



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Echahid Cheikh Larbi TEBESSI-Tébessa
Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Science de la matière



POLYCOPIÉ DE COURS DE CHIMIE ANALYTIQUE II

Cours et exercices corrigés



Préparé par :

Dr. Wafia BOUKHEDENA

Année Universitaire
2024/2025

● Avant-propos

Le présent polycopié de Chimie Analytique (II) est principalement destiné aux étudiants de 3^{ème} année licence chimie fondamentale (LMD). Cependant, il pourra également être utilisé avec profit par les étudiants des filières de médecine, pharmacie, biologie ainsi que par ceux des premières années du cycle préparatoire des facultés des sciences.

Structuré en six chapitres, il couvre un large éventail de thématiques essentielles à la compréhension de cette discipline : des bases statistiques pour l'analyse des données expérimentales aux méthodes gravimétriques, en passant par les équilibres chimiques, la solubilité, les réactions de complexation et les titrages redox. Cette organisation permet une progression cohérente et un apprentissage adapté aux besoins variés des étudiants, qu'ils soient débutants ou en quête de perfectionnement dans ces concepts.

Chaque chapitre propose des explications claires, des démonstrations rigoureuses et des applications pratiques afin de guider les étudiants dans leur apprentissage. Les notions fondamentales, telles que les paramètres statistiques, les calculs de pH, les produits de solubilité et les équilibres redox, sont abordées avec une attention particulière à leur application dans des situations expérimentales.

Les exercices intégrés dans chaque chapitre permettent de tester la compréhension des concepts, tout en renforçant les compétences analytiques et pratiques des étudiants. Ce polycopié constitue un outil indispensable pour les révisions, les travaux dirigés et les préparations aux examens.

J'espère qu'il contribuera à éclairer les étudiants sur les multiples facettes de la chimie analytique et à leur offrir une base solide pour leurs futures études et recherches dans le domaine.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont inspiré dans la rédaction de ce support de cours et souhaiter à mes étudiants une lecture enrichissante, accompagnée de nombreux succès académiques.

• Sommaire

	Pages
Chapitre 1 : Paramètres statistiques de base	
1.1 Introduction.....	1
1.2 Termes de base.....	1
1.2.1 Valeur centrale.....	1
a) Calcul de la moyenne.....	1
b) Calcul de la médiane.....	2
c) Calcul du mode.....	3
1.2.2 Justesse.....	4
1.3 Fiabilité des instruments de mesure.....	5
1.3.1 Erreurs aléatoires.....	6
1.3.2 Erreur systématique.....	6
1.3.3 Pourcentage d'erreur.....	6
a) Précision ou exactitude.....	6
b) Fidélité.....	8
c) Sensibilité.....	9
d) Justesse.....	9
1.3.4 Représentation de la fidélité et de la justesse.....	9
1.4 Variance et écart-type.....	11
1.4.1 Variance.....	11
1.4.2 Écart-type.....	11
1.4.3 Inconvénients de la variance et l'écart type.....	13
1.5 Coefficient de variation (CV).....	13
1.6 Coefficient de détermination (R^2).....	14
Énoncés des exercices.....	15
Solutions détaillées des exercices.....	18
Chapitre 2 : pH de solutions aqueuses et non aqueuses	
2.1 Introduction.....	24
2.2 Définitions et rappels.....	24
2.2.1 Selon Arrhenius.....	24
2.2.2 Selon Brönsted et Lowry (1923)	24
2.2.3 Force des acides et des bases.....	26
2.2.4 Nivellement de la force des acides et des bases par le solvant.....	27
2.2.5 Loi de dilution d'Ostwald.....	29
2.3 pH des solutions non aqueuses.....	29
2.3.1 Propriétés des solvants.....	30
2.3.2 Calcul du pH.....	30
2.3.3 Comparaison des solutions aqueuses et non aqueuses.....	30
2.4 Formule générale de calcul du pH.....	32
2.5 Règles de simplification pour le calcul du pH.....	32
2.5.1 Première simplification (règle N°1)	32
2.5.2 Deuxième simplification (règle N°2)	32
2.6 Validités des approximations en fonction de la précision désirée.....	33
2.7 Calcul du pH de solution d'acide ou de base.....	33
2.7.1 Calcul du pH en utilisant les formules approchées.....	33
a) Acides forts.....	33
b) Bases fortes.....	34

c) Acides faibles.....	34
d) Bases faibles.....	35
2.8 Solutions tampons – Solution d'acide faible et de sa base conjuguée.....	35
2.8.1 Définition.....	35
2.8.2 Mécanisme de l'effet tampon.....	36
2.8.3 Limites de l'effet tampon.....	36
2.8.4 Evaluation de l'effet tampon.....	36
a. Capacité tampon.....	37
b. Pouvoir Tampon.....	39
c. Expression du pouvoir tampon.....	40
2.9 Solutions de sels.....	40
2.9.1 Sel d'acide fort et de base forte.....	40
2.9.2 Sel d'acide fort et de base faible.....	41
2.9.3 Sel d'acide faible et de base forte.....	41
2.9.4 Sel d'acide faible et de base faible (ampholyte).....	42
2.10 Calcul des pH des mélanges.....	42
2.10.1 Mélange de deux acides forts.....	42
2.10.2 Mélange de deux bases fortes.....	42
2.10.3 Mélange d'un acide fort et d'un acide faible.....	44
2.10.4 Mélange d'une base forte et d'une base faible.....	45
2.10.5 Mélange de deux acides faibles.....	46
2.10.6 Mélange de deux bases faibles.....	47
2.10.7 pH des polyacides et polybases.....	48
2.11 Dosage acido-basique (ou Titrage acido-basique).....	49
2.11.1 Principe du titrage acido-basique.....	49
2.11.2 Méthodes du titrage acido-basique.....	50
2.11.3 Étapes du titrage acido-basique.....	51
2.11.4 pH des mélanges de solutions d'acides et de bases.....	51
a. Mélange entre un acide fort et une base forte (dans le cas générale)..	52
b. Formules exprimant le pH au cours du titrage.....	53
c. Mélange entre un acide faible et une base forte (dans le cas générale)	54
d. Formules exprimant le pH au cours du titrage.....	55
2.12 Indicateurs colorés.....	55
2.12.1 Domaine de virage d'un indicateur.....	56
2.12.2 Exemples d'indicateurs et leurs domaines de virage.....	57
2.13 Domaines d'applications.....	59
Énoncés des exercices.....	62
Solutions détaillées des exercices.....	

Chapitre 3 : Solubilité et produit de solubilité

3.1 Solubilité.....	72
3.2 Observation microscopique de la solubilité.....	72
3.3 Facteurs intervenant sur la solubilité.....	72
3.4 Expression de la solubilité des composés peu solubles.....	73
3.4.1 Équilibre de dissolution- précipitation.....	74
3.4.2 Produit de solubilité : K_s	74
3.4.3 Expression de la solubilité S d'un sel en fonction de K_s	75
3.5 Influence de l'environnement sur la solubilité	75
3.5.1 Présence d'autres composés solubles.....	76
3.5.1.1 Composés solubles sans ion commun AB :	76

influence de la force ionique.....	76
3.5.1.2 Composés solubles possédant un ion commun avec A_xB_y : recul d'ionisation.....	78
3.5.2 Influence du pH.....	78
3.5.3 Influence d'un réactif complexant.....	80
3.6 Titrage par précipitation.....	82
1.6.1 Définition.....	83
1.6.2 Conditions de précipitation.....	83
3.7 Principe de l'argentimétrie.....	84
3.7.1 Application.....	84
3.7.2 Dosage en milieu neutre : méthode de Mohr.....	84
a) Utilisation de l'indicateur.....	84
b) Calcul de la concentration on ion chlorure.....	86
c) Limites de la méthode (domaine de travail).....	86
3.7.3 Dosage en milieu acide : méthode de Charpentier-Volhard.....	86
a) Utilisation de l'indicateur.....	87
b) Calcul de la concentration on ion chlorure.....	89
c) Limites de la méthode (domaine de travail).....	89
3.8 Tableau récapitulatif des sels les plus courants.....	89
Énoncés des exercices.....	89
Solutions détaillées des exercices.....	91
	93

Chapitre 4 : Réactions de complexation

4.1. Définitions.....	101
4.2. Constante de dissociation d'un complexe.....	103
4.3. Complexes stables et complexes instables.....	103
4.4. Prévion des réactions.....	104
4.4.1. Compétition entre deux ligands.....	104
4.4.2. Compétition entre deux atomes centraux.....	104
4.5. Influence du pH sur la complexation.....	105
4.6. Titrage complexométrique.....	107
4.6.1. Principe du titrage.....	107
4.6.2. Calcul d'une courbe de titrage $M + EDTA$	107
a) Dosage complexométrique par potentiométrie.....	107
b) Dosage complexométrique par colorimétrie.....	109
c) Dosage complexométrique par spectrométrie.....	110
4.5.3. Indicateur de la complexométrie.....	111
Énoncés des exercices.....	113
Solutions détaillées des exercices.....	114

Chapitre 5 : Réactions d'oxydo-réduction

5.1 Définitions.....	118
5.1.1 Couple d'oxydo-réduction (ou coupe redox).....	118
5.1.2 Nombre ou degré d'oxydation « <i>n. o</i> ».....	118
5.1.3 Équilibrage des réactions rédox.....	119
5.2 Formule de Nernst.....	121
5.2.1 Valeurs numériques.....	121
5.2.2 Exemples d'écritures.....	122
5.3 Application de la formule de Nernst.....	122

5.4 Dosage d'oxydo-réduction.....	124
5.5 Réalisation pratique.....	125
5.6 Indicateurs colorés redox.....	128
Énoncés des exercices.....	130
Solutions détaillées des exercices.....	131

Chapitre 6 : Gravimétrie

6.1 Définition.....	138
6.2 Principe de la gravimétrie.....	138
6.2.1 Méthodes par précipitation.....	138
6.2.2 Gravimétrie par volatilisation.....	141
6.3 Facteur gravimétrique.....	146
6.3.1 Formule générale.....	146
6.3.2 Application.....	146
6.4 Propriétés des précipités et des réactifs de précipitation.....	146
6.4.1 Propriétés des précipités.....	146
6.4.2 Propriétés des réactifs de précipitation.....	147
6.5. Séchage et calcination.....	148
6.5.1 Séchage.....	148
6.5.2 Calcination.....	148
6.6. Réactifs organiques de précipitation.....	149
6.6.1. Caractéristiques des réactifs organiques de précipitation.....	149
6.6.2. Exemples de réactifs organiques de précipitation.....	149
6.6.3. Avantages des réactifs organiques de précipitation.....	150
6.6.4. Applications principales.....	150
6.6.5. Précautions lors de l'utilisation des réactifs organiques.....	150
6.7. Domaines d'applications.....	150
Énoncés des exercices.....	151
Solutions détaillées des exercices.....	152
Bibliographie	156

Chapitre 1

Paramètres statistiques de base

- 1.1 Introduction
- 1.2 Les termes de base
 - 1.2.1 Valeur centrale
 - a) Calcul de la moyenne
 - b) Calcul de la médiane
 - c) Calcul du mode
 - 1.2.2 Justesse
- 1.3 Fiabilité des instruments de mesure
 - 1.3.1 Erreurs aléatoires
 - 1.3.2 Erreurs systématiques
 - 1.3.3 Pourcentage d'erreur
 - a) Précision ou exactitude
 - b) Fidélité
 - c) Sensibilité
 - d) Justesse
 - 1.3.4 Représentation de la fidélité et de la justesse
- 1.4 Variance et écart-type
 - 1.4.1 Variance
 - 1.4.2 Écart-type
 - 1.4.3 Inconvénients de la variance et l'écart type
- 1.5 Coefficient de variation (CV)
- 1.6 Coefficients de détermination (R^2)
- Énoncés des exercices
- Solutions détaillées des exercices



1.1 Introduction

En chimie, les paramètres statistiques sont utilisés pour décrire et interpréter les résultats des analyses chimiques. Ils permettent de quantifier les variations et la dispersion des résultats d'analyses, ainsi que pour déterminer les relations et les interactions entre les composés chimiques dans un échantillon. Des paramètres statistiques tels que la moyenne, l'écart-type et la variance sont couramment utilisés pour évaluer ces variations.

1.2 Termes de base

1.2.1 Valeur centrale

Par définition, il s'agit de la somme des valeurs obtenues lors des mesures divisée par le nombre total de mesure. Ce paramètre permet de déterminer une valeur moyenne à partir d'analyses répétées n fois. Il est représenté par plusieurs indicateurs de statistiques descriptives, parmi lesquels les plus courants sont la **moyenne**, la **médiane** et le **mode**.

- **La moyenne arithmétique**, qui consiste à calculer la somme des valeurs et la diviser par le nombre total de valeurs ;
- **La médiane**, correspond à la valeur située au milieu lorsque toutes les données sont classées par ordre croissant ;
- **Le mode**, qui représente la valeur la plus fréquente de l'ensemble, c'est-à-dire celle qui apparaît le plus souvent.

a) Calcul de la moyenne

Lorsqu'on répète une mesure faite sur un échantillon bien déterminée, on obtient des valeurs individuelles légèrement différentes. Dans ce cas pour calculer le résultat final il est préférable de se baser sur une moyenne arithmétique de ces (n) mesures, (n désigne le nombre de mesures effectuées) désignée par la valeur centrale de notée ($\bar{x}$), ou moyenne, plutôt que sur une des mesures individuelles prise au hasard. Cette valeur centrale est donnée par la relation suivante :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.1)$$

Exemple 1 : Quatre chimistes ont effectué 5 séries de mesure comme indiqué sur le tableau suivant :

Chimiste	1	2	3	4
mesure 1	20,16	19,76	20,38	20,08
mesure 2	20,22	20,28	19,58	19,96
mesure 3	20,18	20,04	19,38	20,04
mesure 4	20,20	19,60	20,10	19,94
mesure 5	20,24	20,42	19,56	20,08

Il est demandé de déterminer la valeur moyenne arithmétique pour chaque chimiste.

Réponse :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5}{5}$$

Chimiste 1 : $\bar{x} = 20,20$

Chimiste 2 : $\bar{x} = 20,02$

Chimiste 3 : $\bar{x} = 19,80$

Chimiste 4 : $\bar{x} = 20,02$

b) Calcul de la médiane

La médiane est une valeur qui sépare la moitié inférieure et la moitié supérieure des termes d'une série statistique quantitative ou d'une variable aléatoire réelle. Après avoir classé les valeurs expérimentales par ordre, on extrait celle qui est située au milieu de la série, sauf si le nombre de valeurs est pair, dans ce cas on considère la moyenne des deux valeurs situées au centre. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'exclure les valeurs extrémales aberrantes.

Exemple 1 : déterminer la médiane pour chacune des séries de mesures réalisées par les quatre chimistes de l'exemple précédent.

Réponse :

Classement des valeurs par ordre croissant :

Chimiste 1 :

20,16 – 20,18 – **20,20** – 20,22 – 20,24

Puisque le nombre est (5) impair on prend la valeur située au milieu de la série soit : 20,20

Chimiste 2 :

Classement : 19,60 – 19,76 – **20,04** – 20,28 – 20,42

Médiane : 20,04

Chimiste 3 :

Classement : 19,38 – 19,56 – **19,58** – 20,10 – 20,38

Médiane : 19,58

Chimiste 4 :

Classement : 19,94 – 19,96 – **20,04** – 20,08 – 20,08

Médiane : 20,04

Exemple 2

Après avoir effectué un dosage volumétrique on obtient les valeurs suivantes :

V(mL)	12,01	12,03	12,05	12,68
-------	-------	-------	-------	-------

1)- Déterminer la moyenne arithmétique

2)- Déterminer la médiane

Réponse :

1)- moyenne arithmétique

$$\bar{x} = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4}{4} = 12,19mL$$

2)- médiane

Classement : 12,01 – **12,03 – 12,05** – 12,68

Puisque le nombre est (4) pair on considère la moyenne des valeurs situées au milieu de la série.

$$\bar{x} = \frac{12,03 + 12,05}{2} = 12,04mL$$

Observation : la valeur 12,68 mL est exclue automatiquement (aberrante) c'est l'avantage de cette méthode.

c) Calcul du mode

Le mode d'un ensemble de données est la valeur qui apparaît le plus souvent dans cet ensemble. Pour calculer le mode, vous pouvez suivre les étapes suivantes :

1. Triez les données par ordre croissant ou décroissant.
2. Comptez le nombre de fois où chaque valeur apparaît dans l'ensemble de données.
3. Identifiez la valeur qui apparaît le plus souvent. Si plusieurs valeurs apparaissent le même nombre de fois et sont les plus fréquentes, alors l'ensemble de données à plusieurs modes.

Exemple

Supposons que nous ayons l'ensemble de données suivant : 2, 4, 5, 5, 6, 7, 8, 8, 8, 9

1. Les données triées par ordre croissant sont : 2, 4, 5, 5, 6, 7, 8, 8, 8, 9

2. En comptant le nombre d'occurrences de chaque valeur, nous avons :
 - 2 apparaît 1 fois
 - 4 apparaît 1 fois
 - 5 apparaît 2 fois
 - 6 apparaît 1 fois
 - 7 apparaît 1 fois
 - 8 apparaît 3 fois
 - 9 apparaît 1 fois
3. La valeur la plus fréquente est 8, qui apparaît 3 fois. Par conséquent, le mode de l'ensemble de données est 8.

1.2.2 Justesse

La justesse est une mesure de l'exactitude ou de la précision d'une mesure, d'une estimation ou d'une prédiction. En d'autres termes, elle indique dans quelle mesure une valeur mesurée ou estimée est proche de la valeur réelle ou de la vérité. Pour évaluer la justesse d'une mesure ou d'une estimation, il est souvent comparé les résultats avec une valeur de référence ou une mesure de référence connue pour être précise. La différence entre la mesure ou l'estimation et la valeur de référence est appelée erreur. L'erreur absolue (ε_i) sur la mesure (i) est donc exprimée par :

$$\varepsilon_i = x_i - x_0 \quad (1.2)$$

- ✓ Si (n) devient très grand, la valeur centrale ($\bar{x}$) devient la moyenne vraie (m) qui se fonde avec la valeur vraie (x_0) en l'absence d'erreurs systématiques.
- ✓ Si la valeur vraie (x_0) est connue, on caractérise la justesse ou exactitude du résultat par l'erreur totale ε calculée à partir de la moyenne vraie :

$$\varepsilon = m - x_0 \quad (1.3)$$

L'erreur relative (E_R) sur une mesure (ou sur la valeur centrale) correspond au quotient de la valeur absolue de l'écart correspondant à $|\varepsilon_i|$ ou de $|\varepsilon|$ par la valeur vraie E_R peut s'exprimer en %.

$$E_R = \frac{|x - x_0|}{x_0} \quad (x \text{ pour } x_i \text{ ou } \bar{x}) \quad (1.4)$$

- ✓ Si on ne connaît pas x_0 , ce qui est en général le cas en analyse chimique, on calcule l'erreur expérimentale de la mesure (i). Soit (e_i) en remplaçant dans l'équation (2.1) x_0 par la moyenne $\bar{x}$

$$e_i = x_i - \bar{x} \quad (1.5)$$

L'erreur expérimentale moyenne ($\bar{d}$), ou **moyenne des écarts**, est une mesure statistique qui évalue la précision d'une série de mesures en comparant les valeurs mesurées à la valeur réelle ou théorique. Elle indique à quel point les valeurs mesurées sont, en moyenne, éloignées de la valeur attendue. En d'autres termes, l'erreur expérimentale moyenne ($\bar{d}$) ou (moyenne des écarts) calculée sur (n) mesures, permet d'apprécier la fidélité :

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1.6)$$

Exemple

Pour l'exemple précédent si la valeur vraie est connue et vaut ($x_0 = 20$). Déterminer pour les quatre chimistes la justesse ε , l'erreur relative E_R .

Justesse : $x_0 = 20$, $\varepsilon = m - x_0$

Chimiste 1 : $m = 20,20$

$$\Rightarrow \varepsilon = 20,20 - 20 = \underline{\underline{0,20}}$$

Chimiste 2 : $m = 20,02$

$$\Rightarrow \varepsilon = 20,02 - 20 = \underline{\underline{0,02}}$$

Chimiste 3 : $m = 19,8$

$$\Rightarrow \varepsilon = 19,8 - 20 = \underline{\underline{-0,42}}$$

Chimiste 4 : $m = 20,02$

$$\Rightarrow \varepsilon = 20,02 - 20 = \underline{\underline{0,02}}$$

Erreur relative : $E_R = \frac{|x - x_0|}{x_0} \quad (x = \bar{x})$

$$\text{Chimiste 1 : } E_R = \frac{|20,2 - 20|}{20} = 0,02 \text{ ou } 1\%$$

$$\text{Chimiste 2 : } E_R = \frac{|20,02 - 20|}{20} = 0,001 \text{ ou } 0,1\%$$

$$\text{Chimiste 3 : } E_R = \frac{|19,8 - 20|}{20} = 0,01 \text{ ou } 1\%$$

$$\text{Chimiste 4 : } E_R = \frac{|20,02 - 20|}{20} = 0,001 \text{ ou } 0,1\%$$

1.3 Fiabilité des instruments de mesure

La **fiabilité des instruments de mesure** permet de déterminer à quel point une mesure obtenue par un appareil donne un résultat qui est précis et qui peut être répété à un autre moment par une autre personne qui obtiendra, à son tour, un résultat semblable.

Théoriquement, deux personnes qui effectuent des essais dans le même laboratoire dans des conditions semblables devraient obtenir des résultats identiques. Toutefois, lorsque vient le temps de prendre les résultats des essais, deux types d'erreurs peuvent survenir.

1.3.1 Erreurs aléatoires

Lorsqu'un même opérateur répète plusieurs fois, dans les mêmes conditions, et avec le même appareil de mesure, les valeurs mesurées successivement peuvent être différentes. En d'autres mots, lorsqu'on répète une mesure plusieurs fois, on obtient des valeurs proches mais qui varient. Ce type d'erreur peut être minimisé en faisant plusieurs mesures mais ne peut jamais être éliminé.

Les trois sources possibles d'erreurs de mesures :

- La qualité de l'opérateur
- La qualité de l'instrument de mesure (la précision de l'appareil)
- Les éventuelles fluctuations de la grandeur mesurée ou de paramètres de l'environnement (température, pression....etc).

1.3.2 Erreur systématique

Ce type d'erreur résulte d'un problème constant avec l'instrument de mesure, d'une technique erronée, d'un échantillon contaminé ou d'un autre problème constant. Ce type d'erreur peut être éliminé.

Exemple

Une balance dont l'aiguille n'est pas fixée à zéro indiquera des mesures soit trop élevées ou trop basses. Une horloge qui perd une minute chaque journée n'indiquera jamais un intervalle de temps exact. Un élève qui mesure le volume à partir du haut du ménisque au lieu du bas du ménisque.

1.3.3 Pourcentage d'erreur

Le pourcentage d'erreur est une expression quantitative simple de l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur théorique. Le pourcentage d'erreur est toujours exprimé comme valeur positive. La formule ci-dessous sert à le calculer :

$$\text{pourcentage d'erreur} = \left| \frac{\text{valeur expérimentale} - \text{valeur théorique}}{\text{valeur théorique}} \right| \times 100 \quad (1.7)$$

Exemple

On détermine expérimentalement que le point de fusion du naphthalène est 78,9 °C, son point de fusion théorique étant 80,2 °C. Détermine le pourcentage d'erreur sur la mesure.

$$\text{pourcentage d'erreur} = \left| \frac{78,9 - 80,2}{80,2} \right| \times 100 = 1,6\%$$

- a) **Précision ou exact** : Un instrument de mesure est **précis** si l'écart entre deux graduations est petit, En d'autres mots la précision se réfère au nombre de décimales que porte une mesure.

Dans une expérience visant la détermination de π , un résultat de 3,14 est moins précis qu'un résultat de 3,1416.

L'*incertitude absolue* peut permettre de déterminer quel instrument est plus précis. Pour déterminer l'incertitude absolue d'un appareil non électronique ou non numérique, il faut prendre la moitié de la plus petite graduation, alors que l'incertitude absolue d'un appareil numérique ou électronique correspond à la plus petite graduation affichée.

Un appareil précis possèdera la plus petite incertitude absolue.

Exemple 1 : Pour mesurer un volume de 20,0 ml d'eau, il est préférable d'utiliser un cylindre gradué de 25,0 ml, qui possède une incertitude de $\pm 0,3$ ml, plutôt qu'un cylindre gradué de 50,0 ml, qui possède une incertitude de $\pm 0,4$ ml, car le premier instrument est plus précis que le deuxième.

De manière générale, il est préférable d'utiliser l'*incertitude relative* (I.R) comme mesure définitive de la précision. Plus l'incertitude relative est petite, plus la précision de la mesure est grande.

Exemple 2 : En laboratoire, les distances suivantes ont été mesurées : (100 ± 2) cm et (10 ± 1) cm. Laquelle de ces deux mesures est la plus précise ?

Pour la première mesure :

$$I.R = \frac{\text{Incertitude absolue}}{\text{valeur mesurée}} \times 100$$

$$\Rightarrow I.R = \frac{2\text{cm}}{100\text{cm}} \times 100 = 2\%$$

Pour la deuxième mesure :

$$\Rightarrow I.R = \frac{1\text{cm}}{10\text{cm}} \times 100 = 10\%$$

La première mesure est donc plus précise, bien que son incertitude absolue soit plus grande.

L'exactitude se réfère plutôt à la proximité entre une valeur expérimentale et la valeur théorique. Dans l'expérience susmentionnée, un résultat de 3,19 serait moins exact qu'un résultat de 3,15 si la valeur vraie (ou théorique attendue) est 3,15.

Il est possible d'avoir un résultat exact qui est imprécis (par exemple, un résultat de 3,1) tout comme il est possible d'avoir un résultat précis mais inexact (par exemple, un résultat de 3,1943). Les diagrammes ci-dessous illustrent ce point (Figure.1.1) :

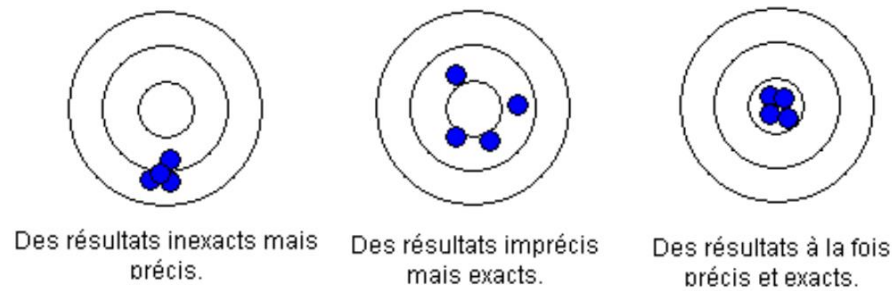


Figure.1.1. Représentation graphique de la précision et de l'exactitude des mesures expérimentales

b) Fidélité :

Un instrument de mesure est **fidèle** s'il est en mesure de donner le même résultat pour la même mesure dans des conditions semblables.

La fidélité est déterminée par la dispersion (ou l'étendue) des résultats. Si on effectue plusieurs mesures pour un même objet, il faut s'attendre à ce que les résultats soient tous semblables. Toutefois, si des variations importantes devaient survenir entre ces mesures, on pourrait douter de la fidélité des mesures prises. La fidélité peut s'étudier selon deux composantes.

- ✓ **La répétabilité** est la capacité d'une personne à répéter la même mesure dans le même local avec les mêmes instruments et dans les mêmes conditions.

Exemple 1 :

Un élève dans un laboratoire de physique trouve que le temps de chute d'une balle à partir d'une hauteur d'un mètre est de $(0,45 \pm 0,01)$ s. Il reprend ses mesures quelques minutes plus tard, et obtient des mesures de $(0,45 \pm 0,01)$ s et $(0,46 \pm 0,01)$ s. Il pourra mentionner que la répétabilité est bonne, car les mesures sont semblables lors des trois essais.

- ✓ **La reproductibilité** est la capacité d'un instrument de mesure à répéter la même mesure dans la même pièce, dans les mêmes conditions et ce, peu importe son utilisateur.

Exemple 2 :

Un élève utilise une balance électronique et obtient une masse de $(39,56 \pm 0,01)$ g. Quelques minutes plus tard, son coéquipier retourne peser le même objet, sur la même balance au même endroit. Il obtient une mesure de $(40,41 \pm 0,01)$ g. On peut donc dire que la reproductibilité de l'instrument est très faible.

Différences systématiques

Les différences moyennes de mesure entre les laboratoires suggèrent qu'il pourrait y avoir des erreurs systématiques entre les laboratoires. Par exemple, le laboratoire B semble avoir un biais vers des valeurs plus élevées, tandis que le laboratoire C semble donner des

valeurs légèrement plus basses. Cela pourrait être dû à des différences dans les instruments ou les procédures entre les laboratoires.

Conclusion sur la reproductibilité

La reproductibilité globale entre les laboratoires est assez bonne, étant donné que les écarts-types sont faibles et que les différences entre les moyennes ne sont pas énormes. Cependant, il existe des différences systématiques entre les laboratoires, qui devraient être explorées et corrigées si possible pour améliorer la reproductibilité.

c) Sensibilité : Un instrument de mesure est **sensible** si les variations entre les différentes mesures sont grandes.

Observation :

Un appareil est très sensible si une petite variation d'un paramètre entraîne un grand changement sur la mesure indiquée par l'instrument de mesure.

Pour un appareil possédant des graduations, on dira qu'il est sensible s'il possède des graduations très espacées les unes des autres, puisqu'il est plus facile d'effectuer une mesure avec ce genre d'instrument.

Les appareils numériques ou électroniques ont, de manière générale, une sensibilité plus élevée que les autres types d'appareils, comme les appareils analogiques.

d) Justesse : Un instrument de mesure est **juste** lorsqu'il permet de prendre des mesures avec très peu d'erreurs.

Une erreur de justesse est une erreur globale qui englobe toutes les causes d'erreurs pour chacun des résultats de mesure pris individuellement.

On peut calculer la justesse d'une mesure en déterminant la moyenne des mesures prises expérimentalement, puis en calculant la différence entre cette moyenne et la valeur théorique (ou la valeur attendue). Une différence très petite signifie que les mesures prises en laboratoire sont justes.

Exemple

Un premier élève détermine que l'accélération gravitationnelle obtenue par la chute d'une balle est $9,73\text{m/s}^2$ après avoir effectué cinq essais. Un autre élève de son groupe fait la même expérience et calcule l'accélération gravitationnelle comme étant $9,89\text{m/s}^2$. Le premier élève a obtenu une valeur plus juste, car l'écart à la valeur attendue, $9,8\text{m/s}^2$, est plus petit pour ses résultats (un écart de $0,07\text{m/s}^2$ que l'écart à la valeur attendue pour le deuxième élève $0,09\text{m/s}^2$).

1.3.4 Représentation de la fidélité et de la justesse

L'évaluation de l'incertitude de mesure doit prendre en compte :

- Les erreurs aléatoires (Précision de la mesure),
- Les erreurs systématiques (Exactitude de la mesure).

On représente classiquement les rôles respectifs des erreurs aléatoires et systématiques par une analogie avec un tir sur cible et mathématiquement, on peut classer les différents types de répartition des résultats de mesure selon les graphes (courbe de Gauss) des 4 figures ci-dessous (Figure.1.2). La valeur vraie est supposée être au centre de la cible

- Si tous les impacts sont proches du centre : faibles erreurs aléatoires et faible erreur systématique ;
- Si les impacts sont très étalés, mais centrés en moyenne sur la cible : fortes erreurs aléatoires et faible erreur systématique ;
- Si les impacts sont groupés, mais loin du centre : faibles erreurs aléatoires et forte erreur systématique ;
- Si les impacts sont étalés et loin du centre : fortes erreurs aléatoires et forte erreur systématique.

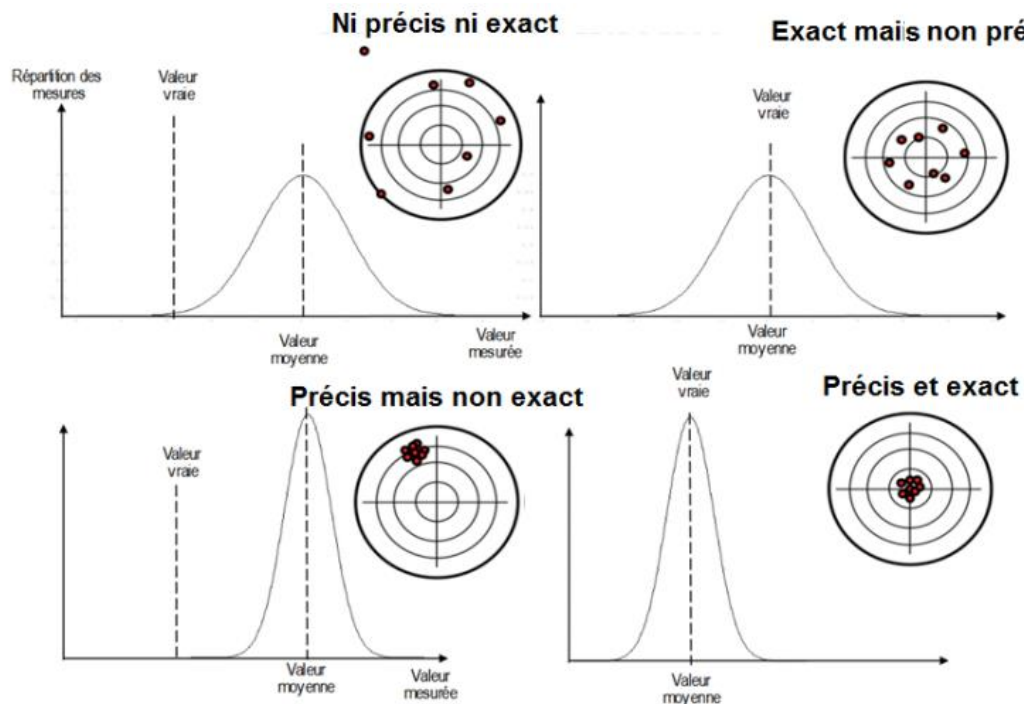


Figure.1.2. Visualisation de la précision et de l'exactitude des mesures à travers les courbes de Gauss

1.4 Variance et écart-type

1.4.1 Variance

La variance est une mesure statistique utilisée pour quantifier la dispersion des valeurs dans un ensemble de données. Elle permet de déterminer à quel point les valeurs individuelles d'un échantillon ou d'une population diffèrent de la moyenne.

La variance est calculée en deux étapes principales :

- Calculer la différence entre chaque valeur et la moyenne de l'échantillon ou de la population.
- Élever ces différences au carré, afin de s'affranchir des effets des valeurs positives et négatives.
- Ensuite, on calcule la moyenne des carrés obtenus. Cela donne la variance, qui est exprimée en unités au carré.

Sur un échantillon statistique de n observations, la formule de la variance est donc la suivante :

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (1.8)$$

Remarque : La variance fournit une mesure de la dispersion des données. Une variance élevée indique que les valeurs individuelles sont dispersées autour de la moyenne, tandis qu'une variance faible indique une dispersion plus faible, les valeurs étant plus regroupées autour de la moyenne.

Il est important de noter que la variance est sensible aux unités des données d'origine. Ainsi, pour faciliter la comparaison, l'écart-type, qui est la racine carrée de la variance, est souvent utilisé.

1.4.2 Écart-type

L'écart-type est une mesure statistique qui représente la dispersion ou la variabilité des valeurs dans un ensemble de données. Il est calculé comme la racine carrée de la variance.

Remarque :

- L'écart-type est souvent préféré à la variance car il est exprimé dans les mêmes unités que les données originales, ce qui facilite son interprétation. Alors que la variance est exprimée en unités au carré, l'écart-type est exprimé dans les mêmes unités que les données d'origine.
- L'écart-type permet d'estimer la dispersion des valeurs autour de la moyenne. Une valeur d'écart-type élevée (Figure.1.4) indique une dispersion importante des valeurs par rapport à la moyenne, tandis qu'un écart-type faible (Figure.1.3) indique une dispersion plus faible, les valeurs étant plus regroupées autour de la moyenne.

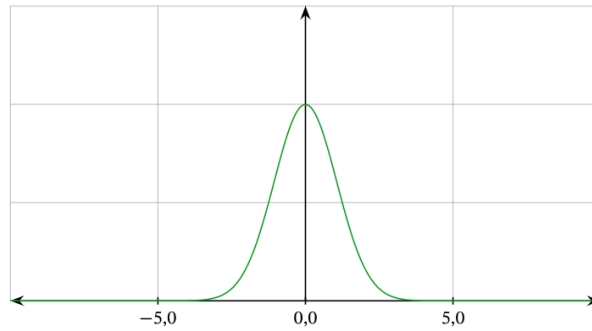


Figure.1.3. Distribution avec faible dispersion autour de la moyenne

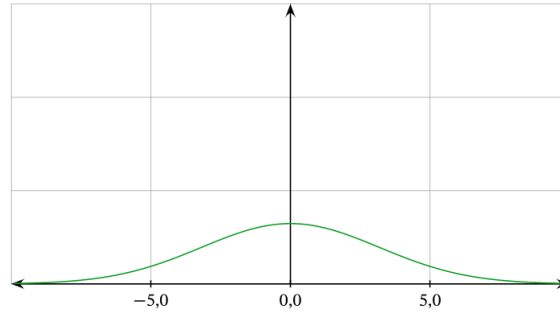


Figure.1.4. Distribution avec forte dispersion autour de la moyenne

La formule de la variance l'écart- type est donc la suivante :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (1.9)$$

L'**exemple1** précédent montre de résultats d'une analyse regroupant les différents paramètres (la valeur vraie est $x_0 = 20$).

Chimiste	1	2	3	4
mesure 1	20,16	19,76	20,38	20,08
mesure 2	20,22	20,28	19,58	19,96
mesure 3	20,18	20,04	19,38	20,04
mesure 4	20,20	19,60	20,10	19,94
mesure 5	20,24	20,42	19,56	20,08
moyenne arithmétique	20,2	20,02	19,8	20,02
médiane	20,20	20,04	19,58	20,04
justesse	0,2	0,02	0,2	0,02
erreur relative (ER)	0,01 ou 1%	0,001 ou 0,1%	0,01 ou 1%	0,001 ou 0,1%
variance (s^2)	$7,84 \times 10^{-4}$	0,1183	0,1772	$3,6 \times 10^{-5}$
écart-type (s)	0,028	0,344	0,421	0,006
commentaires sur le résultat	précis non juste	imprécis juste	imprécis non juste	précis juste

1.4.3 Inconvénients de la variance et l'écart type

Bien que la variance et l'écart-type sont des mesures statistiques utiles pour évaluer la dispersion des données, elles présentent certains inconvénients :

1. Sensibilité aux valeurs aberrantes : La variance et l'écart-type sont sensibles aux valeurs aberrantes, c'est-à-dire aux valeurs extrêmes qui peuvent fausser la mesure de dispersion. Une seule valeur aberrante peut considérablement augmenter la variance et l'écart-type, ce qui peut rendre leur interprétation moins fiable.
2. Dépendance aux unités : La variance et l'écart-type sont affectés par les unités des données d'origine. Par conséquent, lorsque les données sont exprimées dans des unités différentes, il devient difficile de comparer les mesures de dispersion entre différents ensembles de données. Cela limite la comparabilité des variances et écart-types entre des variables mesurées dans des unités différentes.
3. Ignorance de la distribution : La variance et l'écart-type se concentrent uniquement sur la dispersion des données et ne tiennent pas compte de la forme de la distribution. Ils ne fournissent pas d'informations détaillées sur la distribution des valeurs, tels que la symétrie, les queues épaisses ou minces, ou la présence de pics. Par conséquent, ces mesures peuvent ne pas suffire à décrire complètement la distribution des données.
4. Biais de l'écart-type dans les échantillons : Lorsque l'écart-type est calculé à partir d'un échantillon plutôt que de la population entière, il introduit un biais. Pour corriger ce biais, on peut utiliser l'écart-type sans biais, mais cela augmente la complexité et peut rendre l'interprétation plus délicate.
5. Sensibilité à la taille de l'échantillon : La variance et l'écart-type peuvent varier considérablement en fonction de la taille de l'échantillon. Avec de petits échantillons, la variance et l'écart-type peuvent être moins représentatifs de la population et plus sensibles aux fluctuations aléatoires.

1.5 Coefficient de variation (CV)

Le coefficient de variation (CV) est une mesure statistique qui exprime la variabilité relative d'une distribution de données. Il est particulièrement utile pour comparer la variabilité de deux ensembles de données qui ont des moyennes très différentes, car il normalise la variabilité en fonction de l'échelle des données. Le CV est souvent exprimé en pourcentage. La formule pour calculer le coefficient de variation est la suivante :

$$CV = \frac{(Ecart - type)}{Moyenne} \times 100 \quad (1.10)$$

Le CV exprime la variabilité relative par rapport à la moyenne. Plus le CV est faible, plus les données sont considérées comme ayant une faible variabilité par rapport à la moyenne. À l'inverse, un CV élevé indique une variabilité plus élevée par rapport à la moyenne.

1.6 Coefficients de détermination (R^2)

Le coefficient de détermination, souvent noté R^2 , est une mesure statistique qui indique la proportion de la variance d'une variable dépendante expliquée par les variables indépendantes dans un modèle de régression. En d'autres termes, il quantifie la qualité de l'ajustement d'un modèle de régression aux données observées.

Le R^2 varie de 0 à 1, où 0 indique qu'aucune des variations de la variable dépendante n'est expliquée par le modèle, et 1 indique que le modèle explique parfaitement la variation de la variable dépendante.

Énoncés des exercices

Exercice N°1

Un chimiste effectue cinq mesures de la concentration d'une solution étalon qui a une concentration connue de 100 ppm. Les résultats suivants en ppm : 98 ; 99 ; 101 ; 100 ; 102.

1. Calculer la moyenne et la médiane des mesures.
2. Calculer l'écart type des mesures.
3. Commenter la fidélité des mesures en fonction de l'écart-type.
4. Calculer l'erreur relative moyenne pour déterminer l'exactitude des mesures.
5. Que peut-on dire sur la fidélité et l'exactitude des mesures.

Exercice N°2

Un élève souhaite évaluer deux méthodes analytiques pour mesurer la concentration d'un échantillon dont la concentration vraie est de 10,0 ppm.

- **Méthode A** : 10,1 ; 10,2 ; 10,0 ; 9,9 ; 10,1
 - **Méthode B** : 9,2 ; 9,3 ; 10,8 ; 10,0 ; 11,1
1. Calcule la moyenne et l'écart-type pour chaque méthode.
 2. Détermine laquelle des deux méthodes a une meilleure fidélité.
 3. Détermine laquelle des deux méthodes a une meilleure exactitude par rapport à la valeur vraie.
 4. Quelle est la meilleure méthode pour cette analyse si tu privilégiais la fidélité ? Et si tu privilégiais l'exactitude ?

Exercice 3

Deux instruments (Instrument X et Instrument Y) sont utilisés pour mesurer la teneur en impuretés d'une substance donnée. Voici les résultats obtenus (en % d'impuretés) :

- **Instrument X** : 0,15 ; 0,16 ; 0,15 ; 0,14 ; 0,16
 - **Instrument Y** : 0,20 ; 0,25 ; 0,15 ; 0,18 ; 0,19
1. Calcule l'écart-type pour chaque instrument.
 2. Lequel des deux instruments est le plus fidèle ?
 3. Si la valeur attendue est 0,16 %, lequel des deux instruments est le plus exact ?
 4. Si tu devais choisir un instrument pour des analyses régulières, lequel choisirais-tu et pourquoi ?

Exercice 4

Un expérimentateur effectue plusieurs analyses d'une même solution dont la concentration réelle est de **50 ppm**. Les résultats obtenus sont les suivants (en ppm) : 52 ; 51 ; 53 ; 50 ; 52 ; 51

1. Calcule la moyenne des résultats et l'écart-type.
2. Estime l'erreur systématique en comparant la moyenne des résultats avec la vraie valeur de 50 ppm.
3. Déduit-s'il y a une **erreur systématique** significative dans les mesures.
4. En utilisant l'écart-type, commente sur la **fidélité** des mesures.
5. Comment améliorer à la fois la fidélité et l'exactitude des mesures ?

Exercice 5

Un laboratoire réalise trois séries de mesures pour évaluer la concentration d'un échantillon de sel dans l'eau. La concentration vraie est de **200 ppm**. Voici les résultats obtenus :

- **Série 1** : 195 ; 197 ; 198 ; 196 ; 199
 - **Série 2** : 201 ; 202 ; 203 ; 200 ; 202
 - **Série 3** : 190 ; 210 ; 195 ; 205 ; 198
1. Pour chaque série, calcule la moyenne et l'écart-type.
 2. Laquelle des séries a la meilleure fidélité ?
 3. Laquelle des séries a la meilleure exactitude ?
 4. Si tu devais choisir une méthode en fonction de ces résultats, laquelle privilégierais-tu ?

Exercice N°6

Un chimiste a mesuré plusieurs solutions étalons de concentrations connues. Les résultats obtenus sont les suivants :

[C] réelle (ppm)	[C] mesurée (ppm)
25	26
50	53
75	77
100	105

1. Calculer l'erreur systématique pour chaque point de mesure.
2. En déduire-s'il y a un problème d'exactitude dans cet instrument.
3. Proposer une méthode pour améliorer l'exactitude de cet instrument.
4. Si l'écart-type des mesures est faible, que peut-on dire de la fidélité de l'instrument ?

Exercice 7

Un appareil de mesure est utilisé pour analyser une substance en solution à différentes reprises. Voici les résultats obtenus :

- Jour 1 : 14,0 ; 14,1 ; 14,2 ; 14,0 ; 14,1
- Jour 2 : 14,3 ; 14,4 ; 14,2 ; 14,3 ; 14,4
- Jour 3 : 14,1 ; 14,2 ; 14,1 ; 14,0 ; 14,1

1. Calculez la moyenne et l'écart-type pour chaque jour.
2. Comparez la fidélité des mesures entre les trois jours.
3. Pouvez-vous détecter une erreur systématique entre les jours ? Si oui, comment pourriez-vous l'interpréter ?

Exercice 8

Trois laboratoires indépendants mesurent la concentration d'une même solution d'analyte en ppm. Chaque laboratoire effectue 5 mesures de la concentration. Les résultats obtenus par les laboratoires sont les suivants :

- Laboratoire A : 10,2 ; 10,3 ; 10,1 ; 10,2 ; 10,3
 - Laboratoire B : 10,5 ; 10,6 ; 10,4 ; 10,5 ; 10,4
 - Laboratoire C : 10,1 ; 10,0 ; 10,2 ; 10,1 ; 10,1
1. Calculez la moyenne et l'écart-type des mesures pour chaque laboratoire.
 2. Comparez les écarts-types des laboratoires pour évaluer la fidélité interne de chaque laboratoire.
 3. Comparez les moyennes des trois laboratoires pour évaluer la reproductibilité des résultats entre laboratoires.
 4. Est-ce qu'il existe des différences significatives entre les résultats des laboratoires qui pourraient indiquer une erreur systématique entre les laboratoires.
 5. Que pouvez-vous conclure quant à la reproductibilité globale de l'analyse ?

Exercice 9

Une série de 10 mesures d'une concentration d'analyte a été réalisée par un laborantin. Les résultats (en ppm) sont les suivants : 4,1 ; 4,0 ; 4,2 ; 4,3 ; 4,1 ; 4,2 ; 4,0 ; 4,1 ; 4,1 ; 4,2

1. Calculez la moyenne et l'écart-type de ces mesures.
2. Comment évalueriez-vous la fidélité de ces mesures ?
3. Ces mesures présentent-elles des erreurs aléatoires significatives ? Pourquoi ?

