

# ***Polycopie de Chimie des Solutions***

**Rappels de Cours  
&  
Exercices Résolus**



*Rédigé par Mr. BOUTALEB Miloud*

Université de Saida

## Avant-propos

*Ce polycopie est destinée en priorité aux étudiants de spécialité chimie et qui préparent une licence en sciences, ce manuel constitue un très bon outil pédagogique de référence. La présentation des chapitres, les nombreuses illustrations et photographies en couleur, les exemples et les exercices avec solution facilité l'apprentissage de la chimie générale et la chimie des solutions par les étudiants. Il couvre en quatre chapitres les bases de la Chimie en Solution.*

*L'objectif réel de cet enseignement est de maîtriser la Chimie en Solution. En effet, On utilisera une définition classique des solutions, qui fait jouer à l'eau un rôle clé dans la chimie des solutions aqueuses. Il s'agit aussi de définir la solubilité et la précipitation d'un soluté ; et de connaître la chimie des acides et des bases que je trouve essentiel pour comprendre le fonctionnement de nombreuses réactions chimiques. Enfin, on a abordé un chapitre sur les réactions d'oxydo-réduction et le fonctionnement des piles électrochimiques.*

*Nous recevrons avec plaisir toutes les critiques et suggestions destinées à améliorer ce travail.*

## **Table des matières**

### **Chapitre I : Rappel sur les solutions aqueuses**

Rappel de Cours Page 03

Enoncés et corrigés des exercices Page 06

### **Chapitre II : Dissolution, solubilité et précipitation des sels**

Rappel de Cours Page 14

Enoncés et corrigés des exercices Page 19

### **Chapitre III : Réactions acido-basiques**

Rappel de Cours Page 24

Enoncés et corrigés des exercices Page 32

### **Chapitre VI : Réactions oxydoréductions**

Rappel de Cours Page 40

Enoncés et corrigés des exercices Page 46

**Chapitre I : Rappel sur Les solutions aqueuses**

Nous rappelons les diverses définitions relatives aux solutions aqueuses. On aborde les connaissances essentielles pour étudier les réactions en solutions tels, les notions de quantité et de concentration des solutions avec les unités. La dissolution d'une espèce chimique (appelé soluté) dans un grand volume de liquide (appelé solvant) donne un mélange que l'on appelle solution.

**Définition d'une solution :** Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs constituants. Le constituant majoritaire est appelé solvant. Le ou les composé(s) minoritaire(s) sont appelés soluté(s). Le solvant disperse les molécules ou les ions du soluté.

- Une solution aqueuse est un mélange homogène obtenu en dissolvant une substance solide, liquide ou gazeuse dans de l'eau.
- La substance dissoute est le soluté.
- Le liquide (ici, l'eau) dans lequel s'effectue la dissolution est le solvant.
- Si un autre solvant que l'eau est utilisé la solution n'est plus qualifiée d'aqueuse.
- On peut par exemple utiliser de l'alcool et obtenir une solution alcoolique.
- Un mélange est homogène si l'on ne peut observer qu'une seule phase (l'eau et huile ainsi que l'eau et le sable sont des exemples de mélanges hétérogènes).
- Le soluté peut être solide, liquide ou gazeux, mais sera toujours en petite quantité par rapport au solvant.
- Une solution peut contenir soit des molécules, soit des ions, soit les deux.

**Composition d'une solution :**

Une solution est constituée de deux parties : ***Solution = soluté + solvant***

- Le corps dissous appelé soluté
- Le corps qui dissout appelé solvant

Avec la condition que le % massique ou volumique en solvant soit le prépondérant.

On distingue les solutions liquides et les solutions solides (alliages homogènes), les solutions gazeuses forme un mélange vu leurs dispersion souhaité. Seules les solutions liquides seront considérées ici.

**Soluté :** Corps (gaz, liquide, solide) à dissoudre dans le solvant. Il est formé d'un ensemble de particules (ions, molécules) associées entres elles par des liaisons qui peuvent être : covalentes, ioniques ou datives.

