa et F. Abdelmalek 2011. Chimie analytique en solution: principes et applications. 2<sup>eme</sup> édition, Monts-France.
- 7- P. Morlaês, J. C. Morlaês. Solutions aqueuses. VUIBERT.
- 8- A. Dessart, J. Jodogne, J. Paul. Chimie analytique. 10<sup>eme</sup> édition.
- 9- Michel Guernet, C. Herrenknecht- Trottmann. Chimie analytique, équilibres en solution, travaux dirigés, 2<sup>e</sup> édition DUNOD.
- 10- Kotz, J.R. Treichel. Chimies des solutions. De boeck.