Exercice 10

Un chimiste effectue trois séries de mesures indépendantes (chaque série comportant 5 mesures) d'une concentration d'analyte inconnue. Les résultats des trois séries sont les suivants:

- **Série 1** : 10,2 ; 10,1 ; 10,3 ; 10,4 ; 10,2
 - **Série 2** : 11,1 ; 11,0 ; 11,2 ; 11,1 ; 11,1
 - **Série 3** : 9,8 ; 9,9 ; 9,7 ; 9,8 ; 9,9
1. Calculez la moyenne de chaque série.
 2. Existe-t-il des différences significatives entre les séries qui pourraient suggérer une erreur systématique ?

3. Que pouvez-vous dire de l'exactitude et de la fidélité des résultats obtenus pour chaque série ?

Solutions détaillées des exercices

Exercice N°1

1. Calcul de la moyenne et la médiane :

$$\text{Moyenne} = \frac{98 + 99 + 101 + 100 + 100,2}{5} = 100\text{ppm}$$

$$\text{Médiane: } 98 + 99 + \mathbf{101} + 100 + 100,2$$

Puisque le nombre est (5) impair on prend la valeur située au milieu de la série soit : **101**

2. Calcul de l'écart-type :

$$S = \sqrt{\frac{(98-100)^2 + (99-100)^2 + \dots + (102-100)^2}{5-1}} \approx 1,58\text{ppm}$$

3. L'écart-type de **1,58 ppm** montre que les mesures sont relativement dispersées autour de la moyenne. Une fidélité parfaite impliquerait un écart-type nul. Ici, il y a une bonne fidélité, mais elle pourrait être améliorée.

4. Calculons l'erreur relative moyenne L'erreur relative moyenne est donnée par :

$$E_R = \frac{|\text{Moyenne} - \text{Valeur vraie}|}{\text{Valeur vraie}} \times 100 = \frac{|100 - 100|}{100} \times 100 = 0\%$$

Les mesures sont **exactes**, car la moyenne des mesures correspond parfaitement à la valeur vraie (100 ppm).

NB : La valeur vraie coïncide avec la valeur moyenne pour des raisons de simplification du problème.

5. Les mesures sont exactes (pas d'erreur par rapport à la valeur vraie), mais la fidélité pourrait être améliorée en réduisant la dispersion.

Exercice N°2

1. Calculons la moyenne et écart-type pour chaque méthode :

Méthode A :

$$\text{Moyenne}_A = \frac{10,1 + 10,2 + 10,0 + 9,9 + 10,1}{5} = 10,06$$

$$S_A = \sqrt{\frac{(10,1 - 10,06)^2 + (10,2 - 10,06)^2 + \dots + (10,1 - 10,06)^2}{5 - 1}} \approx 0,11$$

Méthode B :

$$\text{Moyenne}_B = \frac{9,2 + 9,3 + 10,8 + 10,0 + 11,1}{5} = 10,08$$

$$S_B = \sqrt{\frac{(9,2 - 10,08)^2 + (9,3 - 10,08)^2 + \dots + (11,1 - 10,08)^2}{5 - 1}} \approx 0,75$$

2. La méthode A a un écart-type plus faible (0,11) que la méthode B (0,75), Ainsi, la méthode A est plus fidèle.
3. Les moyennes des deux méthodes sont très proches de la valeur vraie de 10,0 ppm :

$$\text{Erreur relative pour A: } E_R = \frac{|10,06 - 10,0|}{10,0} \times 100 = 0,6\%$$

$$\text{Erreur relative pour B: } E_R = \frac{|10,0_ - 10,0|}{10,0} \times 100 = 0,8\%$$

Les deux méthodes sont assez **exactes**, mais la méthode A est légèrement plus précise en termes d'exactitude.

4. Pour la meilleure méthode est donc :
 - Si on privilégie la fidélité, on choisira la **méthode A**.
 - Si on privilégie l'exactitude, les deux méthodes sont acceptables, mais A reste un meilleur choix en raison de sa fidélité.

Exercice N°3

1. Calculons l'écart-type pour chaque instrument :

$$S_X = \sqrt{\frac{(0,15 - 0,152)^2 + (0,16 - 0,152)^2 + \dots + (0,16 - 0,152)^2}{5 - 1}} \approx 0,008$$

$$S_Y = \sqrt{\frac{(0,20 - 0,194)^2 + (0,25 - 0,194)^2 + \dots + (0,19 - 0,194)^2}{5 - 1}} \approx 0,036$$

2. L'écart-type de l'instrument X est plus faible (0,008), ce qui signifie que l'instrument X est plus fidèle que l'instrument Y (0,036).
3. Si la valeur attendue est 0,16 %, on peut comparer les moyennes :
 - Moyenne de X : 0,1520
 - Moyenne de Y : 0,1940

L'instrument X est plus proche de la valeur attendue (0,16 %), donc il est plus exact.

4. Si tu privilégies à la fois la fidélité et l'exactitude, l'instrument X est un meilleur choix.

Exercice N°4

1. Calculons la moyenne et l'écart-type :

$$\text{Moyenne} = \frac{(52 + 52 + 50 + 52 + 51)}{6} = 51,5$$

$$S = \sqrt{\frac{(52 - 51,5)^2 + (51 - 51,5)^2 + \dots + (51 - 51,5)^2}{6 - 1}} \approx 1,05$$

2. L'erreur systématique est la différence entre la moyenne des mesures et la vraie valeur (50 ppm) :

Erreur systématique = $51,5 - 50 = 1,5\text{ppm}$.

Il y a une erreur systématique positive de 1,5 ppm.

3. L'erreur systématique est significative puisqu'il y a un écart notable par rapport à la valeur vraie.
4. L'écart-type de 1,05 montre que les mesures sont relativement fidèles, mais une amélioration est possible.
5. Pour améliorer à la fois la fidélité et l'exactitude des mesures il faut :
 - Pour l'exactitude, il serait utile de calibrer l'instrument pour corriger l'erreur systématique.
 - Pour la fidélité, on pourrait augmenter le nombre de répétitions ou affiner les conditions de mesure.

Exercice N°5

1. Calculons la moyenne et l'écart-type :

Série	1	2	3
Moyenne	197	201,6	198,6
Écart-type	1,58	1,14	7,37

2. La **série 2** à l'écart-type le plus faible (**1,14**), donc elle a la meilleure **fidélité**.
3. La **série 1** a une moyenne de 197, ce qui est plus proche de la vraie valeur de 200 ppm que les autres séries. La **série 2** est plus proche, mais a un écart plus grand. La **série 3** est la moins précise.
4. La **série 2** est choisie pour la fidélité, tandis que la série 1 est plus précise pour l'exactitude.

Exercice N°6

1. Calculons l'erreur systématique pour chaque point de mesure

Pour chaque point de mesure, l'erreur systématique est la différence entre la valeur mesurée et la valeur réelle :

- Pour 25 ppm : $26 - 25 = 1$
 - Pour 50 ppm : $53 - 50 = 3$
 - Pour 75 ppm : $77 - 75 = 2$
 - Pour 100 ppm : $105 - 100 = 5$
2. Oui, il y a une erreur systématique significative car les valeurs mesurées sont systématiquement supérieures aux valeurs réelles.

3. Pour améliorer l'exactitude, un étalonnage régulier de l'instrument est nécessaire pour corriger l'erreur systématique. Utiliser des solutions étalons plus proches de la plage de mesure peut également aider.
4. Si l'écart-type des mesures est faible, cela indiquerait que les mesures sont cohérentes, donc l'instrument est **fidèle**. Cependant, ici, même avec une faible fidélité, l'exactitude est compromise.

Exercice N°7

1. Moyennes et écart-types par jour :

Jour 1 :

$$\text{Moyenne} = \frac{14,0 + 14,1 + 14,2 + 14,0 + 14,1}{5} = 14,08 \text{ ppm}$$

$$S_1 = \sqrt{\frac{(14,0 - 14,08)^2 + \dots + (14,1 - 14,08)^2}{5 - 1}} \approx 0,07 \text{ ppm}$$

Jour 2 :

$$\text{Moyenne} = \frac{14,3 + 14,4 + 14,2 + 14,3 + 14,4}{5} = 14,32 \text{ ppm}$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{(14,3 - 14,32)^2 + \dots + (14,4 - 14,32)^2}{5 - 1}} \approx 0,08 \text{ ppm}$$

Jour 3 :

$$\text{Moyenne} = \frac{14,1 + 14,42 + 14,1 + 14,0 + 14,1}{5} = 14,1 \text{ ppm}$$

$$S_3 = \sqrt{\frac{(14,1 - 14,1)^2 + \dots + (14,1 - 14,1)^2}{5 - 1}} \approx 0,08 \text{ ppm}$$

2. Comparaison de la fidélité des mesures entre les trois jours :
 - Les écarts-types pour les trois jours sont très proches. Cela indique que les mesures sont fidèles, c'est-à-dire qu'elles montrent une bonne répétabilité avec une faible dispersion autour de la moyenne pour chaque jour.
3. Détection d'une erreur systématique entre les jours :
 - Les moyennes des trois jours sont légèrement différentes :
 - Jour 1 : 14,08 ppm
 - Jour 2 : 14,32 ppm
 - Jour 3 : 14,10 ppm
 - Il y a une légère augmentation de la moyenne de la seconde journée comparée à celles de la première et troisième. Cela pourrait indiquer une **erreur systématique** pour les mesures

de la seconde journée (par exemple, un biais dû à un étalonnage incorrect ou une condition de mesure différente).

- Cependant, sans connaître la valeur vraie, il est difficile d'affirmer avec certitude qu'il s'agit d'une erreur systématique. Une enquête plus approfondie serait nécessaire, en répétant les mesures ou en vérifiant les conditions expérimentales de la seconde journée.

Exercice N°8

1. Moyenne et écart-type des mesures pour chaque laboratoire :

Laboratoire A :

$$Moyenne_A = \frac{10,2 + 10,3 + 10,1 + 10,2 + 10,3}{5} = 10,22ppm$$

$$S_A = \sqrt{\frac{(10,2 - 10,22)^2 + (10,3 - 10,22)^2 + \dots + (10,3 - 10,22)^2}{5 - 1}} \approx 0,08ppm$$

Laboratoire B :

$$Moyenne_B = \frac{10,5 + 10,6 + 10,4 + 10,5 + 10,4}{5} = 10,48ppm$$

$$S_B = \sqrt{\frac{(10,5 - 10,48)^2 + (10,6 - 10,48)^2 + \dots + (10,4 - 10,48)^2}{5 - 1}} \approx 0,08ppm$$

Laboratoire C :

$$Moyenne_C = \frac{10,1 + 10,0 + 10,2 + 10,1 + 10,1}{5} = 10,10ppm$$

$$S_C = \sqrt{\frac{(10,1 - 10,10)^2 + (10,0 - 10,10)^2 + \dots + (10,1 - 10,10)^2}{5 - 1}} \approx 0,08ppm$$

2. Comparaison des écarts-types :

Les écarts-types pour les trois laboratoires sont égaux à 0,08 ppm, ce qui indique une bonne fidélité interne pour chacun des laboratoires. Les résultats au sein de chaque laboratoire montrent une faible dispersion.

3. Comparaison des moyennes :

- Les moyennes des trois laboratoires sont :
 - Laboratoire A : 10,22 ppm
 - Laboratoire B : 10,48 ppm
 - Laboratoire C : 10,10 ppm

Il existe des différences entre les moyennes des laboratoires. Le laboratoire B donne des valeurs légèrement plus élevées, tandis que le laboratoire C donne des valeurs légèrement plus faibles que celles du laboratoire A.

Exercice N°9

1. Calculons la moyenne et l'écart-type de ces mesures :

Moyenne = 4,13ppm

Ecart-type $\approx 0,1$ ppm

2. Les résultats montrent une faible dispersion (écart-type faible), ce qui indique une bonne **fidélité**.
3. L'écart-type est faible, donc les erreurs aléatoires sont limitées, ce qui signifie que les mesures sont assez précises.

Exercice N°10

1. Calculons la moyenne de chaque série

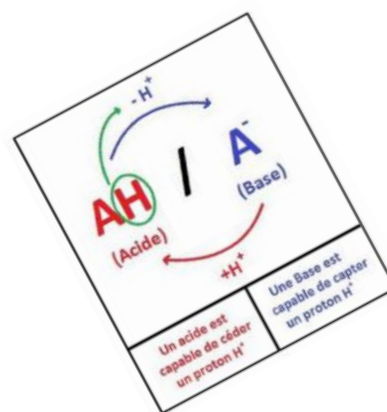
Série	1	2	3
Moyenne	10,24	11,1	9,82

2. Les moyennes des trois séries sont sensiblement différentes, ce qui suggère un **erreur systématique**. La série 2 a des valeurs plus élevées, tandis que la série 3 a des valeurs plus faibles.
3. Exactitude et fidélité :
 - **Fidélité** : Chaque série montre une faible variation interne, donc les mesures sont fidèles au sein de chaque série.
 - **Exactitude** : En l'absence de valeur vraie, il est difficile de juger de l'exactitude. Cependant, la différence entre les séries peut indiquer une erreur systématique, affectant ainsi l'exactitude globale.

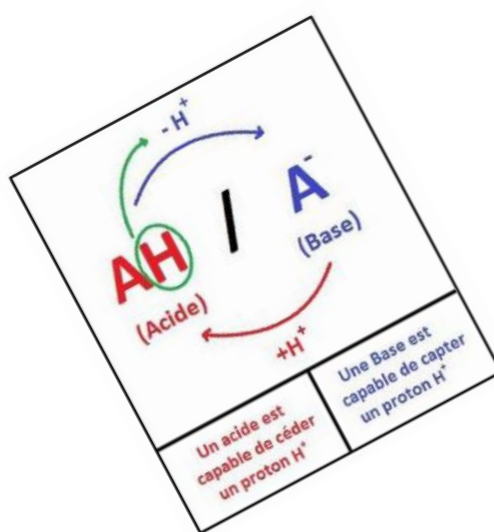
Chapitre 2

pH de solutions aqueuses et non aqueuses

- 2.1 Introduction
- 2.2 Définitions et rappels
 - 2.2.1 Selon Arrhenius
 - 2.2.2 Selon Brönsted et Lowry (1923)
 - 2.2.3 Force des acides et des bases
 - 2.2.4 Nivellement de la force des acides et des bases par le solvant
 - 2.2.5 Loi de dilution d'Ostwald
- 2.3 pH des Solutions Non Aqueuses
 - 2.3.1 Propriétés des Solvants
 - 2.3.2 Calcul du pH :
 - 2.3.3 Comparaison des solutions aqueuses et non aqueuses
- 2.4 Formule générale de calcul du pH
- 2.5 Règles de simplification pour le calcul du pH
 - 2.5.1 Première simplification (règle N°1)
 - 2.5.2 Deuxième simplification (règle N°2)
- 2.6 Validités des approximations en fonction de la précision désirée
- 2.7 Calcul du pH de solution d'acide ou de base
 - 2.7.1 Calcul du pH en utilisant les formules approchées
 - a) Acides forts
 - b) Bases fortes
 - c) Acides faibles
 - d) Bases faibles
- 2.8 Solutions tampons – Solution d'acide faible et de sa base conjuguée
 - 2.8.1 Définition
 - 2.8.2 Mécanisme de l'effet tampon
 - 2.8.3 Limites de l'effet tampon
 - 2.8.4 Evaluation de l'effet tampon
 - a. Capacité tampon
 - b. Pouvoir Tampon
 - c. Expression du pouvoir tampon
- 2.9 Solutions de sels
 - 2.9.1 Sel d'acide fort et de base forte
 - 2.9.2 Sel d'acide fort et de base faible
 - 2.9.3 Sel d'acide faible et de base forte
 - 2.9.4 Sel d'acide faible et de base faible (ampholyte)
- 2.10 Calcul des pH des mélanges
 - 2.10.1 Mélange de deux acides forts
 - 2.10.2 Mélange de deux bases fortes
 - 2.10.3 Mélange d'un acide fort et d'un acide faible
 - 2.10.4 Mélange d'une base forte et d'une base faible
 - 2.10.5 Mélange de deux acides faibles
 - 2.10.6 Mélange de deux bases faibles
 - 2.10.7 pH des polyacides et polybases
- 2.11 Dosage Acido-Basique (ou Titrage Acido-Basique)
 - 2.11.1 Principe du titrage acido-basique
 - 2.11.2 Méthodes du titrage acido-basique



- 2.11.3 Étapes du titrage acido-basique
 - 2.11.4 pH des mélanges de solutions d'acides et de bases
 - a. Mélange entre un acide fort et une base forte (dans le cas générale)
 - b. Formules exprimant le pH au cours du titrage
 - c. Mélange entre un acide faible et une base forte (dans le cas générale)
 - d. Formules exprimant le pH au cours du titrage
 - 2.12 Indicateurs colorés
 - 2.12.1 Domaine de virage d'un indicateur
 - 2.12.2 Exemples d'Indicateurs et leurs Domaines de Virage
 - 2.13 Domaines d'applications
- Énoncés des exercices
- Solutions détaillées des exercices



2.1 Introduction

L'acido-basicité est un concept fondamental en chimie qui concerne les propriétés des acides et des bases dans les réactions chimiques. Ces concepts sont essentiels pour comprendre le comportement des substances en solution et sont largement utilisés dans divers domaines de la chimie, de la biologie et de la biochimie. L'étude de l'acido-basicité est intimement liée à la compréhension des réactions acido-basiques. La théorie des acides et celle des bases sont restées distinctes jusqu'aux travaux de Brönsted et Lowry (1923), qui ont montré qu'il s'agit de deux facettes d'un même phénomène, et ont posé les bases de la théorie moderne de l'acido-basicité.

2.2 Définitions et rappels

2.2.1 Selon Arrhenius

À la fin du XIX^e siècle, le chimiste suédois Svante Arrhenius a proposé une première définition des notions d'acidité et de basicité. Selon sa théorie :

- **Un acide** est une substance qui, en solution aqueuse, s'ionise en libérant des ions H^+ .
- **Une base** est une substance qui, en solution aqueuse, s'ionise en libérant des ions OH^- .

Bien que cette approche permette d'expliquer certaines réactions en milieu aqueux, notamment la neutralisation entre un acide et une base conduisant à la formation d'eau, elle présente plusieurs limites. En effet, elle ne s'applique qu'aux solutions aqueuses, ne prend pas en compte les transferts de protons dans d'autres milieux, et reste inadaptée à la description de certaines réactions acido-basiques ne faisant pas intervenir d'ions OH^- .

Pour pallier ces insuffisances, les chimistes Johannes Brönsted (danois) et Thomas Lowry (britannique) ont, chacun de leur côté, proposé en 1923 une nouvelle théorie, connue sous le nom de théorie de Brönsted -Lowry.

2.2.2 Selon Brönsted et Lowry (1923)

- **Un acide** est une espèce pouvant libérer un proton H^+ pour le donner à une autre (Figure.2.1).

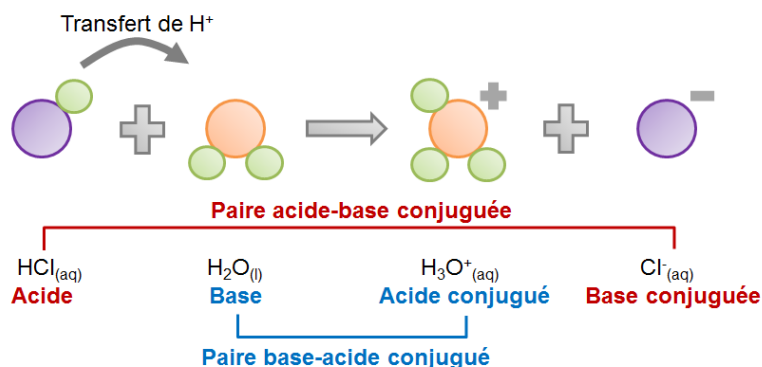


Figure.2.1. Transfert de proton d'une substance acide et formation de paires conjuguées.

- **Une base** est une espèce susceptible de capter un proton en provenance d'une autre espèce (Figure.2.2).

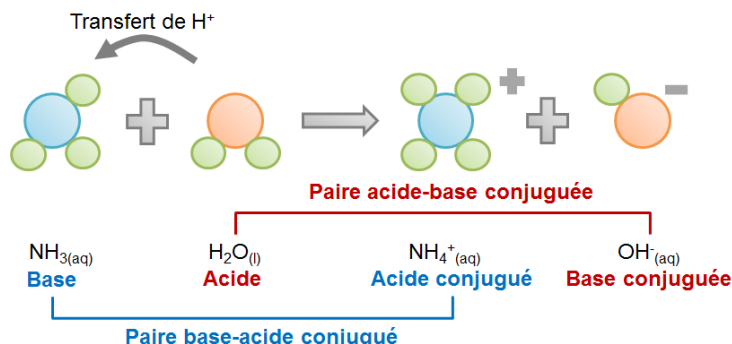


Figure.2.2. Capacité à capter un proton provenant d'une espèce acide, conduisant à la formation de paires acide-base conjuguées.

Acides et bases conjuguées

Une particularité importante du concept de Brønsted et Lowry réside dans l'idée que, lorsqu'un acide cède un proton, il se forme une entité capable de capter un proton qu'on appelle la base conjuguée de l'acide correspondant. Ainsi, lorsque l'espèce acide A_1 cède un proton, l'espèce $base_1$ se forme, comme le montre la réaction :



On constate qu'à tout $Acide_1$ est associée une **base conjuguée** $Base_1$ et inversement.

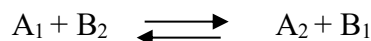
$Acide_1$ et $Base_1$ forment un couple **acide - base conjugués**.

De même, toute base accepte un proton pour former son **acide conjugué** :



Observation

Le caractère acide ou basique d'un composé ne se manifeste qu'au contact d'une autre base ou d'un autre acide. Soient 2 couples acide-base conjugués A_1/B_1 et A_2/B_2 , on pourra donc observer la **réaction d'échange de proton ou réaction acido-basique** :

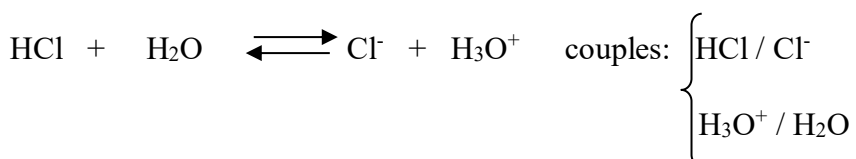


Exemple:



L'ion acétate CH_3COO^- est la base conjuguée de l'acide acétique CH_3COOH .

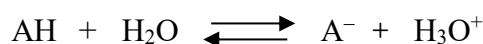
Exemple:



2.2.3 Force des acides et des bases

La force des acides et des bases est déterminée par leur capacité à libérer ou à accepter des ions H^+ ou OH^- dans une solution, et cela peut être évalué à l'aide de mesures de pH ou de constantes d'acidité et de basicité. La force est mesurée par rapport à un couple de référence qui est celui qui correspond au solvant.

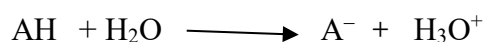
a) Mise en solution d'un acide AH



Trois cas peuvent se présenter :

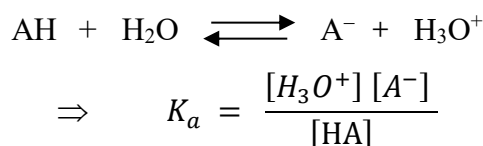
- La formation de A^- est quantitative

Tous les protons cédés par l'acide sont captés par les molécules d'eau. L'espèce AH n'existe donc pas en solution, ce qui indique qu'il s'agit d'un acide fort.



- La réaction est équilibrée

Les formes acides et basiques du composé mis en solution existent simultanément en solution : donc c'est un acide faible.



La relation entre le pH et le pK_a d'un acide peut être décrite par l'équation de Henderson :

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

Remarque

Notions de pH et pKa

Le pH et le pK_a sont des paramètres importants en chimie pour comprendre le comportement des acides et des bases dans une solution.

pH : C'est une mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Il est défini comme le logarithme négatif de la concentration en ions hydrogène $[H^+]$: $pH = -\log[H^+]$.

pKa : C'est une mesure de la force d'un acide. Il est défini comme le logarithme négatif de la constante de dissociation acide (K_a) : $pK_a = -\log K_a$. Plus le pK_a est bas, plus l'acide est fort.

- Si le pH est beaucoup plus élevé que le pK_a , cela implique que : **$pH \gg pK_a$**

En utilisant l'équation de Henderson, on peut écrire : **$pH - pK_a \gg 0$**

Ce qui signifie que : **$\log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \gg 0$** Cela implique que : **$\frac{[A^-]}{[AH]} \gg 1$**

Donc : $[A^-] \gg [HA]$. Cela montre que la concentration de la forme ionisée de l'acide ($[A^-]$) est beaucoup plus élevée que la concentration de l'acide non dissocié ($[HA]$) (Figure.2.3).

- Si le $pH \ll pK_a$, le terme $\log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \ll 0$, cela implique que : $\frac{[A^-]}{[AH]} \ll 1$.

Donc : $[HA] \gg [A^-]$. Cela signifie que l'environnement est plus acide que la valeur de dissociation de l'acide. Dans ce cas, la forme acide protonée (HA) prédomine sur la forme déprotonée (A^-) (Figure.2.3).

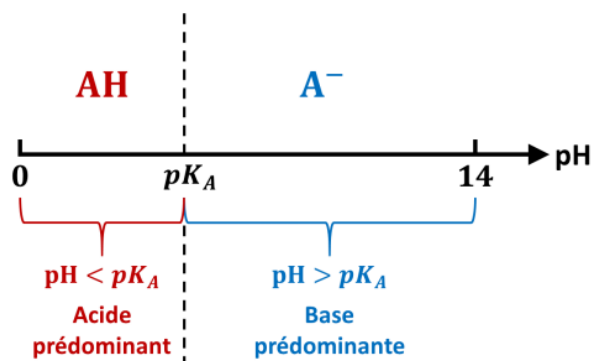


Figure.2.3. Diagramme de prédominance d'un couple acide-base

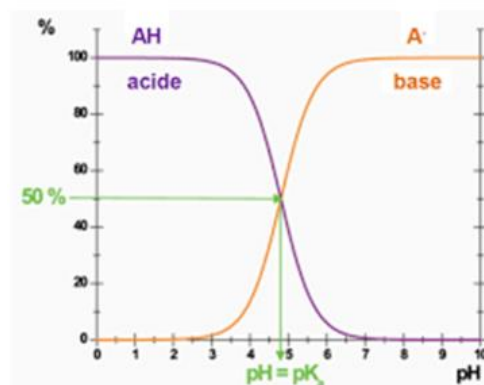


Figure.2.4. Diagramme de distribution d'un couple acide-base

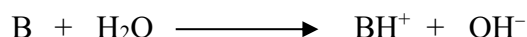
- La réaction ne se produit pas

L'acide AH mis en solution n'échange pas de proton avec l'eau : il est sans action.

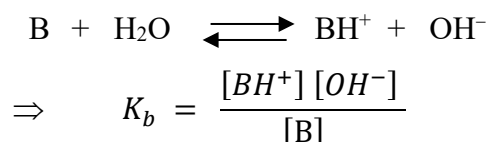
b) Mise en solution d'une base B

- La formation de BH^+ est quantitative

La forme acide du couple existe seulement en solution : c'est une base forte.



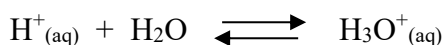
- La réaction est équilibrée



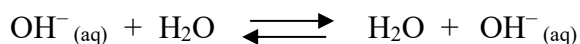
2.2.4 Nivellement de la force des acides et des bases par le solvant

Le nivellement de la force des acides et des bases par le solvant est un concept important en chimie, en particulier en chimie des solutions. Ce phénomène est également connu sous le nom de "nivellement par le solvant" ou "effet de nivellement", qui se produit lorsque des acides forts et des bases fortes, une fois dissous dans un solvant donné, voient leur force relative atténuée en raison de la réaction du solvant avec les ions produits.

Plus précisément, dans le contexte de l'eau en tant que solvant, lorsque des acides forts sont dissous dans l'eau, les ions H^+ qu'ils libèrent peuvent réagir avec les molécules d'eau selon l'équation :



De même, les bases fortes qui libèrent des ions OH^- peuvent réagir avec les molécules d'eau selon l'équation :



Ces réactions font que les ions H^+ et OH^- ne sont plus présents sous forme pure, mais sont plutôt combinés avec des molécules d'eau. Ainsi, on ne peut pas distinguer dans l'eau tous les acides, ou les bases, par leur force. Certains sont confondus au niveau de leurs propriétés acido-basiques : c'est ce qu'on appelle l'effet « nivelant » du solvant eau.

Nivellement des acides forts à H_3O^+ .

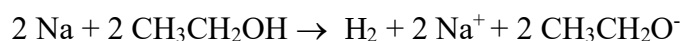
Dans certains solvants, autres que l'eau, des acides tels que le chlorure d'hydrogène, HCl , ou le bromure d'hydrogène, HBr , sont des acides faibles.

Dans l'eau ils réagissent complètement avec la molécule d'eau pour donner des solutions d'acide chlorhydrique, $H_3O^+ + Cl^-$, ou d'acide bromhydrique, $H_3O^+ + Br^-$. Ils libèrent tous les deux, dans l'eau, à concentration égale, l'ion hydronium lui aussi à concentration égale.

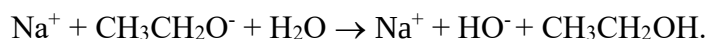
On dira que l'eau a exercé un effet « nivelant » sur la force de ces acides : elle les a ramenés à la même force, à l'ion hydronium.

Nivellement des bases fortes à OH^- .

Dans certains solvants, autres que l'eau, il existe des bases telles que l'éthanolate de sodium, de formule $Na^+ + CH_3CH_2O^-$, préparée par action du métal sodium, Na , sur l'éthanol anhydre, CH_3CH_2OH .



Une telle base ne peut pas exister dans l'eau. Elle réagit avec l'eau selon la réaction :



La réaction produit l'ion hydroxyde et tout l'ion éthanolate disparaît.

On dit que l'eau a exercé son rôle nivelant vis-à-vis des bases fortes : elle les a ramenées à la même base, à l'ion hydroxyde, à la même force.

Une fois ces deux valeurs limites fixées par le solvant eau, à savoir 0 et 14, on va pouvoir étudier la force des différents acides, les uns par rapport aux autres, grâce à leur pK_a .

Il est important de noter que cet effet dépend du solvant utilisé et peut varier en fonction de la nature du solvant.

2.2.5 Loi de dilution d'Ostwald

La loi de dilution d'Ostwald s'applique principalement aux acides faibles et aux bases faibles, où elle décrit la relation entre la dissociation d'un acide (ou base) et la dilution de sa solution. Pour un acide faible, la dissociation partielle est décrite par une constante de dissociation (K_a) qui varie avec la concentration de l'acide.

Lorsqu'une substance subit une dissociation équilibrée, il est commode de caractériser l'état d'équilibre par un nombre « α » appelé coefficient ou degré de dissociation ou d'ionisation ou encore fraction ionisée.

Formulation

Considérons un acide faible HA en solution aqueuse. L'équilibre de dissociation de l'acide peut être décrit par : $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

La loi d'action de masse est définie par :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (2.1)$$

Pour un acide faible, si la concentration initiale de l'acide est C et le degré de dissociation est α , les concentrations à l'équilibre seront :

$$[H_3O^+] = \alpha C$$

$$[A^-] = \alpha C$$

$$[HA] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$$

La constante d'équilibre précédent peut s'écrire :

$$K_a = \frac{(C\alpha)^2}{C - C\alpha} \quad \text{Peut aussi s'écrire :} \quad \frac{K_a}{C} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2.2)$$

Limites de la loi de dilution d'Ostwald

➤ Validité pour les acides et bases faibles

La loi de dilution d'Ostwald est principalement applicable aux acides et bases faibles. Pour les acides forts, la dissociation est presque complète et indépendante de la concentration, rendant cette loi inapplicable.

➤ Hypothèse de Dilution

La simplification $(1 - \alpha) \approx 1$ est valide uniquement lorsque α est suffisamment petit. À des concentrations très faibles où α peut approcher de 1, cette approximation n'est plus valide, et la formule complète doit être utilisée.

➤ Effets d'Ions de Force Ionique

À des concentrations élevées, les interactions ioniques peuvent modifier l'activité des ions, déviant des prédictions basées uniquement sur les concentrations molaires.

Conclusion

La loi de dilution d'Ostwald fournit un cadre utile pour comprendre la dissociation des acides et bases faibles en fonction de leur concentration. Elle montre que la dissociation augmente avec la dilution, ce qui est cohérent avec l'observation que les acides faibles se dissocient davantage à des concentrations plus faibles. Cependant, ses limites doivent être reconnues, notamment pour les solutions très diluées ou concentrées où des effets supplémentaires peuvent jouer un rôle significatif

2.3 pH des solutions non aqueuses

Les solutions non aqueuses utilisent des solvants autres que l'eau. Ces solvants peuvent affecter la dissociation des acides et des bases, et par conséquent, le pH.

2.3.1 Propriétés des solvants

- ❖ Les solvants non aqueux peuvent être protolytiques comme l'éthanol ou aprotiques comme l'acétone.
- ❖ Leur constante de dissociation (K_w) diffère de celle de l'eau, influençant la dissociation des solutés.

Les solvants sont généralement classés en trois catégories :

- Solvants polaires protogènes : Ce sont des solvants capables de donner des protons (H^+), comme l'eau, l'éthanol ou l'acide acétique. Ils participent souvent à des réactions acido-basiques et à des liaisons hydrogène.
- Solvants polaires aprotiques : Ces solvants possèdent un moment dipolaire important mais ne peuvent pas donner de protons. Exemples : acétonitrile, diméthylsulfoxyde (DMSO), et acétone. Ils sont particulièrement utiles pour les réactions impliquant des bases fortes ou des nucléophiles puissants.
- Solvants apolaires : Ces solvants ont une faible polarité et ne participent généralement pas aux interactions dipolaires significatives. Exemples : hexane, toluène, et cyclohexane. Ils sont souvent utilisés pour des réactions impliquant des composés non polaires ou pour la dissolution de graisses et d'huiles.

2.3.2 Calcul du pH :

- Le concept de pH peut être étendu aux solvants non aqueux en utilisant la même formule : $pH = -\log[H_3O^+]$

- Toutefois, la dissociation des acides et bases dans des solvants non aqueux n'est pas toujours complète.

2.3.3 Comparaison des Solutions Aqueuses et Non Aqueuses

a. Dissociation

La dissociation des acides et bases est généralement plus complète dans les solutions aqueuses à cause de la forte constante diélectrique de l'eau.

b. Propriétés des Solvants

Les solvants non aqueux peuvent avoir différentes constantes diélectriques et constantes d'auto-ionisation, ce qui affecte la dissociation des solutés.

c. Mesure du pH

Le pH des solutions non aqueuses peut ne pas correspondre directement à celui des solutions aqueuses, même pour les mêmes solutés, en raison des différentes interactions entre les solutés et les solvants.

2.4 Formule générale de calcul du pH

Dans une solution contenant un acide (HA) à concentration initiale C_a et sa base conjuguée (A^-) (par exemple un sel de sodium de cet acide) à concentration initiale C_b , les équilibres suivants se réalisent :

- dissociation totale du sel (de sodium),
- dissociation de l'acide et solvolysé de la base dans l'eau,
- dissociation partielle de l'eau.

A ces équilibres sont toujours associées les lois de conservation de la matière et d'électroneutralité de la solution.

- Dissociation totale du sel (de sodium)



Na^+ étant un acide de force nulle (ion spectateur) et la dissociation de NaA étant totale :

$$[Na^+] = C_b \quad (2.4)$$

- Dissociation de l'acide dans l'eau (loi d'action de masse)



L'équilibre (2.5) étant toujours respecté (même si on considère généralement que pour les acides ou les bases fortes la dissociation est totale), $[HA]$ et $[A^-]$ sont toujours reliés par K_a (2.1).

- Loi de conservation de la matière

De l'équilibre (2.5) il découle que l'égalité suivante (2.6) doit toujours être respectée :

$$C_a + C_b = [HA] + [A^-] \quad (2.6)$$

- Équilibre de dissociation partielle de l'eau



- Électroneutralité de la solution

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (2.7)$$

$$\text{D'après (2.4) et (2.7) : } [A^-] = C_b + [H_3O^+] - [OH^-] \quad (2.8)$$

$$\text{Et d'après (2.6) et (2.7) : } [HA] = C_a - [H_3O^+] + [OH^-] \quad (2.9)$$

En introduisant les expressions de $[A^-]$ (2.8) et de $[HA]$ (2.9) dans l'équation (2.1) on obtient :

$$K_a = [H_3O^+] \frac{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}$$

On obtient la formule générale de calcul du pH :

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad (2.10)$$

Cette dernière équation du 3^{ème} degré en $[H_3O^+]$ (2.10), difficile à résoudre, peut être simplifiée dans la très grande majorité des cas pratiques : on dispose alors de formules approchées (ou simplifiées) plus faciles à utiliser.

2.5 Règles de simplification pour le calcul du pH

Pour tous les différents couples acide-base on distinguera une formule générale applicable dans tous les cas et, après différentes approximations selon leur nature, des formules approchées utilisables dans la majorité des cas pratiques.

2.5.1 Première simplification (règle N°1)

- Si $[H_3O^+] \gg 10 [OH^-]$ on néglige $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$. Cette simplification

s'applique si la valeur du pH de la solution d'acide est $\leq 6,5$ ($[H_3O^+] \geq 10^{-6,5} \text{ mol/L}$) :

$$\text{dans ce cas: } [H_3O^+] = K_a \frac{C_a - [H_3O^+]}{C_b + [H_3O^+]} \quad (2.11)$$

- Si $[OH^-] \gg 10 [H_3O^+]$ on néglige $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$. Cette simplification s'applique si la valeur du pH de la solution basique est $\text{pH} \geq 7,5$ ($[OH^-] \geq 10^{-6,5}$) :

$$\text{dans ce cas: } [H_3O^+] = K_a \frac{C_a + [OH^-]}{C_b - [OH^-]} \quad (2.12)$$

2.5.2 Deuxième simplification (règle N°2)

- Dans le cas d'une solution d'acide faible ($C_b = 0$) on néglige $[H_3O^+]$ devant C_a dans (2.11) qui devient :

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{[H_3O^+]}$$

- Dans le cas d'une solution de base faible ($C_a = 0$) on néglige $[OH^-]$ devant C_b dans (2.12) qui devient :

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

2.6 Validités des approximations en fonction de la précision désirée

Ces approximations doivent tenir compte de la précision exigée dans le calcul du pH.

- a) Les **acides forts** et les **bases fortes**, qui peuvent être considérés comme totalement dissociés si le coefficient de dissociation $\alpha = 1$, peuvent être répartis en trois cas :

Cas N°1 : on considère que le milieu est concentré

- $[H_3O^+] \gg 10 [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10 \cdot \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10^{-13}$ ($[H_3O^+] = C_a$)

donc: $C_a \geq 10^{-6,5} \Rightarrow C_a \geq 3,16 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$

- $[H_3O^+] \ll 10 [OH^-] \Rightarrow [OH^-] \geq 10 \cdot \frac{K_e}{[OH^-]} \Rightarrow [OH^-]^2 \geq 10^{-13}$ ($[OH^-] = C_b$)

donc: $C_b \geq 10^{-6,5} \Rightarrow C_b \geq 3,16 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} \geq 7,5$

Cas N°2 : on considère que le milieu est dilué

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

- $[H_3O^+] \gg 10 C \Rightarrow \frac{K_e}{[OH^-]} \geq 10 C \Rightarrow C \leq \frac{K_e}{10^{-6}} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8} \text{ mol/L}$.

Cas N°3 : on considère que le milieu est peu concentré

- $10^{-8} \text{ mol/L} < C_a < 3,10^{-7} \text{ mol/L}$, donc : $6,5 < \text{pH} < 7$
- $10^{-8} \text{ mol/L} < C_b < 3,10^{-7} \text{ mol/L}$, donc : $7,5 < \text{pH} < 7$

- b) Les **acides faibles** et les **bases faibles**, qui peuvent être considérés comme suffisamment peu dissociés si le coefficient de dissociation $\alpha \leq 0,1$.

$\rightarrow [A^-] \ll [HA]$ (c'est la forme acide qui prédomine) $\Rightarrow \text{p}K_a + \log C_a \geq 2$

$\rightarrow [BH^+] \ll [B]$ (c'est la forme basique qui prédomine) $\Rightarrow \text{p}K_b + \log C_b \geq 2$

- c) Les **acides faibles** et les **bases faibles**, qui peuvent être considérés comme dilués (dissociés), si le coefficient de dissociation $\alpha \geq 0,9$.

$\rightarrow [A^-] \gg [HA]$ (c'est la forme basique qui prédomine) $\Rightarrow \text{p}K_a + \log C_a \leq -1$

$\rightarrow [BH^+] \gg [B]$ (c'est la forme acide qui prédomine) $\Rightarrow \text{p}K_b + \log C_b \leq -1$

- d) Les **acides de force moyenne** et les **bases de force moyenne** qui sont partiellement ionisées et pour lesquels le coefficient α est compris entre $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$.

$\rightarrow [A^-] \approx [HA]$ (l'acide est suffisamment dissocié) $\Rightarrow -1 < \text{p}K_a + \log C_a < 2$

→ $[BH^+] \approx [B]$ (la base est suffisamment dissociée) $\Rightarrow -1 < pK_b + \log C_b < 2$

2.7 Calcul du pH de solution d'acide ou de base

2.7.1 Calcul du pH en utilisant les formules approchées

a) Acides forts

milieu concentré : $C_a \geq 3,10^{-7} \text{ mol/L}$

$$[H_3O^+] = [A^-] = C_a \Rightarrow \boxed{pH = -\log C_a}$$

milieu dilué : $C_a \geq 10^{-8} \text{ mol/L}$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \boxed{pH = 7}$$

milieu peu concentré : $10^{-8} \text{ mol/L} < C_a < 3,10^{-7} \text{ mol/L}$

$$[H_3O^+] = [A^-] + \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = C_a[H_3O^+] + K_e \Rightarrow \boxed{[H_3O^+]^2 - C_a[H_3O^+] - K_e = 0}$$

b) Bases fortes

milieu concentré : $C_b \geq 3,10^{-7} \text{ mol/L}$

$$[OH^-] = [BH^+] = C_b \Rightarrow \boxed{pOH = -\log C_b} \quad \text{et le} \quad \boxed{pH = 14 + \log C_b}$$

milieu dilué : $C_b \geq 10^{-8} \text{ mol/L}$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \boxed{pH = 7}$$

milieu peu concentré : $10^{-8} \text{ mol/L} < C_b < 3,10^{-7} \text{ mol/L}$

$$[BH^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [BH^+] + \frac{K_e}{[OH^-]} = [OH^-] \Rightarrow [OH^-]^2 = C_b[OH^-] + K_e$$

$$\boxed{[OH^-]^2 - C_b[OH^-] - K_e = 0}$$

c) Acides faibles

❖ $(pK_a + \log C_a \geq 2)$, $[A^-] \ll [HA]$ et $C_b = 0$

$[H_3O^+]$ peut être négligée devant C_a car la dissociation est faible ($\alpha \leq 0,1$), le pH est très inférieur à $pK_a \Rightarrow [HA] = C_a$. L'équation générale (2.11) devient : $[H_3O^+]^2 = K_a C_a$

ou :

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

❖ $(pK_a + \log C_a \leq -1)$, $[A^-] \gg [HA]$ et $C_b = 0$

L'ionisation de l'acide est pratiquement totale $\Rightarrow$ le pH est très supérieur à $pK_a \Rightarrow [A^-] \approx C_a \Rightarrow$ l'acide est considéré comme fort ($\alpha \geq 0,9$). $[H_3O^+] = C_a \Rightarrow$

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

❖ $(-1 < pK_a + \log C_a < 2)$, $[A^-] \approx [HA]$ et $C_b = 0$

On ne peut alors négliger l'un devant l'autre ($0,1 \leq \alpha \leq 0,9$). L'équation générale (2.11) devient :

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a - [H_3O^+]}{C_b + [H_3O^+]} \Rightarrow \boxed{[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0}$$

dont la résolution (racine positive) permet de calculer :

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

d) Bases faibles

❖ ($pK_b + \log C_a \geq 2$), $[BH^+] \ll [B]$ et $C_a = 0$

$[OH^-]$ peut être négligée devant C_b car la dissociation est faible ($\alpha \leq 0,1$), le pH est très supérieur à $pK_b \Rightarrow [B] = C_b$. L'équation générale (2.12) devient : $[H_3O^+] = \frac{K_a [OH^-]}{C_b}$

ou :

❖ ($pK_b + \log C_b \leq$ $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)$)

L'ionisation de la base est pratiquement totale $\Rightarrow$ le pH est très inférieur à $pK_b \Rightarrow [BH^+] \approx C_b$
 $\Rightarrow$ la base est considérée comme forte ($\alpha \geq 0,9$). $[OH^-] = C_b \Rightarrow$ $pOH = -\log C_b$ et le

$pH = 14 + \log C_b$

❖ ($-1 < pK_b + \log C_b < 2$), $[BH^+] \approx [B]$ et $C_a = 0$

On ne peut alors négliger l'un devant l'autre ($0,1 \leq \alpha \leq 0,9$). L'équation générale (2.12) devient : $[H_3O^+] = \frac{K_a [OH^-]}{C_b - [OH^-]} \Rightarrow$ $K_a [OH^-]^2 + K_e [OH^-] - K_e C_b = 0$

Sachant que : $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$ $\Rightarrow$ $C_b [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_e K_a = 0$

On obtient une équation du second degré dont la résolution (racine positive) permet de calculer $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4 K_a K_e C_b}}{2 C_b}$$

2.8 Solutions tampons – Solution d'acide faible et de sa base conjuguée

2.8.1 Définition

Une **solution tampon** est une solution contenant un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Elle est caractérisée par un pH qui reste relativement constant et ne varie que légèrement lors de l'addition modérée d'un acide fort ou d'une base forte.

Les **solutions tampons** peuvent être acides ou basiques. Elles sont conçues pour maintenir les concentrations d'ions hydrogène (H^+) et d'ions hydroxyde (OH^-) à des niveaux relativement constants en réagissant avec les substances ajoutées, qu'il s'agisse d'un acide ou d'une base.

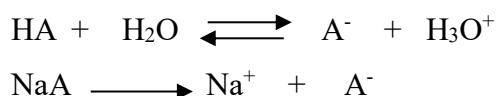
Concentration totale (C_t) d'un tampon est définie comme la somme des concentrations de l'acide et de la base conjuguée constitutifs du tampon, exprimées en molarité :

$$C_t = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

2.8.2 Mécanisme de l'effet tampon

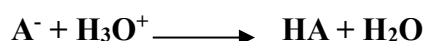
L'effet tampon repose sur la présence d'un acide faible et de sa base conjuguée (ou d'une base faible et de son acide conjugué) dans la solution. Le mécanisme par lequel une solution tampon résiste aux variations de pH lorsqu'un acide ou une base est ajouté repose sur l'équilibre chimique entre ces deux composants.

On prend comme exemple les deux réactions suivantes :



Remarque : la base A^- provient surtout du sel (NaA) puisque la dissociation de l'acide HA est faible.

→ **Addition d'un acide fort**



On aura une réaction entre A^- et H_3O^+ (H_3O^+ provenant de la dissociation totale de l'acide fort), le sens de la réaction sens inverse c'est-à-dire la concentration $[\text{A}^-]$ diminue et la concentration $[\text{HA}]$ augmente. Cette réaction réduit la concentration de H_3O^+ libre dans la solution, minimisant ainsi l'augmentation de la concentration en ions H_3O^+ et donc le changement de pH.