**Solvant :** Composé (gaz, liquide, solide) dans lequel des substances appelées solutés sont dissoutes ou dispersées jusqu'à l'échelle moléculaire ou ionique.

**Les concentrations dans une solution :**

**1- La concentration molaire :** C'est le rapport de la quantité de matière de  $n$  (en mol) contenue dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution exprimé en L. C'est donc également la quantité de matière de X contenue dans un litre de la solution. La concentration molaire a donc pour unité la mol.L<sup>-1</sup>. La concentration molaire est souvent également appelée molarité ; elle est alors symbolisée par la lettre M. Ainsi une solution de sulfate de sodium 0,2 M contient 0,2 mol de sulfate de formule Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans un litre ; on dit qu'il s'agit d'une solution à 0,2 mol.L<sup>-1</sup> ou encore 0,2 fois molaire.

$$C = \frac{n \text{ (en mol)}}{V \text{ (en litre)}}$$

**2- Concentration massique :** La concentration massique  $C_m$  d'une solution est la masse  $m$  de soluté par volume  $v$  de solution. Elle est exprimée en g/L ou gL<sup>-1</sup>

$$C_m = \frac{m \text{ (en g)}}{V \text{ (en litre)}}$$

- La concentration molaire d'un soluté A dans une solution est notée : [A]
- La concentration molaire d'une solution est aussi appelée sa molarité M.

Exemple : Une solution molaire ou de molarité 1 M est une solution de concentration 1 mol/L : 1 M = 1 mol/L

**Remarque :** la concentration massique  $C_m$  et la concentration molaire  $C$  sont liées par  $C_m = C \cdot M$  avec  $M$  est la masse molaire de soluté.

**La molalité :** Elle correspond à la quantité de matière de X (nombre de moles) pour 1 kg de solvant. Cette unité de concentration n'est que très rarement utilisée. La molalité s'exprime en moles par kilogramme (symbole : mol/kg).

**La normalité :** Cette unité de concentration qui appelée aussi la concentration équivalente. Elle correspond au nombre de mole d'éléments actifs par litre de solution.

$$N = \frac{\text{nombre équivalent en gramme}}{V \text{ (en litre)}}$$

**Pourcentages massique, volumique**

$$\% \text{ massique} = \frac{\text{masse de soluté en g}}{\text{masse de solution en g}} \cdot 100 \quad \text{et} \quad \% \text{ Volumique} = \frac{\text{volume de soluté en ml}}{\text{volume de solution en ml}} \cdot 100$$

**La fraction molaire :** La fraction molaire d'un composant d'une solution ou d'un échantillon est le nombre de moles de ce composant rapporté au nombre total de moles de la solution ou de

l'échantillon, Son symbole est X. Soit  $n_1$  le nombre de moles de soluté et le nombre de moles de solvant. Dans ce cas, la fraction molaire du soluté sera :  $X_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$

De même, la fraction molaire du solvant sera :  $X_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$  Avec  $X_1+X_2 = 1$  et  $X_2 > X_1$ .

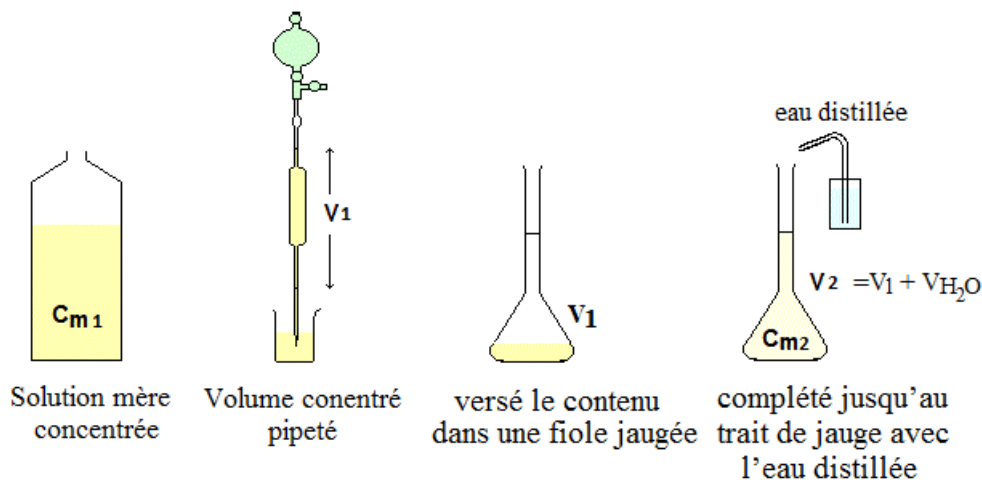
**La densité « d » :** La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique de la solution  $\rho$  à la masse volumique du solvant  $d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solvant}}}$  C'est une grandeur sans dimension.