Conclusion : il n'y aura qu'une très faible variation de pH (une très légère diminution).

→ **Addition d'une base forte**



Sens de la réaction sens direct c'est-à-dire la concentration $[\text{HA}]$ diminue et la concentration $[\text{A}^-]$ augmente. Cette réaction réduit la concentration de OH^- libre dans la solution, minimisant ainsi l'augmentation de la concentration en ions OH^- et donc le changement de pH.

Conclusion : il n'y aura qu'une très faible variation de pH (une très légère augmentation)

→ **Dilution**

Une dilution de la solution tampon diminue la concentration de l'acide faible et celle de sa base conjuguée dans les mêmes proportions, et le rapport $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ reste constant.

Conclusion : Le pH de la solution tampon ne varie pas par dilution.

2.8.3 Limites de l'effet tampon

Si on continue de verser l'acide fort ou la base forte à une solution tampon ; il arrivera un moment où tous les ions A^- seront neutralisés par l'acide, ou bien toutes les molécules HA

seront neutralisées par la base. A partir de ce moment l'addition d'une nouvelle quantité même faible d'acide ou de base va entraîner une brusque variation de pH. On dit que le tampon est débordé.

2.8.4 Evaluation de l'effet tampon

a. Capacité tampon

Elle correspond à la capacité du système à céder ou à capter un proton avec une faible variation du pH (l'intervalle de pH dans lequel s'exerce l'effet tampon). En dehors de cet intervalle, on dit que le tampon est débordé

Sur une courbe de neutralisation ceci apparaît comme les limites extrêmes entre lesquelles la courbe est aplatie. On prend l'exemple de la neutralisation de l'acide acétique par la soude 0,1 N (voir figure.2.5).

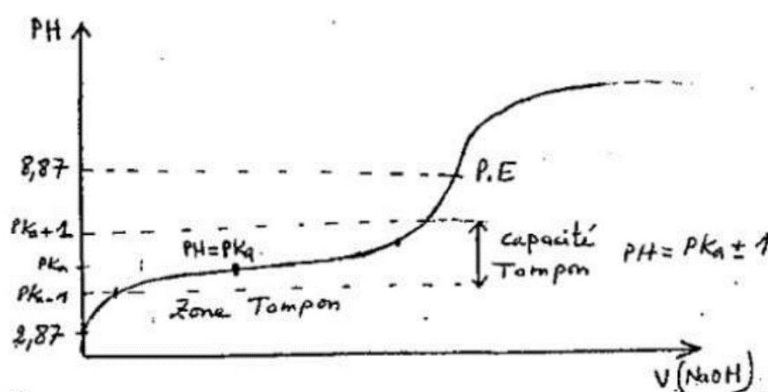


Figure.2.5. Courbe de titrage pH-métrique d'un acide faible par une base forte : zone tampon, équivalence et rôle du pKa

On pratique pour qu'il ait effet tampon ; on admet que le rapport base / acide doit être compris entre les valeurs :

$$0,1 \leq \text{base} / \text{acide} \leq 10 \longrightarrow \text{pH} = \text{pKa} \pm 1$$

La capacité tampon est donc exprimé par : $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$

Exemple

- 1- Calculer la concentration C_t d'un tampon obtenu par dissolution de 0,050 mole d'acétate de sodium dans 1,00 litre d'acide acétique 0,075M.
- 2- Dans quelle zone de pH s'exerce la capacité tampon de la solution. $\text{pKa} = 4,7$

Corrigé

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,075\text{M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,050\text{M}$$

$$- C_t = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,075 + 0,050 = 0,125\text{M}$$

La capacité tampon s'exerce entre : $\text{pH} = 3,7$ et $\text{pH} = 5,7$

b. Pouvoir Tampon

C'est la mesure de la capacité d'une solution tampon à résister aux changements de pH. Il dépend des concentrations relatives de l'acide faible et de sa base conjuguée. Le pouvoir tampon est maximal lorsque les concentrations de l'acide et de la base conjuguée sont égales, c'est-à-dire lorsque le pH est égal au pK_a de l'acide faible.

Une solution tampon est caractérisée par son pouvoir tampon :

$$\beta = \left| \frac{dc_a}{dpH} \right| = \left| \frac{dc_b}{dpH} \right|$$

β , est une grandeur d'indication de l'efficacité d'une solution tampon, dc_b et dc_a sont les variations des concentrations de base forte ou d'acide fort produisant la variation dpH de la solution. On peut constater d'emblée que le pouvoir tampon ne mesure pas le pouvoir tampon à la dilution, mais seulement le pouvoir tampon à la neutralisation.

Exemple

Calculer la variation de pH due à l'addition de 0,1 mole de HCl aux solutions suivantes :

- 1 litre d'eau pure.
- 1 litre d'une solution tampon constituée par 1 mole/l de CH_3COOH et 1 mol /L de CH_3COO^- .
- 1 litre d'une solution tampon constituée par 0,2 mole/l de CH_3COOH et 0,2 mole/l de CH_3COO^- .

Corrigé

- Eau pure : $pH_{initial} = 7$

Après addition de 0,1 mole de HCl (acide fort) le pH devient égale à : $pH = -\log C_a \Rightarrow pH = -\log 0,1 = 1$ d'où : $\Delta pH = 7 - 1 = 6$. On observe une variation importante de pH.

- Solution tampon (1) : $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

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

$$pH_{initial} = pK_a + \log 1/1 \Rightarrow pH = pK_a = 4,7$$

Après addition de l'acide on calcule les nouvelles concentrations et le pH devient :

$$[CH_3COOH] = 1 + 0,1 = 1,1 \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COO^-] = 1 - 0,1 = 0,9 \text{ mol/L}$$

$$pH_{final} = 4,7 + \log 0,9/1,1 = 4,61 \Rightarrow \Delta pH = 4,7 - 4,61 = 0,09. \text{ On a une très faible variation du pH.}$$

On calcule le pouvoir tampon : $\beta = dc / \Delta pH$

dc : la quantité d'acide ajouté $\beta_1 = 0,1 / 0,09 \Rightarrow \beta_1 = 1,11$

c. Solution tampon (2) : son $pH_{initial} = 4,7 + \log 0,2 / 0,2 \Rightarrow pH_{initial} = 4,7$.

Après addition de l'acide les nouvelles concentrations sont :

$$[CH_3COOH] = 0,2 + 0,1 = 0,3 \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COO^-] = 0,2 - 0,1 = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$pH_{final} = 4,7 + \log 0,1 / 0,3 = 4,22 \Rightarrow \Delta pH = 4,7 - 4,22 = 0,48$$

$$\beta_2 = 0,1 / 0,48 = 0,21 \Rightarrow \beta_2 = 0,21$$

β_1 est cinq fois plus grand que β_2 ($\beta_1 / \beta_2 = 1,1 / 0,21 = 5,24$)

Conclusion :

Le rapport $\beta = dc / \Delta pH$ augmente avec la concentration ; ces résultats montrent que la solution (1) qui contient les éléments du tampon en plus grandes quantités a un pouvoir tampon plus important que celui de la solution (2).

c. Expression du pouvoir tampon

Soit le dosage d'une solution d'acide acétique CH_3COOH (noté AH) de concentration C et de volume V, dosée par une solution de soude NaOH (notée BOH) de même concentration C.

	AH	+	OH ⁻	→	A ⁻	+	H ₂ O
Etat initial	C		Cx		0		Excès
Etat d'équilibre	C - Cx		≈ ξ		Cx		Excès

D'après la relation de Henderson :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{Cx}{C(1-x)} = pK_a + \log \frac{x}{(1-x)}$$

L'ajout de $dC = C dx$ mole d'ions OH^- produit une variation de pH :

Observation :

la dérivée de $\ln(x)$ par rapport à x est : $\frac{d}{dx} \ln(x) = \frac{1}{x}$

la dérivée de $\ln(1-x)$: $\frac{d}{dx} \ln(1-x) = -\frac{1}{1-x}$

$$dpH = \frac{1}{2,3} \times d[\ln x - \ln(1-x)] = \frac{1}{2,3} \times \left[\frac{dx}{x} + \frac{dx}{1-x} \right] = \frac{dx}{2,3x(1-x)}$$

$$\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right| = \frac{C dx}{\frac{dx}{2,3x(1-x)}} \Rightarrow \beta = 2,3 C x (1-x)$$

On constate que β est proportionnel à la concentration c du tampon. De plus, $\beta = f(x)$ est une fonction du second degré de x , qui sera donc représentée par une parabole.

$$\frac{d\beta}{dx} = 2,3 C (1 - 2x) = 0 \Rightarrow \text{pour } x = \frac{1}{2}$$

Le pouvoir tampon est maximum pour $x = 0,5$, c'est-à-dire quand $[HA] = [A^-]$ (à la demi-équivalence : $\text{pH} = \text{pK}_a$). La valeur maximale de β est :

$$\beta_{\max} = 2,3 C \frac{1}{2} \times \left(1 - \frac{1}{2}\right) = \frac{2,3 C}{4} \quad (\text{voir Figure 2.6.})$$

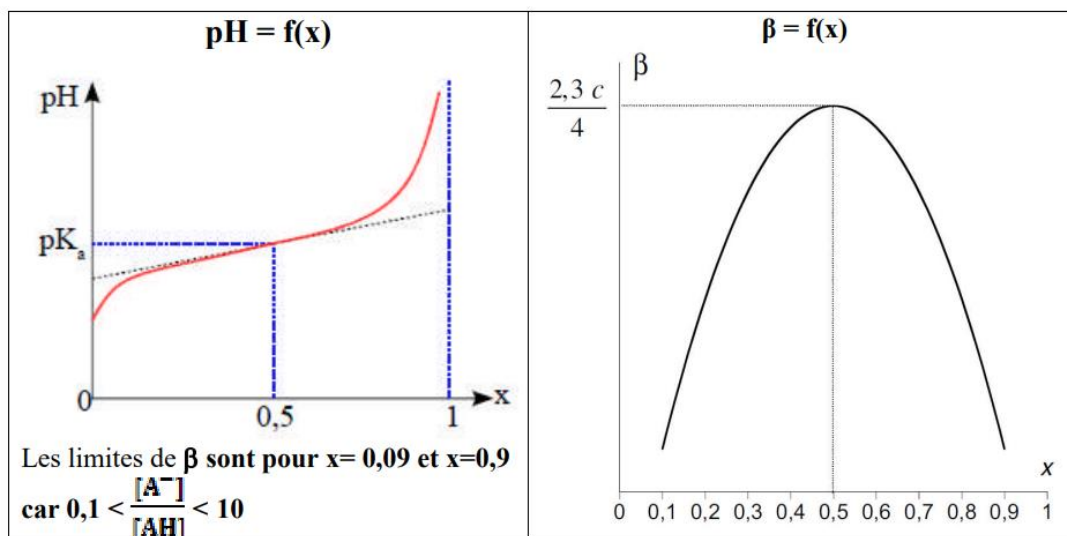
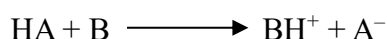


Figure.2.6. Évolution du pH en fonction de x et détermination des limites de β pour un système acide-base

2.9 Solutions de sels

Un sel est obtenu lors de la neutralisation d'un acide HA par une base B :



BH^+ étant l'acide conjugué de la base B et A^- la base conjuguée de l'acide HA, le pH de la solution du sel BHA dépend respectivement de BH^+ et de A^- .

2.9.1 Sel d'acide fort et de base forte

La solution est neutre ($\text{pH} = 7$) puisqu'elle contient BH^+ , acide de force nulle, et A^- , base de force nulle.

Exemple

Calculer le pH d'une solution de nitrate de sodium (NaNO_3) 0,0200M.

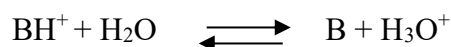
Corrigé

$\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$ Ce sel est totalement dissocié dans l'eau.

Na^+ et NO_3^- sont respectivement un acide et une base de forces nulles, pH est donc celui de l'eau : $\text{pH} = 7$

2.9.2 Sel d'acide fort et de base faible

La solution est acide puisqu'elle contient A^- , base de force nulle, et BH^+ , acide faible, partiellement solvolysé selon :



Selon les valeurs de pK_a du couple BH^+/B et de la concentration en BHA, le pH est calculé en utilisant, la formule des acides faibles.

Exemple

Calculer le pH d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) 0,0100M. (NH_3 : $pK_a = 9,2$)

Corrigé

Ce sel est formé lors de la réaction de neutralisation de NH_3 par HCl qui a lieu mol à mole selon : $HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$

Cette réaction est totalement déplacée vers la droite et conduit à un mélange d'acide faible (NH_4^+) et de base de force nulle (Cl^-).

Le pH est calculé en utilisant la formule : $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a)$

$$pH = \frac{1}{2} (9,2 - \log 10^{-2}) \Rightarrow pH = 5,6$$

2.9.3 Sel d'acide faible et de base forte

La solution est basique puisqu'elle contient BH^+ , acide de force nulle, et A^- , base faible, partiellement solvolysée selon :



Selon les valeurs de pK_a du couple HA/A^- et de la concentration en BHA, le pH est calculé en utilisant, la formule des bases faibles.

Exemple

Calculer le pH d'une solution d'acétate de sodium (CH_3COONa) 0,100 M. (CH_3COOH : $pK_a = 4,7$).

Corrigé

Ce sel est formé lors de la réaction de neutralisation de CH_3COOH par $NaOH$ qui a lieu mol à mole selon : $CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$

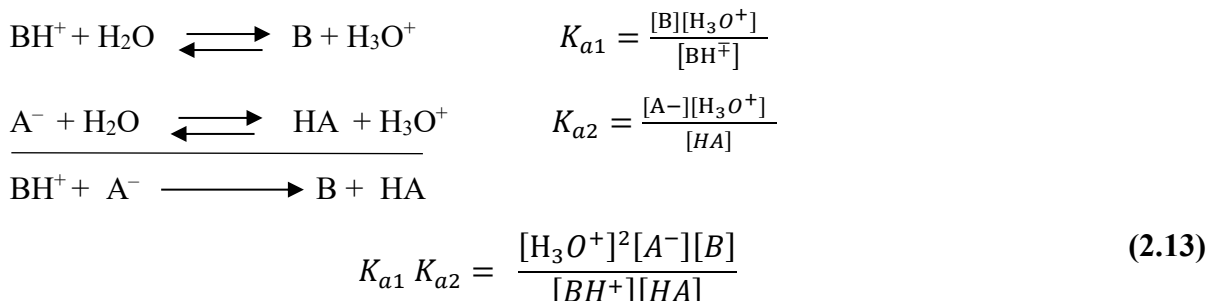
Cette réaction est totalement déplacée vers la droite et conduit à un mélange de base faible (CH_3COO^-) et d'acide de force nulle (Na^+).

Le pH est calculé en utilisant la formule : $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (4,7 + \log 10^{-1}) \Rightarrow pH = 8,85$$

2.9.4 Sel d'acide faible et de base faible (ampholyte)

La solution contient un mélange équimolaire de A^- , base faible et de BH^+ , acide faible, partiellement solvolysés. Connaissant les pK_a (pK_{a1} et pK_{a2}) correspondant respectivement aux couples BH^+/B et HA/A^- :



Le bilan de la réaction donne : $[BH^+] = [A^-]$ et $[B] = [HA]$

L'équation (2.13) se simplifie et devient :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \quad (2.14)$$

Le pH est indépendant de la concentration en sel.

Exemple

Calculer le pH d'une solution de formiate d'ammonium ($HCOONH_4$) 0,0500 M.

Corrigé

$HCOOH$: $pK_a = 3,8$; NH_4^+ = 9,2

NH_4^+ et $HCOO^-$ sont respectivement un acide et une base faible. La formule (2.14) s'appliquant aux ampholytes est utilisée : $pH = \frac{1}{2} (3,8 + 9,2) = 6,5$

2.10 Calcul des pH des mélanges

2.10.1 Mélange de deux acides forts

- HA_1 est un acide fort de concentration C_1
- HA_2 est un acide fort de concentration C_2



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

bilan de matière : $[A_1^-] = C_1$

$$[A_2^-] = C_2$$

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

Approximation : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ donc $[H_3O^+] = C_1 + C_2 \Rightarrow$

$$pH = -\log (C_1 + C_2)$$

2.10.2 Mélange de deux bases fortes

B₁ est une base forte de concentration C₁

B₂ est une base forte de concentration C₂



bilan de matière: $[B_1H^+] = C_1$
 $[B_2H^+] = C_2$

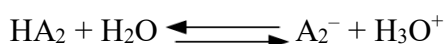
bilan électrique : $[OH^-] = [H_3O^+] + [B_1H^+] + [B_2H^+] = [H_3O^+] + C_1 + C_2$

Approximation : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ donc $[OH^-] = C_1 + C_2 \Rightarrow$

$$pH = 14 + \log(C_1 + C_2)$$

2.10.3 Mélange d'un acide fort et d'un acide faible

- HA₁ est un acide fort de concentration C₁
- HA₂ est un acide faible de concentration C₂



5 espèces en solution : A₁⁻, A₂⁻, HA₂, H₃O⁺ et OH⁻ $\Rightarrow$ 5 équations

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_a = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[HA_2]}$$

bilan de matière : $[A_1^-] = C_1$

$$C_2 = [A_2^-] + [HA_2]$$

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

❖ On considère que l'acide est faiblement dissocié :

- 1^{ère} approximation: $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ donc $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = C_1 + [A_2^-]$
- 2^{ème} approximation : si $[A_2^-] \ll [HA_2] \Rightarrow [HA_2] = C_2$

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \Rightarrow [A_2^-] = [H_3O^+] - C_1$$

$$K_a = \frac{([H_3O^+] - C_1)[H_3O^+]}{C_2} \Rightarrow [H_3O^+]^2 - C_1[H_3O^+] - K_a C_2 = 0$$

On obtient une équation du second degré dont la résolution (racine positive) permet de calculer $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2}}{2} \Rightarrow pH = -\log \left(\frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2}}{2} \right)$$

❖ Si $[A_1^-]$ et $[A_2^-]$ de même ordre de grandeur, on considère que l'acide faible est moyennement dissocié $\Rightarrow [A_2^-] \approx [HA_2]$ donc : $[HA_2] = C_2 - [A_2^-]$

On néglige toujours la dissociation de l'eau ($[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$)

$$K_a = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}_2]} = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_2 - [\text{A}_2^-]} \Rightarrow [\text{A}_2^-] = \frac{K_a C_2}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + \frac{K_a C_2}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_a - C_1)[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a(C_1 + C_2) = 0$$

On obtient une équation du second degré dont la résolution (racine positive) permet de calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-(K_a - C_1) + \sqrt{(K_a - C_1)^2 + 4K_a(C_1 + C_2)}}{2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \left(\frac{-(K_a - C_1) + \sqrt{(K_a - C_1)^2 + 4K_a(C_1 + C_2)}}{2} \right)$$

❖ On considère que l'ionisation de l'acide faible est pratiquement totale (dilué) donc $[\text{A}_2^-]$

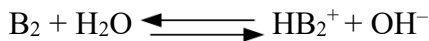
$$\gg [\text{HA}_2] \Rightarrow [\text{A}^-] = C_2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + C_2 \Rightarrow$$

$$\text{pH} = -\log(C_1 + C_2)$$

2.10.4 Mélange d'une base forte et d'une base faible

- B_1 est une base forte de concentration C_1
- B_2 est une base faible de concentration C_2



5 espèces en solution : HB_1^+ , HB_2^+ , B_2 , OH^- et $\text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow$ 5 équations

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

$$K_b = \frac{[\text{HB}_2^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}_2]}$$

$$\text{bilan de matière : } C_1 = [\text{B}_1]$$

$$C_2 = [\text{HB}_2^+] + [\text{B}_2]$$

$$\text{bilan électrique : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HB}_2^+] + [\text{HB}_1^+] = [\text{OH}^-]$$

❖ On considère que la base est faiblement dissociée :

- 1^{ère} approximation: $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ donc $[\text{OH}^-] = [\text{HB}_2^+] + [\text{HB}_1^+] = C_1 + [\text{HB}_2^+]$
- 2^{ème} approximation : si $[\text{HB}_2^+] \ll [\text{B}_2] \Rightarrow [\text{B}_2] = C_2$

$$[\text{OH}^-] = C_1 + [\text{HB}_2^+] \Rightarrow [\text{HB}_2^+] = [\text{OH}^-] - C_1$$

$$K_b = \frac{([\text{OH}^-] - C_1)[\text{OH}^-]}{C_2} \Rightarrow [\text{OH}^-]^2 - C_1[\text{OH}^-] - K_b C_2 = 0$$

On obtient une équation du second degré dont la résolution (racine positive) permet de calculer $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4 K_b C_2}}{2} \Rightarrow \boxed{pOH = -\log \left(\frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4 K_b C_2}}{2} \right)}$$

$$pK_e = pH + pOH \Rightarrow pH = pK_e - pOH$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 14 + \log \left(\frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4 K_b C_2}}{2} \right)}$$

❖ Si $[HB_1^+]$ et $[HB_2^+]$ de même ordre de grandeur, on considère que la base faible est moyennement dissociée $\Rightarrow [HB_2^+] \approx [B_2]$ donc : $[B_2] = C_2 - [HB_2^+]$

On néglige toujours la dissociation de l'eau ($[OH^-] \gg [H_3O^+]$)

$$K_b = \frac{[HB_2^+][OH^-]}{[B_2]} = \frac{[HB_2^+][OH^-]}{C_2 - [HB_2^+]} \Rightarrow [HB_2^+] = \frac{K_b C_2}{[OH^-] + K_b}$$

$$[OH^-] = [HB_2^+] + [HB_1^+] \Rightarrow [OH^-] = C_1 + \frac{K_b C_2}{[OH^-] + K_b}$$

$$\Rightarrow [OH^-]^2 + (K_b - C_1)[OH^-] - K_b(C_1 + C_2) = 0$$

On obtient une équation du second degré dont la résolution (racine positive) permet de calculer $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{-(K_b - C_1) + \sqrt{(K_b - C_1)^2 + 4 K_b (C_1 + C_2)}}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 14 + \log \left(\frac{-(K_b - C_1) + \sqrt{(K_b - C_1)^2 + 4 K_b (C_1 + C_2)}}{2} \right)}$$

❖ On considère que l'ionisation de la base faible est pratiquement totale (diluée) donc

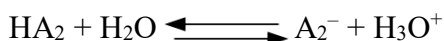
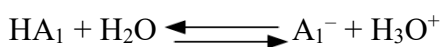
$$[BH_2^+] \gg [B_2] \Rightarrow [BH_2^+] = C_2$$

$$[OH^-] = [HB_2^+] + [HB_1^+] \Rightarrow [OH^-] = C_1 + C_2 \Rightarrow$$

$$\boxed{pH = 14 + \log (C_1 + C_2)}$$

2.10.5 Mélange de deux acides faibles

- HA_1 est un acide faible de concentration C_1
- HA_2 est un acide faible de concentration C_2



6 espèces en solution : A_1^- , A_2^- , HA_1 , HA_2 , H_3O^+ et OH^- $\Rightarrow$ 6 équations

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_{a1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[HA_1]}$$

$$K_{a2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[HA_2]}$$

$$\text{bilan de matière : } C_1 = [A_1^-] + [HA_1]$$

$$C_2 = [A_2^-] + [HA_2]$$

$$\text{bilan électrique : } [H_3O^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-]$$

On suppose que les deux approximations suivantes sont vérifiées :

- 1^{ère} approximation: $[OH^-] \ll [H_3O^+]$
- 2^{ème} approximation : $\begin{cases} [A_1^-] \ll [HA_1] \Rightarrow [HA_1] = C_1 \\ [A_2^-] \ll [HA_2] \Rightarrow [HA_2] = C_2 \end{cases}$

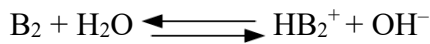
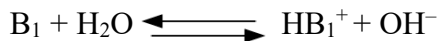
$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$$

$$\left. \begin{aligned} K_{a1} &= \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[HA_1]} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{C_1} \Rightarrow [A_1^-] = \frac{K_{a1}C_1}{[H_3O^+]} \\ K_{a2} &= \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[HA_2]} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{C_2} \Rightarrow [A_2^-] = \frac{K_{a2}C_2}{[H_3O^+]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_{a1}C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}C_2}{[H_3O^+]}$$

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

2.10.6 Mélange de deux bases faibles

- B₁ est une base faible de concentration C₁
- B₂ est une base faible de concentration C₂



6 espèces en solution : HB₁⁺, HB₂⁺, B₁, B₂, OH⁻ et H₃O⁺ ⇒ 6 équations

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_{b1} = \frac{[HB_1^+][OH^-]}{[B_1]}$$

$$K_{b2} = \frac{[HB_2^+][OH^-]}{[B_2]}$$

$$\text{bilan de matière : } C_1 = [B_1] + [HB_1^+]$$

$$C_2 = [B_2] + [HB_2^+]$$

bilan électrique : $[OH^-] = [H_3O^+] + [HB_2^+] + [HB_1^+]$

On suppose que les deux approximations suivantes sont vérifiées :

- 1^{ère} approximation: $[OH^-] \gg [H_3O^+]$
- 2^{ème} approximation : $\begin{cases} [HB_1^+] \ll [B_1] \Rightarrow [B_1] = C_1 \\ [HB_2^+] \ll [B_2] \Rightarrow [B_2] = C_2 \end{cases}$

$$[OH^-] = [HB_1^+] + [HB_2^+]$$

$$\left. \begin{aligned} K_{b1} &= \frac{[HB_1^+][OH^-]}{[B_1]} = \frac{[HB_1^+][OH^-]}{C_1} \Rightarrow [HB_1^+] = \frac{K_{b1}C_1}{[OH^-]} \\ K_{b2} &= \frac{[HB_2^+][OH^-]}{[B_2]} = \frac{[HB_2^+][OH^-]}{C_2} \Rightarrow [HB_2^+] = \frac{K_{b2}C_2}{[OH^-]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_{b1}C_1}{[OH^-]} + \frac{K_{b2}C_2}{[OH^-]}$$

$$[OH^-]^2 = K_{b1}C_1 + K_{b2}C_2 \Rightarrow pOH = \frac{1}{2} \log (K_{b1}C_1 + K_{b2}C_2)$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 14 + \frac{1}{2} \log (K_{b1}C_1 + K_{b2}C_2)}$$

2.10.7 pH des polyacides et polybases

Les diacides et polyacides courants sont faibles. De plus, on observe généralement que :

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \Rightarrow pK_{a1} < pK_{a2} < pK_{a3}$$

Lorsque les deux premiers pK_a sont distants d'au moins deux unités : seule la première acidité, la plus forte (pK_a le plus faible) est à prendre en considération, et le calcul se conduit comme pour un monoacide. Sinon, l'analyse conduit à une équation du 3^{ème} degré. De même pour les polybases, la résolution analytique n'est possible que si la basicité la plus forte (pK_a le plus élevé) peut être seule prise en compte, le calcul s'effectuant alors comme pour une monobase. Sinon, il faut également résoudre numériquement une équation du 3^{ème} degré.

$$\text{Lorsque } \Delta pK_a = |pK_{a2} - pK_{a1}| \geq 2$$

- On considère la 1^{ère} acidité pour un polyacide (pK_a le plus petit)
- On considère la 1^{ère} basicité pour une polybase (pK_a le plus élevé)

Exemple1

Calculer le pH d'une solution 10^{-2} M d'acide phosphorique H_3PO_4 .

Corrigé

On a les équilibres suivants en solution aqueuse :



$$\Delta \text{pK}_a = |\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}| = |7,21 - 2,12| = 5,09 \geq 2$$

On applique donc la formule du pH d'un acide faible en utilisant pK_{a1} .

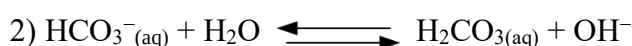
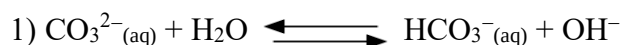
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} - \log C_a) \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (2,12 - \log 10^{-2}) = \underline{2,06}$$

Exemple 2

Calculer le pH d'une solution 10^{-2} M de carbonate de sodium Na_2CO_3 .

$$\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4; \text{pK}_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

Corrigé



$$\Delta \text{pK}_a = |\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}| = |10,3 - 6,4| = 3,9 \geq 2$$

On applique donc la formule du pH d'une base faible en utilisant pK_{a2} .

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_b) \Rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (10,3 + \log 10^{-2}) = \underline{11,15}$$

➤ Cas particulier : l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est le seul polyacide courant pour lequel la première acidité est forte et la deuxième est faible ($\text{pK}_{a1} = -2$; $\text{pK}_{a2} = 1,92$)

Exemple 3

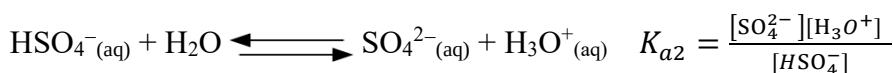
Calculer le pH d'une solution d'acide sulfurique 0,01 M.

Corrigé



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/l} \quad \text{et} \quad [\text{HSO}_4^-] = 10^{-2} \text{ mol/l} \quad (\text{dissociation totale de la première acidité})$$

Il faut tenir compte du second équilibre (2^{ème} acidité) :



Pour résoudre le problème, on peut utiliser le tableau d'avancement :

$\text{HSO}_4^-(\text{aq})$	H_2O	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
$t=0$: 0,01	excès	0	0,01
t_{eq} : 0,01-x	excès	x	0,01 + x

$$K_{a2} = \frac{x(0,01 + x)}{0,01 - x} = 1,2 \times 10^{-2} \Rightarrow x^2 + 0,022x - 1,2 \times 10^{-4} = 0$$

On obtient une équation du second degré dont la résolution (racine positive) permet de calculer x :

$$x = \frac{-(0,022)^2 + \sqrt{(0,022)^2 + 4(1,2 \times 10^{-4})}}{2} = 0,0045 \Rightarrow [H_3O^+] = 0,01 + 0,0045$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 1,45 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = -\log(1,45 \times 10^{-2}) = 1,84$$

2.11 Dosage Acido-Basique (ou Titrage Acido-Basique)

Le dosage acido-basique, souvent appelé titrage acido-basique, est une technique analytique utilisée pour déterminer la concentration d'une solution acide ou basique. Cette méthode implique une réaction chimique entre un acide et une base et utilise un indicateur de pH ou un pH-mètre pour détecter le point d'équivalence, qui est le point où les quantités de l'acide et de la base sont stœchiométriquement équivalentes.

2.11.1 Principe du titrage acido-basique

- a. **Réaction de neutralisation** : Une réaction entre un acide (HA) et une base (BOH) produit de l'eau et un sel (AB).



- b. **Point d'équivalence** : Le point où les quantités d'acide et de base sont stœchiométriquement équivalentes. À ce point, tout l'acide a réagi avec toute la base.

2.11.2 Méthodes du titrage acido-basique

Pour suivre l'évolution de la réaction, il est possible de procéder de diverses manières. Dans tous les cas, le but est d'observer l'équivalence, qui correspond au changement de réactif limitant pour la réaction de dosage.

Tableau.2.1 Méthodes couramment utilisées en travaux pratiques de titrage acido-basique.

Type de titrage	Observable
Colorimétrique	Couleur de la solution
Conductimétrique	Conductivité de la solution
Spectrophotométrique	Absorbance de la solution
pH-métrie	pH de la solution

D'un point de vue pratique, la détermination de l'équivalence s'effectue en utilisant par exemple l'une des méthodes figurées dans le tableau précédent (voir Figure.2.7).

- le **virage** ou changement de teinte d'un indicateur coloré acido-basique ;
- la **brusque variation** du pH de la solution au voisinage de l'équivalence E conduit à un extremum pour le graphe de $\frac{dpH}{dV}$ en ce point particulier de la courbe $pH = f(V)$;

– le **net changement de la conductivité** σ de la solution à l'équivalence E conduit généralement à la présence d'un point anguleux sur la courbe $\sigma = f(V)$.

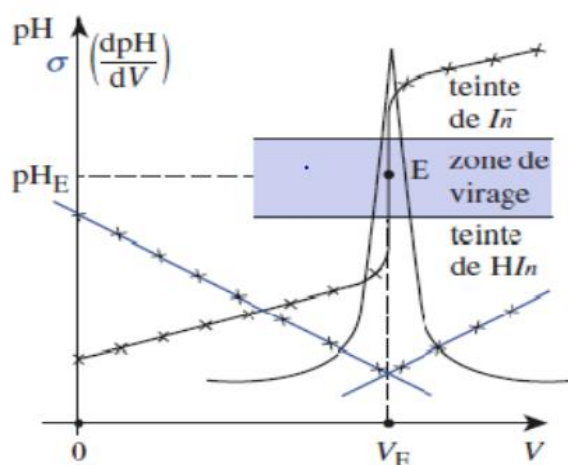


Figure.2.7. Diverses méthodes utilisées en travaux pratiques pour déterminer l'équivalence d'un titrage acidobasique.

- L'équivalence lors d'un titrage peut également être déterminée par spectrophotométrie, en suivant l'**absorbance** d'une espèce chimique à une longueur d'onde bien définie. Cette méthode repose sur la loi de Beer-Lambert, qui établit que l'absorbance (A) est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante en solution.

2.11.3 Étapes du titrage acido-basique

- 1. Préparation de la solution à titrer :** Une solution de concentration inconnue (soit acide, soit base) est préparée dans une fiole.
- 2. Préparation de la solution titrante :** Une solution de concentration connue (soit base, soit acide, respectivement) est préparée dans une burette.
- 3. Ajout d'un indicateur :** Un indicateur de pH, qui change de couleur à proximité du point d'équivalence, est ajouté à la solution à titrer.
- 4. Pour un suivi pH métrique,** on utilise une sonde de pH reliée à un pH-mètre. Cette sonde constitue une pile dont l'électrode de verre est l'électrode de mesure et la demi-pile $AgCl/Ag$ l'électrode de référence (Figure.2.8); le pH mètre est un millivoltmètre gradué en unité de pH (Figure.2.9). Un étalonnage préalable à l'aide d'une solution tampon, de pH connu, est nécessaire avant toute mesure.

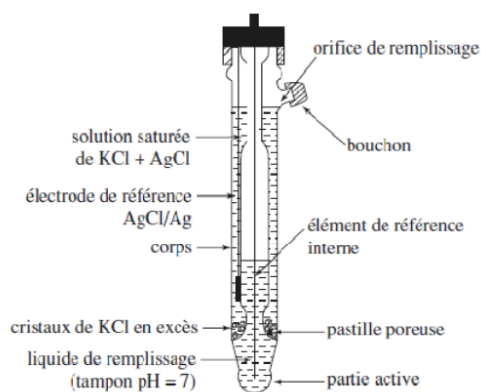


Figure.2.8. Sonde de pH à électrodes combinée

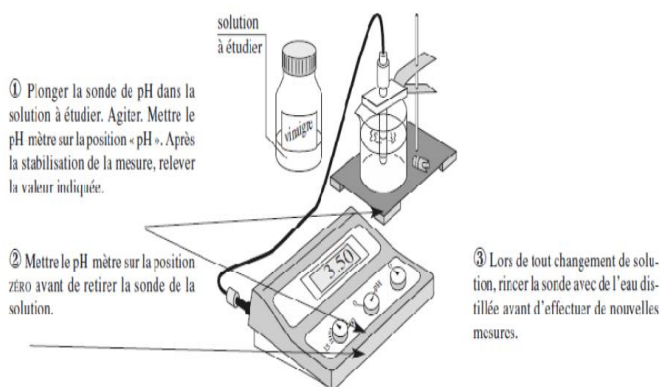


Figure.2.9. Mesure du pH d'une solution

5. **Pour un suivi conductimétrique**, on utilise une cellule conductimétrique reliée à un conductimètre ; l'étalonnage préalable avec une solution étalon de conductivité connue n'est pas indispensable ici car l'équivalence correspond à un changement de pente (Figure.2.9).

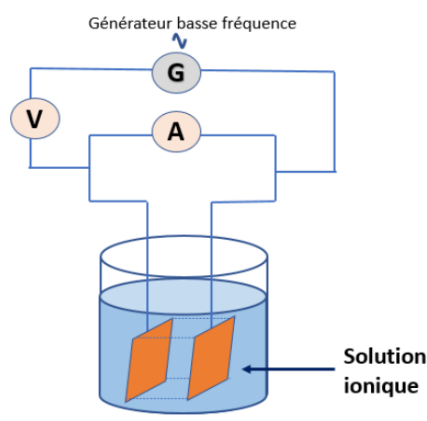


Figure.2.9. Schéma d'un conductimètre

6. **Titrage** : La solution titrante est ajoutée goutte à goutte à la solution à titrer jusqu'à ce que le point d'équivalence soit atteint, indiqué par un changement de couleur de l'indicateur ou une valeur de pH spécifique.
7. **Calculs** : À partir du volume de la solution titrante utilisé pour atteindre le point d'équivalence et sa concentration, la concentration de la solution inconnue est calculée en utilisant la relation stœchiométrique de la réaction.

La réaction acido-basique mise en jeu doit être :

- **unique** afin qu'une seule relation relie les quantités de réactifs mis en jeu ;
- **quasi totale** c'est-à-dire quantitative ;
- **rapide** afin que l'équivalence puisse être repérée avec précision dans un délai assez bref.

2.11.4 pH des mélanges de solutions d'acides et de bases

a. Mélange entre un Acide fort et une base forte (dans le cas générale)

- HA est un acide fort de concentration C_a
- B est une base forte de concentration C_b

Remarque : dans ce cas le titrage peut être considéré comme la neutralisation de H_3O^+ par OH^- (ou inversement), avec formation d'eau et du sel neutre BHA.



Espèces en solution : A^- , HB^+ , H_3O^+ et $OH^- \Rightarrow 4$ équations

1. $K_e = [H_3O^+][OH^-]$
2. $C_a = [A^-]$
3. $C_b = [HB^+]$
4. $[A^-] + [OH^-] = [HB^+] + [H_3O^+]$

Le calcul du pH peut être réparti en trois cas :

❖ **1^{ère} cas : si $C_a > C_b$** (milieu acide qui prédomine)

On néglige $[OH^-]$ devant $[A^-]$ et on obtient : $C_a = C_b + [H_3O^+]$

$\Rightarrow [H_3O^+] = C_a - C_b$ donc le pH est imposé par l'acide fort $\Rightarrow$

$$pH = -\log(C_a - C_b)$$

❖ **2^{ème} cas : si $C_a = C_b$**

C'est-à-dire que : $[A^-] = [HB^+]$ donc le milieu est neutre $\Rightarrow$ l'équation 4 devient : $[OH^-] = [H_3O^+] \Rightarrow$

$$pH = 7$$

❖ **3^{ème} cas : si $C_a < C_b$** (milieu basique qui prédomine)

On néglige $[H_3O^+]$ devant $[HB^+]$ et on obtient : $C_b = C_a + [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = C_b - C_a$ donc le pH est imposé par la base forte $\Rightarrow$

$$pH = 14 + \log(C_b - C_a)$$

Ces trois cas peuvent être résumés en utilisant un tableau d'avancement :

	H_3O^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	$2H_2O$
$V_b = 0$	$C_a V_a$		$C_b V_b$		Excès
Avant l'équivalence : $V_b < V_{bE}$	$C_a V_a - C_b V_b$		$\approx \xi$		Excès
À l'équivalence : $V_b = V_{bE}$	$\approx \xi$		$\approx \xi$		
Après l'équivalence : $V_b > V_{bE}$	$\approx \xi$		$C_b V_b - C_b V_{bE}$		

b. Formules exprimant le pH au cours du titrage

Nature du titrage		
	Acides fort (HA) par Base forte (B)	Base forte (B) par Acides fort (HA)
$V_b < V_{bE}$	$\text{pH} = -\log \left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \right)$	$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} \right)$
$V_b = V_{bE}$	$\text{pH}_E = 7,0$	$\text{pH}_E = 7,0$
$V_b > V_{bE}$	$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} \right)$	$\text{pH} = -\log \left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \right)$

Remarque : L'analyse du tableau montre que tout au long du titrage (sauf au point d'équivalence) le pH dépend de la quantité initiale de l'acide ou de la base.

Les courbes $\text{pH} = f(V_b)$ dépendent des concentrations (voir Figure ci après).

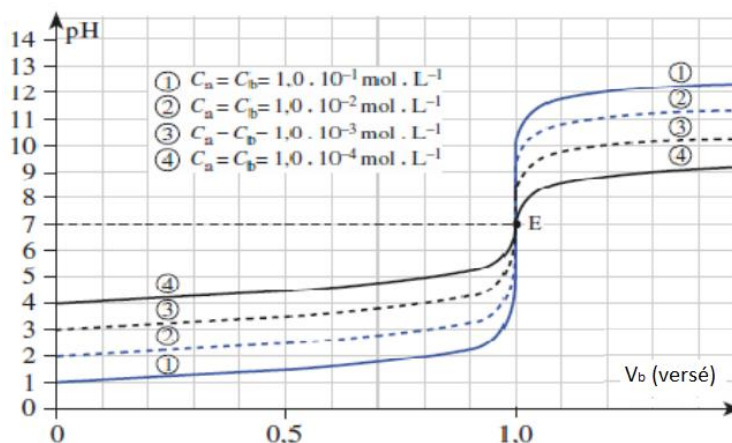


Figure.2.10. $\text{pH} = f(V_b)$ en fonction des concentrations des solutions d'acide et de base lors de l'addition d'une solution de base forte à une solution d'acide fort de même concentration

Ces courbes montrent également que la précision du titrage est d'autant plus grande que les solutions sont plus concentrées (Figure.2.10).

On peut de même étudier l'évolution du pH d'une solution de base forte lors de l'addition d'une solution d'acide fort (voir figure 2.11 présentée ci-dessous).

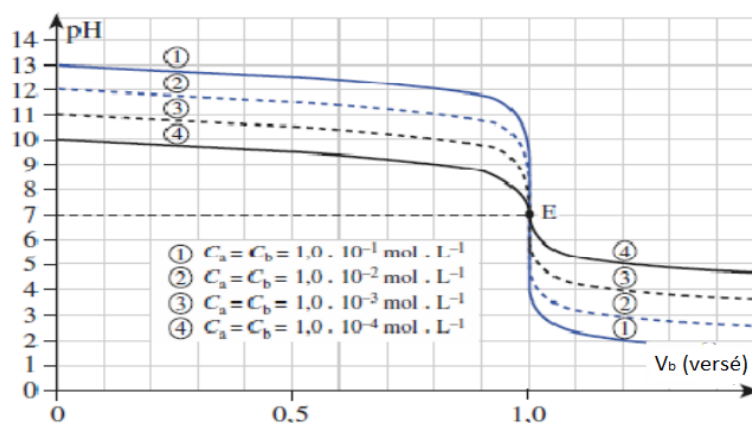
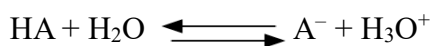


Figure.2.11. $\text{pH} = f(V_b)$ en fonction des concentrations des solutions d'acide et de base lors de l'addition d'une solution d'acide fort à une solution de base forte de même concentration

c. Mélange entre un Acide faible et base forte (dans le cas générale)

- HA est un acide faible de concentration C_a
- B est une base forte de concentration C_b



L'acide conjugué (HB^+) de la base forte est un acide de force nulle qui n'intervient pas dans le dosage : il n'y a pas lieu de tenir compte dans le calcul du pH.

Espèces en solution : A^- , HB^+ , H_3O^+ et $\text{OH}^- \Rightarrow 5$ équations

$$1. \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$2. \quad K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$3. \quad C_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$$

$$4. \quad C_b = [\text{HB}^+]$$

$$5. \quad [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{HB}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Le calcul du pH peut être réparti en trois cas :

❖ 1^{ère} cas : si $C_a > C_b$

On néglige $[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{A}^-]$ et $[\text{HB}^+]$ successivement dans l'équation (5).

Observation : par effet de dilution lorsqu'on ajoute une base forte à un acide faible, cela dilue également la concentration de H_3O^+ .

$$\Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{HB}^+] = C_b \text{ et } [\text{AH}] = C_a - C_b$$

à partir de l'équation (2) on trouve :

$$K_a = \frac{C_b [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a - C_b} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(C_a - C_b)}{C_b}$$

Le pH est fixé uniquement par AH et A⁻, qui sont respectivement un acide faible et sa base conjuguée. Ce pH est donc déterminé par le système tampon :

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a - C_b}$$

À la demi-neutralisation $[AH] = [A^-] \Rightarrow C_a = 2 [A^-] \Rightarrow [A^-] = C_a/2 \Rightarrow C_b = C_a/2$ nous substituons dans l'équation : $pH = pK_a + \log \frac{C_a/2}{C_a - C_a/2} \Rightarrow$

$$pH = pK_a$$

❖ 2^{ème} cas : si $C_a = C_b$

Le pH est imposé par la base faible conjuguée de l'acide AH.

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

❖ 3^{ème} cas : si $C_a < C_b$

C'est la base forte qui va imposer le pH (AH est complètement dissocié dans la solution).

Donc on a en solution [A⁻] et [B] base en excès.

À partir l'équation (5) on néglige [H₃O⁺] devant [HB⁺] : $\Rightarrow [A^-] + [OH^-] = [HB^+] \Rightarrow$

$$[OH^-] = C_b - C_a \Rightarrow pH = 14 + \log (C_b - C_a)$$

Remarque : de la même façon, si la base est faible et l'acide fort, dans ce cas la base conjuguée (A⁻) de l'acide fort est une base de force nulle qui n'intervient pas dans le dosage.

On peut résumer ces trois cas en utilisant un tableau d'avancement :

	AH + OH ⁻ → A ⁻ + H ₂ O			
V _b = 0	C _a V _a	C _b V _b	0	Excès
Avant l'équivalence : V _b < V _{bE}	C _a V _a - C _b V _b	≈ ξ	C _b V _b	Excès
À l'équivalence : V _b = V _{bE}	≈ ξ	≈ ξ	C _b V _{bE}	
Après l'équivalence : V _b > V _{bE}	≈ ξ	C _b V _b - C _b V _{bE}	C _b V _{bE}	

d. Formules exprimant le pH au cours du titrage

Nature du titrage		
	Acides faible (HA) par Base forte (B)	Base faible (B) par Acides fort (HA)
$V_b = 0$	$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a)$	$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)$
$V_b < V_{bE}$	$pH = pK_a + \log \frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}$	$pH = pK_a + \log \frac{C_b V_b - C_a V_a}{C_a V_a}$
$V_b = 1/2 V_{bE}$	$pH = pK_{a(AH)}$	$pH = pK_{a(B)}$
$V_b = V_{bE}$	$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_{a(AH)} + \log C_a)$	$pH = \frac{1}{2} (pK_{a(B)} - \log C_b)$
$V_b > V_{bE}$	$pH = 14 + \log \left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} \right)$	$pH = -\log \left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \right)$

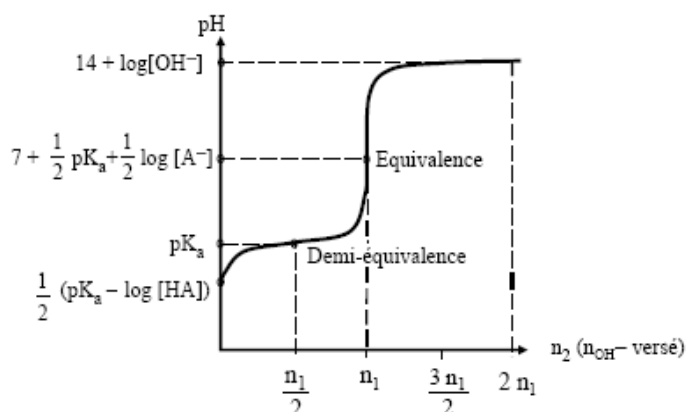


Figure.2.12. Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte

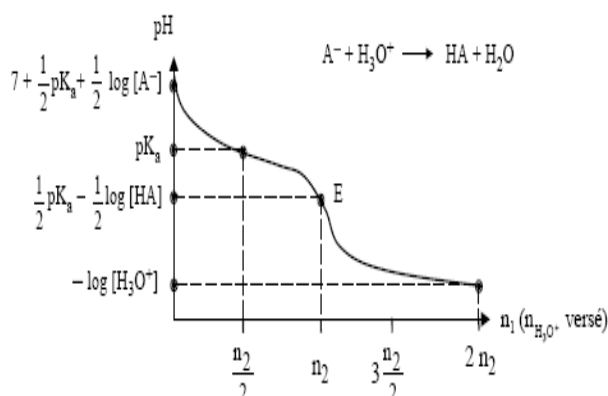


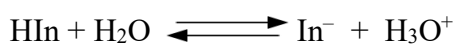
Figure.2.13. Courbe de neutralisation d'une base faible par un acide fort

2.12 Indicateurs colorés

Les indicateurs colorés sont des substances chimiques qui changent de couleur en fonction du pH de la solution dans laquelle elles se trouvent. Ils sont utilisés pour déterminer approximativement le pH d'une solution, c'est-à-dire son acidité ou sa basicité. Ils sont largement utilisés en chimie analytique, notamment dans les titrations, pour déterminer le point d'équivalence où la quantité de titrant ajoutée est exactement suffisante pour réagir complètement avec l'analyte présent dans la solution.

Un indicateur est un acide faible HIn qui possède une couleur et dont la base correspondante In^- possède une couleur différente.

L'équilibre d'un indicateur peut être représenté par :



forme acide

forme basique

Couleur 1

Couleur 2

Si la solution dont on veut connaître le pH est acide, les ions H_3O^+ déplacent l'équilibre vers la gauche et on aura la **couleur 1** ; si la solution est basique, ce sera le contraire et on aura la **couleur 2**.

2.12.1 Domaine de virage d'un indicateur

Le domaine de virage d'un indicateur, souvent appelé intervalle de virage ou intervalle de transition, est la plage de pH au sein de laquelle un indicateur de pH change de couleur. Ce changement de couleur se produit généralement de manière graduelle, et l'intervalle de virage correspond à la gamme de pH sur laquelle cette transition de couleur est perceptible. Pour qu'on puisse apprécier clairement le changement de couleur, les concentrations de la forme acide HIn ,

et de la forme basique In^- doivent être assez différentes : au moins 10 fois plus grande l'une que l'autre :

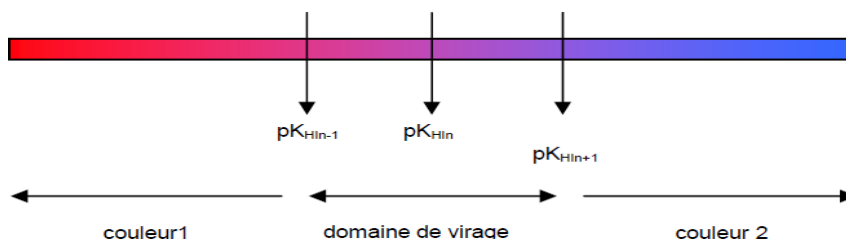
La couleur de HIn prédomine dès qu'il y a 10 fois plus de HIn que de In^- dans le milieu, c.à.d. dès que :

$$\text{Couleur acide si } \frac{[\text{Ind}]}{[\text{I}^-]} > 10 \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_{a_{\text{ind}}} - 1$$

$$\text{Couleur basique si } \frac{[\text{I}^-]}{[\text{Ind}]} > 10 \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_{a_{\text{ind}}} + 1$$

Zone de virage : $\text{p}K_{a_{\text{ind}}} - 1 < \text{pH} < \text{p}K_{a_{\text{ind}}} + 1$ (mélange des couleurs des deux formes)

L'intervalle $[\text{p}K_{a_{\text{ind}}} - 1, \text{p}K_{a_{\text{ind}}} + 1]$, 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.



2.12.2 Exemples d'indicateurs et leurs domaines de virage

Le tableau 2.2 présente quelques indicateurs acido-basiques ainsi que leurs domaines de virage.

Tableau.2.2. Indicateurs colorés acido-basiques : exemples et domaines de virage

Indicateur	Zone de virage	$\text{p}K_a$	Forme acide	Forme basique
Violet de méthyl	0,0 – 1,6	0,8	jaune	bleu
Bleu de thymol	1,2 – 2,8	1,7	rouge	Jaune
	8 – 9,6	8,9	jaune	bleu
Héliantine	3,2– 4,4	3,4	rouge	jaune
Bleu de bromophénol	3,0 - 4,6	3,9	jaune	bleu
Vert de bromocrésol	3,8 - 5,4	4,7	jaune	bleu
Rouge de méthyle	4,8 - 6,0	5,0	rouge	jaune
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6	7,1	jaune	bleu
Tournesol	5,0 - 8,0	6,5	rouge	bleu
Rouge de phénol	6,6 - 8,0	7,9	jaune	rouge
Phénolphtaléine	8,0 - 10,0	9,4	incoloré	pourpre
Jaune d'alizarine R	10,1 - 12,0	11,2	jaune	rouge
Alizarine	11,0 – 12,4	11,7	rouge	violet

Remarque :

Le bleu de bromothymol correspond parfaitement pour le titrage des acides (ou bases) forts par des bases (ou acides) fortes car le pH du point d'équivalence se situe dans son domaine de virage (6,0 - 7,6). Pour le titrage d'une base faible par un acide fort (pH du point d'équivalence < 7), l'hélianthine est indiquée, alors que pour le titrage d'un acide faible par une base forte (pH du point d'équivalence > 7), la phénolphthaléine est souvent employée.

Pour réaliser un dosage, on choisit un indicateur coloré dont la zone de virage se situe dans la zone du saut de pH, ce qui implique un $pK_{a_{ind}}$ proche voire incluant le pH_{eq} .

2.13 Domaines d'applications

L'importance et la polyvalence du dosage acido-basique dans divers secteurs industriels et scientifiques montrent plusieurs applications tel que :

1. Industrie Pharmaceutique

- **Contrôle de qualité** : Vérification de la pureté des substances actives et des excipients.
- **Formulation** : Détermination des concentrations de composants acides et basiques dans les médicaments.

2. Industrie Alimentaire

- **Contrôle de la qualité des aliments et boissons** : Mesure de l'acidité dans les produits tels que les jus, les vinaigres, les produits laitiers, etc.
- **Développement de nouveaux produits** : Ajustement des niveaux de pH pour améliorer la saveur et la conservation.

3. Industrie Chimique

- **Production de produits chimiques** : Contrôle des processus de fabrication pour maintenir les concentrations adéquates d'acides et de bases.
- **Traitement des eaux** : Évaluation et ajustement du pH dans les processus de traitement des eaux usées et des eaux de boisson.

4. Industrie Cosmétique

- **Formulation des produits** : Contrôle du pH des crèmes, lotions, shampooings, et autres produits de soins personnels pour garantir la sécurité et l'efficacité.

5. Environnement

- **Analyse des sols** : Détermination du pH des sols pour l'agriculture et la gestion environnementale.
- **Surveillance des eaux** : Mesure de l'acidité des rivières, lacs, et eaux souterraines pour évaluer la qualité de l'eau.

6. Biologie et Médecine

- **Recherche biomédicale** : Analyse des fluides biologiques (sang, urine) pour diagnostiquer des conditions médicales ou surveiller des traitements.
- **Cultures cellulaires** : Contrôle du pH des milieux de culture pour assurer des conditions optimales pour la croissance cellulaire.

7. Éducation

- **Enseignement** : Utilisation dans les laboratoires scolaires et universitaires pour enseigner les principes de la chimie analytique et des réactions acido-basiques.

8. Métallurgie

- **Traitement de surface** : Contrôle du pH dans les processus de nettoyage et de traitement des métaux pour éviter la corrosion et améliorer les propriétés de surface.

9. Agriculture

- **Analyse des engrais** : Mesure de la concentration d'acides ou de bases dans les engrais pour optimiser la fertilité des sols.

Exemples Pratiques

- **Titration de l'acide acétique dans le vinaigre** : Utilisé pour déterminer la concentration d'acide acétique et assurer la conformité aux normes de qualité.
- **Titration du bicarbonate de sodium** : Utilisé pour déterminer la concentration de bicarbonate dans les produits pharmaceutiques antiacides.

Énoncés des exercices**Exercice N°1**

Le pK_a de l'acide formique est 3,75. Les affirmations suivantes sont-elles justes ou fausses ? Justifiez les réponses sans calcul.

- a) Une solution d'acide formique a un pH plus faible qu'une solution chlorhydrique de même concentration molaire ?
- b) L'acide acétique, de pK_a = 4,75, est plus faible que l'acide formique ?
- c) Une solution de formiate de sodium est neutre ?

Exercice N°2

Calculer les concentrations de toutes les espèces présentes à l'équilibre dans une solution aqueuse 0,1 M de NH₃ à 25°C, sachant que K_b = 1,66. 10⁻⁵.

Exercice N°3

- 1. Calculer le pH de l'acide fluorhydrique (HF) :
 - a) dans une solution 10⁻¹ mol/l
 - b) dans une solution 10⁻³ mol/l
 - c) dans une solution 10⁻⁵ mol/l
- 2. Calculer le coefficient de dissociation dans chaque cas.

On donne : pK_a (HF/F⁻) = 3,45

Exercice N°4

L'acide cyanhydrique HCN et l'acide cyanique HCNO ont pour pK_a respectifs 9,3 et 3,6.

- a) Comparer la force des acides HCN et HCNO.
- b) Si l'on admet que, dans un équilibre acide-base par exemple, une espèce est négligeable devant une autre si le rapport des concentrations est inférieur ou égal à 5%, préciser l'étendue de la zone d'acidité (*soit* $pK_a - 0,5x < pH < pK_a + 0,5x$) pour laquelle les formules simplifiées de calcul de pH ne s'appliquent pas.
- c) À partir de quelle concentration HCNO se comporte-t-il comme un acide fort.
- d) À partir de quelle concentration l'acide cyanhydrique se comporte-t-il comme un acide faible.
- e) Quel est le pH d'un mélange équimolaire 10^{-5,5} mol/L en HCNO et HCN ?

Exercice N°5

Lors de la préparation de 100 mL d'une solution aqueuse (S₁) contenant une masse de 0,224g de lactate de sodium de formule CH₃-CHOH-COONa (M = 112g).

- 1) Quel est le pH de la solution S₁ ?

- 2) Calculer le pH d'une solution S₂ obtenue en mélangeant un volume de 50 mL de la solution S₁ avec un volume de 200 mL d'acide lactique de concentration 5×10^{-3} N.
- 3) Quel volume d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 2 N faut-il ajouter à un volume de 100 mL de la solution S₁ pour neutraliser le lactate de sodium en acide lactique ? Calculer alors son pH.
- 4) Dans une solution aqueuse maintenue à un pH égal à 7.

Quel est, dans chaque cas, le rapport de concentration des espèces acido-basiques des composés suivants :

- Acide lactique ($\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$) $\Rightarrow \text{pK}_a = 3,8$
- Acide pyruvique ($\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$) $\Rightarrow \text{pK}_a = 2,5$

Exercice N°6

Calculer le pH des mélanges suivants :

- 1) 50 mL de HCl à 10^{-2} mol/L et 25 mL d'acide perchlorique HClO_4 à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L.
- 2) 2,1 g de NaOH et 0,83 g de Na_2O (base forte) dans 100 mL d'eau pure.
- 3) 20 mL de HCl à 10^{-2} mol/L et 20 mL à 10^{-1} mol/L d'acide monochloroacétique.
- 4) 25 mL d'acide formique 0,1 mol/L et 50 mL d'acide acétique 10^{-2} mol/L.
- 5) 10 mL de NaOH 10^{-3} mol/L et 10 mL d'ammoniaque 10^{-1} mol/L.

Données :

- $\text{pK}_a (\text{ClCH}_2\text{COOH} / \text{ClCH}_2\text{COO}^-) = 2,85$
- $\text{pK}_a (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,74$
- $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$
- $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,25$

Exercice N°7

On dispose de 100 ml d'une solution d'acide cyanhydrique HCN à 0,05 mol/L et de 100 ml d'une solution de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,025 eq.g/L (base forte).

- 1) Quel est le pH de chacune des deux solutions ?
- 2) Quel est le pH mélange ?
- 3) Pour déterminer le point d'équivalence du dosage de HCN par $\text{Ca}(\text{OH})_2$, on utilise l'indicateur coloré : jaune d'alizarine (zone de virage : 10,1 – 12,1). Comment peut-on justifier ce choix ?

On donne : $\text{pK}_a = 9,4$ (HCN / CN^-)

Exercice N°8

La phénolphthaléine est incolore dans une solution de HCl et vire au rose dans une solution de NaOH. Le pK_a de cet indicateur est de 9.

- 1) Déterminer la zone de virage de cet indicateur.
- 2) Déterminer sa couleur dans une solution de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de concentration $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Justifiez par des calculs.

Exercice N°9

Calculer le pH des solutions salines suivantes ($C = 0,01 \text{ mol/L}$)

NH_4NO_2 ; NH_4HS ; Na_3PO_4 ; Na_2HPO_4 ; NaH_2PO_4 ; NaHS .

On donne les valeurs de pK_a pour les acides :

NH_4^+ (9,2); HNO_2 (3,3); H_2S (7 et 13); H_3PO_4 (2,2; 7,2 et 12,3)

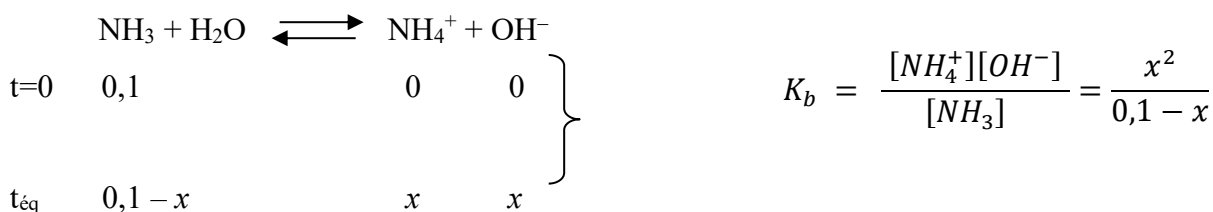
Exercice N°10

On prépare une solution $0,01 \text{ mol/L}$ d'acide chloracétique ($\text{pK}_a = 2,9$).

- a) Calculer son pH.
- b) On ajoute à 50 ml de la solution précédente 50 ml de HCl ($0,1 \text{ mol/L}$). Calculer le nouveau pH.
- c) On ajoute à 100 ml de solution initiale 25 ml de soude $0,02 \text{ mol/L}$. Calculer le pH.

Solutions détaillées des exercices**Exercice N°1**

- a) **Vrai.** L'acide chlorhydrique est un acide fort, donc entièrement dissocié. L'acide formique est un acide faible, partiellement dissocié. A concentration identique d'acide, le nombre de H^+ qui est libéré sera plus petit pour l'acide formique que pour HCl , donc le pH sera plus faible.
- b) **Vrai.** Lorsque le pK_a augmente, la force de l'acide diminue.
- c) **Faux.** Le formiate est une base faible ($\text{pK}_b = 10,25$), donc le pH sera supérieur à 7.

Exercice N°2

avec $0,1 - x \approx 0,1$, car x très petit donc : $x = \sqrt{1,66 \cdot 10^{-6}} = 1,288 \cdot 10^{-3}$

$$[\text{NH}_3] = 0,099 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,288 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{1,288 \cdot 10^{-3}} = 7,76 \cdot 10^{-12} \text{ mol. L}^{-1}$$

Exercice N°3

1. Calculons le pH de l'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique est très un acide faible ($K_a \searrow$) donc La réaction de HF avec l'eau est partielle : $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

a) $C_a = 10^{-1} \text{ mol/l}$

$$pK_a + \log C_a = 3,45 + \log 10^{-1} = 2,45 > 2 \text{ donc on utilise la relation : } \text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,225$$

b) $C_a = 10^{-3} \text{ mol/l}$

$$pK_a + \log C_a = 3,45 + \log 10^{-3} = -1 < 0,45 < 2 \text{ on obtient une équation du 2}^{\text{ème}} \text{ degré :}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 3,55 \cdot 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+] - 3,55 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$\text{La seule solution positive donne : } [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 4,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}, \text{ d'où } \text{pH} = 3,35.$$

c) $C_a = 10^{-5} \text{ mol/l}$

$$pK_a + \log C_a = 3,45 + \log 10^{-5} = -1,55 < -1 \text{ donc on utilise la relation : } \text{pH} = -\log C_a$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 5$$

2. Calculons le coefficient de dissociation dans chaque cas :

Le 1^{er} cas : L'acide est suffisamment peu dissocié ($10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$) donc :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} = 0,06 < 0,1$$

Le 2^{ème} cas : l'acide est suffisamment dissocié ($10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$) donc on obtient une équation du 2^{ème} degré :

$$10^{-3} \alpha^2 + 3,55 \cdot 10^{-4} \alpha - 3,55 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$\text{La seule solution positive donne : } 0,1 < \alpha = 0,44 < 0,9$$

Le 3^{ème} cas : l'acide est très dilué ($10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$) donc : $\alpha = 1 > 0,9$

Exercice N°4

a) $pK_a \nearrow \Rightarrow K_a \searrow$ donc l'acide est faible : d'après l'ordre des pK_a , HCNO est plus dissocié que HCN, donc l'acide est plus fort.

b)

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5}{100} \Rightarrow \text{pH} - pK_a = -\log 0,05 = 1,3$$

$$\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{5}{100} \Rightarrow pK_a - \text{pH} = -\log 0,05 = 1,3$$

$$pK_a - 1,3 < \text{pH} < pK_a + 1,3$$

c) Comportement de HCNO comme acide fort :

Cela montre que la concentration de la forme ionisée de l'acide $[\text{CNO}^-]$ est beaucoup plus élevée que la concentration de l'acide non dissocié $[\text{HCNO}]$.

On applique l'expression :

$$pK_a + \log C_a \leq -1 \Rightarrow \log C_a \leq -(pK_a + 1) \text{ soit } C_a \leq 2,51 \times 10^{-5} \text{ M}$$

d) Comportement de HCN comme acide faible :

Cela signifie que l'environnement est plus acide que la valeur de dissociation de l'acide. Dans ce cas, la forme acide protonée (HCN) prédomine sur la forme déprotonée (CN^-).

$$pK_a + \log C_a \geq 2 \Rightarrow \log C_a \geq 2 - pK_a \text{ soit } C_a \geq 5,01 \times 10^{-8} \text{ M}$$

e) Aux concentration $10^{-5,5}$ mol/L en HCNO et HCN, on a un mélange d'acide fort HCNO et d'aide faible HCN.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,5} + \alpha 10^{-5,5}$$

On calcule α pour HCN : $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\text{AN: } \alpha = 6,24 \times 10^{-3} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,18 \times 10^{-6} \text{ et } \text{pH} = 5,50$$

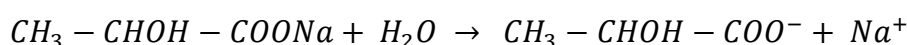
Ou bien le calcul du pH d'un mélange entre acide fort HCNO et d'aide faible HCN sera comme suit :

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4 K_a C_2}}{2} \right)$$

$$\text{AN: } \text{pH} = -\log \frac{10^{-5,5} + \sqrt{(10^{-5,5})^2 + 4 \times 5,01 \times 10^{-10} \times 10^{-5,5}}}{2} = 5,50$$

Exercice N°5

1) Calcul du pH de la solution S_1 :

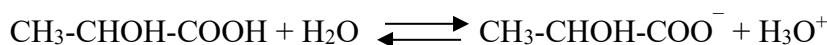


Le lactate de sodium est constitué d'un anion faible et d'un cation de base forte $\Rightarrow$ le pH de cette solution S_1 doit être base faible : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_a)$

$$C_a = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow \text{AN: } C_a = \frac{0,224}{112 \times 0,1} = 0,02 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (3,8 + \log 0,02) = 8,05$$

2) Calcul du pH d'une solution S_2 :



Calcul du nombre de moles de chaque espèce contenue dans le volume final :

- Nombre de mole de lactate de sodium dans 50 mL:

$$n_1 = C \cdot V = 0,02 \times 0,5 = 10^{-3} \text{ mol}$$

- Nombre de mole de l'acide lactique dans 200 mL :

$$n_2 = 5, 10^{-3} \times 0,2 = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Puisque } n_1 = n_2 \Rightarrow [\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}] = [\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-]$$

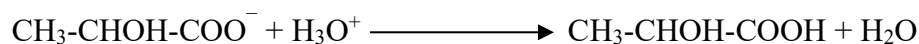
$\Rightarrow$ On n'est en présence d'un système tampon.

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}]} = 3,8 + \log \frac{10^{-3}}{10^{-3}}$$

$$\Rightarrow pH = pK_a = 3,8$$

3) Calcul du volume de HCl de concentration 2 N faut-il ajouter à un volume de 100 mL de la solution S₁ :

L'acide chlorhydrique réagit sur le lactate de sodium selon la réaction :



D'après la relation:

$$C_{\text{Lactate}} \cdot V_{\text{Lactate}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \Rightarrow V_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{Lactate}} \cdot V_{\text{Lactate}}}{C_{\text{HCl}}}$$

$$\text{AN: } \Rightarrow V_{\text{HCl}} = \frac{0,02 \times 0,1}{2} = 1 \text{ mL}$$

- Calcul du pH de l'acide lactique après neutralisation

$$pH \text{ d'un acide faible : } pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$$

La concentration de l'acide lactique après neutralisation $\Rightarrow C_{\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}} = 0,02 \text{ mol/L}$

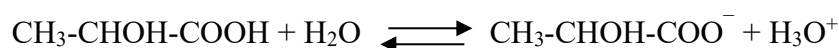
$$\text{AN: } \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (3,8 - \log 0,02)_{\text{HCl}} = 2,75$$

4) Le rapport de concentration des espèces acido-basique des composé suivants :

Le pH fixé permet de déterminer le rapport $\frac{[\text{Base conjuguée}]}{[\text{Acide}]}$ d'après la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Base conjuguée}]}{[\text{Acide}]}$$

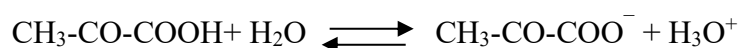
- Acide lactique ($\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$) $\Rightarrow pK_a = 3,8$



$$7 = 3,8 + \log \frac{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}]} = 3,2$$

$$\frac{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}]} = 1,58 \times 10^3$$

- Acide pyruvique ($\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$) $\Rightarrow pK_a = 2,5$



$$7 = 2,5 + \log \frac{[\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}]} = 4,5$$

$$\frac{[\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}]} = 3,16 \times 10^4$$

Exercice N°6

Calcul de pH des mélanges d'acides et de bases :

1) Mélange de deux acides forts :



$$\text{pH} = -\log (\text{C}_1 + \text{C}_2)$$

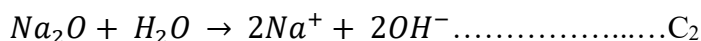
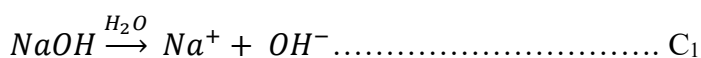
- Calculons les nouvelles concentrations dans le mélange :

$$[\text{HCl}] = \text{C}_1 = \frac{50 \cdot 10^{-2}}{50 + 25} = 6,67 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HClO}_4] = \text{C}_2 = \frac{25 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{50 + 25} = 6,67 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(6,67 \times 10^{-3} + 6,67 \times 10^{-3}) = \mathbf{1,88}$$

2) Mélange de deux bases fortes :



$$\text{pH} = 14 + \log (\text{C}_1 + 2\text{C}_2)$$

- Calculons les nouvelles concentrations des deux bases dans le mélange :

$$[\text{NaOH}] = \text{C}_1 = \frac{2,1}{40 \times 0,1} = 0,525 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}_2\text{O}] = \text{C}_2 = \frac{0,83}{62 \times 0,1} = 0,134 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 14 + \log (0,525 + 2 \cdot 0,134) = \mathbf{13,90}$$

3) Mélange d'un acide fort et d'un acide faible :



$\text{pK}_a + \log \text{Ca} = 2,85 + \log 10^{-1} = 1,85 \Rightarrow [\text{Cl}^-]$ et $[\text{ClCH}_2\text{COO}^-]$ de même ordre de grandeur, donc on ne peut pas négliger l'une par rapport à l'autre ($[\text{ClCH}_2\text{COO}^-] \approx [\text{ClCH}_2\text{COOH}]$), donc l'acide faible est moyennement dissocié

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \left(\frac{-(K_a - \text{C}_1) + \sqrt{(K_a - \text{C}_1)^2 + 4 K_a (\text{C}_1 + \text{C}_2)}}{2} \right)$$

- Calculons les nouvelles concentrations des deux acides dans le mélange :

$$C_1 = \frac{20 \cdot 10^{-2}}{40} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_2 = \frac{20 \cdot 10^{-1}}{40} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

A.N: $pH = 1,97$

4) Mélange de deux acides faibles :



$$\Rightarrow pH = -\frac{1}{2} \log (K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2)$$

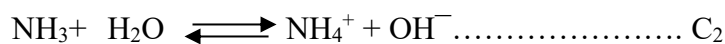
- Calculons les nouvelles concentrations des deux acides dans le mélange :

$$C_1 = \frac{25 \cdot 10^{-1}}{75} = 0,033 \text{ mol/L}$$

$$C_2 = \frac{50 \cdot 10^{-2}}{75} = 0,0067 \text{ mol/L}$$

AN: $pH = -\frac{1}{2} \log (1,82 \cdot 10^{-4} \times 0,033 + 1,78 \cdot 10^{-5} \times 0,0067) = 2,61$

5) Mélange d'une base forte et d'une base faible :



- Calculons les nouvelles concentrations des deux bases dans le mélange :

$$C_1 = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{20} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$C_2 = \frac{10 \cdot 10^{-1}}{20} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$pK_b + \log C_b = 4,75 + \log 10^{-1} = 3,75 \Rightarrow$ la base est faiblement dissociée, donc on néglige

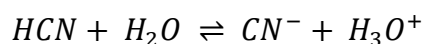
$$[\text{NH}_4^+] \text{ devant } [\text{NH}_3]). \Rightarrow pH = 14 + \log \left(\frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4 K_b C_2}}{2} \right)$$

$$\text{AN: } pH = 14 + \log \left(\frac{5 \times 10^{-4} + \sqrt{(5 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1,78 \cdot 10^{-5} \times 5 \times 10^{-2}}}{2} \right) = 11,09$$

Exercice N°7

1) Calculons le pH de chacune des deux solutions :

- 100 ml d'une solution d'acide cyanhydrique HCN de concentration 0,05 mol/L



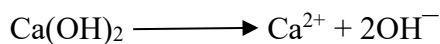
$pK_a + \log C_a = 9,4 + \log 0,05 = 8,09 \geq 2 \Rightarrow$ pH d'un acide faiblement dissocié

donc : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$

$$AN: pH = \frac{1}{2}(9,4 - \log 0,05) = \mathbf{5,35}$$

○ 100 ml d'une solution de chaux $Ca(OH)_2$ de normalité 0,025 eq.g/L

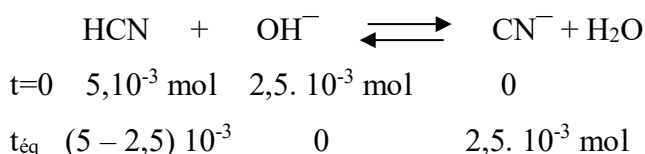
$Ca(OH)_2$ est une dibase forte, sa dissolution, en solution aqueuse est totale :



L'expression de son pH est : $pH = 14 + \log[OH^-]$

$$AN: pH = 14 + \log 0,025 = \mathbf{12,40}$$

2) Calculons le pH du mélange dont la réaction est :



Il reste donc, HCN et CN^- (acide faible et sa base conjuguée) en quantité équimolaires ; le pH du mélange est donc égal au pK_a .

$$\text{Soit : } AN: pH = \mathbf{9,4}$$

3) Justifions le choix de l'indicateur coloré :

Calculons pH_E à la neutralisation de HCN par $Ca(OH)_2$ la solution a un caractère de base faible, d'où :

$$pH_E = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C') \text{ avec } C' = \frac{5,10^{-3}}{V_T}$$

A la neutralisation, on a :

$$C_a V_a = C_b V_b \Rightarrow V_b = \frac{C_a V_a}{C_b}$$

$$AN: V_b = \frac{C_a V_a}{C_b} = \frac{0,05 \cdot 100}{0,025} = 200 \text{ ml}$$

$$V_T = 100 + 200 = 300 \text{ ml}$$

$$pH_E = 7 + \frac{1}{2} \left(9,4 + \log \frac{5,10^{-3}}{300 \times 10^{-3}} \right) = \mathbf{10,81}$$

On remarque que : $10,1 < pH_E < 12,1$. Le choix du jaune d'alizarine est bien justifié.

Exercice N°8

1) Pour déterminer la zone de virage de la phénolphthaléine, on utilise la relation suivante :

$$\text{zone de virage} = [pK_a - 1 \text{ et } pK_a + 1] = [8 \text{ et } 10]$$

La phénolphthaléine change de couleur dans la zone de pH comprise entre **8 et 10**.

- Elle est **incolore** à $pH < 8$.

- Elle devient **rose** à $\text{pH} > 10$.

2) Pour déterminer la couleur de la phénolphtaléine dans une solution de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, il est nécessaire de calculer le pH de la solution et de comparer ce pH avec la zone de virage de l'indicateur ([8;10]).

- Vérifions si $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est totalement dissous : La solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dépend de sa constante de solubilité (K_s) et est donnée par :

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,5 \times 10^{-11}$$

Supposons que la solubilité molaire soit S . Alors :

$$[\text{Mg}^{2+}] = S \text{ et } [\text{OH}^-] = 2S$$

$$K_s = S(2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

- Comparons S avec la concentration initiale de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) : La concentration initiale est bien supérieure à la solubilité. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est partiellement dissous, et nous sommes en présence d'un équilibre saturé.

- Concentration des ions OH^- dans une solution saturée : $\Rightarrow [\text{OH}^-] = 2S = 3,11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

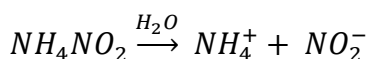
$$\text{Soit : } \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 10,50$$

Le pH de la solution est 10,50, ce qui est au-dessus de la zone de virage de la phénolphtaléine ([8 ;10]). La phénolphtaléine est rose dans cette solution.

Exercice N°9

Calculons le pH des sels suivants :

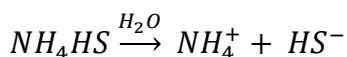
- NH_4NO_2



NH_4^+ et NO_2^- sont respectivement un acide et une base faible. La formule $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ s'appliquant aux ampholytes.

$$\text{AN: } \text{pH} = \frac{1}{2}(9,25 + 3,3) = \mathbf{6,25}$$

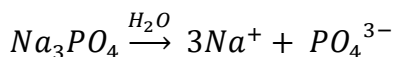
- NH_4HS



NH_4^+ et HS^- sont respectivement un acide et une base faible. pH d'un ampholytes.

$$\text{AN: } \text{pH} = \frac{1}{2}(9,25 + 7) = \mathbf{8,1}$$

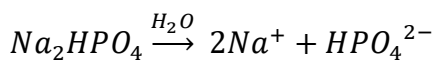
- Na_3PO_4



On applique donc la formule du pH d'une base faible en utilisant pK_{a3} .

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b) \Rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2} (12,3 + \log 10^{-2}) = \mathbf{12,15}$$

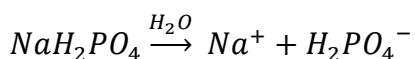
- **Na₂HPO₄**



Na⁺ et HPO₄²⁻ sont respectivement un acide de force nulle (ion spectateur) et un amphotère, donc HPO₄²⁻ c'est lui qui va imposer le pH.

$$AN: pH = \frac{1}{2} (12,3 + 7,2) = \mathbf{9,75}$$

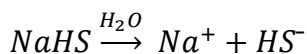
- **NaH₂PO₄**



H₂PO₄⁻ : C'est un amphotère c'est lui qui va imposer le pH.

$$AN: pH = \frac{1}{2} (2,2 + 7,2) = \mathbf{4,7}$$

- **NaHS**

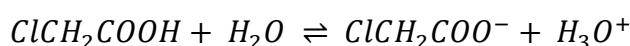


HS⁻ : C'est un amphotère

$$AN: pH = \frac{1}{2} (7 + 13) = \mathbf{10}$$

Exercice N°10

a) Calculons le pH l'acide chloracétique de concentration 0,01 mol/L



$$pK_a + \log C_a = 2,9 + \log 0,01 = 0,9$$

$-1 \leq \mathbf{0,9} \leq 2 \Rightarrow$ pH d'un acide de force moyenne.

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

dont la résolution (racine positive) permet de calculer :

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

$$AN: [H_3O^+] = 0,00297 \text{ et } pH = \mathbf{2,53}$$

b) L'ajout d'acide fort (HCl) modifie les conditions.

- Calculons les nouvelles concentrations des deux acides dans le mélange :

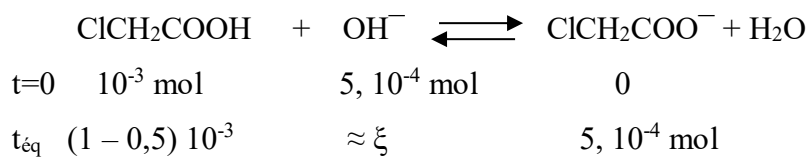
$$C_{HCl} = \frac{50 \cdot 10^{-1}}{100} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$C_{ClCH_2COOH} = \frac{50 \cdot 10^{-2}}{100} = 0,005 \text{ mol/L}$$

L'acide fort fixe pratiquement la concentration en protons et $pH = -\log[H_3O^+]$.

AN: $pH = -\log 0,05 = 1,30$

c) Calculons le pH dans l'ajout de la base :



Alors : $[\text{ClCH}_2\text{COOH}] = [\text{ClCH}_2\text{COO}^-]$

Soit : **AN:** $pH = 2,9$

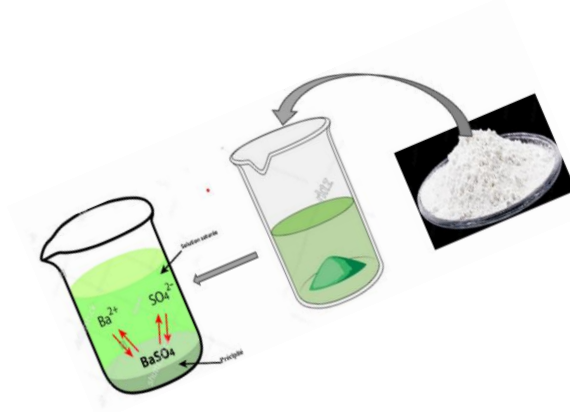
Chapitre 3

Solubilité et produit de solubilité

- 3.1 Solubilité
- 3.2 Observation microscopique de la solubilité
- 3.3 Facteurs intervenant sur la solubilité
- 3.4 Expression de la solubilité des composés peu solubles
 - 3.4.1 Équilibre de dissolution- précipitation
 - 3.4.2 Produit de solubilité : K_s
 - 3.4.3 Expression de la solubilité S d'un sel en fonction de K_s
- 3.5 Influence de l'environnement sur la solubilité
 - 3.5.1 Présence d'autres composés solubles
 - 3.5.1.1 Composés solubles sans ion commun AB :
influence de la force ionique
 - 3.5.1.2 Composés solubles possédant un ion commun avec A_xB_y :
recul d'ionisation
 - 3.5.2 Influence du pH
 - 3.5.3 Influence d'un réactif complexant
- 3.6 Titrage par précipitation
 - 1.6.1 Définition
 - 1.6.2** Conditions de précipitation
- 3.7 Principe de l'argentimétrie
 - 3.7.1 Application
 - 3.7.2 Dosage en milieu neutre : méthode de Mohr
 - a) Utilisation de l'indicateur
 - b) Calcul de la concentration on ion chlorure
 - c) Limites de la méthode (domaine de travail)
 - 3.7.3 Dosage en milieu acide : méthode de Charpentier-Volhard
 - a) Utilisation de l'indicateur
 - b) Calcul de la concentration on ion chlorure
 - c) Limites de la méthode (domaine de travail)

Énoncés des exercices

Solutions détaillées des exercices



3.1 Solubilité

La solubilité d'un composé pur dans l'eau est la quantité maximale pouvant passer en solution dans un volume donné. Au-delà, la solution est saturée et le composé ne se dissout plus. On a un équilibre entre une phase solide et une phase liquide. La solubilité exprimée en g. L^{-1} ou en mol. L^{-1} . La solubilité est notée S .

En général, les sels sont solubles dans les solvants comme l'eau. Cependant, la solubilité des sels dans ce milieu est extrêmement variable. Ainsi, le nitrate d'argent et le chlorure de baryum sont solubles dans l'eau, alors que le chlorure d'argent et le sulfate de baryum y sont considérés comme insolubles.

En réalité, il n'existe pas de sels d'acide ou de base totalement insolubles. Lorsque la solubilité est inférieure à $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, on considère que le composé est peu soluble.

Remarque :

- ❖ La notion de solubilité ne s'applique en général qu'aux sels peu solubles.
- ❖ Les sels sont dits très solubles lorsque " S " est de l'ordre de $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$. Ils sont dits peu solubles lorsque " S " est de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$.
- ❖ La solubilité d'un sel dans un solvant dépend de plusieurs paramètres qu'il y a lieu de préciser lorsque l'on donne la valeur de la solubilité d'un sel.

3.2 Observation microscopique de la solubilité

Une espèce chimique est dite soluble lorsque toutes les molécules de l'espèce se transforment en deux formes ioniques différentes, en ions positifs (cations) et en ions négatifs (anions). Dans ce cas, les différents ions se répartissent de façon aléatoire et homogène, dans tout le volume de la solution.

Exemple

Dans le cas de l'exemple du chlorure de sodium (NaCl), les cristaux de sel (sous la forme de molécules) se dissolvent dans l'eau et se transforment en ions (ions chlorures et en ions sodium) (Figure. 3.1).

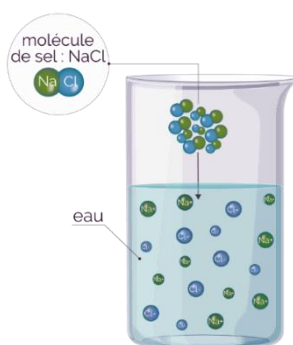


Figure. 3.1. Solubilité du sel dans l'eau

Remarque

Il est courant de confondre solubilité et miscibilité. La différence s'explique au niveau microscopique. Pour la miscibilité, les molécules de chacun des liquides restent entières (elles ne se transforment pas), mais se répartissent de façon aléatoire et homogène (Figure. 3.2).

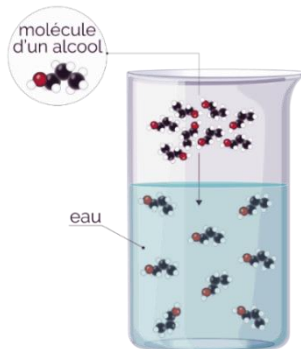


Figure. 3.2. Miscibilité d'un alcool dans l'eau

3.3 Facteurs intervenant sur la solubilité**a) Température**

Le phénomène de dissolution s'accompagne d'un échange de chaleur :

_si Q est positive au cours de la dissolution, la solubilité diminue lorsque la température augmente ;

_dans la majorité des cas, Q est négative ce qui implique que la solubilité augmente avec la température.

b) Nature du solvant et du soluté

- Polarité : La solubilité dépend de la polarité des substances. Les substances polaires se dissolvent mieux dans les solvants polaires (par exemple, le sel dans l'eau), tandis que les substances non polaires se dissolvent mieux dans les solvants non polaires (par exemple, l'huile dans l'essence).
- Interactions soluté-solvant : Des interactions fortes entre les molécules du soluté et du solvant favorisent la solubilité. Par exemple, les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les composés polaires augmentent la solubilité des composés polaires dans l'eau.

c) Agitation

- L'agitation ou le brassage de la solution augmente la solubilité en distribuant les particules de soluté plus uniformément dans le solvant et en facilitant les interactions entre les particules de soluté et les molécules de solvant.

d) Nature chimique du soluté

- Structure chimique : La structure moléculaire du soluté peut influencer sa solubilité. Par exemple, la présence de groupes fonctionnels hydrophiles (comme les groupes hydroxyle ou amine) dans une molécule augmente sa solubilité dans l'eau.
- État cristallin du composé : Les différentes formes cristallines (polymorphes) d'une substance peuvent avoir des solubilités différentes. Par exemple, pour l'anhydride arsénieux :
 $S = 33 \text{ g. L}^{-1}$ pour As_2O_3 vitreux ; 17 g. L^{-1} pour As_2O_3 cristallisé.

e) Effet ionique (pour les solutés ioniques)

- La présence d'ions communs dans la solution peut réduire la solubilité d'un composé ionique en raison de l'effet d'ion commun.
- Les forces ioniques et les interactions entre les ions dans la solution peuvent également influencer la solubilité.

f) pH de la solution

- La solubilité de certaines substances dépend du pH de la solution, notamment les acides et les bases faibles. Par exemple, la solubilité des sels d'acides faibles augmente souvent dans les solutions basiques.

g) Présence de complexes

- La formation de complexes solubles avec des ions ou des molécules dans la solution peut augmenter la solubilité d'un soluté. Par exemple, les ions métalliques peuvent former des complexes avec des ligands, augmentant ainsi leur solubilité.

3.4 Expression de la solubilité des composés peu solubles**3.4.1 Équilibre de dissolution- précipitation**

Lorsqu'un composé peu soluble M_nA_m est mis en présence d'un solvant, une partie se solubilise à l'état moléculaire $[\text{M}_n\text{A}_m]$ puis s'ionise ensuite partiellement. Il y a donc établissement du double équilibre :



$[\text{M}_n\text{A}_m]$ n'est autre qu'un complexe.

Si dans l'équilibre (3.1) M_nA_m précipité ($\text{M}_n\text{A}_m \downarrow$) est en excès, la concentration du complexe $[\text{M}_n\text{A}_m]$ est maximale et les concentrations en ions M^{m+} et A^{n-} sont les concentrations maximales susceptibles d'être obtenues dans de telles conditions.

On voit d'après (3.1) que la réaction de précipitation est un cas particulier de la réaction de complexation, pour lequel la solubilité du complexe est très faible.

3.4.2 Produit de solubilité : K_S

En appelant (s) la concentration maximale de $[M_nA_m]$ en solution, c'est-à-dire la solubilité de $[M_nA_m]$ et en appliquant la loi d'action de masse à l'ionisation de $[M_nA_m]$, il est possible de simplifier l'expression de l'équilibre (3.1) et d'écrire les formules suivantes :

$$[M_nA_m] \rightleftharpoons nM^{m+} + mA^{n-} \quad (3.2)$$

$$K_C = \frac{[M^{m+}]^n [A^{n-}]^m}{[M_nA_m]} = \frac{[M^{m+}]^n [A^{n-}]^m}{s}$$

En posant :

$$K_S = K_C \times s = [M^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

On définit ainsi le produit de solubilité K_S ou produit ionique maximum compatible avec l'absence de précipitation. K_S est une constante pour une température donnée et de la force ionique I.

En utilisant la notation p :

$$pK_S = n pM^{m+} + m pA^{n-}$$

K_S est souvent formulé sous forme de pK_S : $pK_S = -\log K_S \Rightarrow K_S = 10^{-pK_S}$

3.4.3 Expression de la solubilité S d'un sel en fonction de K_S

Soit "S" la solubilité d'un sel M_nA_m . Cette solubilité peut s'exprimer en fonction de $S_{(A)}$, solubilité totale de A^{n-} ou de $S_{(M)}$, solubilité totale de M^{m+} .

$S_{(A)}$ ou $S_{(M)}$ représentent la concentration maximale de A^{n-} ou de M^{m+} sous toutes leurs formes, lorsque l'équilibre (3.2) est établi. On aura donc :

$$S = \frac{1}{m} S_{(A)} = \frac{1}{m} [A^{n-}] \quad \text{et} \quad S = \frac{1}{n} S_{(M)} = \frac{1}{n} [M^{m+}]$$

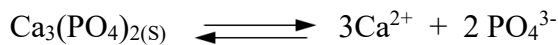
En remplaçant $[A^{n-}]$ et $[M^{m+}]$ par leur expression en fonction de K_S on obtient :

$$K_S = (mS)^m (nS)^n \Rightarrow K_S = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

Ainsi, la solubilité S en fonction de K_S est donnée par : $S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m \cdot n^n}}$

Exemple

Prenons l'exemple du phosphate de calcium, $Ca_3(PO_4)_2$, qui se dissocie comme suit :



Ici, $m = 3$ et $n = 2$. Le produit de solubilité K_S est :

$$K_S = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

Si S est la solubilité du $Ca_3(PO_4)_2$, alors : $[Ca^{2+}] = 3S$ et $[PO_4^{3-}] = 2S$

$$K_S = (3S)^3 (2S)^2 = 27S^3 \cdot 4S^2 = 108S^5$$

La solubilité est alors : $S = \sqrt[5]{\frac{K_S}{108}}$

Observation : Ce calcul général s'applique à tout composé ionique en ajustant les valeurs de m et n selon l'équation de dissolution spécifique.

3.5 Influence de l'environnement sur la solubilité

3.5.1 Présence d'autres composés solubles

3.5.1.1 Composés solubles sans ion commun AB :

influence de la force ionique

La force ionique est une mesure de l'intensité du champ électrique dans une solution due à la présence d'ions. Elle dépend de la concentration et de la charge des ions présents dans la solution. Elle est exprimée par la formule :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

- I est la force ionique,
- C_i est la concentration molaire de l'ion i ,
- z_i est la charge de l'ion i ,
- la somme est effectuée sur tous les types d'ions présents dans la solution.

Le coefficient d'activité (γ) permet de calculer l'activité à partir de la concentration molaire C

$$a = \gamma C$$

L'activité (a) étant inférieur (ou pratiquement égale) à la concentration (C), le coefficient d'activité (γ) est inférieur (ou plus égal) à 1.

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

Dans l'eau, 20°C, on peut donc calculer γ_i à partir des équations simplifiées suivantes :

- si $0,02 \text{ M} < I < 0,2 \text{ M}$:

$$-\log \gamma_i = \frac{0,504 \times z^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

- si $I < 0,02 \text{ M}$:

$$-\log \gamma_i = 0,504 \times z^2 \times \sqrt{I}$$

Lorsque la solution ne contient que le composé peu soluble, les concentrations ioniques restant, par définition, très faibles. Si la solution contient des quantités relativement importantes d'ions, ceux-ci créent un encombrement ionique non négligeable dans la solution.