Dans le cas d'une solution aqueuse  $\rho_{\text{solvant}}$  (eau) est  $1\text{g/cm}^3$ .

**Préparation des solutions par la loi de dilution :**

Par dilution d'une solution concentrée dite aussi solution « mère ». Pour préparer un volume  $V_2$  d'une solution diluée dite solution « fille » de concentration  $c'$  à partir d'une solution « mère » de concentration  $C_1$ , il faut procéder à prélever un volume ( $V_1$ ) connu de la solution mère concentrée à l'aide d'une pipette puis diluer dans une fiole jaugée par addition de l'eau jusqu'à atteindre le trait de jauge pour avoir le volume  $V_2$ . Et la relation de la loi de dilution est :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \text{avec } V_2 = V_1 + V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ ajouté.}$$



### Enoncé et résolution des exercices

**Exercice 1 :**

On prélève un volume  $V_0 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre II de concentration molaire  $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ce volume est introduit dans une fiole jaugée de 500 mL, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on homogénéise.

- a) Comment prélève-t-on le volume  $V_0$  de la solution mère ?
- b) Quelle est la concentration de la solution fille ? (Répondre sans utiliser le facteur de dilution).
- c) Calculer le facteur de dilution  $F$  de deux manières différentes.

**Corrigé 1 :**

- a) Pour prélever le volume  $V_0$  de solution mère on utilise une pipette jaugée.
- b) Concentration de la solution fille :  
La quantité de soluté se conserve :  $C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot V_1$  où  $V_0$  et  $V_1$  désignent respectivement le volume de solution mère prélevé et le volume final de la solution fille. D'où :  $C_1 = C_0 \cdot V_0 / V_1$  A.N. :  $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \times 20,0 \cdot 10^{-3} / (500 \cdot 10^{-3})$   
Et  $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- c) Calcul du facteur de dilution  $F$  :  $F = C_0 / C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} / (2,00 \cdot 10^{-3}) = 25,0$

**Exercice 2 :** On dispose d'une solution d'acide sulfurique à 96% de pureté dont la densité est égale à 1,83 ( $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g.mole}^{-1}$ ). Quels sont les volumes d'eau et d'acide à mélanger, si l'on veut obtenir 1 litre de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1,79 \text{ mol.L}^{-1}$

**Corrigé 2 :** 1 mole de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pèse 98 g et 1 litre d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  pèse 1,83103 g soit 1830 g.

La concentration initiale en molarité de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est donc pour 100% de pureté

$$C_i = n_i / V = (1830 / 98) / 1 = 18,67 \text{ mol.L}^{-1}$$

Soit en tenant compte du degré de pureté: 96%,  $C_i = 0,96$ ;  $C_i = 17,63 \text{ mol.L}^{-1} = 35,86 \text{ N}$

( $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un diacide fort) donc une solution qui contient 1 mole par litre libère 2 moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par litre). Il faut donc prendre 100 ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 900 mL d'eau car  $1,79 = C_i / 10$

**Exercice 3 :** On dispose d'une solution d'acide acétique de densité égale à 1,14 et de pureté égale à 99,8%. Quel volume occupe 100g de cet acide ? Quelle est sa molarité ?