L'expression de K_S et de la solubilité (S) dans ce milieu complexe doit alors faire intervenir les coefficients d'activité (γ_A) et (γ_B), respectivement de A^+ et B^- .

$$K_S = a_{A^+} \cdot a_{B^-}$$

En remplaçant les activités par les concentrations et les coefficients d'activité :

$$K_S = [A^+] \gamma_{A^+} [B^-] \gamma_{B^-}$$

Les coefficients d'activité étant égaux : $\gamma_A = \gamma_B = \gamma$

$$K_S = [A^+] \gamma [B^-] \gamma = S^2 \gamma^2 \Rightarrow S = \frac{\sqrt{K_S}}{\gamma}$$

Lorsque la force ionique augmente, les coefficients d'activité diminuent. K_S étant une constante, il en résulte une augmentation de la solubilité de AB.

Exemple

Connaissant le produit de solubilité $pK_S = 10,0$ et la masse molaire $M = 233,5 \text{ g/mol}$ du sulfate de baryum (BaSO_4).

- Calculer la solubilité de ce sel dans l'eau pure, exprimée en mg. L^{-1} (**solution A**).
- Calculer la solubilité de ce sel, exprimée en mg par litre dans une solution de force ionique amenée à $0,180 \text{ M}$ à l'aide de NaCl (sel neutre sans ion commun) (**solution B**).
- Comparez le résultat avec celui obtenu en solution pure.

Corrigé

- Calculons la solubilité de BaSO_4 en solution pure :

$$K_S = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow S = \sqrt{K_S}$$

$$S \approx \sqrt{10^{-10}} \approx 10^{-5} \text{ M}$$

La solubilité S de BaSO_4 en mg. L^{-1} :

$$S_{\text{BaSO}_4} \approx 10^{-5} \times 233,5 \times 10^3 \approx 2,34 \text{ mg. L}^{-1}$$

- Calculons la solubilité de BaSO_4 dans une solution contenant du chlorure de sodium dissous à une concentration de $0,180 \text{ mol/L}$:

Pour tenir compte de la force ionique (I), il faut calculer les coefficients d'activité de Ba^{2+} et SO_4^{2-} ($\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$ et $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$) :

$$K_S = [\text{Ba}^{2+}] \gamma_{\text{Ba}^{2+}} [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$\text{Avec : } \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ et } S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{Donc : } K_S = S^2 \gamma_{\text{Ba}^{2+}}^2 \Rightarrow S = \frac{\sqrt{K_S}}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}}}$$

- Calculons les coefficients d'activités de Ba^{2+} et de SO_4^{2-} :

La force ionique étant égale à 0,180 M (c'est à dire $0,02 \text{ M} < I < 0,2 \text{ M}$) et la valeur absolue de la valence des deux ions étant la même :

$$-\log \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = -\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,504 \times 2^2 \times \sqrt{0,180}}{1 + \sqrt{0,180}} \approx 0,60$$

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,251$$

$$S \approx \frac{\sqrt{K_S}}{0,251} \approx \frac{10^{-5}}{0,251} \approx 3,98 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$S_{\text{BaSO}_4} \approx 3,98 \cdot 10^{-5} \times 233,5 \times 10^3 \approx 9,29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

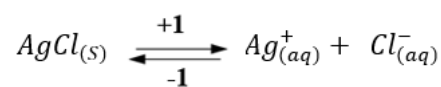
- c) On note que la solubilité de BaSO_4 dans la solution B ($9,29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) sera plus grande que dans la solution A (eau pure $2,34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à cause de l'effet d'écran des ions Na^+ et Cl^- qui augmente la dissociation du BaSO_4 . Dans la **solution B**, la présence des ions Na^+ et Cl^- atténue les interactions électrostatiques entre les ions Ba^{2+} et SO_4^{2-} . Cet effet d'écran réduit la force d'attraction entre ces ions et les empêche de se recombinaient en BaSO_4 solide, augmentant ainsi la solubilité du sel.

3.5.1.2 Composés solubles possédant un ion commun avec A_xB_y :

recul d'ionisation

Si on ajoute des ions A^{y+} ou B^{x-} (donc commun avec ceux déjà en solution), le système réagit (loi de Le Châtelier) en déplaçant l'équilibre dans le sens inverse : la solubilité du solide ionique diminue donc par introduction d'un ion commun.

Soit un litre d'une solution saturée de AgCl :



A cette solution on à ajouter des ions Cl^- sous forme de NaCl solide (le volume reste 1 L). D'après le principe de modération de Le Châtelier, l'équilibre se déplace dans le sens -1 c'est-à-dire vers la formation de $\text{AgCl}_{(s)}$ donc la solubilité de AgCl en présence de NaCl va diminuer.

Exemple

Si on ajoute 10^{-2} mol de NaCl solide

	$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons$	Ag^+	Cl^-
t_{init}	n_0	0	10^{-2}
t_{eq}	$n_0 - S'$	S'	$10^{-2} + S'$

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S'(10^{-2} + S')$$

La solubilité de AgCl dans l'eau pure égale $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Puisque $S' < S$, on négliger S' devant 10^{-2}

D'où :

$$K_S = S'10^{-2} \Rightarrow S' = \frac{K_S}{10^{-2}} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{10^{-2}} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

En présence de l'ion commun Cl^- à 0,01 mol/L, la solubilité de AgCl diminue pratiquement à $1,8 \times 10^{-8}$ mol/L.

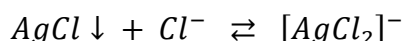
L'effet d'**ion commun** réduit ainsi la solubilité d'un sel en raison de l'augmentation de la concentration de l'ion partagé, qui pousse l'équilibre de dissolution vers la gauche (précipitation du sel).

Conclusion : la solubilité d'un sel peu soluble diminue considérablement en présence d'une substance contenant un ion commun.

Remarque

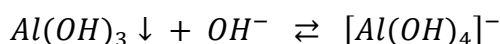
Dans certains cas l'ions B^{x-} en excès peut donner avec le précipité des complexes solubles : un excès de réactif peut entraîner une redissolution du précipité.

- Par exemple le complexe argentodichlorure, soluble, peut se former selon la réaction :



Lors de l'addition de chlorures à une solution d'ions argent on obtiendra donc d'abord une précipitation de AgCl, puis, si un large excès de chlorures est ajouté, une redissolution de ce précipité par formation du complexe argentodichlorure.

- Un autre exemple : Hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), ce précipité est peu soluble, mais en présence d'un excès d'ions hydroxydes OH^- , un complexe soluble $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ peut se former selon la réaction :



Les Conditions pour la formation de complexes solubles :

- Excès de ligand (ici B^-) : La concentration de B^- doit être suffisamment élevée pour qu'il puisse coordonner le cation A^+ de manière efficace.
- Affinité entre le cation et l'anion : Le cation A^+ doit avoir une forte affinité pour l'ion B^- pour former des complexes.

Conclusion : Un excès d'ion B^- peut former un complexe soluble avec le précipité AB si le cation A^+ a une tendance à former des complexes avec plusieurs ions B^- . Ce phénomène se produit souvent avec des ions métalliques qui forment des complexes solubles avec des ligands tels que Cl^- , OH^- , CN^- , etc.

3.5.2 Influence du pH

L'effet du pH sur la précipitation est comparable à celui observé sur la stabilité des complexes. Une variation de pH ne modifie la solubilité que si la base précipitante est une base de force non nulle.

On considère le cas d'un composé peu soluble MA, l'effet du pH étant similaire pour un composé M_nA_m .

Si A^- est une base de force nulle (Cl^- , Br^- ...). Dans ce cas A^- ne réagit pas avec les protons et la variation de pH n'a pas d'influence sur la solubilité.

Si A^- est une base de force non nulle. Les deux réactions suivantes interviennent :



En solution saturée en MA on obtient à la réaction globale :



$$\text{ou :} \quad pK = pK_S - K_a$$

Exemples de composés dont la solubilité varie avec le pH :

Ce sont les composés dont l'un des ions possède un caractère acide ou basique, c'est à dire libérant en solution l'un des ions suivants :

Exemples d'anions : hydroxyde OH^- , éthanoate CH_3COO^- , sulfure S^{2-} , nitrite NO_2^- , carbonate CO_3^{2-} , hydrogénocarbonate HCO_3^- etc... Tous ces anions possèdent des propriétés basiques ou amphotères.

Exemples de cations : ammonium NH_4^+ , éthyl-ammonium $C_2H_5NH_3^+$, etc..., cations ayant un caractère acide.

Remarque :

- Les **sels acides** sont plus solubles dans les solutions basiques ($pH > 7$), et moins solubles dans les solutions acides.
- Les **sels basiques** sont plus solubles dans les solutions acides ($pH < 7$), et moins solubles dans les solutions basiques.
- La solubilité des **sels neutres** n'est pas affectée par un changement de pH.

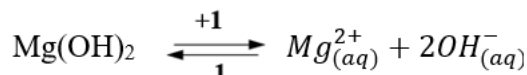
Exemple

1. Quelle est la solubilité en mol/L de l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) dans l'eau pure ($K_S = 1.10^{-11}$) ?

2. Quelle est la solubilité en mol/L de l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) dans des solutions aqueuses maintenues à pH = 10 et à pH = 9 ?
3. Comment évolue la solubilité $Mg(OH)_2$ dans un milieu moins basique ?

Corrigé

Équilibre de précipitation mis en jeu



	$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons$	Mg^{2+}	$2OH^-$
t_{init}	n_0	0	0
t_{eq}	$n_0 - S$	S	2S

$$K_S = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1,5 \times 10^{-11}$$

1. Solubilité de $Mg(OH)_2$ dans l'eau pure

$$K_S = S(2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1,55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$\Rightarrow [OH^-] = 2S = 3,11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, le milieu est basique (présence d'ions OH^-).

Les ions H_3O^+ et OH^- provenant de l'autodissociation de l'eau sont en quantité négligeable ($K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$).

Soit : $pH = 14 + \log [OH^-] = 10,50$ ← le pH de $Mg(OH)_2$ dans l'eau pure.

2. Solubilité de l'hydroxyde de magnésium (en mol/L) à pH = 10

$$\text{À pH} = 10 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow K_S = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = S' \cdot (10^{-4})^2$$

$$\Rightarrow S' = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

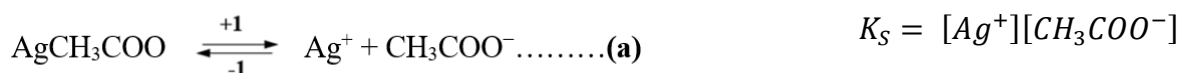
$$\text{À pH} = 9 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow K_S = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = S'' \cdot (10^{-5})^2$$

$$\Rightarrow S'' = 1,50 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

3. On remarque que si : $pH \searrow \Rightarrow [OH^-] \searrow \Rightarrow$ l'équilibre de dissolution de $Mg(OH)_2$ se déplace dans le sens 1 c.à.d vers la dissolution de $Mg(OH)_2$ donc la solubilité augmente.

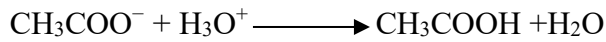
Exemple

La solubilité de l'acétate d'argent augmente (milieu acide) en raison de la neutralisation des ions acétate par les ions hydrogène (H^+), rendant l'acétate d'argent beaucoup plus soluble.

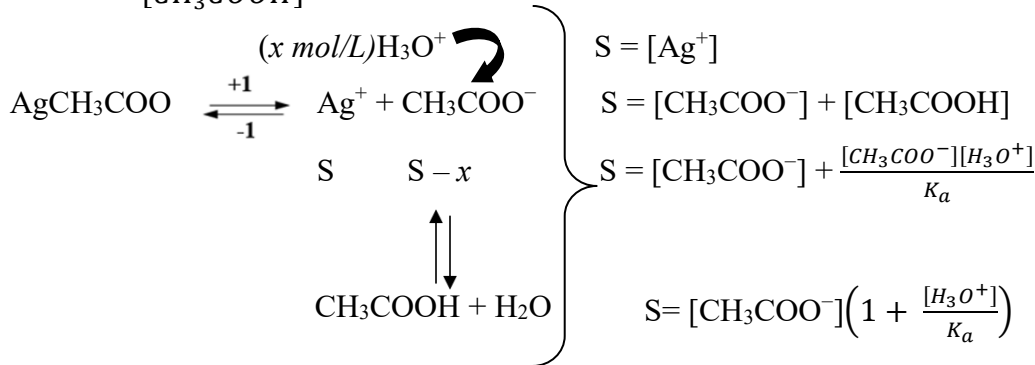


Lorsque le pH de la solution est bas (milieu acide), l'équilibre favorise la protonation de l'anion CH_3COO^- , c'est-à-dire la formation de l'acide faible CH_3COOH . L'équilibre (a) de la solution

initiale (solution d'acétate d'argent), se déplace dans le sens 1 (consommation des ions CH_3COO^-). L'augmentation de la concentration en H^+ favorise donc la réaction :



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



$$\text{S} = \frac{K_S}{[\text{Ag}^+]} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \Rightarrow \text{S}^2 = K_S \left(\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \right)$$

3.5.3 Influence d'un réactif complexant

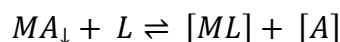
Lorsque des ions métalliques peu solubles sont en présence d'un ligand (le réactif complexant), ils forment des complexes. Ces complexes ont une structure différente de celle des ions libres et souvent une meilleure solubilité. Le complexe se dissout mieux en solution, ce qui augmente la solubilité du sel d'origine.

Par exemple, l'ion argent (Ag^+) qui est peu soluble avec du chlorure (Cl^-) (formant AgCl) va former des complexes solubles comme $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque.

On considère un ligand "L" est susceptible de complexer le métal "M", deux réactions sont susceptibles d'intervenir (on ne fait pas intervenir les charges des ions) :



En solution saturée en MA on aboutit à la réaction globale :



$$K = \frac{[\text{ML}][\text{A}][\text{M}]}{[\text{L}][\text{M}]} = \frac{K_S}{K_d} \qquad \text{ou} \qquad pK = pK_S - K_d$$

On voit que si $K_d < K_S$ ($pK_d > pK_S$) la réaction est déplacée vers la droite : il y a solubilisation du précipité. Dans le cas contraire, le réactif complexant est sans influence sur le précipité.

Exemple

On considère que les ions Pb^{2+} donnent avec les ions CN^- le seul complexe plombtétracyanure $[Pb(CN)_4]^{2-}$.

À 1000 cm³ d'une solution contenant 0,100 mol d'iodure de sodium (NaI) et 0,500 mol de cyanure de potassium (KCN), on ajoute des ions Pb^{2+} . De l'iodure de plomb (PbI_2 : $pK_s = 8,0$) commence à précipiter lorsqu'on a ajouté 115 millimoles d'ions Pb^{2+} (solution A).

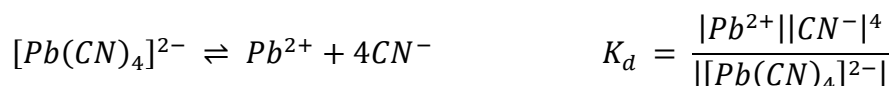
En négligeant les variations de volume et l'influence de la force ionique, calculer le pK_d du complexe plombtétracyanure.

Corrigé

- Précipitation de PbI_2 :



- Complexation de la solution $[Pb(CN)_4]^{2-}$:



Bilans :

$[PbI_2]$ étant pratiquement insoluble :

$$[Pb^{2+}]_{\text{Total}} = [Pb^{2+}] + |[Pb(CN)_4]^{2-}| + [PbI_2] \approx [Pb^{2+}] + |[Pb(CN)_4]^{2-}| \approx 0,115 \text{ M}$$

$$[CN^-]_{\text{Total}} = [CN^-] + 4|[Pb(CN)_4]^{2-}| = 0,500 \text{ M}$$

$$[I^-]_{\text{Total}} = [I^-] + 2[PbI_2] \approx 0,100 \text{ M}$$

- Calcul de $[Pb^{2+}]$ au début de la précipitation PbI_2 :

PbI_2 commence à précipiter lorsque le produit de solubilité est atteint, c'est-à-dire lorsque :

$$[Pb^{2+}] = \frac{K_s}{[I^-]^2} = \frac{10^{-8}}{0,100^2} = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

- Calcul de $[Pb(CN)_4]^{2-}$:

$$[PbI_2] \text{ étant très insoluble : } [Pb(CN)_4]^{2-} \approx [Pb^{2+}]_{\text{Total}} - [Pb^{2+}] \approx 0,115 \text{ M}$$

- Calcul de $[CN^-]$:

$$\text{À l'équilibre : } [CN^-] = [CN^-]_{\text{Total}} - 4|[Pb(CN)_4]^{2-}| \approx 0,500 - (4 \times 0,115) \approx 0,0400 \text{ M}$$

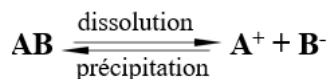
- Calcul de K_d et pK_d :

$$K_d = \frac{1,00 \cdot 10^{-6} \times 0,0400^4}{0,115} \approx 2,23 \cdot 10^{-11} \Rightarrow pK_d \approx 10,7$$

3.6 Titrage par précipitation**3.6.1 Définition**

On appelle précipitation la formation d'un composé solide quand on mélange deux solutions limpides. Une réaction de précipitation est exactement l'inverse d'une réaction de

dissolution, ses caractéristiques thermodynamiques (enthalpie, enthalpie libre, etc...) sont donc de signe opposé à celles de la réaction de dissolution mais de même valeur absolue.



3.6.2 Conditions de précipitation

Le produit de solubilité de la réaction précédente : $K_S = [A^+][B^-]$

On rencontre trois cas de figure :

- **Si la solution n'est pas saturée**

Le sel ne précipite pas. Le produit de solubilité n'est pas atteint, et le produit ionique est alors inférieur au produit de solubilité : $P_i = [A^+][B^-] < K_S$

- **Si la solution est saturée**

$P_i = [A^+][B^-] = K_S$, on est à la limite de précipitation

- **Si la solution est sursaturée**

La précipitation : a lieu dès que la quantité de soluté est supérieur à celle correspondant à la solution saturée. Le produit de solubilité est alors dépassé : $P_i = [A^+][B^-] > K_S$

3.7 Principe de l'argentimétrie

L'argentimétrie regroupe les méthodes permettant de doser en solution des anions dont les sels d'argent sont peu solubles, à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent. La connaissance de la quantité des ions Ag^+ précipités permet de calculer la quantité de substance qui lui correspond, présente dans l'échantillon.

Chaque méthode se définit selon le type de réaction (direct ou indirect), le pH du milieu réactionnel et enfin la nature de l'indicateur du point final.

3.7.1 Application

Les applications se divisent en deux grandes parties. Le groupe des halogénures et pseudo halogénures : Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- qui précipitent en milieu acide. Le groupe des anions : CrO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, AsO_3^{3-} , PO_4^{3-} donnent des composés peu solubles en milieu neutre.

3.7.2 Dosage en milieu neutre : méthode de Mohr

La méthode de Mohr est une méthode de titrage des chlorures. Elle consiste en un dosage argentimétrique des ions chlorures par le nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. Ce dernier est l'indicateur coloré qui réagit en fin de dosage pour former le chromate d'argent, apparaissant comme un précipité rouge brique. Cette méthode est en fait une méthode basée sur la précipitation préférentielle de deux anions : Cl^- et CrO_4^{2-} par l'ajout de Ag^+ figure 1.

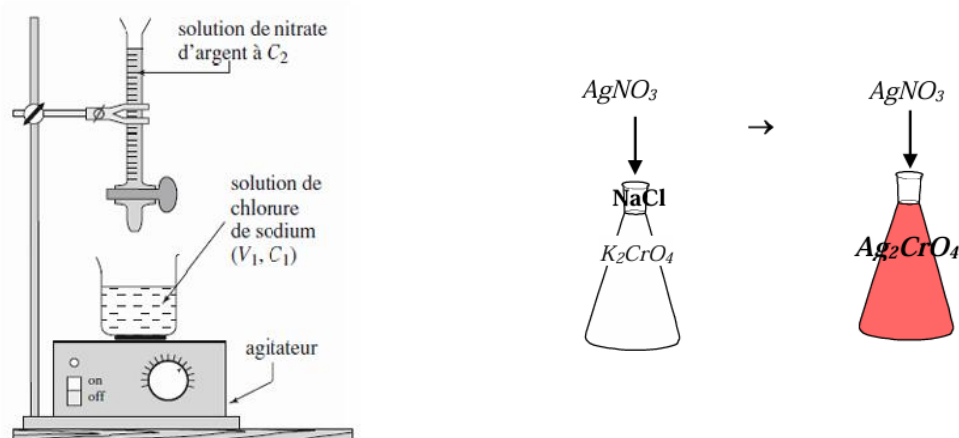
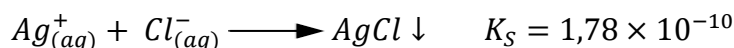
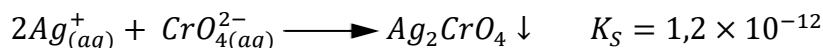


Figure.1. Montage d'un dosage par précipitation (Méthode de Mohr)

Au début de la réaction, les ions chlorures sont précipités par l'ajout d'ions argent (le précipité est un solide peu soluble dans l'eau). Le précipité est le chlorure d'argent de couleur blanche se forme selon la réaction suivante :



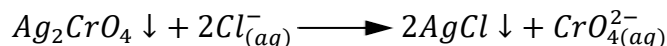
Lorsque la totalité des ions chlorures est précipité, les ions chromates (CrO_4^{2-}) donnera un précipité rouge lorsque l'équivalence sera atteinte. Le précipité est le chromate d'argent se forme selon la réaction suivante :



Le chlorure d'argent $AgCl$ précipite avant le chromate d'argent Ag_2CrO_4 , donc $AgCl$ est moins soluble dans l'eau que Ag_2CrO_4 .

Application (précipitations préférentielles)

Si l'on inverse le procédé de dosage, on ajoute des chromates de potassium comme indicateur à une solution contenant des ions Ag^+ . Les ions CrO_4^{2-} réagissent avec les ions Ag^+ pour former un précipité rouge brique de chromate d'argent (Ag_2CrO_4). Ensuite, on ajoute des ions chlorure à ce mélange. On observe alors la dissolution du chromate d'argent rouge, suivie de la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent ($AgCl$) et l'apparition d'une couleur jaune due aux ions CrO_4^{2-} , selon la réaction suivante :



Le chromate d'argent (2,18 g/L) est plus soluble que le chlorure d'argent ($1,91 \times 10^{-3}$ g/L), car le précipité de chromate d'argent disparaît au profit du précipité de chlorure d'argent.

Remarque

« Quand deux précipités peuvent se former, c'est le moins soluble dans l'eau qui apparaît en premier (c'est le phénomène de précipitation préférentielle) ».

a) Utilisation de l'indicateur

L'indicateur utilisé dans cette méthode est une solution de chromate de potassium à 10%. Le point équivalent est atteint lorsqu'il se forme un précipité de chromate d'argent de coloration rouge brique. La concentration de l'indicateur joue un rôle important dans la précision du titrage. Il est donc nécessaire de contrôler à quel moment a lieu la précipitation de Ag_2CrO_4 qui doit intervenir au voisinage du point équivalent.

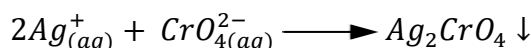
Soit, par exemple le titrage de Cl^- et Ag^+ .

Au point équivalent, on a une solution saturée de $AgCl$. La première goutte excédentaire de Ag^+ va réagir avec CrO_4^{2-} pour donner Ag_2CrO_4 . La question qui se pose est : à quelle concentration Ag_2CrO_4 commence-t-il à précipiter ?

Au point équivalent, les ions Ag^+ présents en solution proviennent de la dissolution partielle de $AgCl$ selon :



L'indicateur est obtenu par la réaction suivante :



Le produit de solubilité du Ag_2CrO_4 et $AgCl$ est voisin successivement de 10^{-12} et 10^{-10}

$$K_{S2} = C_{Ag^+}^2 \cdot C_{CrO_4^{2-}} \text{ d'où } C_{CrO_4^{2-}} = \frac{K_{S2}}{C_{Ag^+}^2} = \frac{K_{S2}}{K_{S1}} = 10^{-2} M$$

- Si la concentration de Ag_2CrO_4 est supérieure à 10^{-2} , Ag_2CrO_4 précipite avant le point équivalent. On a une erreur par défaut.
- Si la concentration de Ag_2CrO_4 est inférieure à 10^{-2} , Ag_2CrO_4 précipite après le point équivalent. On risque une erreur par excès.

La solution contient des ions CrO_4^{2-} à faible concentration, de l'ordre de $10^{-2} M$. Les conditions de précipitation de Ag_2CrO_4 sont donc :

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 10^{-12} \Rightarrow [Ag^+]^2 = \frac{10^{-12}}{10^{-2}} = 10^{-10} \Rightarrow [Ag^+] = 10^{-5} M$$

Le précipité rouge de Ag_2CrO_4 , facilement décelable, se forme dès que le pAg atteint une valeur de 5, soit à l'équivalence.

b) Calcul de la concentration on ion chlorure

À l'équivalence du dosage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, donc :

$$n_0(Cl^-) = n(Ag^+)_{versée \text{ à l'équivalence}}$$

c) Limites de la méthode (domaine de travail)

Le titrage n'est possible qu'en milieu proche de la neutralité ($6,5 < pH < 7,5$).

- **En milieu basique**

La fin de titrage est perturbée par la précipitation simultanée d'hydroxyde d'argent.

$$K_S = [Ag^+][OH^-] = 10^{-7,7}$$

Ainsi à pH= 11, AgOH ($[Ag^+] = \frac{K_S}{[OH^-]} = \frac{10^{-7,7}}{10^{-3}} \approx 2,10^{-5} M$) précipite quand le pAg est voisin de 5, c'est à dire en même temps que le chromate d'argent.

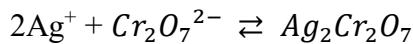
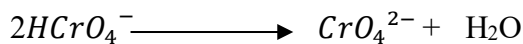
- **En milieu acide**

Le chromate d'argent ne précipite pas. L'acide chromique est un acide fort par sa première fonction, faible par la seconde ($pK_{a2} = 6,5$).

L'équilibre ionique : $CrO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- + H_2O$ permet de calculer, en fonction du pH, la concentration relative des deux formes ionisées :

$$\frac{[HCrO_4^-]}{[H_3O^+][CrO_4^{2-}]} = \frac{1}{K_{a2}} \Rightarrow \frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} = \frac{[H_3O^+]}{10^{-6,5}}$$

- ❖ La concentration relative dépend du pH. À pH inférieur à 6,5, $HCrO_4^-$ prédomine et si le pH est fortement acide, la concentration en CrO_4^{2-} est trop faible pour que soit atteint le produit de solubilité de Ag_2CrO_4 .
- ❖ Par contre, il y a précipitation de dichromate d'argent :



Mais cette précipitation ne se produit qu'après l'équivalence car le dichromate est plus soluble que le chromate : $[Ag^+]^2[Ag_2Cr_2O_7] = 10^{-6,7}$

Pour une concentration en $Ag_2Cr_2O_7$ estimée à $10^{-2} M$, la concentration en Ag^+ nécessaire est :

$$[Ag^+]^2 = \frac{10^{-6,7}}{10^{-2}} = 3,16 \times 10^{-5} \quad \text{soit:} \quad pAg \approx 2,25$$

La coloration de $Ag_2Cr_2O_7$ est d'ailleurs beaucoup moins nette.

3.7.3 Dosage en milieu acide : méthode de Charpentier-Volhard

La méthode de Charpentier Volhard c'est une technique indirecte repose sur un dosage en retour en milieu acide dont son point de fin est déterminé par la formation d'un complexe $[FeSCN]^{2+}$ de couleur rouge brique. Les ions Ag^+ consomme totalement Cl^- présent dans le bécher, mais il reste encore une quantité de Ag^+ libre qui va être doser par SCN^- . Une fois que ce dernier consomme totalement Ag^+ , une goutte de SCN^- va se complexer par Fe^{3+} en $[FeSCN]^{2+}$ de couleur rouge brique qui va indiquer le point de fin de titrage (Figure.2). Les ions ferriques jouent leur activité d'indicateur. Le dosage doit être effectué à pH inférieur à 2.

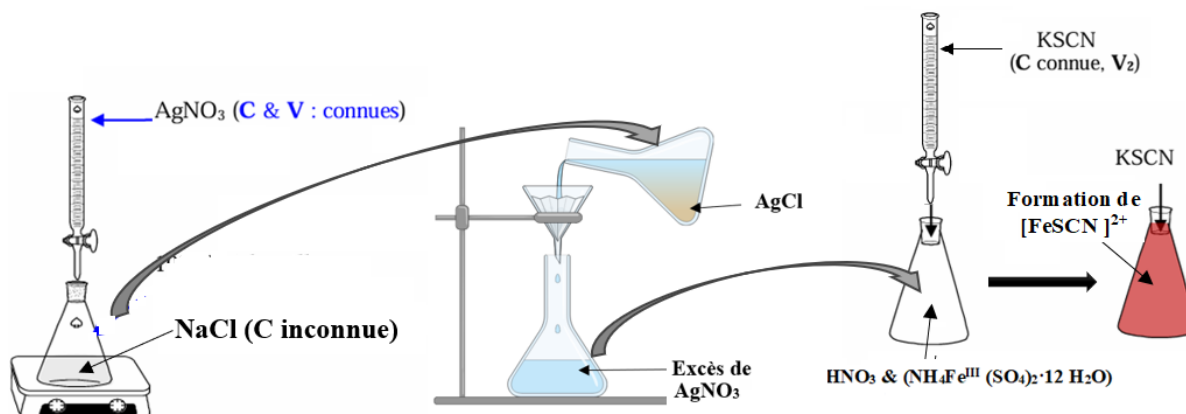
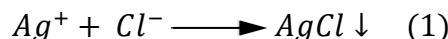


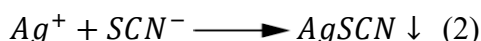
Figure.2. Montage d'un dosage par précipitation (Méthode de Charpentier-Volhard).

Cette méthode est basée sur les réactions suivantes :

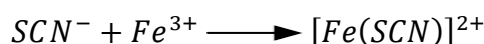
En première étape, il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) selon :



L'excès d'ions argent est dosé par une solution titrée de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+ + \text{SCN}^-$) en formant un précipité de thiocyanate d'argent (AgSCN) de couleur blanche selon :



La fin du dosage est visualisée par l'utilisation d'un indicateur coloré : l'alun de fer ammoniacal $\text{NH}_4 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. À l'équivalence, la formation du complexe avec le fer (III) et le thiocyanate est donnée par l'équation suivante :



Pour la détermination des chlorures produit donc le AgCl et le AgSCN . Le premier sel est plus soluble que le second. La présence du précipité de AgCl lors de l'ajout de la solution de KSCN représente donc une interférence importante à la détermination. Ainsi, afin d'empêcher ce problème, on peut rencontrer deux solutions :

- Eliminer le premier précipité par filtration, puis doser l'excès de Ag^+ dans le filtrat, mais cette opération s'accompagne toujours d'une petite perte inévitable au cours des lavages du précipité.
- Protéger le premier précipité en ajoutant des substances organiques qui ont la propriété de s'adsorber à la surface en diminuant celle-ci. On utilise souvent le nitrobenzène ou l'acide amylique en faible quantité (1 à 2%).

Remarque

Les ions gênants au cours de ce dosage sont ceux qui précipitent avec SCN^- , tels que Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ... Ces derniers doivent être éliminés au préalable dans la prise d'essai.

a) Utilisation de l'indicateur

L'indicateur est une solution aqueuse d'alun ferrique, sel double de sulfate ferrique et d'ammonium, à 12%. Le terme du dosage est mis en évidence par l'apparition d'une coloration rouge brique due à la formation du complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ (rouge).

b) Calcul de la concentration on ion chlorure

La conservation de la quantité d'ions argent permet d'écrire :

$$n_0(Ag^+) = n(Ag^+)_{\text{ayant précipité selon (1)}} + n(Ag^+)_{\text{restant, ayant précipité selon (2)}}$$

D'après l'équation (1) : $n(Ag^+)_{\text{ayant précipité selon (1)}} = n_0(Cl^-)$

À l'équivalence de la réaction de dosage de l'équation (2) :

$$n(Ag^+)_{\text{restant, ayant précipité selon (2)}} = n_{eq}(SCN^-)$$

On retrouve bien la réaction : $n_0(Ag^+) = n_0(Cl^-) + n_{eq}(SCN^-)$

c) Limites de la méthode (domaine de travail)

- **En milieu basique**

Pour un $pH > 7,5$, une partie des ions Ag^+ est consommée par une réaction parasite de précipitation qui forme $AgOH_{(s)}$. La méthode de Charpentier-Volhard ne peut pas être utilisée en milieu basique avec $pH > 7,5$.

- **En milieu acide**

Lorsque le $pH > 2$, les ions Fe^{3+} précipitent sous forme d'hydroxyde de Fe (III) ($Fe(OH)_3$). Dès lors, ils ne sont plus disponibles pour former le complexe rouge brique, et on ne peut donc plus repérer l'équivalence du dosage. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée dans un milieu dont le $pH > 2$.

Le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la méthode de Charpentier-Volhard est restreint au domaine : $pH < 2$. C'est pour cela que lors du dosage, on ajoute 5mL de solution d'acide nitrique, le milieu devient très acide.

3.8 Tableau récapitulatif des sels les plus courants

En fonction de leur solubilité dans l'eau, les sels peuvent être classés en trois catégories : très solubles, peu solubles, et insolubles. Cette classification repose principalement sur les valeurs de leurs produits de solubilité (Ks), qui varient d'un sel à l'autre. Le produit de solubilité caractérise l'équilibre dynamique entre les ions dissous et le solide du sel en solution, fournissant ainsi une mesure de la capacité du sel à se dissoudre.

Un tableau récapitulatif a été élaboré pour présenter les sels les plus courants, classés selon leur solubilité. Ce tableau inclut pour chaque sel sa formule chimique, sa solubilité générale dans l'eau à température ambiante ($25^\circ C$), ainsi que son produit de solubilité (Ks), afin d'offrir une

meilleure compréhension de son comportement en solution. Cette présentation permet d'illustrer plus clairement l'impact de la solubilité sur les phénomènes de précipitation et de dissolution dans divers milieux aqueux.

Tableau.3.1. Tableau de solubilité dans l'eau et produits de solubilité (K_s) des sels inorganiques courants.

Substance	Formule chimique	Solubilité dans l'eau	K_s
Chlorure de sodium	NaCl	Très soluble	*Non tabulé (dissociation complète)
Chlorure de potassium	KCl	Très soluble	*Non tabulé (dissociation complète)
Nitrate de potassium	KNO ₃	Très soluble	*Non tabulé (dissociation complète)
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Très soluble	*Non tabulé (dissociation complète)
Nitrate d'argent	AgNO ₃	Très soluble	*Non tabulé (dissociation complète)
Sulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ SO ₄	Soluble	*Non tabulé (dissociation complète)
Sulfate de magnésium	MgSO ₄	Soluble	$2,5 \times 10^{-2}$
Nitrate de baryum	Ba(NO ₃) ₂	Solubilité modérée	$4,64 \times 10^{-3}$
Chlorure de calcium	CaCl ₂	Peu soluble	$7,4 \times 10^{-4}$
Carbonate de baryum	BaCO ₃	Très peu soluble	$2,58 \times 10^{-9}$
Carbonate de calcium	CaCO ₃	Très peu soluble	$3,3 \times 10^{-9}$
Chlorure de plomb	PbCl ₂	Faiblement soluble	$1,6 \times 10^{-5}$
Sulfite d'argent	Ag ₂ SO ₃	Très peu soluble	$1,5 \times 10^{-14}$
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	Peu soluble	$1,2 \times 10^{-5}$
Hydroxyde de magnésium	Mg(OH) ₂	Très peu soluble	$5,61 \times 10^{-12}$
Chlorure d'argent	AgCl	Très peu soluble	$1,77 \times 10^{-10}$
Sulfate de baryum	BaSO ₄	Insoluble	$1,1 \times 10^{-10}$

*dissociation complète $\approx$ système hors équilibre

Le tableau.3.2 présente les tendances générales de solubilité des sels selon l'anion, ainsi que les principales exceptions à ces règles. Ces informations sont essentielles pour anticiper les phénomènes de précipitation lors de réactions en solution aqueuse.

Tableau.3.2. Règles de solubilité des sels en solution aqueuse selon les anions et leurs exceptions

	Solubilité	Exceptions
NO_3^-	Tous soluble, très hydratés	
Cl^-	Solubles	AgCl, Hg ₂ Cl ₂ , PbCl ₂
SO_4^{2-}	Souvent solubles	Sulfate alcalino-terreux et le plomb
CO_3^{2-}	Insolubles	Carbonates alcalins et d'ammonium
OH^-	Insolubles	Hydroxydes alcalins, Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , Ca(OH) ₂ est peu soluble
S^{2-}	Insolubles	Sulfures alcalins, alcalino-terreux et d'ammonium

Un sel qualifié d'insoluble se caractérise par un pK_s très grand.

Énoncés des exercices**Exercice N°1**

Le produit de solubilité de sulfate de plomb (PbSO_4) est de $1,8 \times 10^{-8}$. Calculer sa solubilité dans :

1. L'eau pure,
2. Une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) de concentration 0,1M,
3. Une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) de concentration 0,001M.
4. Que peut-on en conclure ?

Exercice N°2

1. Déterminer la solubilité molaire du carbonate de calcium dans l'eau pure.
2. Déterminer la solubilité du carbonate de calcium en présence d'un excès d'acide chlorhydrique (HCl) à 10^{-4}M , en supposant que tout le carbonate de calcium se dissout et que l'équilibre est atteint.
3. Que peut-on en conclure ?

Donnée : Le produit de solubilité du carbonate de calcium ($K_s = 3,36 \cdot 10^{-9}$) à 25°C

La constante d'acidité ($\text{p}K_{a1} = 6,38$ et $\text{p}K_{a2} = 10,32$).

Exercice N°3

Le chlorure d'argent (AgCl) est un composé très peu soluble dans l'eau. Sa solubilité produit une concentration en ions argent (Ag^+) très faible, en raison de sa constante de produit de solubilité $K_s = 1,8 \times 10^{-10}$ à 25°C .

On souhaite dissoudre davantage de chlorure d'argent en ajoutant une solution d'ammoniaque (NH_3) dans l'eau. L'ammoniaque agit comme un ligand, capable de former un complexe stable avec les ions argent, noté $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

1. Quelle est la concentration en ions Ag^+ dans une solution saturée de AgCl avant d'ajouter NH_3 ?
2. Calculez la concentration en ions Ag^+ après addition de NH_3 , sachant que la concentration en NH_3 dans la solution est de 0,1 M. Montrez que l'ajout d'ammoniaque augmente la solubilité de AgCl .

Constante de formation du complexe : $K_f = 1,7 \times 10^7$

Exercice N°4

Connaissant à 25°C le produit de solubilité de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ égal à $K_s = 1,5 \times 10^{-32}$.

- a) Quelle est la concentration des ions Pb^{2+} et PO_4^{3-} dans la solution saturée.

- b) On prépare un litre d'une solution saturée de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ dans l'eau pure à 100 °C et on refroidit ensuite cette solution à 25 °C. Combien de moles de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ précipitent à 25 °C. $K_S(100\text{ °C}) = 215 \times 10^{-32}$.

Exercice N°5

1. Se forme-t-il un précipité lorsqu'on mélange :

- a) 20 cm³ NaOH 10⁻⁵ M et 30 cm³ ZnCl₂ 5,10⁻⁴ M ?
b) 60 cm³ AlCl₃ 4,10⁻⁴ M et 20 cm³ AgNO₃ 2,10⁻⁵ M ?

$$K_S = 1,8 \times 10^{-14} \text{ pour } (\text{Zn}(\text{OH})_2)$$

$$K_S = 1,56 \times 10^{-10} \text{ pour } (\text{AgCl})$$

2. On ajoute très lentement une solution aqueuse de AgNO₃ 10⁻¹ M à une solution 10⁻³ M en Cl⁻ et 10⁻⁴ M en I⁻.

Dans quel domaine de valeurs doit être compris $[\text{Ag}^+]$ dans la solution pour provoquer la précipitation de AgI et non celle de AgCl à 25 °C ?

Exercice N°6

Soit une solution contenant un mélange de sels solubles de fluorure de sodium et d'oxalate d'ammonium. On ajoute en excès une solution de nitrate de calcium. Il se forme un précipité blanc.

- a) Peut-on prévoir le composé qui précipite en premier en se basant sur les valeurs des produits de solubilité ?
b) Calculer les solubilités dans l'eau pour chaque solution séparée.

On donne : $K_S(\text{CaF}_2) = 4 \times 10^{-11}$; $K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,4 \times 10^{-9}$

Exercice N°7

On dispose d'une solution contenant des ions Zn^{2+} et Ag^+ que nous voulons faire précipiter sous forme de sulfures à l'aide du H₂S. Lequel de deux sulfures sera le premier à précipiter ? $K_S(\text{ZnS}) = 1,2 \cdot 10^{-23}$ et $K_S(\text{Ag}_2\text{S}) = 1,6 \cdot 10^{-49}$

Exercice N°8

Pour préparer un précipité de bromure d'argent, on mélange dans un tube à essai un volume $V_1 = 2$ mL d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration $C_1 = 0,2$ mol. L⁻¹ et un volume $V_2 = 5$ mL d'une solution de bromure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Br}^-$) de concentration $C_2 = 0,5$ mol. L⁻¹.

1. En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de formation de précipité, calculez les concentrations des ions Ag^+ et Br^- dans le mélange.

2. L'hypothèse de la première question est incorrecte puisque l'on observe un précipité de bromure d'argent AgBr. Écrivez l'équation correspondant à cette réaction de précipitation.

3. Justifiez la formation de ce précipité par un calcul sachant que $pK_s(\text{AgBr}) = 12$.

Exercice N°9

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium (chaux) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 20 °C est

$$K_s = 8,10^{-6}.$$

1. Calculez la solubilité S (en mol. L⁻¹ et g. L⁻¹) de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure.

2. Dans un litre ($V_0 = 1\text{L}$) de solution bien agitée de chlorure de calcium CaCl_2 de concentration molaire $C = 0,25 \text{ mol. L}^{-1}$, on n'ajoute goutte à goutte de la soude de concentration $C' = 6,0 \text{ mol. L}^{-1}$. Soit V le volume de soude à ajouter pour que débute la précipitation de l'hydroxyde de calcium.

a) En supposant que V est beaucoup plus petit que V_0 , calculez le pH de début de précipitation.

b) En déduire le volume V de soude versé.

3. On dose un volume $V_b = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de chaux (non saturée) par une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire $0,010 \text{ mol. L}^{-1}$.

L'équivalence se produit pour 12,0 mL d'acide versé.

a) Quelle est la valeur du pH à l'équivalence ? Pourquoi ?

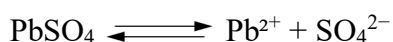
b) Calculez la concentration molaire C_b de la solution de chaux ainsi dosée.

Données : masses molaires atomiques en g. mol⁻¹ : **H** = 1 ; **O** = 16 ; **Ca** = 40,1.

Solutions détaillées des exercices

Exercice N°1

1. La solubilité du sulfate de plomb dans l'eau pure :



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Dans l'eau pure, les concentrations de Pb^{2+} et SO_4^{2-} sont égales à la solubilité molaire S (en mol/L). Ainsi, on a :

$$K_s = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s}$$

$$\text{Donc : } S = \sqrt{1,8 \times 10^{-8}} = \underline{\underline{1,34 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}}$$

2. La solubilité du sulfate de plomb dans une solution de nitrate de plomb :

Si on ajoute 0,1 mol/L de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solide

	$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons$	Pb^{2+}	SO_4^{2-}
t_{init}	n_0	0,1	0
t_{eq}	$n_0 - S'$	$0,1 + S'$	S'

$$K_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S'(0,1 + S')$$

La solubilité de PbSO_4 dans l'eau pure égale $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$.

Puisque $S' < S$, on négliger S' devant 0,1

$$\text{D'où : } K_S = S'0,1 \Rightarrow S' = \frac{K_S}{0,1} = \frac{1,8 \times 10^{-8}}{0,1} = \mathbf{1,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}}$$

3. La solubilité du sulfate de plomb dans une solution de sulfate de sodium :

Si on ajoute 10^{-3} mol/L de $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ solide

	$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons$	Pb^{2+}	SO_4^{2-}
t_{init}	n_0	0	10^{-3}
t_{eq}	$n_0 - S'$	S'	$S' + 10^{-3}$

$$K_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S'(10^{-3} + S')$$

La solubilité de PbSO_4 dans l'eau pure égale $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$.

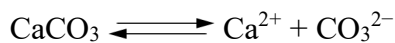
Puisque $S' < S$, on négliger S' devant 10^{-3}

$$\text{D'où : } K_S = S'10^{-3} \Rightarrow S' = \frac{K_S}{10^{-3}} = \frac{1,8 \times 10^{-8}}{0,001} = \mathbf{1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

4. On conclusion : L'effet d'**ion commun** réduit ainsi la solubilité d'un sel en raison de l'augmentation de la concentration de l'ion partagé, qui pousse l'équilibre de dissolution vers la gauche (précipitation du sel). La solubilité d'un sel peu soluble diminue considérablement en présence d'une substance contenant un sel commun.

Exercice N°2

1. La solubilité molaire du carbonate de calcium dans l'eau pure :



$$K_S = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

Dans l'eau pure, les concentrations de Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont égales à la solubilité molaire S (en mol/L). Ainsi, on a :

$$K_S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_S}$$

$$\text{Donc : } S = \sqrt{3,36 \times 10^{-9}} = \mathbf{5,80 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

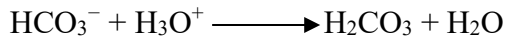
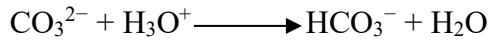
2. Solubilité du carbonate de calcium en présence d'acide (HCl 0,0001 M) :

	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons$	Ca^{2+}	CO_3^{2-}
t_{init}	excès	0	0
t_{eq}	excès	$S' > S$	S'
t_f	$\approx \xi$	S'	$\xi < S$

$S'_{\text{formé}} > \text{que } S$: la solubilité du CaCO_3 n'est plus limitée par K_s , car l'acide élimine les ions CO_3^{2-} du milieu.

$\xi < S$: parce que CO_3^{2-} devient très faible, car tous les ions carbonate sont convertis en HCO_3^- . Le carbonate de calcium se dissout alors complètement.

En présence d'acide, les ions CO_3^{2-} (poly acide) réagissent avec les ions H_3O^+ pour former les deux réactions suivantes :



Bilan:

$$S' = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}$$

$$S' = [\text{CO}_3^{2-}]_0 = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} + [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \text{ et } K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$S' = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}$$

$$S' = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}}$$

$$S' = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}}$$

$$S' = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \right)$$

$$S' = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \right)$$

$$\Rightarrow S'^2 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \right)$$

$$\text{donc: } S' = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{10^{-2pH}}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{10^{-pH}}{K_{a2}} \right)}$$

$$\text{AN: } S' = \sqrt{3,36 \times 10^{-9} \left(1 + \frac{10^{-8}}{(4,17 \times 10^{-7})(4,79 \times 10^{-11})} + \frac{10^{-4}}{(4,79 \times 10^{-11})} \right)} = \underline{\underline{1,30 \text{ mol/L}}}$$

3. Conclusion

$$S'(1,30 \text{ mol/L}) > S(5,80 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$$

En présence d'acide (comme HCl), la solubilité du carbonate de calcium augmente en raison de la neutralisation des ions carbonate par les ions hydrogène (H^+), rendant le carbonate de calcium beaucoup plus soluble.

- Si $\text{pH} \searrow \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \nearrow \Rightarrow S' \nearrow$
- Si $\text{pH} \nearrow \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \searrow \Rightarrow S' \searrow$

Exercice N°3

1. Avant d'ajouter NH_3 seule la dissociation de AgCl doit être prise en compte pour déterminer la concentration en Ag^+ dans une solution saturée.

La réaction de dissolution de AgCl est : $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

Le produit de solubilité est donné par : $K_S = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Dans une solution saturée de AgCl , $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$

Donc : $K_S = [\text{Ag}^+]^2 \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ M}$

2. Quand on ajoute NH_3 à la solution, l'ion Ag^+ forme un complexe avec l'ammoniaque selon la réaction suivante : $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

La constante de formation du complexe est : $K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$

Puisque $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ M}$ et que K_f est élevé, presque tout Ag^+ est complexé, et la concentration de Ag^+ libre devient très faible. Utilisons l'équation suivante pour trouver la

nouvelle concentration en Ag^+ libre : $[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{K_f [\text{NH}_3]^2}$

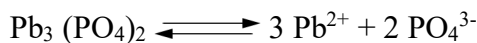
Sachant que $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \approx [\text{Ag}^+]_{\text{initiale}}$ (puisque'il y a complexation), on a :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,34 \times 10^{-5}}{1,7 \times 10^7 (0,1)^2} = 7,88 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Après addition de NH_3 , la concentration en ions Ag^+ libre est fortement réduite, ce qui permet de dissoudre davantage de AgCl pour rétablir l'équilibre. La solubilité apparente de AgCl est donc augmentée par l'ajout de l'ammoniaque grâce à la formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Exercice N°4

- a) Calcul des concentrations des ions :



$$S = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{3} \text{ et } S = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{2}$$

$$K_S = [\text{Pb}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 (2S)^2$$

$$d'où: S = \left(\frac{K_S}{108} \right)^{\frac{1}{5}} \Rightarrow S = \sqrt[5]{\frac{1,5 \times 10^{-32}}{108}} = 1,69 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 3S \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 5,08 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2S \Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = 3,38 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

b) La solubilité à 25 °C est : $1,69 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (calculée en 1L)

$$\text{À } 100^\circ\text{C, la solubilité est : } S_{100^\circ\text{C}} = \sqrt[5]{\frac{215 \times 10^{-32}}{108}} = 4,57 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Lorsque la solution est refroidie, une partie de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ précipite. La quantité précipitée correspond à la différence entre la solubilité à 100 °C et 25 °C :

$$\Delta S = S_{100^\circ\text{C}} - S_{25^\circ\text{C}}$$

$$\Delta S = 4,57 \times 10^{-7} - 1,69 \times 10^{-7} = \mathbf{2,88 \times 10^{-7} \text{ mol/L}}$$

Dans 1 litre de solution, la quantité précipitée est :

$$n_{\text{précipité}} = \Delta S \times 1\text{L} \Rightarrow n_{\text{précipité}} = \mathbf{2,88 \times 10^{-7} \text{ mol}}$$

Exercice N°5

1. a) Lorsqu'on mélange du chlorure de zinc et de la soude, il se forme un précipité d'hydroxyde de zinc si la valeur du produit de solubilité du produit de solubilité est atteinte.

À l'équilibre, on a :



Calcul des concentrations de Zn^{2+} et OH^- dans le mélange :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-5} \times 20}{50} = 4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-5} \times 30}{50} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

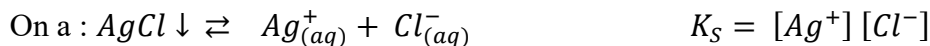
$$K_S = 3 \times 10^{-5} \cdot (4 \times 10^{-6})^2 = \mathbf{4,8 \times 10^{-16}}$$

La valeur du K_S (calculé) de la solution est inférieure à celle du K_S réel.

$K_{S(\text{calculé})} (4,8 \times 10^{-16}) < K_{S(\text{réel})} (1,8 \times 10^{-14})$, on en déduit qu'il ne se forme pas de précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

b) Mélange du chlorure d'aluminium et du nitrate d'argent :

Le précipité qui peut se former est AgCl .



Calcul des concentrations de Ag^+ et Cl^- dans le mélange :

$$C_{\text{AgCl}} = \frac{2 \cdot 10^{-5} \times 20}{80} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{AlCl}_3} = \frac{4 \cdot 10^{-4} \times 60}{80} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 3 \cdot C_{\text{AlCl}_3} = 9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$K_S = 9 \times 10^{-4} \times 5 \cdot 10^{-6} = \mathbf{4,5 \times 10^{-10}}$$

La valeur du K_S calculée de la solution est supérieure à celle du K_S réelle.

K_S (calculé) ($4,5 \times 10^{-10}$) > K_S (réel) ($1,56 \times 10^{-10}$) , on en déduit qu'il y a précipitation de AgCl.

2. Calcul de la concentration de Ag^+ du début de précipitation de AgI :

$$K_S = [Ag^+][I^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_S}{[I^-]} = \frac{1,5 \times 10^{-16}}{10^{-4}} = 1,5 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Calcul de la concentration de Ag^+ du début de précipitation de AgCl :

$$K_S = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_S}{[Cl^-]} = \frac{1,56 \times 10^{-10}}{10^{-3}} = 1,56 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Pour que AgI précipite en même temps que AgCl, il doit avoir une concentration 10^5 fois celle de AgCl.

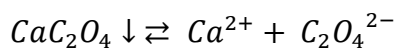
Pour précipiter uniquement AgI, la concentration de Ag^+ doit être supérieure à $1,5 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ et inférieure à $1,56 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ pour ne pas précipiter AgCl.

Exercice N°6

a) La comparaison des produits de solubilité ne permet pas de prévoir l'ordre des réactions de précipitations dans ce cas, car les expressions des solubilités en fonction de K_S sont pour l'une un carré de S et pour l'autre un cube de S. On applique alors le phénomène de précipitation préférentielle : « Quand deux précipités peuvent se former, c'est le moins soluble dans l'eau qui apparaît en premier (c'est le phénomène de précipitation préférentielle) ».

b)

_ Solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau :

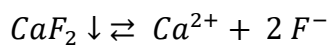


$$S = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}]$$

$$K_S = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_S}$$

$$AN: S = \sqrt{2,4 \times 10^{-9}} = 4,9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

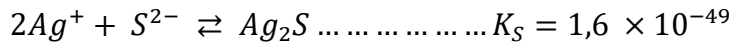
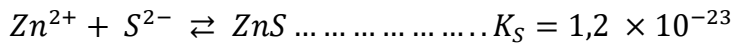
_ Solubilité du fluorure de calcium dans l'eau :



$$S = [Ca^{2+}] = \frac{[F^-]}{2}$$

$$K_S = [Ca^{2+}][F^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

$$AN: S = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-11}}{4}} = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Exercice N°7

Le premier à précipiter sera le moins soluble. Il faut donc comparer les solubilités respectives des deux sels.

- Solubilité du sulfure de zinc (ZnS) : $S = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-23}} = 3,46 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$

- Solubilité du sulfure d'argent (Ag₂S) : $S = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-49}}{4}} = 3,42 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$

Le moins soluble est le sulfure d'argent ; c'est donc lui le premier à précipiter.

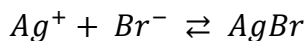
Exercice N°8

1. Calculons les concentrations des ions Ag⁺ et Br⁻ dans le mélange :

$$n_{\text{Ag}^+} = C_1 V_1 = 0,2 \times 2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{0,4 \cdot 10^{-3}}{7 \cdot 10^{-3}} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$n_{\text{Br}^-} = C_2 V_2 = 0,5 \times 5 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [\text{Br}^-] = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{7 \cdot 10^{-3}} = 0,367 \text{ mol/L}$$

2. La réaction de précipitation :



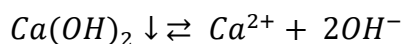
3. $\text{p}K_S(\text{AgBr}) = 12 \Rightarrow K_S(\text{AgBr}) = 10^{-12}$

$$P_i = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,7 \times 10^{-2} \times 0,367 = 2,09 \times 10^{-2}$$

$\Rightarrow P_i \gg K_S$ donc il n'y a pas une précipitation.

Exercice N°9

1. Calculons la solubilité l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure :



$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-]^2$$

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow K_S = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,26 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- En g. L⁻¹ :

$$M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 40,1 + 2 \times (16 + 1) = 74,1 \text{ g. mol}^{-1}.$$

$$S = 1,26 \times 10^{-2} \times 74,1 = 0,934 \text{ g/L}$$

2.

a) Calculons le pH du début de précipitation :

$$\begin{aligned} \text{Le début de précipitation se produit lorsque : } P_i &= [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (1,26 \cdot 10^{-2})^3 \\ &= 8 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

$$P_i = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 4S^3 = 4(1,26 \times 10^{-2})^3 = 8 \times 10^{-6}$$

$$\text{b) Si } V \text{ très petit devant } V_0, [Ca^{2+}] \approx 0,25 \text{ mol/L} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-6}}{0,25}} = 5,657 \text{ mol/L}$$

$$\text{donc: } [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{5,657} = 1,767 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \text{ soit : } \underline{\text{pH} = 11,75}.$$

$$n_{(OH^-)ajouté} = 6,0 \times V \text{ dans la solution, } [OH^-] = \frac{6,0 \times V}{V_0 + V} \approx \frac{6,0 \cdot V}{V_0}$$

$$\Rightarrow V = \frac{V_0 \cdot [OH^-]}{6,0} = 0,943 \text{ mol/L}$$

3.

a) À l'équivalence, $\text{pH} = 7$ car tous les ions OH^- ont réagi avec les ions H_3O^+ issus de la solution d'acide sulfurique.

b) À l'équivalence :

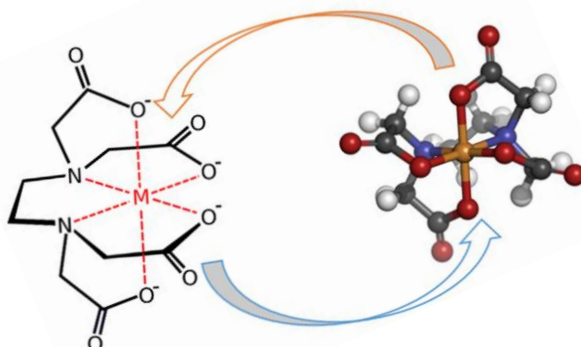
$$n_{(OH^-)initial} = n_{(H_3O^+)ajouté} = 0,01 \times 2 \times 12 \cdot 10^{-3} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$[OH^-]_{initial} = \frac{0,24 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = \underline{0,012 \text{ mol. L}^{-1}}$$

Chapitre 4

Réactions de complexation

- 4.1. Définitions
 - 4.2. Constante de dissociation d'un complexe
 - 4.3. Complexes stables et complexes instables
 - 4.4. Prévion des réactions
 - 4.4.1. Compétition entre deux ligands
 - 4.4.2. Compétition entre deux atomes centraux
 - 4.5. *Influence du pH sur la complexation*
 - 4.6. Titrage complexométrique
 - 4.6.1. Principe du titrage
 - 4.6.2. Calcul d'une courbe de titrage M + EDTA
 - a) Dosage complexométrique par potentiométrie
 - b) Dosage complexométrique par colorimétrie
 - c) Dosage complexométrique par spectrométrie
 - 4.5.3. Indicateur de la complexométrie
- Énoncés des exercices
- Solutions détaillées des exercices

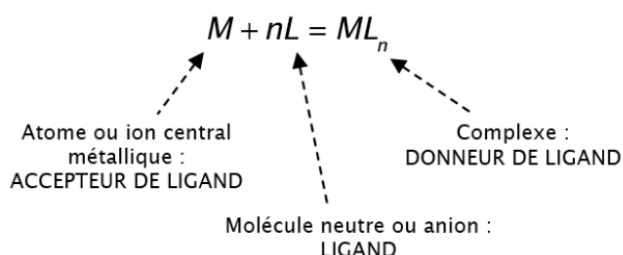


4.1. Définitions

Édifice moléculaire résultant de la fixation, sur un atome ou ion monoatomique, d'atomes ou de molécules ou d'autres ions par liaisons chimiques.

Un complexe ou composé de coordination est un acide de Lewis, il est constitué d'un atome ou cation central (accepteur de doublets électroniques) entouré de molécules ou d'ions appelés : ligands ou coordinats (possédants un ou plusieurs doublets d'électrons libres). On dit que les ligands sont « fixés » ou « coordonnés » sur l'ion central.

On écrit de la façon suivante la réaction de formation d'un complexe de la façon suivante :



Un complexe est constitué de deux sphères :

- Sphère externe
- Sphère interne



❖ Si la sphère externe est négative $\Rightarrow$ Complexe cationique.

Exemple : $[Al(H_2O)_6](OH)_3 \Rightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}$

❖ Si la sphère externe est positive $\Rightarrow$ Complexe anionique.

Exemple : $[Fe(CN)_6]K_3 \Rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$

❖ Si la sphère interne est neutre $\Rightarrow$ Complexe neutre.

Exemple : $[Fe(CO)_5] \Rightarrow [Fe(CO)_5]^0$

Observation

L'atome central peut être chargé positivement ou neutre.

Exemple :

$[CoCl_2(en)_2]Br \Rightarrow Co^{3+} \Rightarrow$ Atome central chargé positivement.

$[Fe(CO)_5] \Rightarrow Fe^0 \Rightarrow$ Atome central neutre.

En général, les ligands sont :

- ✓ Soit des molécules neutres telles que : NH_3 ; H_2O ; $R-OH$; CO ; ...etc.
- ✓ Soit des anions, tels que : CN^- ; SCN^- ; F^- ; ...etc.

L'élément central doit posséder au moins une lacune électronique : c'est le cas des éléments de transition dont la sous couche « d » incomplète.

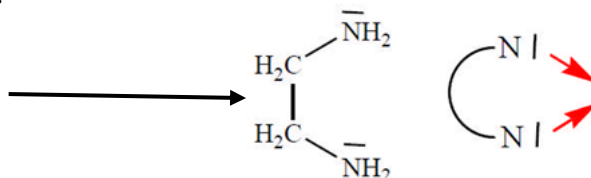
Les ligands liés à l'atome ou l'ion central par une seule liaison sont qualifiés de : monodentate.
Dans le cas contraire : polydentate.

Exemple :

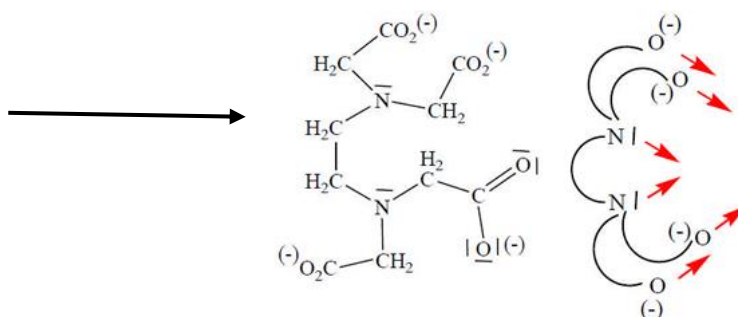
- **Ligands monodenté:** H_2O , NH_3 , CO , F^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$...

- **Ligands polydentates :**

Ethylène diamine (en)
Ligand bidentate



Ethylène diamine tétraacétate (EDTA)
Ligand hexadentate



Structure géométrique d'un complexe : La géométrie d'un complexe dépend du nombre de ligands (Tableau.4.1).

Tableau.4.1 : Relation entre la structure géométrique d'un complexe et le nombre de ligands.

Complexe	Ligand	Elément central	Géométrie
$(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$ (n=2)	NH_3	Ag^+	Linéaire
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (n=3)	OH^-	Al^{3+}	Plane trigonale
$\left[\begin{array}{l} \text{NiCl}_4^{2-} \\ \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \end{array} \right]$ (n=4)	Cl^-	Ni^{2+}	Tétraédrique
	CN^-	Ni^{2+}	Plane carré
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (n=5)	CO	Fe	Bipyramidale trigonale
$(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ (n=6)	CN^-	Fe^{3+}	Octaèdre
$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{I}_2]$ (n=7)	CO et I	Mo^{2+}	Bipyramidale pentagonale

Exemple

Quelle est la charge des ions complexes suivants :

a) Mercuritétraiodure

b) Nickeltétraammine.

Corrigé

1. Mercuritétraiodure : $[\text{HgI}_4]^{2-}$

Lion complexe est constitué de : 1 Hg^{2+} et 4 I^- , soit : $1 \times (2+) + 4 \times (1-) = -2$

2. Nickeltétraammine : $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Lion complexe est constitué de : 1 Ni^{2+} et 4 NH_3 , soit : $1 \times (2+) + 4 \times (0) = +2$

4.2. Constante de dissociation d'un complexe

On peut définir la **constante de dissociation** globale du **complexe** ML_n . C'est la **constante** d'équilibre de la réaction dissociant le **complexe** en M et n ligands. La **constante** d'équilibre, notée $K_D = -\log K_D$ est appelé **constante de dissociation** globale.

$$K_d = \frac{[\text{cation}][\text{ligand}]}{[\text{Complexe}]} = \text{Cste de dissociation}; K_f = \frac{1}{K_d}$$

$$pK_d = -\log K_d = \log K_f$$

Plus la constante de dissociation est grande, plus le complexe est faible et se dissocie facilement.

À l'inverse, une petite valeur de K_d indique un complexe stable, avec une faible dissociation.

Exemple

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \Rightarrow K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} = 10^{-31}, \text{ constante de dissociation globale}$$

Cas de complexes successifs :

Les ions cuivriques donnent avec l'ammoniac des complexes suivants, de constantes de formation successives :

$$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}, \quad K_{f1} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}, \quad K_{f2} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}, \quad K_{f3} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}, \quad K_{f4} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}$$

On peut définir également une constante de formation globale pour un complexe.

$$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}, \quad K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

4.3. Complexes stables et complexes instables

- Si K_d très faible (pK_d très élevé) $\Rightarrow \text{ML}_n$ faiblement dissocié dans ce cas on dit que le complexe est stable. Un complexe stable lorsque $pK_d > 5$.
- Si K_d très élevé (pK_d très faible) $\Rightarrow \text{ML}_n$ instable. Un complexe instable lorsque $pK_d < 2$.

4.4. Prédiction des réactions

4.4.1. Compétition entre deux ligands

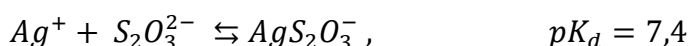
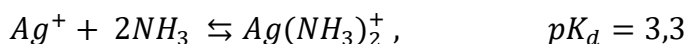
La compétition entre deux ligands est un phénomène qui se produit lorsqu'un ion métallique en solution peut se lier à deux (ou plusieurs) ligands différents qui sont présents simultanément. Les deux ligands entrent alors en compétition pour complexer le même ion métallique.

La capacité de chaque ligand à complexer le métal dépend de plusieurs facteurs, notamment :

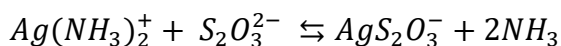
1. Constante de formation (ou de stabilité) K_f : Plus cette constante est élevée, plus le complexe entre le métal et le ligand est stable, et donc plus le ligand est susceptible de lier le métal préférentiellement.
2. Concentrations des ligands : Si l'un des ligands est en concentration beaucoup plus élevée que l'autre, il peut prendre le dessus dans la compétition même s'il a une affinité légèrement plus faible pour le métal.
3. pH de la solution : Comme le pH influence l'ionisation des ligands et leur disponibilité pour la complexation (voir réponse précédente), il peut aussi affecter la compétition entre les ligands.
4. Conditions spécifiques (température, force ionique) : D'autres facteurs peuvent influencer la dynamique de la compétition.

Exemple

Ag^+ ion centrale et NH_3 , $S_2O_3^{2-}$ des ligands.

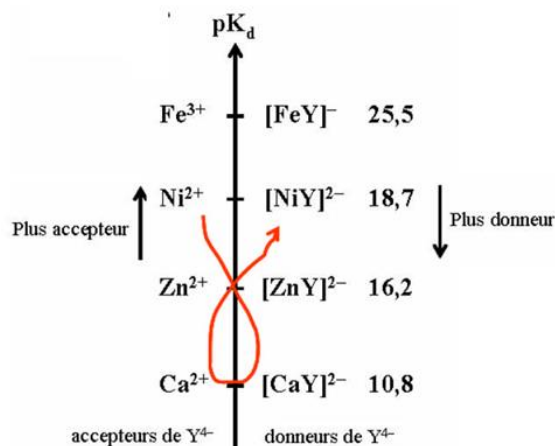


Principe : un ligand détruit un complexe pour donner un complexe plus stable.

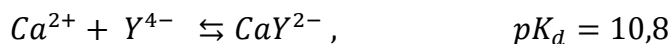
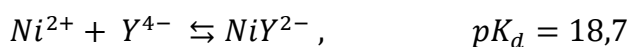


4.4.2. Compétition entre deux atomes centraux

La compétition entre deux atomes centraux dans les réactions de complexation se produit lorsque deux ions métalliques différents tentent de se lier au même ligand, souvent en raison de leur affinité similaire pour ce ligand. Cette compétition est influencée par plusieurs facteurs, notamment la stabilité des complexes formés, les constantes de dissociation et, bien sûr, le pH. Pour prévoir un échange de ligand, il faut vérifier la règle du « γ » (l'accepteur d'un couple 1 doit avoir un pK_d supérieur à celui du donneur d'un couple 2) et calculer une constante d'équilibre, qui doit être $K \gg 1$. En plaçant l'accepteur à gauche et le donneur à droite de l'échelle de pK_d :

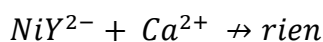


Exemple : Compétition entre Hg^{2+} et Ca^{2+} et EDTA (Y^{4-}) comme ligand

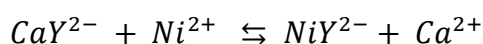


NiY^{2-} qui va former le premier pK_d très élevé. Donc NiY^{2-} plus stable.

- Si on ajoute au complexe NiY^{2-} le cation Ca^{2+} on n'obtient rien :



- Si on ajoute au complexe CaY^{2-} le cation Ni^{2+} on n'obtient un complexe plus stable :



$$K = \frac{[NiY^{2-}][Ca^{2+}]}{[CaY^{2-}][Ni^{2+}]} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} \times \frac{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]} = \frac{K_f(NiY^{2-})}{K_f(CaY^{2-})} = \frac{10^{18,7}}{10^{10,8}} = 10^{7,9} \gg 10^4$$

$\Rightarrow$ la réaction est totale (quantitative).

4.5. Influence du pH sur la complexation

Le pH influence la formation ou la dissociation d'un complexe chaque fois qu'intervient un ligand à caractère acido-basique ; citons à titre d'exemples :

Ion acétate : $CH_3 CO_2^-$; ammoniacque : NH_3 ; ion cyanure : CN^- ; Ion éthylène diamine tétracétate : $4 Y^-$ & l'ion hydroxyde : OH^- provenant en particulier de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. ...etc.

Le pH du milieu joue un rôle crucial dans l'équilibre :

- À **pH acide**, la concentration en ions H^+ est élevée, ce qui favorise la protonation des ligands basiques. Par conséquent, un ligand protoné (HL) est moins disponible pour complexer le métal.
- À **pH basique**, les ligands restent sous forme déprotonée (base conjuguée), ce qui favorise la formation du complexe.

Exemple : Un acide faible devient plus fort par complexation de sa base conjuguée.

On considère l'acide cyanhydrique HCN . C'est un acide faible dont le pK_a (HCN/CN^-) est de 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^- (l'équilibre (2) 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.

➤ **Un complexe à ligand basique est détruit en milieu acide.**

Exemple : $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ contient le ligand NH_3 qui est basique. L'équation bilan liée à cet équilibre est :



En milieu acide, on a la réaction :



L'ammoniaque est en partie consommé par la réaction acido-basique (2) (l'équilibre (2) est fortement déplacé vers la droite car K 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). L'équilibre (1) est donc déplacé vers la droite. Le complexe est donc détruit en milieu acide.

Remarque

La **compétition entre les ligands**, comme les ions OH^- et un autre ligand (L), survient lorsque les deux peuvent se lier à un même accepteur central, typiquement un ion métallique. Cela dépend de plusieurs facteurs :

- Chaque ligand forme un complexe avec l'accepteur métallique en fonction de sa constante de formation (K_f).
- Les ions OH^- sont plus disponibles à des pH élevés (milieu basique). À mesure que le pH augmente, la concentration de OH^- augmente, ce qui favorise leur liaison avec l'accepteur.
- Nature du ligand : Si (L) a une forte affinité pour l'accepteur métallique (par exemple, un ligand contenant des atomes d'azote ou de soufre), il peut surpasser OH^- dans la liaison.

- Concentration relative des ligands : Si OH^- est en excès, même un ligand (L) avec une forte constante de complexation pourrait être écarté. À l'inverse, une forte concentration de L peut déplacer OH^- des complexes déjà formés.

4.6. Titrage complexométrique

Les réactions de complexation sont en général rapides et quantitatives, avec des pK_a souvent supérieurs à 4. Grâce à la détection du point équivalent, elles permettent de déterminer avec précision la concentration des ions métalliques en solution.

Les réactifs complexométriques sont fréquemment utilisés pour doser les cations métalliques. Ils consistent principalement en des composés organiques contenant des groupes donneurs d'électrons, comme des atomes d'azote ou d'oxygène, capables de former des liaisons de coordination avec les ions métalliques. L'E.D.T.A (Y^{4-}), un ligand polyvalent, est l'un des réactifs complexométriques les plus couramment utilisés.

4.6.1. Principe du titrage

Le principe du titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :

- il faut que la réaction soit quasi-totale donc doit correspondre à la formation d'un complexe parfait (K_f supérieur à 10^3).
- il faut détecter le point équivalent c'est-à-dire la composition de la solution telle que l'ion métallique et les ligands se sont totalement transformés en complexe.

On utilise essentiellement trois méthodes :

- Potentiométrie
- Colorimétrie
- Spectrophotométrie

4.6.2. Tracé d'une courbe de titrage M + EDTA

Le tracé d'une courbe de titrage complexométrique est très similaire au calcul d'une courbe de titrage d'un acide fort par une base forte. Le calcul se fait en cinq étapes:

- pM avant l'addition d'agent complexant ;
- pM avant le point d'équivalence ;
- pM au point d'équivalence ;
- pM au-delà du point d'équivalence ;
- pM après l'addition de deux équivalents d'agent complexant.

a) Dosage complexométrique par potentiométrie

On mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence de potentiel constant (électrode au calomel) et une électrode de mesure métallique (indiatrice de la concentration en ion métallique). Au lieu de déterminer le pH, on détermine la concentration de métal $[\text{M}^{n+}]$ ou

pM. Pour cela, on mesure une différence de potentiel E , fonction affine de $pM = -\log [M^{n+}]$ ou $[M^{n+}]$ représente la concentration de l'ion métallique. Cette méthode permet de suivre, en continu, la variation de pM avec le volume de réactif versé v (analogies $pH = f(V)$). Le brusque saut de pM définit le point équivalent.

Exemple : Titrage des ions magnésium par l'EDTA

Pour cela, on utilise un volume $V_0=10$ mL d'une solution contenant exclusivement les ions Mg^{2+} , à la concentration C_0 . Le dosage est réalisé à $pH \approx 10$, maintenu à l'aide d'un tampon ammoniacal (NH_3/NH_4^+), condition favorable à la complexation du magnésium. L'EDTA est utilisé sous sa forme basique Y^{4-} , à une concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure.4.1). Un volume V d'EDTA est ajouté progressivement, tout en mesurant la variation de pMg (Figure.4.2.).

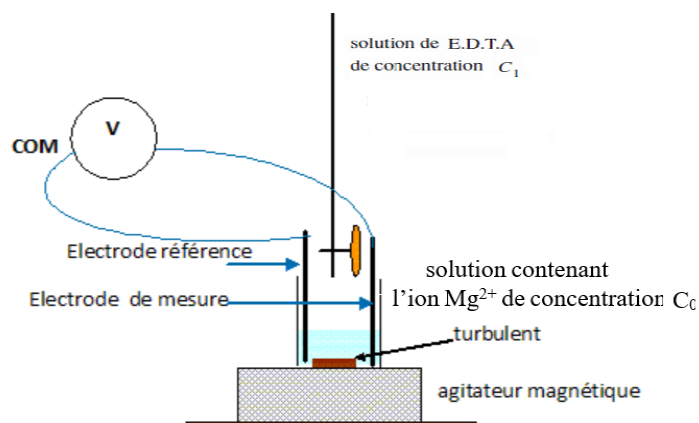


Figure.4.1. Montage d'un dosage complexométrique par potentiométrie.

La réaction du dosage est : $Mg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MgY^{2-}$, $K_f = 10^{8,7}$

$K_f > 10^3$ donc la réaction est totale et on a l'équivalence : $n_{Mg^{2+}} = n_{Y^{4-}}$ soit :

$C_0 V_0 = C V_E$. L'équivalence est déterminée par le brusque saut de pMg.

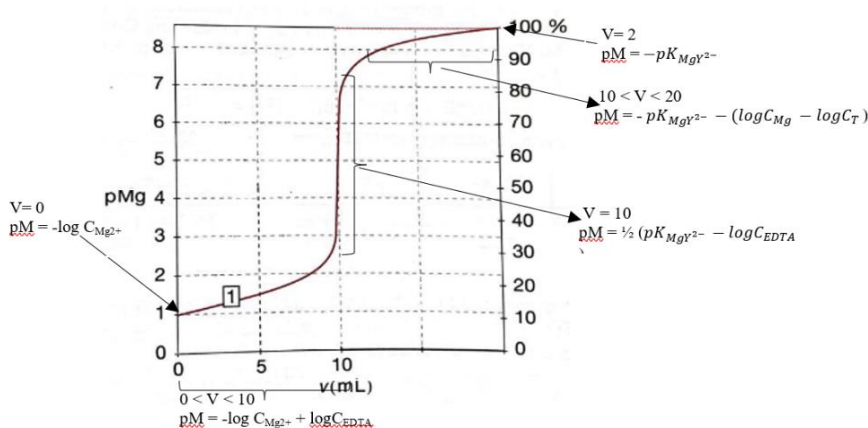


Figure.4.2. Courbe de dosage complexométrique par potentiométrie des ions magnésium (Mg^{2+}) par l'EDTA

b) Dosage complexométrique par colorimétrie

On utilise des indicateurs colorés qui sont des ligands plus faibles et qui forment au niveau du point équivalent un complexe coloré avec la première goutte d'ion métallique en excès (Figure.4.3).

Exemple : Titrage des ions calcium par l'EDTA.

On distingue deux méthodes principales pour doser le calcium Ca^{2+} par complexométrie avec l'EDTA.

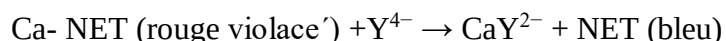
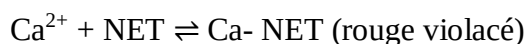
Méthode 1 : Titrage complexométrique du calcium seul par l'EDTA avec le NET (pH $\approx$ 10)

Les réactifs, Ca^{2+} et Y^{4-} (forme basique de l'EDTA), ainsi que le complexe formé CaY^{2-} , sont incolores en solution. Pour détecter le point d'équivalence, on utilise un indicateur coloré, en général le noir ériochrome T (NET).

Celui-ci forme avec l'ion calcium un complexe rouge violacé, moins stable que celui formé avec l'EDTA. Ainsi, lors de l'addition progressive de l'EDTA, ce dernier déplace l'équilibre en complexant les ions calcium, ce qui libère le NET, lequel reprend alors sa couleur bleue.

Ce virage de couleur constitue un bon repère visuel du point d'équivalence. Toutefois, il est pH-dépendant, et doit être réalisé à pH $\approx$ 10, maintenu à l'aide d'un tampon ammoniacal $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

Les réactions mises en jeu sont :



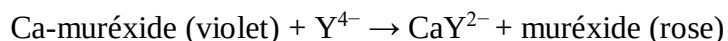
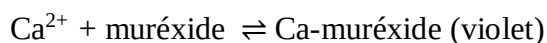
Méthode 2 : Titrage complexométrique du calcium par l'EDTA avec le muréxide (pH $\approx$ 12–13)

Lorsque l'on souhaite doser exclusivement le calcium Ca^{2+} dans une solution pouvant également contenir du magnésium Mg^{2+} , on travaille à pH élevé ($\approx$ 12–13). À ce pH, l'ion magnésium précipite sous forme d'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ce qui permet d'éliminer toute interférence.

Le calcium Ca^{2+} reste en solution et peut donc être dosé de manière sélective à l'aide de l'EDTA. Pour repérer le point d'équivalence, on utilise l'indicateur coloré muréxide, qui forme avec le calcium un complexe violet.

Lors de l'addition progressive de l'EDTA, celui-ci déplace l'équilibre en complexant l'ion calcium. Le muréxide est alors libéré et reprend sa couleur rose. Le changement de couleur du violet au rose indique que le point d'équivalence est atteint.

Les réactions mises en jeu sont :



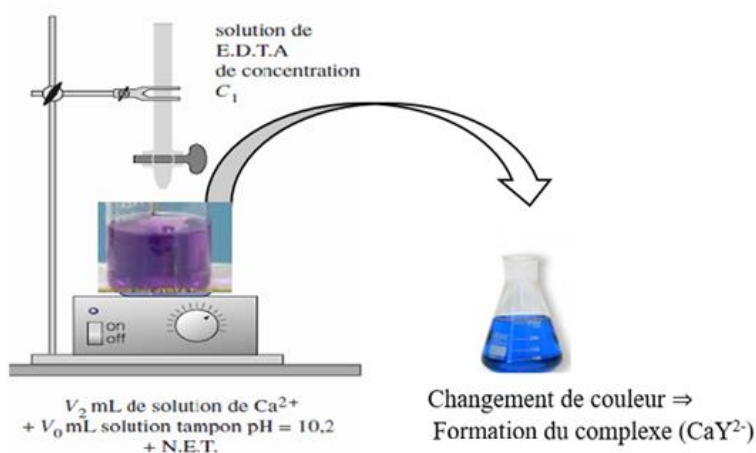


Figure.4.3. Montage d'un dosage complexométrique par colorimétrie.

c) Dosage complexométrique par spectrométrie

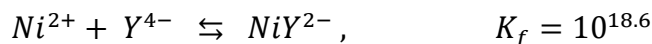
La formation d'un complexe coloré (absorption dans le visible) permet de suivre l'évolution de sa concentration par mesure d'absorbance (Figure.4.4).

Loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon \times l \times [ML_n]$

Avec :

- A : absorbance
- ε : le coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$
- l : la largeur de cuve en cm
- C : la concentration de la solution en mol/L

Exemple : Les ions Ni^{2+} réagissent avec l'EDTA. Ils forment le complexe NiY^{2-} de couleur bleue :



Prendre un volume précis 10 mL de la solution de Ni^{2+} dans un bécher de concentration C, on ajoute 2 mL de la solution tampon pour maintenir le pH à 10. Ajouter une petite quantité d'indicateur murexide. Avant de commencer le titrage, mesurer l'absorbance initiale de la solution à une longueur d'onde caractéristique pour le complexe Ni^{2+} - EDTA (environ 530 nm pour le complexe avec la Murexide).

Titration : on ajoute progressivement la solution d'EDTA à l'aide d'une burette, tout en agitant la solution. Après chaque ajout, mesurer l'absorbance de la solution à la longueur d'onde spécifique, continuer jusqu'à obtenir une stabilisation ou une inversion significative de l'absorbance, indiquant le point équivalent (Figure.4.5). Identifier le volume d'EDTA correspondant au point équivalent, où la complexation est complète.

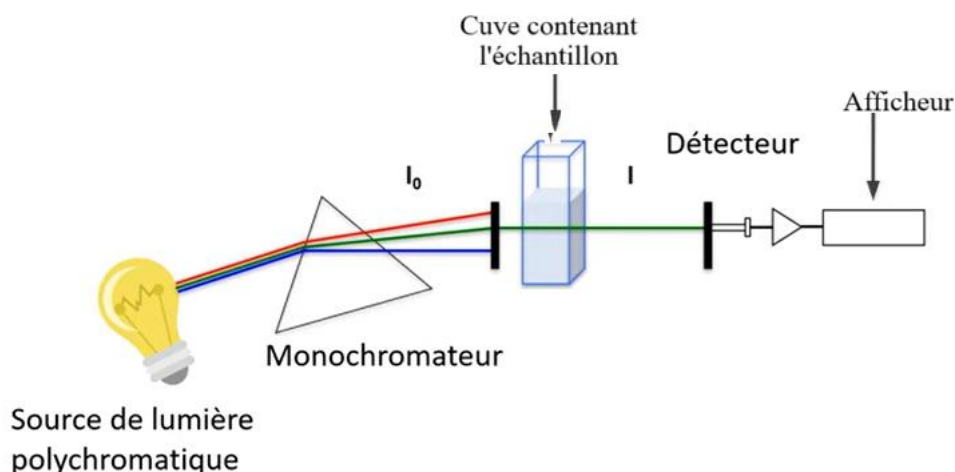


Figure.4.4. Montage d'un dosage complexométrique par spectrométrie

Tracer la courbe d'absorbance (axe Y) en fonction du volume d'EDTA ajouté (axe X). Identifier le volume correspondant au point équivalent. On obtient la courbe suivante et on détermine le point équivalent.

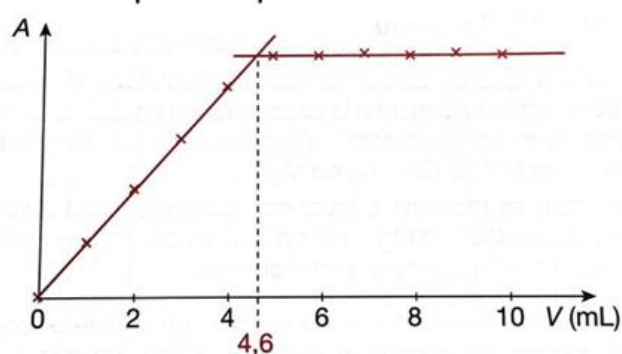
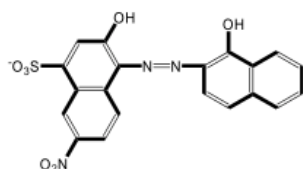


Figure.4.5. Courbe de dosage complexométrique par spectrométrie des ions nickel (Ni^{2+}) par l'EDTA

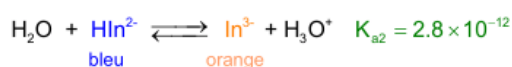
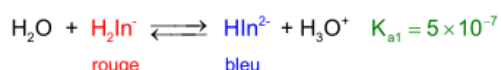
4.5.3. Indicateur de la complexométrie

En général, les indicateurs utilisés sont des colorants organiques, qui forment des chélates colorés avec les ions métalliques dans un domaine de pM qui est caractéristique du cation et de l'indicateur. Les complexes formés sont fortement colorés et détectables visuellement à des concentrations de 10^{-6} à 10^{-7} M.

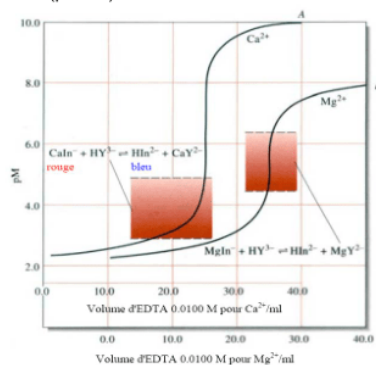
Exemple : **Noir d'ériochrome T** : pour le calcium, magnésium, zinc et l'aluminium



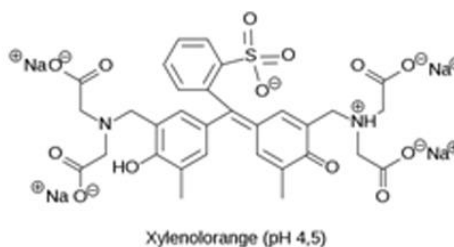
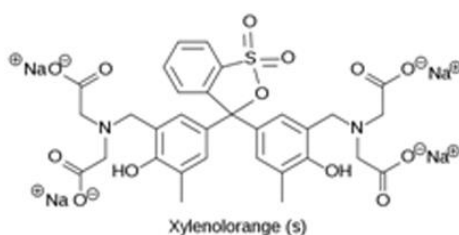
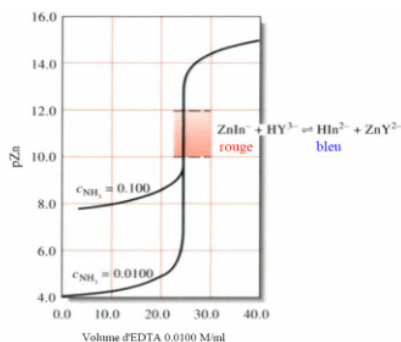
Son comportement d'acide faible est décrit par :



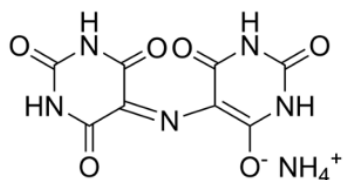
Le noir d'eriochrome T est adapté pour le titrage de Mg^{2+} , mais inadapté pour celui du Ca^{2+} (pH=10)



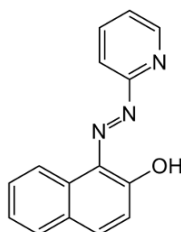
Le noir d'eriochrome T est adapté pour le titrage de Zn^{2+} à pH=9.



- **Orange de xylénol** : pour le gallium, l'indium et le scandium
- **Murexide** : Complémentaire au noir d'ériochrome T utilisé pour le calcium Ca^{2+} (complexe rouge) et aussi Cu^{2+} (complexe orange) et Ni^{2+} et Co^{2+} (complexes jaunes).



- **Le PAN (α -pyridyl- β -azonaphtol)** : Forme des complexes rouges avec Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} . Peut être utilisé à un pH ≤ 6 .



Énoncés des exercices**Exercice N°1**

Donner la réaction de formation et la formule chimique des complexes suivants puis donner l'expression de la constante de dissociation.

- a. Hexacyanoferrate (II) ;
- b. diamine Argent (I) ;
- c. tétraaqua Cuivre (II) ;
- d. hexaamine Cobalt (II) ;

Exercice N°2

Quelle est la charge des ions complexes suivants :

- a. Ferrotétramine
- b. Ferrotrioxalate
- c. Ferripentafluorure
- d. Argentodicyanure

Exercice N°3

Dans une solution molaire d'hexacyanoferrate II de potassium de concentration des ions cyanure est égale à $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$.

Calculer la constante d'instabilité du complexe.

Exercice N°4

Quelles sont les concentrations en ions Hg^{2+} et CN^- , exprimées en molarité, d'une solution $0,100 \text{ mol/L}$ de mercuritétracyanure de potassium ($[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$) ?

Donnée : $K_d([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) = 10^{-41,4}$

Exercice N°5

On mélange une solution de 100ml de sulfate cuivrique de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ avec 500ml d'ammoniaque de concentration $C_1 = 10^{-1} \text{ mol/L}$.

1. Écrire la réaction de formation du complexe.
2. Écrire l'état d'avancement de cette réaction.
3. Calculer la constante de formation du complexe.
4. La réaction de formation du complexe est-elle totale ?
5. Déterminer les concentrations de toutes les espèces chimiques lors de la réaction de complexation à l'état final.

Donnée : $K_d([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2,5 \times 10^{-13}$

Exercice N°6

On considère l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dans une solution aqueuse à 1 mol/L .

1. Déterminer la concentration de Fe^{3+} à pH= 3 ; 5 ; 7 et 10.
2. Quelle conclusion tirez-vous de la comparaison des résultats ?

Données : $K_d ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 6,8 \cdot 10^{-42}$

$$K_a(\text{HCN})/\text{CN}^- = 3 \cdot 10^{-10}$$

Exercice N°7

On donne les constantes de dissociation globale des complexes suivants :

Composé	FeF_3	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	CoF_2
K_d	10^{-12}	$10^{-3,7}$	$10^{-0,8}$	Totalement dissocié

- a) Quel est le complexe formé préférentiellement quand on ajoute des ions SCN^- à une solution contenant des ions Fe^{3+} et Co^{2+} ?
- b) Quelle sera l'action des ions fluorure F^- (apporté par NaF) sur un mélange des deux complexes $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ de couleur rouge et $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ bleu ?
- c) Quelle sera la couleur de la solution ?

Solutions détaillées des exercices

Exercice N°1

- 1) La réaction de formation des complexes puis l'expression de la constante de dissociation :
 - a. **Hexacyanoferrate (II):** $\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \Rightarrow K_d = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$
 - b. **Diamine Argent (I):** $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \Rightarrow K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$
 - c. **Tétraaqua Cuivre (II) :** $\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} \Rightarrow K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]}$
 - d. **Hexaamine Cobalt (II) :** $\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \Rightarrow K_d = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$

Exercice N°2

Charge des ions complexes :

- a. **Ferrotétramine :** $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

l'ion complexe est constitué de : 1 Fe^{2+} et 4 NH_3 , $1 \times (2) + 4 \times (0) = +2$

- b. **Ferrotrioxalate :** $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$;

l'ion complexe est constitué de : 1 Fe^{2+} et 3 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $1 \times (2) + 3 \times (-2) = -4$

- c. **Ferripentafluorure :** $[\text{FeF}_5]^{2-}$;

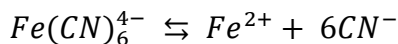
l'ion complexe est constitué de : 1 Fe^{3+} et 5 F^- , $1 \times (3) + 5 \times (-1) = -2$

- d. **Argentodicyanure :** $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$;

l'ion complexe est constitué de : 1 Ag^+ et 2 CN^- , $1 \times (1) + 2 \times (-1) = -1$

Exercice N°3

L'équilibre de dissociation du lion complexe s'écrit :

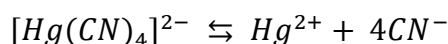


$$K_d = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]}, \text{ avec } [Fe^{2+}] = \frac{[CN^-]}{6}$$

$$d'où: K_d = \frac{[CN^-][CN^-]^6}{6 [Fe(CN)_6^{4-}]} = \frac{[CN^-]^7}{6 [Fe(CN)_6^{4-}]}$$

$$[CN^-] = 1,7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}; \quad [Fe(CN)_6^{4-}] = 1 \text{ mol/L}$$

$$AN: K_d = \frac{(1,7 \times 10^{-6})^7}{6 \times 1} = 6,84 \times 10^{-42}$$

Exercice N°4

$$K_d = \frac{[Hg^{2+}][CN^-]^4}{[Hg(CN)_4]^{2-}}, \quad \text{avec } [Hg^{2+}] = \frac{[CN^-]}{4}$$

- Calcul de $[Hg^{2+}]$ et $[CN^-]$:

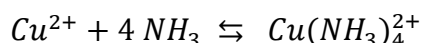
$$[CN^-] = \sqrt[5]{4 [Hg(CN)_4]^{2-} \times K_d},$$

$$AN: [CN^-] = \sqrt[5]{4 \times 0,1 \times 10^{-41,4}} = 4,37 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[Hg^{2+}] = \frac{[CN^-]}{4} = \frac{4,37 \times 10^{-9}}{4} = 1,09 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Exercice N°5

1. La réaction de formation du complexe :



2. L'état d'avancement de cette réaction :

	Cu^{2+}	+ 4 NH_3	$\rightleftharpoons$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
t initial	10^{-3} mol	$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		0 mol
t équilibre	$10^{-3} - x$	$5 \cdot 10^{-2} - 4x$		x

3. Calcul de la constante de formation du complexe

$$K_d = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 2,5 \times 10^{-13}$$

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} \Rightarrow K_f = \frac{1}{K_d}$$

$$AN: K_f = \frac{1}{2,5 \times 10^{-13}} = 4 \times 10^{12}$$

4. La valeur élevée de la constante de formation ($K_f = 4 \times 10^{12}$) montre que la réaction de la formation du complexe est quasi-totale.