Donnée:  $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g.mole}^{-1}$

**Corrigé 3:** 1 litre de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à 99,8% de pureté pèse  $1,14 \times 0,998 = 1138\text{g}$ . Donc 100g de cet acide occupe un volume  $V$  égale à  $V = 100 / 1138 = 8,7910^{-2} \text{ L}$  d'où  $V=87,9 \text{ mL}$ , Calcul de la molarité de l'acide  $C_i = (m_i/V)/0,998$   $C_i = [(1140/60)/1]0,998=18,96\text{mol/L}$

**Exercice 4 :** On dispose d'une solution à  $1,75 \text{ mol,L}^{-1}$ . Quel volume de cette solution et quel volume d'eau doit-on mélanger pour obtenir :

- a-  $0,500 \text{ L}$  de solution à  $0,75 \text{ mol,L}^{-1}$
- b-  $0,75 \text{ L}$  de solution à  $0,5 \text{ mol,L}^{-1}$
- c-  $1 \text{ L}$  de solution à  $0,375 \text{ mol,L}^{-1}$

**Corrigé 4 :** Lors de la dilution, on a conservation du nombre de mole d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  :

$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f$  (indice i : avant la dilution ; indice f : après dilution)

Dans les trois cas 1) ; 2) et 3) ; on constate que  $n_f$  conserve la même valeur, on en déduit donc  $V_i$ ,  $1,75 V_i = 0,75 \times 0,50 = 0,50 \times 0,75 = 0,375 \times 1$  d'où  $V_i = 0,214 \text{ L}$  Le volume d'eau à ajouter est donc dans chaque cas égal à :

- a)  $V_e = V_f - V_i = 0,286 \text{ L}$
- b)  $V_e = V_f - V_i = 0,536 \text{ L}$
- c)  $V_e = V_f - V_i = 0,786 \text{ L}$

**Exercice 5 :** sur l'étiquette d'une bouteille de 1 litre d'acide chlorhydrique s'écrit  $\text{HCl } 35\%$ ,  $1,20 \text{ L}$ . Expliquer les données écrites sur la bouteille ?

Calculer la concentration massique de cette solution et déduirai leur concentration molaire.

**Corrigé 5 :**

Les données sur la bouteille donnent des informations sur la concentration de cette solution Donc la solution de  $\text{HCl}$  est concentrée 35% c-a-d 35 g de soluté est dissous dans 100 g de solution. Et la densité vaut  $1,12 \text{ L}$  c-a-d un litre de cette solution pesé  $1200 \text{ g}$ .

Calcul de la concentration massique :

35 g de soluté dissoute dans 100 g de solution

$C_m$  de soluté dissoute dans 1 litre = 1120 g de solution

$C_m = 35.1120/100 = 392 \text{ g/litre}$

La concentration massique est  $C_m = 392 \text{ g/l}$



Calcul de la concentration molaire  $C = C_m / M$

M représente la masse molaire de HCl ; elle vaut 36.5 g/mol

$$C = C_m / M = 392/36.5 = 10.73 \text{ mol/l}$$

Remarque c'est une solution très concentrée.

**Exercice 6 :**

Le gluconate de fer est un des ingrédients des compléments alimentaires utilisés par les sportifs. Il contribue à réduire la fatigue et évite les carences en fer qui peuvent provoquer des anémies. On dissout entièrement 1 sachet de complément alimentaire contenant du gluconate de fer dans un verre d'eau, que l'on avale après les repas. Attention, il ne faut pas dépasser 50 mg par jour de gluconate de fer pour un adulte. Donnée : Masse molaire du gluconate de fer : 446,1 g/mol. Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

1. Le pharmacien souhaite préparer 250 mL d'une solution mère de gluconate de fer de concentration molaire  $3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$  à partir de gluconate de fer en poudre. Quelle masse de gluconate de fer doit-il prélever ?
2. Ecrire le protocole expérimental de cette préparation (en précisant le matériel utilisé).
3. Le pharmacien souhaite préparer une autre solution aqueuse par prélèvement de 5,0 mL de la solution mère de concentration molaire  $3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  dans une fiole jaugée de 50 mL et ajout d'eau. Comment se nomme cette technique de préparation ?
4. Déterminer la concentration molaire de la nouvelle solution ainsi réalisée.