5. Détermination des concentrations de toutes les espèces chimiques lors de la réaction de complexation à l'état final :

Lorsque la réaction est totale donc :

$$10^{-3} - x_{Cu^{2+}} = 0 \Rightarrow x_{Cu^{2+}} = n_{Cu^{2+}} = 10^{-3} \text{ mol (réactif limitant)}$$

$$\text{et : } 5 \cdot 10^{-2} - 4x_{NH_3} = 0 \Rightarrow x_{NH_3} = n_{NH_3} = 4,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Concentrations des espèces à l'état final :

$$V_T = V_1 + V_2 = 100 + 500 \Rightarrow V_T = 600 \text{ ml}$$

$$\circ [NH_3] = 7,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

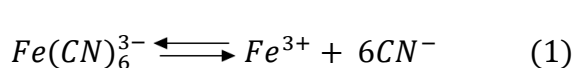
$$\circ [Cu(NH_3)_4^{2+}] = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{K_f [NH_3]^4}; \text{ AN: } [Cu^{2+}] = \frac{1,67 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{12} (7,67 \times 10^{-2})^4} \Rightarrow$$

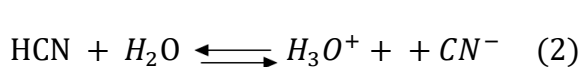
$$\circ [Cu^{2+}] = 1,206 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

Exercice N°6

1. Soient les équilibres suivants :



$$K_d = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$



$$K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]}$$

De (1) on tire: $6 [Fe^{3+}] = [CN^-]$

Etant donné qu'on est en milieu acide on a :

$$6 [Fe^{3+}] = [CN^-] + [HCN] = [CN^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)$$

Elevons au 6^e les deux membres :

$$6^6 [Fe^{3+}]^6 = [CN^-]^6 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^6 = K_d \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe^{3+}]} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^6$$

Or $[Fe(CN)_6^{3-}] = C = 1 \text{ mol/L}$ car le complexe est stable ($K_d ([Fe(CN)_6]^{3-}) = 6,8 \cdot 10^{-42}$)

$$[Fe^{3+}]^7 = \frac{K_d}{6^6} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^6 \Rightarrow [Fe^{3+}] = \sqrt[7]{\frac{K_d}{6^6} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^6}$$

$$[Fe^{3+}] = \sqrt[7]{\frac{6,8 \times 10^{-42}}{6^6} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{3 \times 10^{-10}} \right)^6}$$

AN :

$$\circ \text{ pH} = 3 \quad [Fe^{3+}] = 0,11 \text{ mol/L}$$

- pH = 5 $[\text{Fe}^{3+}] = 2,13 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
- pH = 7 $[\text{Fe}^{3+}] = 5,73 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- pH = 10 $[\text{Fe}^{3+}] = 0,36 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

2. Conclusion : la concentration de Fe^{3+} augmente en milieu acide donc le complexe est instable dans ce milieu. Les complexes provenant d'acides faibles sont instables en milieu acide.

Exercice N°7

a) La constante de dissociation (K_d) est une mesure de la stabilité du complexe. Plus K_d est faible, plus le complexe est stable.

$\text{Fe}(\text{SCN})_3$ a un $K_d = 10^{-3,7}$, ce qui est beaucoup plus petit que $K_d = 10^{-0,8}$ pour $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$.

Le mélange de SCN^- à une solution contenant des ions Fe^{3+} et Co^{2+} , donne lieu à la formation préférentielle du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

b)

- Les ions F^- remplaceront les ligands SCN^- dans le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ en raison de la forte affinité de Fe^{3+} pour F^- . Cela conduit à la formation du complexe très stable FeF_3 , entraînant la destruction de $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.
- Pour le complexe $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$: Les ions F^- interagiront peu avec Co^{2+} , car CoF_2 est totalement dissocié en solution. Ainsi, le complexe $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ pourrait rester intact ou être partiellement affecté.

c) Couleur finale de la solution :

- Le complexe rouge $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ est détruit, éliminant sa contribution à la couleur.
- Le complexe bleu $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ subsiste principalement, ce qui donne à la solution une teinte **bleue**.

Chapitre 5

Réactions d'oxydo-réduction

5.1 Définitions

5.1.1 Couple d'oxydo-réduction (ou couple redox)

5.1.2 Nombre ou degré d'oxydation « *n. o* »

5.2 Formule de Nernst

5.2.1 Valeurs numériques

5.2.2 Exemples d'écritures

5.3 Application de la formule de Nernst

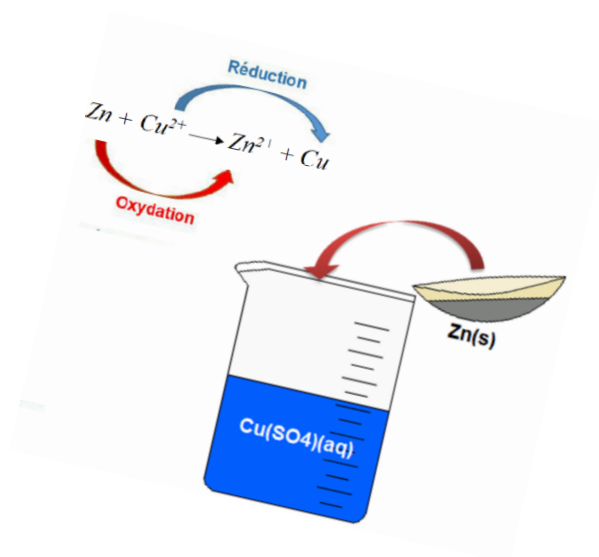
5.4 Dosage d'oxydo-réduction

5.5 Réalisation pratique

5.6 Indicateurs colorés redox

Énoncés des exercices

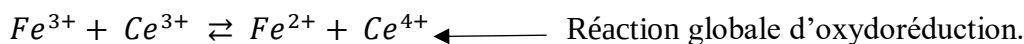
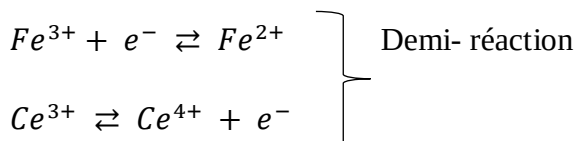
Solutions détaillées des exercices



5.1 Définitions

- ❖ **Oxydant** : une espèce chimique capable de capter des électrons on le note par "Ox".
- ❖ **Réducteur** : une espèce chimique capable de céder des électrons on le note par "Red".
- ❖ **Oxydation** se manifeste par une perte d'électrons ou augmentation du degré d'oxydation.
- ❖ **Réduction** : se manifeste par un gain d'électrons ou diminution du nombre d'oxydation.
- ❖ **Réaction redox** : une réaction au cours de laquelle on a échange d'électrons entre deux couples redox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 . Le transfert d'électrons se fait soit directement en solution aqueuse soit à l'aide d'un circuit électrique.

Exemples



Une telle réaction fait intervenir « engage » toujours deux couples redox.

5.1.1 Couple d'oxydo-réduction (ou couple redox)

L'oxydation et la réduction sont deux phénomènes qui se produisent simultanément au cours d'une même réaction. Ils mettent en jeu une forme réduite et une forme oxydée d'un corps.



On parle alors de couple redox et de demi-équation redox. Couple redox : Ox/Red

L'exemple précédent : le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est défini par $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

Ce^{4+}/Ce^{3+} est défini par $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$

5.1.2 Nombre ou degré d'oxydation « n. o »

En tout état de cause, les nombres d'oxydations que peut avoir un élément sont toujours compatibles avec sa structure électronique et varient dans un domaine bien déterminé. C'est un nombre entier positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains. Il indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de l'élément, par rapport à l'atome neutre.

a) Règles

	<i>n. o</i>	Exemple
Ion simple	La charge portée par l'ion	Fe^{2+} : (+II) ; Cl^- : (-I)
Molécule	$\sum n.o$ des éléments dans la molécule est nulle	Fe : (0)
Ion complexe	$\sum n.o$ des éléments dans l'ion = charge réelle de l'ion	MnO_4^- : $n.o(\text{Mn}) + 4n.o(\text{O}) = -1$

b) Cas particuliers

- Le *n. o* de l'oxygène dans les composés oxygénés est égale à (-II) sauf dans les peroxydes ou son *n. o* = -I [H_2O_2 ; K_2O_2 ; Na_2O_2 ...], et dans F_2O ou le *n. o* = +II.
- Le *n. o* de l'hydrogène dans les composés hydrogénés est égal à +I sauf dans les hydrures [LiH ; NaH ; KH ; ...] ou son *n. o* est -I.

Remarque

Le nombre d'oxydation d'un élément dépend de la molécule ou ion dans lequel il est engagé.

Un élément peut, donc, avoir plus qu'un nombre d'oxydation.

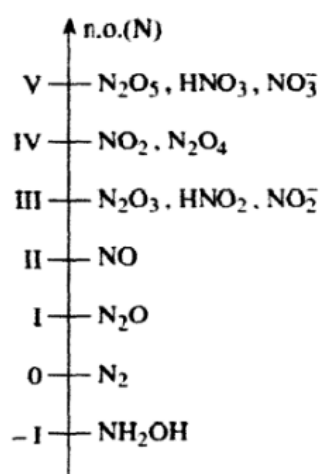
Exemple

Schéma 1 : Nombre d'oxydation de l'azote dans divers dérivés azotés.

5.1.3 Équilibrage des réactions redox

Il permet d'équilibrer rapidement une réaction redox :

a) à partir des demi-réaction redox :

- Repérer les éléments oxydés et réduits et calculer leur *n. o*. Dans un même couple, l'oxydant est celui ayant le *n. o* le plus élevé.
- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.

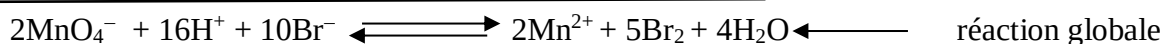
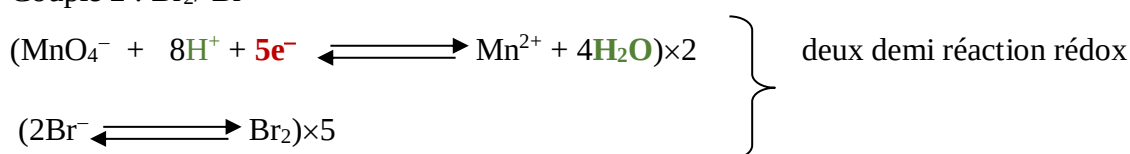
- Ajuster les coefficients multiplicateurs de façon à ce que le nombre d'électrons mis en jeu dans chaque demi-réaction soit le même.
- Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi-réaction (les électrons doivent disparaître).
- Equilibrer les charges, si nécessaire, avec des ions H^+ (milieu acide) ou OH^- (milieu basique) et compléter avec H_2O .

Exemple 1 :

Equilibrer la réaction suivante en milieu acide : $MnO_4^- + Br^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + Br_2$

Couple 1 : MnO_4^- / Mn^{2+}

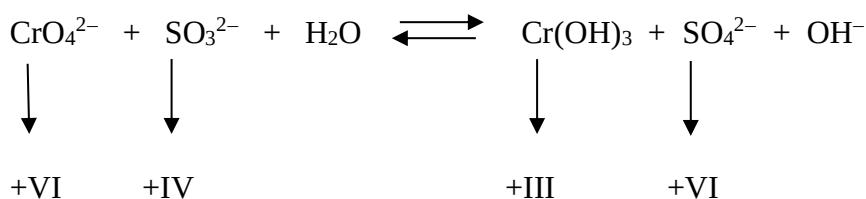
Couple 2 : Br_2 / Br^-

**b) à partir de la réaction globale :**

Sachant que l'augmentation du **n.o** d'un des atomes de la forme réduite doit être égale à la diminution du **n.o** d'un des atomes de la forme oxydée, on peut équilibrer une réaction redox en déterminant les coefficients stœchiométriques de la réaction.

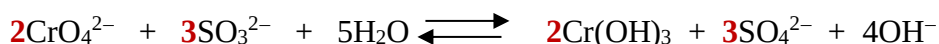
Exemple 2 :

Equilibrer la réaction suivante en milieu basique :



Le **n.o** de (Cr) diminue de III } Il faut donc **2** CrO_4^{2-} et **3** SO_3^{2-}
 Le **n.o** de (S) augmente de II }

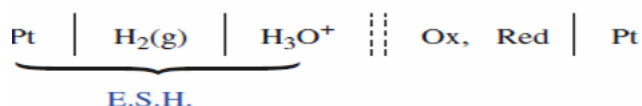
Les autres coefficients s'en déduisent on obtient ainsi :



5.2 Formule de Nernst

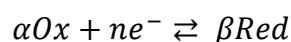
La formule de Nernst est une équation fondamentale en électrochimie qui décrit comment le potentiel d'une demi-pile ou d'une pile électrochimique dépend des conditions expérimentales, notamment des concentrations des espèces impliquées, de la température et des caractéristiques du système. Elle est utilisée pour prédire le potentiel en conditions non standard. À un couple Ox/Red est associé un potentiel standard E° (fixe), qui définit le pouvoir réducteur et oxydant.

Considérons la pile définie par le schéma suivant :



Constituée par l'association :

- d'une demi pile ou électrode standard à hydrogène : $P(\text{H}_2) = 1,00$ bar et $\text{pH} = 0$
- d'une électrode mettant en jeu le couple Ox/Red, tel que :



Comme $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0$ V, la f.é.m. de cette pile est égale au potentiel d'oxydoréduction $E(\text{Ox/Red})$ du couple Ox/Red considéré. La valeur de ce potentiel d'oxydoréduction est donnée par la formule de Nernst, encore appelée relation de Nernst :

$$E_{(\text{Ox/Red})} = E_{(\text{Ox/Red})}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{(a_{(\text{Ox})})^\alpha}{(a_{(\text{Red})})^\beta} \right)$$

Expression dans laquelle :

- $E_{(\text{Ox/Red})}^0$ est le potentiel standard d'oxydoréduction du couple considéré à la température T ;
- R , la constante des gaz parfait ($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- T , la température exprimée en kelvin (K) ;
- F , la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- $a(\text{Ox})$, l'activité de l'espèce Ox et $a(\text{Red})$, celle de l'espèce Red.

5.2.1 Valeurs numériques

Les logarithmes décimaux étant très utilisés en chimie, la formule de Nernst est souvent utilisée sous la forme suivante :

$$E_{(\text{Ox/Red})} = E_{(\text{Ox/Red})}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(10) \cdot \log \left(\frac{(a_{(\text{Ox})})^\alpha}{(a_{(\text{Red})})^\beta} \right)$$

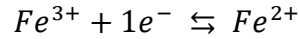
À 25°C , soit 298.1 K :

$$\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(10) = \frac{8,314 \times 298,1}{96485} \times 2,303 = 0,059\text{V}$$

5.2.1 Exemples d'écritures

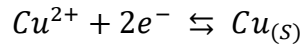
Pour alléger l'écriture, nous omettons, dans l'expression de la formule de Nernst, les grandeurs C^0 et P^0 , mais les concentrations seront toujours exprimées en mol. L⁻¹ et les pressions en bar.

- Couple Fe^{3+}/Fe^{2+} :



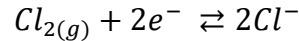
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{R.T}{F} \ln \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \approx E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

- Couple Cu^{2+}/Cu :



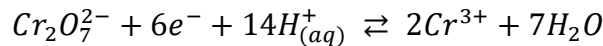
$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{R.T}{2F} \ln([Cu^{2+}]) \approx E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log([Cu^{2+}])$$

- Couple $Cl_{2(g)}/Cl^-$:



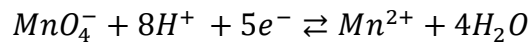
$$E_{Cl_2/Cl^-} = E_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{R.T}{2F} \ln \left(\frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2} \right) \approx E_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2} \right)$$

- Couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$:



$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} \approx E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right)$$

- Couple MnO_4^-/Mn^{2+} :



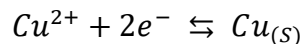
$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} \approx E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right)$$

5.3 Application de la formule de Nernst

- **Calcul du potentiel des électrodes**

La formule permet de déterminer le potentiel d'une électrode dans une solution où les concentrations des espèces ne sont pas standard (1 M).

Exemple : Une électrode de cuivre en présence d'ions ($E^0 = 0,34V$, $[Cu^{2+}] = 0,01M$)



$$E_{Cu^{2+}/Cu} \approx 0,34 + \frac{0,059}{2} \log([0,01]) = 0,28 V$$

- **Calcul du pH avec une électrode d'hydrogène**

Pour l'électrode standard à hydrogène (SHE) le couple mis en jeu : H^+/H_2

Réduction de H^+ : $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ $E^0 = 0 \text{ V}$ et $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right) \Rightarrow E_{H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH}$$

Exemple : une solution très acide $\text{pH} \approx 0 \Rightarrow E_{H^+/H_2} = 0$

- **Étude des piles électrochimiques**

Dans une pile, la formule de Nernst est utilisée pour calculer la force électromotrice (f.e.m).

$$\Delta E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}.$$

Exemple : La pile Daniell

La plus connue est la pile Daniell (Figure.5.1) constituée des couples : Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu .

D'après les potentiels respectifs de chaque couple rédox :

$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ V}$ et $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V}$, il va y avoir oxydation du zinc (dissolution du zinc métallique) et dépôt de cuivre.

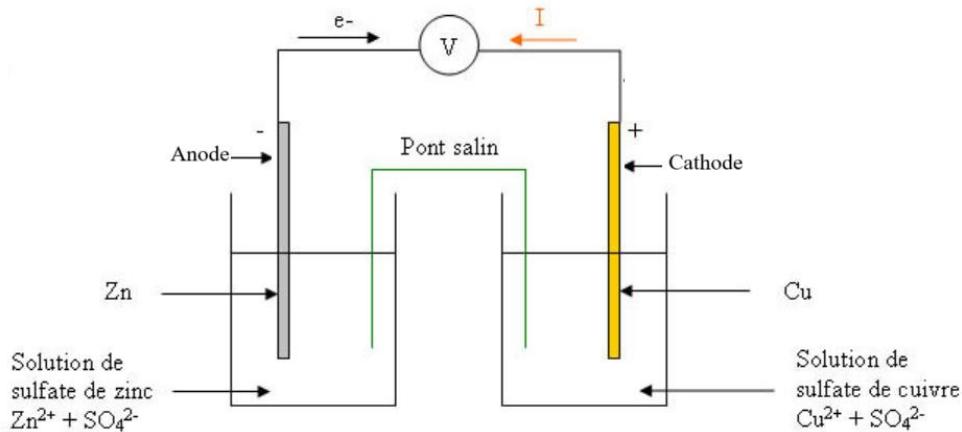
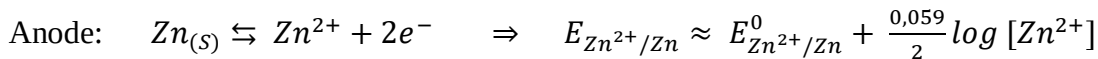
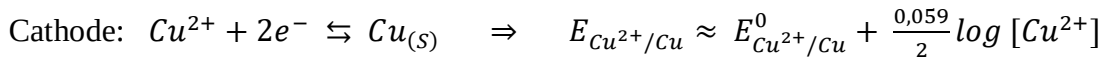


Figure.5.1. Pile Daniell : Principe de fonctionnement

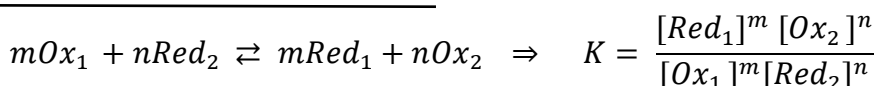
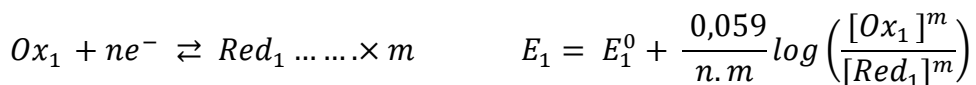


$$\Delta E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}.$$

$$\Delta E_{\text{pile}} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}] - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \frac{0,059}{2} \log [Zn^{2+}]$$

• Détermination de constante d'équilibre (K)

L'état d'équilibre étant caractérisé par l'égalité du potentiel des couples présents. Considérons, à 298 K, la réaction mettant en jeu les deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 .



Condition d'équilibre $E_1 = E_2$ en déduit : $\Delta E = 0$ V

$$\Rightarrow E_1^0 + \frac{0,059}{n.m} \log \left(\frac{[Ox_1]^m}{[Red_1]^m} \right) = E_2^0 + \frac{0,059}{n.n} \log \left(\frac{[Ox_2]^n}{[Red_2]^n} \right)$$

$$\Rightarrow (E_1^0 - E_2^0) = \frac{0,059}{n.m} \left(\log \frac{[Ox_2]^n}{[Red_2]^n} - \log \frac{[Ox_1]^m}{[Red_1]^m} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta E^0 = \frac{0,059}{n.m} \left(\log \frac{[Ox_2]^n [Red_1]^m}{[Red_2]^n [Ox_1]^m} \right) \Rightarrow \Delta E^0 = \frac{0,059}{n.m} \log K,$$

$$\Rightarrow \log K = \frac{\Delta E^0}{0,059} n.m \Rightarrow K = 10^{\frac{\Delta E^0}{0,059} n.m}$$

On peut aussi calculer la constante d'équilibre à partir de : $\Delta G^0 = nFE^0 = -RT \ln K$

5.4 Dosage d'oxydo-réduction

Ils sont réalisés pour déterminer la concentration dans une solution d'une espèce ayant des propriétés oxydo-réductrices. La réaction de dosage doit être quantitative (différence de potentiel entre les deux couples suffisante), unique (pas d'autres espèces susceptibles de réagir avec la solution titrante ou les espèces formées) et rapide. A l'équivalence, les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométrique, c'est à dire que la quantité d'électrons que peut capter l'oxydant est alors égale à la quantité d'électrons qu'est susceptible de céder le réducteur.

La détection de l'équivalence peut être réalisée de différentes manières :

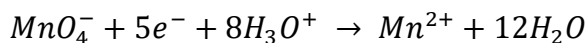
- ❖ Un des réactifs ou l'un des produits est coloré (MnO_4^- , I_2 ...) et l'apparition de la couleur du produit ou la disparition de la couleur du réactif indique l'équivalence
- ❖ Suivi de l'évolution du potentiel des couples oxydo-réducteurs, l'équivalence se traduisant par un saut de potentiel ;
- ❖ À l'aide d'indicateurs colorés d'oxydoréduction.

5.5 Réalisation pratique

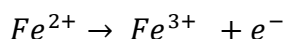
Exemple 1 : Dosage d'une solution contenant des ions Fe^{2+} par une solution de $KMnO_4$

Le permanganate de potassium ($KMnO_4$) est un oxydant fréquemment utilisé pour des ions ferreux (Fe^{2+}).

- Solution oxydante : couple MnO_4^-/Mn^{2+} ($E_1^0 = 1,51 V$)



- Solution réductrice : couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E_2^0 = 0,77 V$)



- L'équation de dosage est : $MnO_4^- + 5Fe^{3+} + 8H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{2+} + 12H_2O$

L'**équivalence** est atteinte lorsque le nombre d'électrons que peut capter l'oxydant est égale au nombre d'électrons susceptible d'être cédé par le réducteur c'est-à-dire : $C_1V_1 = 5C_2V_E$

Le **volume à l'équivalence** s'écrit donc : $V_E = \frac{C_1V_1}{5C_2}$

Calcul de la constante d'équilibre :

$$\log K = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0,059} n.m = \frac{1,51 - 0,77}{0,059} 5 \Rightarrow \log K = 61,667 \Rightarrow K = 4,641 \times 10^{61}$$

On remarque que **K** est très élevé donc la réaction de dosage est : quantitative, unique et rapide

	MnO_4^-	+	$8H^+$	+	$5Fe^{2+}$	$\longrightarrow$	Mn^{2+}	+	$5Fe^{3+}$	+	H_2O
$V = 0$	C_2V_2		1		C_1V_1		0		0		Excès
Avant l'équivalence : $V < V_E$	$\approx \xi$		1		$C_1V_1 - 5C_2V_2$		C_2V_2		$5C_2V_2$		Excès
À l'équivalence : $V = V_E$	$\approx \xi$		1		$\approx \xi$		C_2V_E		$5C_2V_E$		//
Après l'équivalence : $V > V_E$	$C_2V_2 - C_2V_E$		1		$\approx \xi$		C_2V_E		$5C_2V_E$		//

Avant l'équivalence : ($V < V_E$)

Le potentiel s'écrit à partir de l'expression du potentiel du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} , la concentration en MnO_4^- est infinitésimale et impossible.

Les concentrations des espèces s'écrivent :

$$[Fe^{2+}] = \frac{C_1V_1 - 5C_2V_2}{V_1 + V_2}, \quad [Fe^{3+}] = \frac{5C_2V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [Mn^{2+}] = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2} \quad (\text{Voir figure 2})$$

À tout moment du dosage, le potentiel de la solution donné par l'une des deux formules de

$$\text{Nernst :} \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \approx E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) = 0,77 + 0,059 \log \frac{5C_2V_2}{C_1V_1 - 5C_2V_2}$$

(voir figure.5.1).

À la demi-équivalence : ($V_2 = \frac{V_E}{2}$)

En replace V_2 par $\frac{V_E}{2}$ dans la formule de Nernst et on a $C_1V_1 = 5C_2V_E$ on obtient :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{5C_2V_E}{2C_1V_1 - 5C_2V_E} \Rightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 V$$

À l'équivalence : ($V = V_E$)

D'après le bilan de matière :

$$n_{Mn^{2+}}(formé) = C_2V_E \text{ et } [Mn^{2+}] = \frac{C_2V_E}{V_E + V_2}$$

$$n_{Fe^{3+}}(formé) = 5C_2V_E \text{ et } [Fe^{3+}] = \frac{5C_2V_E}{V_E + V_2}$$

Nous avons vu d'autre part que $C_1V_1 = 5C_2V_E$ ou encore $n_{Fe^{2+}}(initial) = 5n_{MnO_4^-}(versé)$

$$\left. \begin{aligned} n_{Fe^{2+}}(initial) &= n_{Fe^{2+}}(restant) + n_{Fe^{3+}}(formé) \\ n_{MnO_4^-}(versé) &= n_{MnO_4^-}(restant) + n_{Mn^{2+}}(formé) \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow n_{Fe^{2+}}(restant) + n_{Fe^{3+}}(formé) = 5(n_{MnO_4^-}(restant) + n_{Mn^{2+}}(formé))$$

$$\text{C'est-à-dire : } n_{Fe^{2+}}(restant) + 5C_2V_E = 5n_{MnO_4^-}(restant) + 5C_2V_E$$

$$\text{On obtient donc : } n_{Fe^{2+}}(restant) = 5n_{MnO_4^-}(restant) \text{ soit : } 5[MnO_4^-] = [Fe^{2+}]$$

$$\text{Le potentiel s'écrit : } E_E \approx E_1^0 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right) = E_2^0 + 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

$$\text{On peut alors écrire : } 6E_E = 5E_1^0 + E_2^0 + 0,059 \log \frac{[MnO_4^-][Fe^{3+}]}{[Mn^{2+}][Fe^{2+}]} \Rightarrow 6E_E = 5E_1^0 + E_2^0$$

$$\text{donc : } E_E = \frac{5E_1^0 + E_2^0}{6} \text{ (voir figure. 5.1)}$$

Après l'équivalence : ($V > V_E$)

Le potentiel s'écrit donc :

$$E_1 \approx E_1^0 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right) = E_1^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{C_1(V_1 - V_E)}{C_1V_E} \Rightarrow E_1^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{(V_1 - V_E)}{V_E}$$

A la fin du dosage quand $V_1 = 2V_E$ la double équivalence, on a : $E = E_1^0 = 1,51 V$

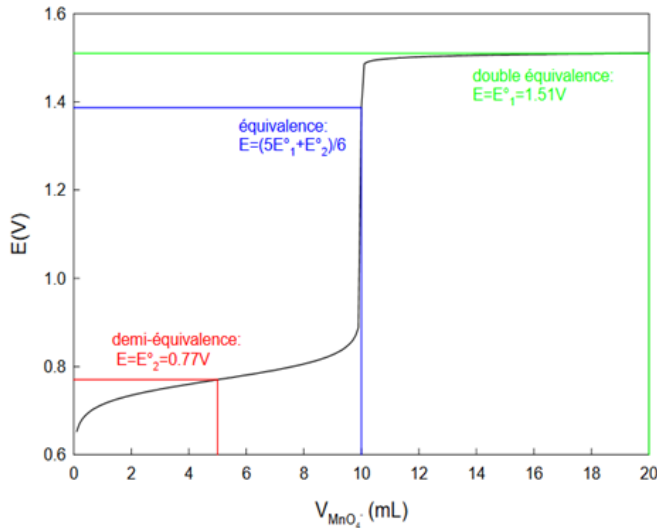


Figure.5.2. Courbe de dosage rédox de potentiel en fonction du volume versé d'une solution contenant des ions Fe^{2+} par une solution de KMnO_4

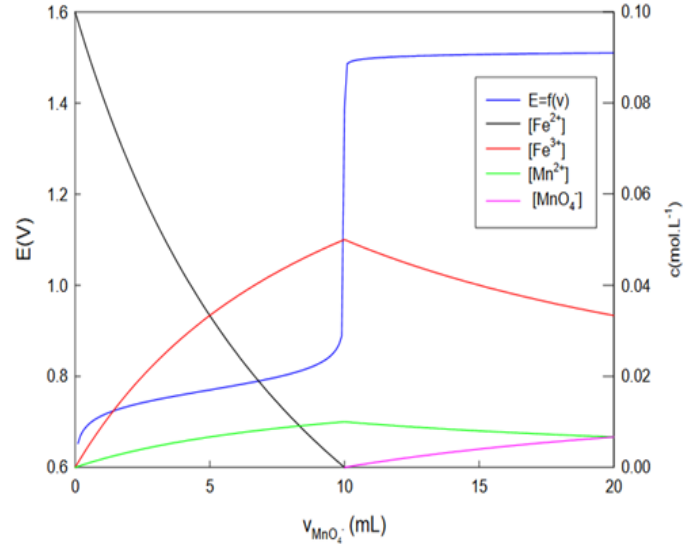
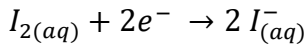


Figure.5.2. Courbe de potentiel et concentrations des diverses espèces au cours du dosage.

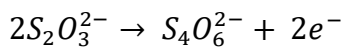
Exemple 2 : Dosage d'une solution de diiode par les ions thiosulfates

On titre une solution de diiode avec une solution d'ions thiosulfate. Les couples mis en jeu sont :

- Solution réductrice : couple I_2/I^- ($E_1^0 = 0,54 \text{ V}$)



- Solution oxydante : couple $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ($E_2^0 = 0,08 \text{ V}$)



- L'équation de dosage est : $\text{I}_{2(aq)} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}_{(aq)}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Le diiode (réactif titré) est l'oxydant de cette réaction et l'ion thiosulfate (réactif titrant) constitue le réducteur.

À l'équivalence :

$$2 n_{\text{I}_{2(aq)}}(\text{initial}) = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}(\text{versé}) \Rightarrow C_{\text{Ox}} = \frac{C_{\text{Red}} \times V_E}{2V_{\text{Ox}}}$$

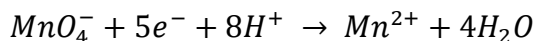
$$\text{et : } E_E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

Remarque : La solution de thiosulfate de sodium est incolore et la solution de diiode est brune. À l'équivalence la solution devient incolore, il n'y a plus de diiode dans le milieu réactionnel pour réagir avec les ions thiosulfate.

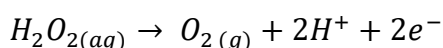
Exemple 3 : Dosage d'une eau oxygénée par manganimétrie.

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Les couples mis en jeu sont :

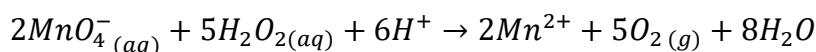
- Solution réductrice : couple MnO_4^-/Mn^{2+} ($E_1^0 = 1,51 V$)



- Solution oxydante : couple $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$ ($E_2^0 = 0,68 V$)



L'équation de dosage est :



La présence des ions H_3O^+ indique que la réaction doit se faire en milieu acide. L'eau oxygénée (réactif titré) est le réducteur de cette réaction et l'ion permanganate (réactif titrant) constitue l'oxydant.

À l'équivalence :

$$2 n_1 H_2O_{2(aq)}(initial) = 5 n_2 MnO_4^-(versé) \Rightarrow C_{Réd} = \frac{5 C_{Ox} \times V_E}{2V_{Réd}}$$

$$et : E_E = \frac{5 E_1^0 + 2 E_2^0}{7}$$

Remarque : La solution de permanganate de potassium est violette et la solution d'eau oxygénée est incolore. À l'équivalence la solution devient rose, il n'y a plus d'eau oxygénée dans le milieu réactionnel pour réagir avec les ions permanganate.

5.6 Indicateurs colorés redox

Les indicateurs colorés rédox sont des substances dont les formes oxydée et réduite ont des couleurs différentes. Ils réagissent au potentiel rédox de la solution, ce qui les rend utiles pour repérer le point d'équivalence lors d'un dosage. Pour qu'un changement de couleur soit perceptible à l'équivalence, le potentiel standard de l'indicateur doit être proche de celui de la solution. De plus, il est essentiel de les ajouter en très petite quantité pour éviter toute perturbation du dosage.

Ces indicateurs fonctionnent en passant progressivement de leur forme réduite dominante à leur forme oxydée dominante sur une plage de potentiel de quelques dixièmes de volts. Leur mode de fonctionnement ressemble à celui des indicateurs colorés utilisés en chimie acido-basique, mais avec une spécificité marquée. En effet, chaque indicateur rédox est souvent associé à un agent titrant précis. Par exemple, l'amidon est utilisé avec le diiode (I_2), tandis que l'orthophénantroline ferreuse convient aux ions Fe^{2+} .

Le choix et l'utilisation des indicateurs rédox sont donc plus complexes que pour les indicateurs acido-basiques. Dans les dosages manganométriques, les ions permanganate (MnO_4^-), de couleur violette, agissent à la fois comme agent titrant et indicateur. Au cours de la réaction, ils sont réduits en ions Mn^{2+} , incolores. À l'équivalence, la première goutte de permanganate en excès colore la solution en rose, ce qui permet de repérer ce point avec précision.

Le tableau.5.1 résume les principaux indicateurs rédox utilisés en chimie analytique :

Tableau.5.1. Les principaux indicateurs rédox utilisés

Indicateur	Couleur de la forme oxydée	E° (V/ENH) à pH = 0	Couleur de la forme réduite
Rouge neutre	Rouge	0,24	Incolore
Bleu de méthylène	Bleu pâle	0,52	Incolore
Complexe diiode – amidon	Bleu foncé	0,53	Incolore
Diphénylamine	Violet	0,76	Incolore
Acide diphénylamine sulfonique	Rouge violet	0,85	Incolore
Acide N-phényl anthranilique	Rouge	0,89	Incolore
Complexe fer dipyridyl	Bleu très pâle	1,02	Incolore
o-Phénanthroline ferreuse	Bleu pâle	1,06	Rouge
Complexe fer – phénanthroline	Bleu pâle	1,14	Rouge
Nitro-5, phénanthroline ferreuse	Bleu pâle	1,25	Rouge

Énoncés des exercices**Exercice N°1**

Donner le nombre d'oxydation (n.o) des différents éléments dans :

COCl_2 , NH_3 , et NH_4^+ ;

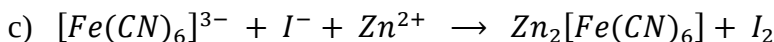
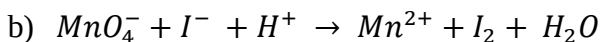
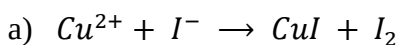
SO_3 , H_2SO_4 , et SO_4^{2-} ;

HCrO_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr_2O_3 ;

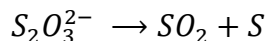
KMnO_4 , MnO_4^- et MnO_2 .

Exercice N°2

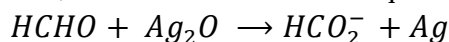
1) Équilibrer les réactions oxydoréduction suivantes et préciser les couples rédox en présence :



2) Équilibrer la réaction de dismutation de l'ion thiosulfate en milieu acide :



3) Équilibrer la réaction suivante, effectuée en milieu basique :

**Exercice N°3**

Équilibrer les équations d'oxydoréduction suivantes :

1) - Oxydation en milieu basique de $\text{SO}_3^-/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ par réduction de KIO_3/KI .

3) - Oxydation en milieu acide de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

Exercice N°4

On étalonne une solution de permanganate (MnO_4^-) à l'aide d'un dosage par l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Il faut 31,2 ml d'une solution de permanganate pour que la réaction avec 0,11 g d'acide oxalique soit complète.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide oxalique et le permanganate de potassium, puis démontrer que cette réaction est totale.
2. Quelle est la concentration molaire de la solution de MnO_4^- ?

Données : $E_1^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ et $E_2^0(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,49 \text{ V}$

Exercice N°5

Un minerai de fer pesant 0,1 g et contenant 99,78% de fer pur est dissous dans de l'acide chlorhydrique (HCl). Le fer métallique est transformé en ions fer (II), qui sont ensuite oxydés en ions fer (III) en présence de brome (Br_2).

1. Déterminer la masse de SnCl_2 contenue dans un litre de solution, sachant que 9,47 mL de cette solution sont nécessaires pour réduire tous les ions fer (III) en ions fer (II).
2. Calculer la normalité de la solution de SnCl_2 utilisée comme agent réducteur.

Exercice N°6

À 10,0 cm³ d'une solution d'ions ferriques 0,100 M ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $E_2^0 = 0,77 \text{ V}$) (solution A) on ajoute progressivement une solution d'ions stanneuse (étain) 0,0500 M ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$; $E_2^0 = 0,15 \text{ V}$).

- a) Écrire l'équation chimique de la réaction.
- b) Calculer la constante d'équilibre (K).
- c) Calculer les concentrations à l'équilibre des différentes espèces en solution lorsqu'on a ajouté 5,00 cm³ de la solution stanneuse à la solution A (solution B).
- d) Calculer le potentiel de la solution B.

Exercice N°7

Une électrode de cuivre plonge dans une solution de nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de concentration initiale 0,100 mol/L (solution A). Le potentiel standard de l'électrode de cuivre est $E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V}$.

1. Calculer le potentiel pris par l'électrode de cuivre :
 - a) Sans tenir compte de la force ionique.
 - b) En tenant compte de la force ionique.
2. Reprenez les mêmes calculs dans les conditions suivantes :
 - a) La solution est diluée au dixième à l'aide d'eau distillée (solution B).
 - b) La solution est diluée au centième à l'aide d'eau distillée (solution C).
3. Comparez les résultats obtenus dans chaque cas et tirez des conclusions sur l'impact de la dilution et de la force ionique sur le potentiel.

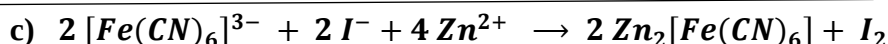
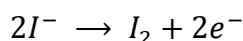
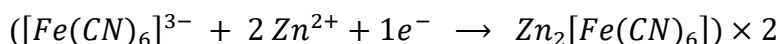
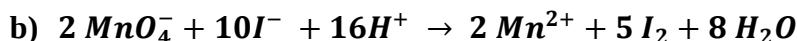
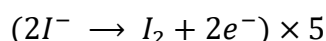
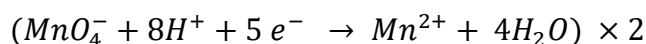
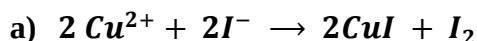
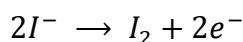
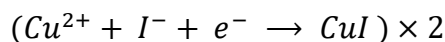
Solutions détaillées des exercices**Exercice N°1**

- COCl_2 : n.o. (O) = -II ; n.o. (C) = +IV ; n.o. (Cl) = -I
- NH_3 : n.o. (H) = +I ; n.o. (C) = +IV
- NH_4^+ : possède les mêmes n.o. que NH_3 , puisqu'elle est sa base conjuguée.
- SO_3 : n.o. (O) = -II ; n.o. (S) = +VI
- H_2SO_4 : n.o. (H) = +I ; n.o. (S) = +VI
- SO_4^{2-} : n.o. (O) = -II ; n.o. (S) = +VI
- HCrO_3 : n.o. (Cr) = +V
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: n.o. (Cr) = +VI

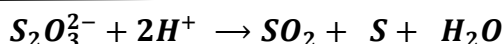
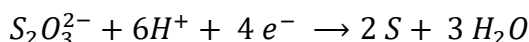
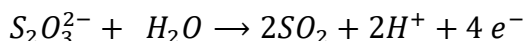
- Cr_2O_3 : n.o. (Cr) = +III
- KMnO_4 : n.o. (K) = +I ; n.o. (Mn) = +VII
- MnO_2 : n.o. (Mn) = +IV

Exercice N°2

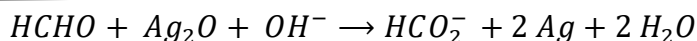
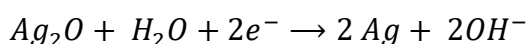
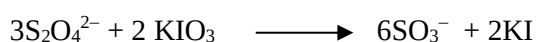
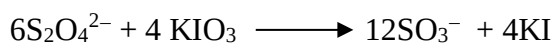
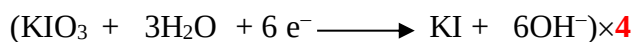
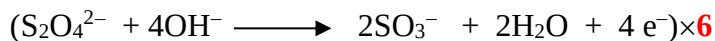
1)



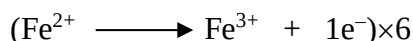
2) Dismutation de l'ion thiosulfate en milieu basique :

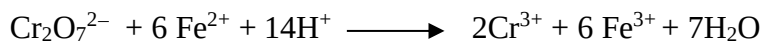
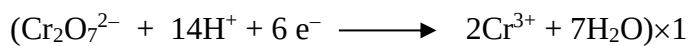


3) Équilibrage de la réaction qui a lieu en milieu basique :

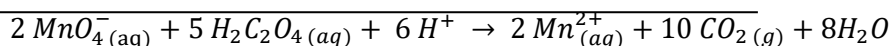
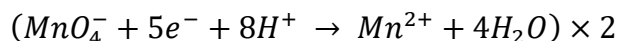
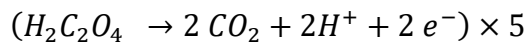
**Exercice N°3**1) **Milieu basique** : Oxydation de $\text{SO}_3^-/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ et réduction de KIO_3/KI 

pour une réaction globale les coefficients stœchiométriques sont choisis de telle sorte qu'ils aient les plus petites valeurs entières.

2) **Milieu acide** : Oxydation de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 

**Exercice N°4**

L'équation de la réaction entre l'acide oxalique et le permanganate de potassium



Pour vérifier que la réaction est complète, on calcule la constante d'équilibre **K** de en utilisant l'équation :

$$\log K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)}{0.059} n.m = \frac{(1,51 - (-0,49))}{0,059} 10 = 339 \quad \text{donc: } K = 10^{339}$$

La valeur de K est très grande donc la réaction est totale.

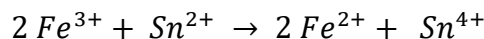
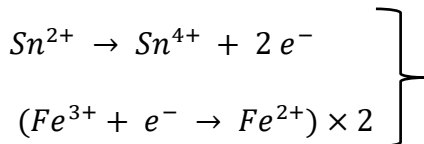
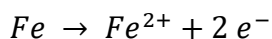
Nombre de moles d'acide oxalique = $1,22 \cdot 10^{-3}$ mol

Nombre de moles de $\text{KMnO}_4 = \frac{2}{5} \times 1,22 \times 10^{-3} = 4,88 \times 10^{-4}$ mol

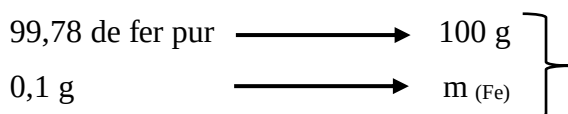
$$C = \frac{4,88 \times 10^{-4} \times 1000}{31,2} = \mathbf{0,0156 \text{ mol/L}}$$

Exercice N°5

Le minerai de fer contient 99,78 % de fer pur. La masse de fer pur dans 0,1 g de minerai est donc :

**1. La masse de SnCl_2 :**

Le minerai de fer contient 99,78 % de fer pur. La masse de fer pur dans 0,1 g de minerai est donc :



$$\text{Masse de fer pur} = 0,1 \times \frac{99,78}{100} = 0,09978 \text{ g}$$

- Calcul de la quantité de fer en moles :

$$n_{Fe} = \frac{\text{Masse de fer pur}}{\text{masse molaire du fer}} = \frac{0,09978}{56} = 1,783 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- Calcul des moles de Sn^{2+} nécessaires :

$$n_{(\text{Sn}^{2+})} = \frac{n_{(\text{Fe}^{3+})}}{2} = \frac{1,783 \times 10^{-3}}{2} = 8,915 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{(\text{Sn}^{2+})} \cdot M_{(\text{SnCl}_2)} = 8,915 \times 10^{-4} \times 189,6 = 0,169 \text{ g}$$

2. Calcul de la normalité de la solution de SnCl_2 :

Le volume de la solution de SnCl_2 utilisé est 9,47 ml et la quantité de Sn^{2+} est $8,915 \times 10^{-4}$ mol.

La normalité de la solution de SnCl_2 est donc :

$$N = \frac{8,915 \times 10^{-4}}{9,47 \times 10^{-3}} = 0,094 \text{ éq. g/l}$$

Exercice N°6

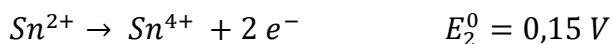
Deux systèmes redox sont en présence :

- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (système 1) :



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \approx E_1^0 + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = 0,77 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

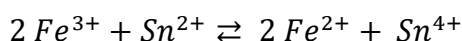
- $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ (système 2)



$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} \approx E_2^0 + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) = 0,15 + 0,059 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

a) Équation chimique de la réaction globale

Comme $E_1^0 > E_2^0$ les ions Fe^{3+} oxydent les ions Sn^{2+} selon :



b) Calcul de la constante d'équilibre (K)

Le calcul de K est effectué en utilisant l'équation :

$$\log K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)}{0,059} \cdot 2 = 21,02$$

La valeur élevée de la constante d'équilibre ($K = 10^{21,02}$) montre que la réaction globale est totalement déplacée vers la droite.

c) Calculons les concentrations à l'équilibre des différentes espèces en solution dans la solution B :

	$2Fe^{3+}$	+	Sn^{2+}	$\rightleftharpoons$	$2Fe^{2+}$	+	Sn^{4+}
Initialement	10^{-3} mol		$2,5 \cdot 10^{-4}$		0		0
à l'équilibre	$10^{-3} - 2(2,5 \cdot 10^{-4})$ $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ mol		$\approx \xi$		$\approx 2(2,5 \cdot 10^{-4})$ $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ mol		$\approx 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol

La réaction globale est totale, on peut considérer que la totalité des ions Sn^{2+} ajouté a été oxydée en Sn^{4+} , avec réduction d'une quantité équivalente d'ions Fe^{3+} en Fe^{2+}

Volume total de la solution B égal 15 ml donc les concentrations à l'équilibre de :

$$[Fe^{3+}] = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{15 \cdot 10^{-3}} = 0,033 \text{ mol/L} ; [Fe^{2+}] = 0,033 \text{ mol/L}$$

$$[Sn^{4+}] = 0,0167 \text{ mol/L} .$$

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2 [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 [Sn^{2+}]} \Rightarrow [Sn^{2+}] = \frac{[Fe^{2+}]^2 [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 K} = \frac{0,0167}{10^{21}} = 1,67 \times 10^{-23} \text{ mol/L}$$

d) Calculons le potentiel de la solution B :

Le potentiel de la solution B est fixé par le système (1) auquel on applique l'équation de Nernst.

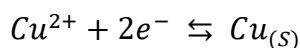
Sachant que : $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 0,033 M$

donc : **E = 0,77 V**

Remarque : ce point correspondant à la demi réaction, le potentiel est égal au potentiel standard du système Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Exercice N°7

- **Système redox mis en jeu :**



1. Solution A

a) Calculer le potentiel sans tenir compte de la force ionique

La formule de Nernst s'écrit :

$$E_{Cu^{2+}/Cu} \approx E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]$$

$$\text{AN: } E_{Cu^{2+}/Cu} \approx 0,34 + \frac{0,059}{2} \log([0,1]) = 0,31 \text{ V}$$

b) Potentiel en tenant compte de la force ionique

$$E_{Cu^{2+}/Cu} \approx E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log a_{Cu^{2+}}$$

Pour tenir compte de la force ionique, on utilise l'activité ($a_{Cu^{2+}}$) au lieu de la concentration ($[Cu^{2+}]$) dans l'équation de Nernst : $a_{Cu^{2+}} = \gamma_{Cu^{2+}} [Cu^{2+}]$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} \approx E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log \gamma_{Cu^{2+}} [Cu^{2+}]$$

La force ionique I est donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

$$AN: I = \frac{1}{2} (C_{Cu^{2+}} (2^2) + 2 \times C_{NO_3^-} (1)^2) = \frac{1}{2} (0,1 (2^2) + 2 \times 0,1 (1)^2) = 0,3$$

Ensuite, on utilise la formule de Debye et Hückel pour calculer le coefficient d'activité (γ) :

$$-\log \gamma_i = \frac{0,504 \times z^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$AN: -\log \gamma_{Cu^{2+}} = \frac{0,504 \times 2^2 \times \sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} = 0,713 \Rightarrow \gamma_{Cu^{2+}} = 10^{-0,713} = 0,193$$

$$AN: E_{Cu^{2+}/Cu} \approx 0,34 + \frac{0,059}{2} \log(0,193 \times 0,1) \Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} \approx 0,289 V$$

2. Solution B

a) Calculer le potentiel si la solution A est diluée au dixième

$$[Cu^{2+}] = \frac{C_i}{10} = \frac{0,1}{10} = 0,01 \text{ mol/L}$$

❖ Sans tenir compte de la force ionique

$$AN: E_{Cu^{2+}/Cu} \approx 0,34 + \frac{0,059}{2} \log([0,01]) = 0,28 V$$

❖ En tenant compte de la force ionique

$$AN: I = \frac{1}{2} (0,01 (2^2) + 2 \times 0,01 (1)^2) = 0,03$$

$$AN: -\log \gamma_{Cu^{2+}} = \frac{0,504 \times 2^2 \times \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = 0,298 \Rightarrow \gamma_{Cu^{2+}} = 10^{-0,298} = 0,504$$

$$AN: E_{Cu^{2+}/Cu} \approx 0,34 + \frac{0,059}{2} \log(0,504 \times 0,01) \Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} \approx 0,272 V$$

3. Solution C

b) Calculer le potentiel si la solution A est diluée aux centièmes fois :

$$[Cu^{2+}] = \frac{C_i}{100} = \frac{0,1}{100} = 0,001 \text{ mol/L}$$

❖ Sans tenir compte de la force ionique

$$AN: E_{Cu^{2+}/Cu} \approx 0,34 + \frac{0,059}{2} \log([0,001]) = \mathbf{0,25\ V}$$

❖ En tenant compte de la force ionique

$$AN: I = \frac{1}{2} (0,001 (2^2) + 2 \times 0,001 (1)^2) = \mathbf{0,003}$$

$$AN: -\log \gamma_{Cu^{2+}} = 0,504 \times 2^2 \times \sqrt{0,003} = 0,110 \Rightarrow \gamma_{Cu^{2+}} = 10^{-0,110} = \mathbf{0,776}$$

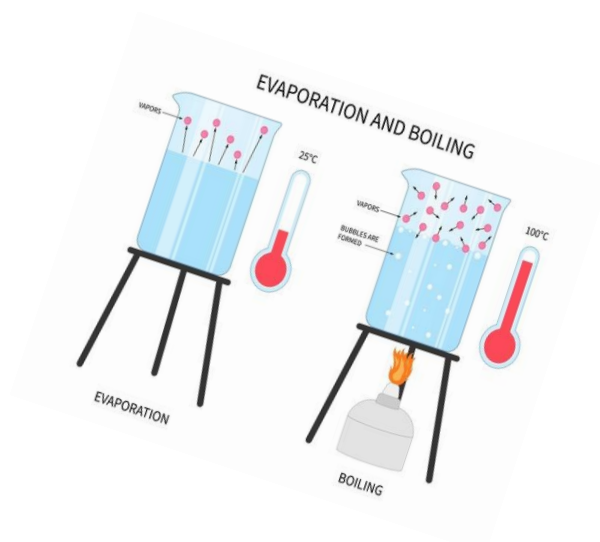
$$AN: E_{Cu^{2+}/Cu} \approx 0,34 + \frac{0,059}{2} \log(0,776 \times 0,001) \Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} \approx \mathbf{0,248\ V}$$

3. Comparaison des résultats :

- Le potentiel diminue avec la dilution, qu'on tienne compte ou non de la force ionique.
- La force ionique devient négligeable à faibles concentrations, car $\gamma \rightarrow 1$.

Chapitre 6 Gravimétrie

- 6.1 Définition
- 6. 6.2 Principe de la gravimétrie
 - 6.2.1 Méthodes par précipitation
 - 6.2.2 Gravimétrie par volatilisation
- 6.3 Facteur gravimétrique
 - 6.3.1 Formule générale
 - 6.3.2 Application
- 6.4 Propriétés des précipités et des réactifs de précipitation
 - 6.4.1 Propriétés des précipités
 - 6.4.2 Propriétés des réactifs de précipitation
- 6.5. Séchage et calcination
 - 6.5.1 Séchage
 - 6.5.2 Calcination
- 6.6. Réactifs organiques de précipitation
 - 6.6.1. Caractéristiques des réactifs organiques de précipitation
 - 6.6.2. Exemples de réactifs organiques de précipitation
 - 6.6.3. Avantages des réactifs organiques de précipitation
 - 6.6.4. Applications principales
 - 6.6.5. Précautions lors de l'utilisation des réactifs organiques
- 6.7. Domaines d'applications
- Énoncés des exercices
- Solutions détaillées des exercices



6.1 Définition

L'analyse gravimétrique est un type de technique de laboratoire qui permet de déterminer la masse ou la concentration d'une substance en mesurant une variation de masse. Le produit chimique qu'on souhaite quantifier est parfois appelé *l'analyte*. On utilise l'analyse gravimétrique pour répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la concentration de l'analyte en solution ?
- Quelle est la pureté de l'échantillon ? Ici, l'échantillon peut être un solide ou en solution.

L'avantage de cette méthode est qu'elle est relativement très précise (incertitude sur la balance), mais l'inconvénient est que le temps de manipulation est très long.

6.2 Principe de la gravimétrie

Les méthodes gravimétriques se classent principalement en deux catégories, comme l'indique le tableau.6.1 suivant :

Tableau.6.1. Classification des méthodes gravimétriques en deux catégories principales

Méthodes par précipitation	Méthodes par volatilisation
Analyte ↓ Précipitation ↓ Composé très peu soluble ↓ Filtration + Lavage ↓ Composé pur ↓ Séchage + calcination ↓ Produit de composition constante et bien connue ↓ Pesée ↓ Masse du produit	1. L'analyse ou ses produits de décomposition sont volatilisés par traitement chimique et ou thermique. 2. a) Le produit volatil est collecté, puis pesé Ou b) La quantité de produit volatil est déterminée indirectement par la perte de masse de l'échantillon.

6.2.1 Méthodes par précipitation

Qu'est-ce que la gravimétrie par précipitation ?

Une réaction de précipitation intervient lorsque des cations et des anions en solution aqueuse se combinent pour former un solide insoluble appelé précipité. Le fait qu'une telle réaction intervienne ou non peut être déterminé grâce aux règles de solubilité pour les solides ioniques courants. Par définition la gravimétrie par précipitation est une technique analytique quantitative qui peut être utilisée pour déterminer la masse d'un analyte. L'analyte peut être

éliminé de la solution en formant un précipité de composition connue. En pesant le précipité et en raisonnant en arrière, on peut déterminer la masse initiale de l'analyte présent en solution. Il est important que le précipité soit une substance pure ayant une composition définie et connue.

Exemple d'une réaction de précipitation

La réaction de précipitation entre KI et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ provoque le changement de couleur jaune vif grâce à une réaction chimique (Figure.6.1). L'eau dissout les composés, ce qui signifie que les ions de chaque composé sont séparés les uns des autres. Les ions sont capables de se recombinaison et de former un nouveau composé, PbI_2 .

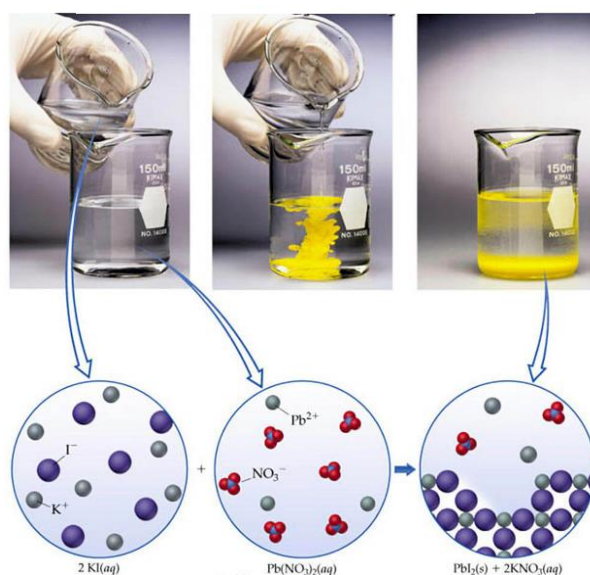


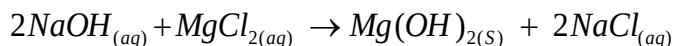
Figure.6.1. Réaction de précipitation

a) Les principales étapes d'une analyse gravimétrique sont les suivantes

1. Échantillonnage ;
2. L'analyte doit être mis en solution (homogénéité des analytes) ;
3. Les interférences sont éliminées ou masquées ;
4. Le réactif précipitant est choisi ;
 - a. Organique ou inorganique
 - b. plus ou moins sélectif
5. Les conditions de précipitation sont ajustées lentement (température, pH, etc.) et on s'assure que le précipité se forme ;
6. Le tout est filtré et séché (en fonction du réactif utilisé et du précipité) ;
7. On pèse, on calcule, on divulgue...

b) Exemples d'application**Exemple 1****➤ Calcul de la masse de l'analyte à partir de la masse d'un précipité**

Considérez l'équation suivante :



Quelle est la masse de NaOH dans la solution d'origine si on obtient 5 g de précipité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

Réponse

Le précipité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a une masse finale mesurée de 5 g. On calculons le nombre de moles de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans le précipité.

$$n_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = \frac{m}{M_{\text{Mg}(\text{OH})_2}} \Rightarrow n = \frac{5}{58} = 0,0862 \text{ mol}$$

À partir de l'équation chimique équilibrée, on peut voir que deux moles de NaOH produisent une mole de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Par conséquent, le nombre de moles du NaOH est le double de celui du $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

$$n_{\text{NaOH}} = 2 \times n_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} = 2 \times 0,0862 = 0,1724 \text{ mol}$$

On calcule la masse molaire de NaOH :

$$m = n_{(\text{NaOH})} \times M_{(\text{NaOH})} \Rightarrow m = 0,1724 \times 40 = 6,8965 \text{ g} \approx 6,9 \text{ g}$$

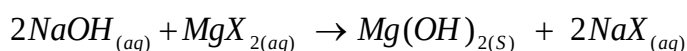
Exemple 2**➤ Utiliser la gravimétrie par précipitation pour identifier l'halogène dans un composé**

Un sel d'halogénure de magnésium a pour formule MgX_2 . Un échantillon de 0,593 g de MgX_2 est dissous dans 100 mL d'eau désionisée, et un excès de NaOH est ajouté. Le précipité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est filtré, lavé et séché. Le précipité est pesé et la masse mesurée est 0,187 g. Quelle est l'identité de X ?

Données : ($\text{Mg} = 24$, $\text{O} = 16$, $\text{H} = 1$, $\text{F} = 19$, $\text{Br} = 80$, $\text{Cl} = 35,5$, $\text{I} = 127$) g / mol

Réponse

L'équation chimique équilibrée pour cette réaction :



Le précipité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a une masse finale mesurée de 0,187g. On calculons le nombre de moles de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans le précipité.

$$n_{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{m}{M_{\text{Mg(OH)}_2}} \Rightarrow n = \frac{0,187}{58} = 0,00322 \text{ mol}$$

À partir de l'équation chimique équilibrée, on peut voir qu'une mole de MgX_2 produit une mole de Mg(OH)_2 . Par conséquent, le nombre de moles de MgX_2 est 0,00322 mol.

On calcule maintenant la masse molaire de MgX_2 :

$$n_{\text{MgX}_2} = \frac{m}{M_{\text{MgX}_2}} \Rightarrow M = \frac{m}{n_{\text{MgX}_2}} = \frac{0,593}{0,00322} = 183,925 \text{ g/mol} \approx 184 \text{ g/mol}$$

La masse molaire de MgX_2 peut être calculée comme suit :

$$M_{(\text{MgX}_2)} = M_{\text{Mg}} + 2M_X \Rightarrow M_X = \frac{M_{(\text{MgX}_2)} - M_{\text{Mg}}}{2}$$

AN : $M_X = \frac{184 - 24}{2} = 80 \text{ g/mol} \Rightarrow$ la masse atomique la plus proche de 80 est le brome (Br).

6.2.2 Gravimétrie par volatilisation

Qu'est-ce que la gravimétrie par volatilisation ?

La volatilisation vient du mot volatil et désigne la conversion d'une ou de plusieurs substances en phase gazeuse. En règle générale, un échantillon, qu'il s'agisse d'un composé ou d'un mélange, est soit chauffé, soit soumis à une réaction chimique. Les composants volatils sont alors libérés et sont ainsi séparés des autres composants de l'échantillon. La gravimétrie ou l'analyse gravimétrique est une méthode analytique utilisée pour mesurer la masse ou la variation de masse afin de quantifier un analyte. En combinant ces deux définitions, nous en obtenons une nouvelle. La gravimétrie par volatilisation est une méthode d'analyse de la masse qui utilise de l'énergie thermique ou chimique pour séparer des substances afin de mesurer leur masse.

Si la masse de l'échantillon initial avant la séparation est connue et que les composants volatils sont éliminés grâce à l'énergie thermique ou à une réaction chimique, la masse des substances restantes après la séparation peut alors être déterminée en pesant le récipient. En déterminant ensuite la différence entre ces deux masses, nous obtenons la masse des substances volatiles qui ont été libérées. Ce calcul simple constitue le principe de base de la gravimétrie par volatilisation. Des exemples de composés volatils qui peuvent être libérés lors de la décomposition chimique ou thermique d'un échantillon comprennent l'azote gazeux (N_2), le chlore gazeux (Cl_2), le dioxyde de carbone gazeux (CO_2) et la vapeur d'eau (H_2O).

Comment déterminer la quantité d'eau dans une substance d'un sel hydraté à l'aide de la gravimétrie par volatilisation ?

Un montage simple couramment utilisé pour réaliser une gravimétrie par volatilisation est illustré ci-dessous :

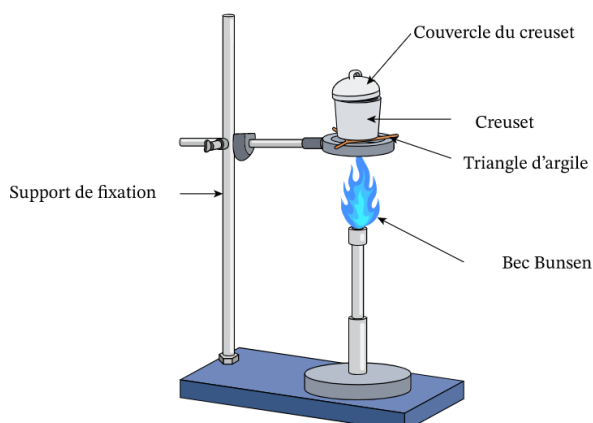


Figure.6.2. Montage pour une gravimétrie par volatilisation

Ce montage relativement simple est idéal pour déterminer la quantité d'eau qui est libérée à partir d'un complexe chimique hydraté, comme des sels hydratés (Figure.6.2). Voici les étapes nécessaires pour effectuer cette analyse :

1. Placer un échantillon de la substance préalablement pesé dans un creuset.
2. Peser le creuset. On obtient ainsi la masse du creuset plus la masse de l'échantillon.
3. Fixer le creuset au-dessus d'un bec Bunsen en utilisant un support universel et un triangle d'argile.
4. Allumer le bec Bunsen et faire chauffer le creuset.
5. Mesurer la masse du creuset et continuer à chauffer jusqu'à l'obtention d'une masse constante.
6. Mesurer la masse finale du creuset. Ceci donne la masse du creuset plus la masse de l'échantillon sans les molécules volatiles, qui ont été éliminées.

a) Exemples d'application

Exemple 1

Des cristaux bleus de sulfate de cuivre (II) hydraté peuvent être transformés en cristaux blancs de sulfate de cuivre (II) anhydre lorsqu'ils sont chauffés à l'aide de la flamme d'un bec Bunsen (Figure.6.3). Les cristaux de sulfate de cuivre (II) anhydre peuvent être retransformés en sulfate de cuivre (II) hydraté bleu lorsqu'ils sont saturés avec suffisamment de molécules d'eau, tel qu'illustré ci-dessous.

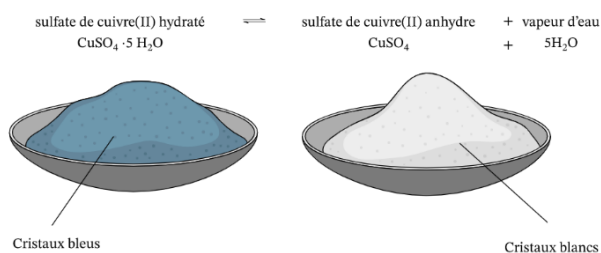


Figure.6.3. Déshydratation du sulfate de cuivre (II) hydraté par chauffage

Nous pouvons utiliser la variation de la masse afin de déterminer certaines propriétés, telles que le nombre de molécules d'eau par unité de formule dans un échantillon, la masse d'eau dans un échantillon ou même le pourcentage massique d'un composé hydraté dans un mélange.

La gravimétrie par volatilisation peut être réalisée en laboratoire à l'aide d'un équipement relativement simple. Certaines des expériences de gravimétrie par volatilisation les plus simples sont réalisées avec un support de fixation, un creuset en silicium ou en porcelaine et un bec Bunsen.

- **Détermination de la quantité d'eau dans une substance à l'aide de la gravimétrie par volatilisation**

Exemple 2

Considérons maintenant un complexe de sulfate de cobalt (II) hydraté dont la formule moléculaire est $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, où x représente un certain nombre entier inconnu. La masse d'un échantillon de ce complexe a été mesurée comme étant de 4,97 grammes. Suite au chauffage jusqu'à l'obtention d'un état anhydre, une masse constante de 2,74 grammes a été obtenue. Ces données sont les suivantes :

Masse de l'échantillon avant le chauffage **4,97 g** et la Masse de l'échantillon après le chauffage **2,74 g**.

La masse de l'eau perdue peut être calculée comme suit : $\Delta m = m_1 - m_2$

Où :

Δm : représente masse d'eau perdue ;

m_1 : masse de l'échantillon avant le chauffage ;

m_2 : masse de l'échantillon après le chauffage.

$$\Delta m = 4,97 - 2,74 = 2,23\text{g}$$

Nous devons maintenant déterminer combien de moles de molécules d'eau sont contenues dans 2,23 grammes d'eau.

$$n = \frac{m}{M_{\text{eau}}} \Rightarrow n = \frac{2,23}{18} = 0,124 \text{ mol}$$

Ensuite, nous calculons le nombre de moles de molécules de sulfate de cobalt (II) anhydre c.à.d. contenues dans 2,74g.

$$n = \frac{m}{M_{\text{CoSO}_4}} = \frac{2,74}{155} = 0,0177 \text{ mol}$$

Ces calculs montrent que le complexe de sulfate de cobalt (II) hydraté contenait 0,124 mole de molécules d'eau et 0,0177 mole de sulfate de cobalt (II).

Les valeurs molaires peuvent être divisées afin de déterminer le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de molécules de sulfate de cobalt (II) dans le complexe de sulfate de cobalt (II) hydraté d'origine.

Observation :

Nous pouvons établir le rapport entre ces deux quantités en moles en nous assurant de diviser la quantité plus abondante (ici c'est H_2O) par la quantité moins abondante (CoSO_4) afin d'obtenir un nombre entier.

$$\frac{0,124 \text{ mol H}_2\text{O}}{0,0177 \text{ mol CoSO}_4} = 7,0056$$

Les résultats de la gravimétrie par volatilisation indiquent qu'il y a sept molécules d'eau pour chaque unité de sulfate de cobalt (II). Par conséquent, la formule de cette molécule est $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

➤ **Déterminer le nombre de molécules dans un hydrate à partir de sa masse et de la masse de l'eau**

Exemple 3

Un échantillon de chlorure de cobalt (II) hydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) est chauffé jusqu'à ce que sa masse demeure constante. Pour chaque 1,00 g de chlorure de cobalt (II) produit, 0,831 g d'eau est libérée. Quelle est la valeur de x, où x représente un nombre entier ?

Les données : Co= 59g/mol ; Cl=35,5g/mol ; H=1 g/mol ; O=16 g/mol.

Réponse

Calculons le nombre de moles de CoCl_2 et de H_2O :

$$n = \frac{m}{M_{\text{eau}}} \Rightarrow n = \frac{0,831}{18} = 0,04617 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

$$n = \frac{m}{M_{\text{CoCl}_2}} \Rightarrow n = \frac{1,00}{130} = 0,00769 \text{ mol de CoCl}_2$$

le rapport entre ces deux quantités en moles :

$$\frac{0,04617 \text{ mol } H_2O}{0,00769 \text{ mol } CoCl_2} = 6,00166 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol } CoCl_2}$$

La formule chimique du chlorure de cobalt (II) hydraté est donc $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$. La valeur de x est égale à 6.

➤ *Pourcentage d'eau de cristallisation*

Nous pouvons aussi utiliser les résultats de l'analyse gravimétrique par volatilisation afin de déterminer le pourcentage d'eau de cristallisation. Le pourcentage d'eau de cristallisation nous indique la masse d'eau qui est présente dans un cristal hydraté.

Le pourcentage d'eau de cristallisation peut être calculée comme suit :

$$\% \text{ eau de cristallisation} = \left[\frac{\text{masse de l'eau de cristallisation}}{\text{masse du composé hydraté}} \right] \times 100$$

Exemple 4

Calculer le pourcentage d'eau de cristallisation de sulfate de cobalt(II) hydraté $CoSO_4 \cdot 7H_2O$.

Réponse

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$M_{CoSO_4 \cdot 7H_2O} = 281 \text{ g/mol}$$

$$\% \text{ eau de cristallisation} = \frac{\text{nbr de mol de molécules d'eau de cristallisation} \times M_{H_2O}}{\text{masse du composé hydraté}} \times 100$$

$$\% \text{ eau de cristallisation} = \frac{7 \times 18}{281} \times 100 = 44,84\%$$

Ce nombre implique que ce complexe de sulfate de cobalt(II) hydraté contient un pourcentage massique d'eau ~45%.

➤ *Comment en Calcule le pourcentage d'eau de cristallisation en utilisant la masse du sel hydraté et déshydraté ?*

Exemple 5

Un échantillon de 0,3548 g de sel hydraté a été fortement chauffé jusqu'à l'obtention d'une masse constante de 0,3015 g. Quel est le pourcentage d'eau de cristallisation dans ce sel hydraté ? Donnez votre réponse au centième près.

Réponse

Pour déterminer la masse d'eau évaporée, nous devons comparer la masse de l'eau évaporée avec la masse totale du sel hydraté.

$$0,3548 - 0,3015 = 0,0533\text{g}$$

Pour calculer le pourcentage d'eau de cristallisation il faut : $\left[\frac{0,0533}{0,3548} \right] \times 100 = 15,022\%$

Ce nombre signifie que 15,02 % de la masse du sel hydraté constitue en fait la masse de l'eau de cristallisation.

6.3 Facteur gravimétrique

Le facteur gravimétrique est un coefficient qui relie la masse d'une substance pesée (généralement un produit de réaction) à la masse de l'élément ou du composé chimique recherché dans l'échantillon initial. Il permet de convertir la masse mesurée en laboratoire en une donnée exploitable pour l'analyse chimique, en tenant compte des proportions stœchiométriques et des masses molaires des substances impliquées.

6.3.1 Formule générale

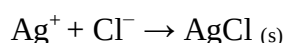
$$\text{Facteur gravimétrique} = \frac{\text{Masse molaire de l'espèce recherchée}}{\text{Masse molaire de l'espèce pesée}}$$

6.3.2 Application :

Lorsqu'une analyse gravimétrique est réalisée, on mesure souvent la masse d'un produit insoluble (précipité) formé lors d'une réaction chimique. Le facteur gravimétrique permet ensuite de calculer la masse de l'élément ou du composé cible dans l'échantillon initial.

Exemple

On cherche à doser le chlorure (Cl^-) dans un échantillon en précipitant ce dernier sous forme de chlorure d'argent (AgCl). On donne : $M(\text{Cl}^-) = 35,5 \text{ g/mol}$; $M(\text{Ag}^+) = 107,87 \text{ g/mol}$



$$FG = \frac{\text{Masse molaire de } \text{Cl}^-}{\text{Masse molaire de } \text{AgCl}} = \frac{35,5}{107,87 + 35,5} = 0,2476$$

Si on mesure 2,00 g de AgCl , la masse de Cl^- dans l'échantillon est :

$$\text{Masse de } \text{Cl}^- = \text{Masse de } \text{AgCl} \times F = 2,00 \times 0,2474 = 0,4952 \text{ g}$$

Le facteur gravimétrique est donc essentiel pour convertir les masses pesées en données exploitables concernant l'analyte cible.

6.4 Propriétés des précipités et des réactifs de précipitation

6.4.1 Propriétés des précipités

Les précipités possèdent des propriétés physiques et chimiques qui influencent leur formation et leur utilisation. Voici les principales :

a) Solubilité

- ✓ Les précipités se forment uniquement si le produit ionique dépasse le produit de solubilité (K_s) du composé concerné.

- ✓ Un précipité est plus ou moins insoluble selon le K_s du composé.

b) Forme et texture :

- ✓ Les précipités peuvent être cristallins (bien organisés) ou amorphes (désorganisés).
- ✓ La forme dépend des conditions de la réaction, comme la température ou la vitesse de mélange.

c) Taille des particules :

- ✓ Les particules d'un précipité peuvent être fines ou grossières. Cela dépend du temps de nucléation et de croissance des cristaux.

d) Pureté :

- ✓ Les précipités peuvent adsorber d'autres ions, ce qui affecte leur pureté.
- ✓ Des lavages répétés ou des changements de conditions (pH, température) peuvent améliorer leur pureté.

e) Densité :

- ✓ La densité influence la facilité avec laquelle le précipité se sédimente ou se filtre.

f) Couleur :

- ✓ Les précipités ont des couleurs caractéristiques selon leur nature (par exemple, AgCl est blanc, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est bleu).

6.4.2 Propriétés des réactifs de précipitation

a) Spécificité : Le réactif de précipitation doit réagir spécifiquement avec l'analyte pour former le précipité souhaité, réduisant ainsi le risque d'interférence.

b) Facilité de manipulation : Le réactif doit être facile à manipuler et disponible sous une forme pure et stable.

c) Cinétique de la réaction : Une réaction rapide permet une précipitation complète, mais une vitesse excessive peut entraîner la formation de particules colloïdales difficiles à filtrer.

d) Influence du pH : Le pH doit être soigneusement contrôlé, car il affecte la solubilité du précipité et la sélectivité de la réaction.

Exemple : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite dans un pH basique, tandis que $\text{Al}(\text{OH})_3$ peut rester en solution.

e) Compatibilité avec les conditions expérimentales : Le réactif doit être compatible avec la température, les solvants et les autres composants du milieu réactionnel.

6.5. Séchage et calcination

Le séchage et la calcination sont des étapes essentielles dans les analyses gravimétriques. Elles visent à obtenir un précipité stable, exempt d'humidité et, dans certains cas, transformé en une forme chimique appropriée pour la pesée.

6.5.1 Séchage

Le séchage consiste à éliminer l'humidité (eau adsorbée et eau de cristallisation superficielle) présente dans le précipité sans modifier sa composition chimique.

a) Objectifs

- Obtenir un précipité exempt d'eau superficielle ou adsorbée.
- Préparer le précipité pour des manipulations ultérieures, comme la calcination.
- Éviter les pertes par volatilisation des composants sensibles.

b) Méthodes de séchage

- Séchage à l'air libre : Permet une évaporation lente à température ambiante.
- Séchage en étuve (50-120 °C) : Accélère l'élimination de l'eau résiduelle.
- Sous vide : Utilisé pour les précipités sensibles à la chaleur ou à l'oxydation.

c) Précautions

- Ne pas dépasser la température de décomposition du précipité.
- Éviter l'adsorption d'impuretés pendant le séchage.

Exemple : Le chlorure d'argent (AgCl) est séché à environ 110 °C pour éliminer l'eau sans risquer de décomposition.

6.5.2 Calcination

La calcination consiste à chauffer un précipité à une température élevée pour :

- Éliminer les solvants restants, les matières organiques, ou l'eau de cristallisation.
- Convertir le précipité en une forme chimiquement stable (généralement un oxyde).
- Augmenter la densité et réduire la surface spécifique du précipité.

a) Objectifs

- Obtenir une composition chimique stable pour la pesée.
- Augmenter la précision et la fiabilité des mesures gravimétriques.

b) Conditions de calcination

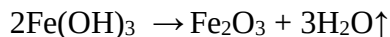
- Température : Dépend de la nature du précipité (souvent 500-1000 °C).
- Durée : Suffisamment longue pour atteindre une transformation complète.
- Atmosphère : Souvent réalisée en présence d'air, mais peut nécessiter un environnement inerte (argon, azote) pour des précipités sensibles.

Exemple de transformations :

1. **Carbonate de calcium (CaCO₃)** : Calcination à 900-1000 °C



2. **Hydroxyde de fer (Fe(OH)₃)** : Calcination à 400- 500 °C



3. **Sulfate de baryum (BaSO₄)** : Stable, il ne subit pas de transformation chimique pendant la calcination.

6.6. Réactifs organiques de précipitation

Sont des composés organiques utilisés pour précipiter des analytes spécifiques sous forme de complexes insolubles. Ces réactifs offrent une grande sélectivité et permettent d'analyser des métaux ou d'autres ions en solution.

6.6.1. Caractéristiques des réactifs organiques de précipitation

a) Nature chimique : Sont souvent des composés capables de former des complexes stables avec des ions métalliques ou d'autres analytes.

Ils contiennent des groupes fonctionnels comme :

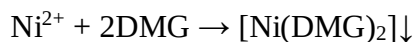
- Hydroxyle (–OH)
- Carboxyle (–COOH)
- Amines (–NH₂)
- Groupes soufrés (–SH)

b) Solubilité : Les réactifs organiques sont généralement solubles dans des solvants organiques ou des mélanges aqueux/organiques.

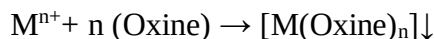
c) Sélectivité : Ils permettent une précipitation sélective grâce à leur capacité à complexer uniquement certains ions ou analytes.

6.6.2. Exemples de réactifs organiques de précipitation

a) Diméthylglyoxime (DMG) : Contient des groupes hydroxyle et imine. Utilisé pour précipiter le nickel (Ni²⁺) sous forme d'un complexe rouge insoluble.



b) Oxine (8-hydroxyquinoléine) : Contient un groupe hydroxyle et un atome d'azote dans un cycle aromatique. Utilisé pour précipiter les métaux comme Al³⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ sous forme de complexes insolubles.



c) Cupferron (N-nitroso-N-phénylhydroxylamine) : Précipite les ions métalliques comme Fe³⁺, Ti⁴⁺, V⁵⁺. Utilisé dans des solutions légèrement acides.

d) Acide tannique : Contient des groupes hydroxyles phénoliques. Précipite des métaux comme Sb, Sn, Bi.

e) Dithiocarbamates : Contiennent des groupes soufrés. Utilisé pour précipiter les métaux lourds (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}) sous forme de complexes insolubles.

6.6.3. Avantages des réactifs organiques de précipitation

- Spécificité élevée : Réduit les interférences dues à d'autres ions en solution.
- Sensibilité : Permet la détection et la précipitation d'oligo-éléments en faible concentration.
- Contrôle des conditions : Certains réactifs sont actifs uniquement dans des plages spécifiques de pH ou de solvant, offrant un contrôle précis.

6.6.4. Applications principales

- Analyse gravimétrique : Pour déterminer la concentration d'un métal dans une solution.
- Analyse qualitative : Pour identifier la présence d'ions métalliques spécifiques.
- Purification : Retrait des métaux lourds ou impuretés dans des solutions industrielles ou environnementales.

6.6.5. Précautions lors de l'utilisation des réactifs organiques

- Stabilité du réactif : Certains réactifs organiques sont sensibles à l'oxydation ou à la lumière et doivent être stockés dans des conditions appropriées.
- Contrôle du pH : La précipitation est souvent fortement dépendante du pH de la solution.
- Pureté du précipité : Un lavage soigneux est nécessaire pour éliminer les impuretés adsorbées.

6.7. Domaines d'applications

Quelques applications de la technique gravimétrique :

Tableau.6.2. Domaines d'applications de la gravimétrie

Domaines	Applications- Gravimétrie
Environnement	Déterminer les particules de gaz d'échappement et les émissions
Minéralurgie	Séparer les minéraux
Recyclage	Séparer la matière plastique de différentes densités
Pétrolières	Exploitation pétrolière et gazière

Énoncés des exercices**Exercice N°1**

Un échantillon contenant 0,500 g de chlorure de sodium (NaCl) est traité avec un excès de nitrate d'argent (AgNO_3) pour précipiter tout le chlorure sous forme de chlorure d'argent (AgCl).

1. Écrivez l'équation chimique de la réaction.
2. Calculer la masse de chlorure d'argent (AgCl) obtenu.

Données : $M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g/mol}$ et $M(\text{AgCl}) = 143,32 \text{ g/mol}$.

Exercice N°2

Un échantillon contenant du calcium (Ca) est transformé en carbonate de calcium (CaCO_3) par précipitation. La masse du précipité obtenu est 2,500 g.

1. Écrivez l'équation chimique de la réaction.
2. Calculez la masse de calcium (Ca) dans l'échantillon.

Données : $M(\text{CaCO}_3) = 100,9 \text{ g/mol}$ et $M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g/mol}$

Exercice N°3

On souhaite analyser un échantillon contenant de l'aluminium (Al^{3+}) précipité sous forme d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). La masse de Al_2O_3 obtenue après calcination est de 1,250 g.

1. Calculez la masse d'aluminium (Al) dans l'échantillon.
2. Donner le facteur gravimétrique entre Al_2O_3 et Al.

Données : $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,96 \text{ g/mol}$ et $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g/mol}$

Exercice N°4

On analyse un échantillon contenant du nickel (Ni^{2+}) sous deux formes différentes :

- En le précipitant sous forme de nickel diméthylglyoxime ($\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$).
- En le précipitant sous forme d'oxyde de nickel (NiO).

Les masses molaires des composés sont : $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 = 288,91 \text{ g/mol}$; $\text{NiO} = 74,69 \text{ g/mol}$ et $\text{Ni} = 58,69 \text{ g/mol}$.

1. Calculez les facteurs gravimétriques pour chaque précipité (FG_1 et FG_2).
2. Si l'on obtient 3,50 g de chaque précipité, comparez les masses de nickel contenues dans chaque cas.

Exercice N°5

Un mélange contient 0,800 g de deux ions métalliques : Ba^{2+} et Ca^{2+} .

- Ba^{2+} est précipité sous forme de BaSO_4 et le précipité obtenu a une masse de 0,900 g.
- Ca^{2+} est précipité sous forme de CaCO_3 et le précipité a une masse de 0,500 g.

Les masses molaires sont :

$\text{BaSO}_4 = 233,39 \text{ g/mol}$; $\text{CaCO}_3 = 100,09 \text{ g/mol}$; $\text{Ba} = 137,33 \text{ g/mol}$ et $\text{Ca} = 40,08 \text{ g/mol}$.

1. Calculez les masses des ions Ba^{2+} et Ca^{2+} dans le mélange.
2. Déterminez les pourcentages massiques des deux éléments dans l'échantillon initial.

Exercice N°6

Un échantillon contenant Ni^{2+} est traité avec un excès de diméthylglyoxime (DMG) sa formule chimique $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ pour former un complexe insoluble rouge. La masse du complexe précipité obtenu est de 1,245 g.

1. Écrire l'équation chimique de la réaction entre Ni^{2+} et DMG.
2. Calculer la masse de nickel (Ni) contenue dans l'échantillon.

Données : $M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g/mol}$; $M[\text{Ni}(\text{DMG})_2] = 288,91 \text{ g/mol}$

Exercice N°7

Un échantillon aqueux contient Al^{3+} , Zn^{2+} et Mg^{2+} . Vous ajoutez une solution d'oxine ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) dans un milieu légèrement basique.

1. Identifier les métaux qui précipitent avec l'oxine dans ces conditions.
2. Expliquer l'effet du pH sur la précipitation des différents métaux.

Exercice N°8

Dans 100 mL d'une solution de chlorure de fer (II), $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, on verse un minimum de 5,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium, $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$, de concentration égale à 0,003 M pour que tous les ions Fe (II) de la solution précipitent en $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

1. Écrire l'équation bilan de cette transformation. Quels sont les ions spectateurs ?
2. Calculer la quantité d'ions HO^- versé à l'état initial.
3. Quelle masse de précipité obtient-on ?

Données : masse molaire (en g/mol) : $M_{\text{Fe}} = 55,8$ et $M_{\text{Cl}} = 35,45$

AN: $m_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 7,5 \times 10^{-6} \times 89,8 = 6,735 \times 10^{-4} \text{ g}$

Solutions détaillées des exercices

Exercice N°1

1. l'équation chimique :



2. Calculons la masse de chlorure d'argent obtenu :

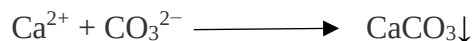
La relation molaire entre NaCl et AgCl une mole par une mole (1:1).

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m}{M} = \frac{0,5}{58,44} = 0,00856 \text{ mol}$$

$$m_{\text{AgCl}} = n_{\text{NaCl}} \times M_{\text{AgCl}} = 0,00856 \times 143,32 = 1,227 \text{ g}$$

Exercice N°2

1. L'équation chimique :



2. Calculez la masse de calcium dans l'échantillon :

Facteur gravimétrique :

$$FG = \frac{\text{Masse molaire de Ca}}{\text{Masse molaire de CaCO}_3} = \frac{40,08}{100,9} = 0,397$$

$$m_{\text{Ca}} = m_{\text{CaCO}_3} \times FG = 2,5 \times 0,397 \approx \mathbf{0,993 \text{ g}}$$

Exercice N°3

1. Calculons la masse d'aluminium dans l'échantillon :

2. La relation molaire entre Al_2O_3 et Al est 1 par 2

$$FG = \frac{2 \times M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \times 26,98}{101,96} = 0,529$$

$$m_{\text{Al}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times FG = 1,250 \times 0,529 \approx \mathbf{0,662 \text{ g}}$$

Exercice N°4

1. Calculons les facteurs gravimétriques pour chaque précipité (FG_1 et FG_2) :

$$FG_1 = \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2}} = \frac{58,69}{288,91} = 0,203$$

$$FG_2 = \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{NiO}}} = \frac{58,69}{74,69} = 0,786$$

2. Comparaison des masses de Ni :

Si 3,50 g de précipité est obtenu :

➤ Masse de Ni dans $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$

$$m_{\text{Ni},1} = m_{\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2} \times FG_1 = 3,5 \times 0,203 \approx \mathbf{0,711 \text{ g}}$$

➤ Masse de Ni dans NiO

$$m_{\text{Ni},2} = m_{\text{NiO}} \times FG_2 = 3,5 \times 0,786 \approx \mathbf{2,751 \text{ g}}$$

On remarque la méthode avec NiO donne une masse de Ni plus élevée, en raison d'un facteur gravimétrique plus important.

Exercice N°5

1. Calculons les masses des ions Ba^{2+} et Ca^{2+} dans le mélange :

- Masse de Ba :

$$FG_{\text{Ba}} = \frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{137,33}{233,39} = 0,588$$

$$m_{\text{Ba}} = m_{\text{BaSO}_4} \times FG_{\text{Ba}} = 0,900 \times 0,588 \approx \mathbf{0,530 \text{ g}}$$

- Masse de Ca :

$$FG_{Ca} = \frac{M_{Ca}}{M_{CaCO_3}} = \frac{40,08}{100,09} = 0,400$$

$$m_{Ca} = m_{CaCO_3} \times FG_{Ca} = 0,500 \times 0,400 \approx 0,200 \text{ g}$$

2. le pourcentage massique des deux éléments dans l'échantillon initial :

➤ Pourcentage massique de Ba :

$$Ba (\%) = \frac{m_{Ba}}{m_{total}} \times 100 = \frac{0,530}{0,730} = 72,60 \%$$

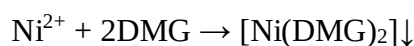
➤ Pourcentage massique de Ca :

$$Ca (\%) = \frac{m_{Ca}}{m_{total}} \times 100 = \frac{0,200}{0,730} = 27,40 \%$$

Le mélange contient 72,60 % de Ba et 27,40 % de Ca.

Exercice N°6

1. Équation chimique de la réaction entre Ni^{2+} et DMG :



2. Calculons la masse de nickel (Ni) contenue dans l'échantillon :

$$n_{Complexe} = \frac{m}{M} = \frac{1,245}{288,91} = 0,00431 \text{ mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol de } Ni^{2+} \longrightarrow 1 \text{ mol de } [Ni(DMG)_2] \\ n_{Ni^{2+}} \longrightarrow 0,00431 \text{ mol} \end{array} \right\} \Rightarrow n_{Ni^{2+}} = 0,0021 \text{ mol}$$

$$n_{Ni^{2+}} = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n_{Ni^{2+}} \cdot M \Rightarrow m = 0,253 \text{ g}$$

Ou bien :

Le complexe contient une mole de Ni pour une mole de complexe :

$$Masse \text{ de } Ni = Masse \text{ du complexe} \times \frac{Masse \text{ molaire de } Ni}{Masse \text{ molaire du complexe}}$$

$$AN: m_{Ni^{2+}} = 1,245 \times \frac{58,69}{288,91} = 0,253 \text{ g}$$

Exercice N°7

1. Les métaux qui précipitent avec l'oxine dans ces conditions :

Dans un milieu légèrement basique, les ions Al^{3+} , Zn^{2+} et Mg^{2+} forment des complexes insolubles avec l'oxine :

- Al^{3+} forme un complexe stable et précipite.
- Zn^{2+} précipite également.
- Mg^{2+} précipite dans des conditions spécifiques, mais nécessite un pH plus élevé.

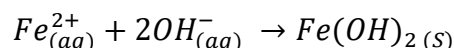
2. Effet du pH sur la précipitation des différents métaux :

- À un pH trop faible, les ions métalliques restent solubles car l'oxine est protonée et inactive.
- À un pH optimal (6-9), l'oxine déprotonée (Ox^-) forme des complexes insolubles avec les ions métalliques.

Exercice N°8

Le précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se forme lorsque les ions Fe^{2+} réagissent avec les ions OH^- .

1- L'équation chimique de la réaction est la suivante :



- Les ions spectateurs :
 - Les ions Cl^- provenant de FeCl_2 restent dans la solution et ne participent pas à la réaction chimique.
 - Les ions Na^+ provenant de NaOH restent également dans la solution sans intervenir dans la formation du précipité.

Les ions spectateurs sont donc Cl^- et Na^+ .

2- Calculons la quantité d'ions HO^- versé initialement :

$$n_{\text{OH}^-} = C_{\text{OH}^-} \times V_{\text{OH}^-} \Rightarrow n_{\text{OH}^-} = 0,003 \times 0,005 \Rightarrow m = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

3- Calcul de la masse de $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

Pour que tous les ions Fe^{2+} précipitent, il faut :

$$n_{\text{OH}^-} = 2n_{\text{Fe}^{2+}} \Rightarrow n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{2} = \frac{1,5 \times 10^{-5}}{2} = 7,5 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Relation stœchiométrique : Chaque molécule de Fe^{2+} donne une molécule de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

$$\text{donc: } n_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = n_{\text{Fe}^{2+}} = 7,5 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

- La masse de précipité est donnée par : $m_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = n_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \times M_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$

$$\text{AN: } m_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 7,5 \times 10^{-6} \times 89,8 = 6,735 \times 10^{-4} \text{ g}$$

• Bibliographie

- Arnaud P., 1988., *Cours de chimie physique*, Éditions Dunod.
- Hill J., Petrucci R., 2008., *Chimie générale*, Éditions du Renouveau Pédagogique, 2^e édition.
- Hill J., Petrucci R., 2008., *Chimie des solutions*, Éditions du Renouveau Pédagogique, 2^e édition.
- R. Cloots., 2004., Exercices de chimie générale.
- Sciences Physiques et Chimiques, 2012., 2^e éd professionnelle, Edition., Foucher.
- JF Dereux, ULg, 2002., Exercices de chimie générale.
- L. Quinton, ULg, 2010., Exercices de chimie générale .
- E. Bardez., 2009., Chimie Générale, Cours et exercices corrigés, Dunod, paris.
- Exercices de chimie relatifs au cours de V. Lonnay.
- Paul Arnaud., 1988., Cours de chimie physique., Edition., Dunod.
- Paul Arnaud., 2004., Cours et Exercices Corrigés, Edition., Dunod.
- R. Ouahes, B. Devallez. Chimie Générale, 2016.
- Silberberg M.S., 2010., Principes de Chimie : Une approche moderne, 3^e édition.
- C. Herrenknecht., Michel., 2011., Exercices de chimie analytique avec rappels de cours, 3^e édition, Dunod.
- J. Brisset., A. Addou., M. Draoui., D. Moussa. F. Abdelmalek., 2011., Chimie analytique en solution principes et applications, 2^e édition, Lavoisier.
- Morizur J.P., 2008., Chimie analytique : 100 exercices résolus, Dunod.
- Boubals N., Collet P., Courtieu J., 2005., Chimie analytique - Exercices corrigés, Ellipses.
- Bourgoïn M., Ouali L., 2003., Travaux pratiques de chimie analytique, Editions Ellipses.
- Lespade P., Etcheberry A., Delerue S., 2006., Manuel de chimie analytique instrumentale, Tec & Doc Lavoisier.