**Corrigé 6 :**

1. Soit la concentration molaire de la solution à préparer :  $C = 3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ . Soit le volume de solution à préparer :  $V = 250 \text{ mL}$ , soit :  $V = 250 \cdot 10^{-3} \text{ L}$  D'après la définition de la concentration molaire :  $c = n/V$  La quantité de matière à prélever vaut :  $n = C \times V$

A.N. (facultative) :  $n = 3,0 \cdot 10^{-1} \times 250 \cdot 10^{-3}$  et  $n = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  Soit la masse molaire du gluconate de fer  $M = 446,1 \text{ g. mol}^{-1}$ , la masse correspondant à cette quantité de matière vaut :

$$m = n \times M \text{ Soit : } m = C \times V \times M$$

A.N. :  $m = 3,0 \cdot 10^{-1} \times 250 \cdot 10^{-3} \times 446,1$  donc  $= 3,3 \cdot 10^1 \text{ g}$

La masse à prélever est : 33 g

2. Protocole : Placer un sabot de pesée sur la balance électronique et faire la tare. A l'aide d'une spatule, verser 33 g de gluconate de fer et les transvaser dans une fiole jaugée de 250 mL.

A l'aide d'une pissette, ajouter de l'eau distillée aux 2/3, boucher et mélanger, puis ajouter de l'eau distillée au trait de jauge, boucher et mélanger.

3. Cette technique est une dilution d'une solution trop concentrée pour obtenir une solution moins concentrée.

4. Soit la concentration de la solution mère :  $C_{mère} = 3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ , soit le volume prélevé :  $V_{mère} = 5,0$  , soit le volume de la solution fille :  $V_{fille} = 50 \text{ mL}$

Lors d'une dilution, la quantité de soluté se conserve, donc :  $C_{mère} \times V_{mère} = C_{fille} \times V_{fille}$

La concentration de la solution ainsi obtenue est donc :  $C_{fille} = (C_{mère} \times V_{mère}) / V_{fille}$

A.N. :  $C_{fille} = (3,0 \cdot 10^{-1} \times 5,0) / 50$  et  $c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

**Exercice 7 :** Le sirop de sucre est une solution aqueuse concentrée de saccharose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ). Un pâtissier dispose d'un sirop de sucre commercial pour lequel la concentration molaire en saccharose est  $C = 5,0 \text{ mol/L}$ .

1. Quel volume de sirop commercial faut-il prélever pour disposer de 0,75 mol de saccharose ?

2. Le pâtissier doit préparer un sirop léger. Pour cela, il mélange 20,0 mL de sirop commercial et le volume suffisant d'eau pour obtenir 100,0 mL de sirop léger.

a) Le pâtissier réalise t-il une dilution ou une dissolution lors de cette préparation ?

b) Choisir dans la liste suivante la verrerie nécessaire pour réaliser avec précision cette solution au laboratoire de chimie : Bécher, balance électronique, spatule, sabot de pesée, pipette graduée, éprouvette graduée, capsule de pesée, fiole jaugée, erlenmeyer, cristalliseur, pipette jaugée.

c) Calculer la concentration molaire en saccharose dans le sirop léger.

d) Calculer la quantité de matière de saccharose contenue dans 50,0 mL de sirop léger.

e) Sachant que la masse molaire moléculaire du saccharose est  $M = 342,0 \text{ g/mol}$ , calculer la masse de saccharose contenue dans 50,0 mL de sirop léger.

f) Calculer la concentration massique en saccharose du sirop léger

g) La masse moyenne d'un morceau de sucre est de 6,0 g. Si le pâtissier ne possède de sirop commercial, il peut préparer le sirop léger à partir de sucre en morceaux. Combien de morceaux de sucre doit-il utiliser pour préparer le sirop léger.

**Corrigé 7 :**

1. Soit  $n = 0,75$  moles la quantité de sucre à prélever Soit  $c = 5,0 \text{ mol.L}^{-1}$  la concentration du sirop. Calcul du volume  $V$  de sirop commercial à prélever :  $c = n/V$

$$c \times V = n \quad \text{et} \quad V = n / c, \text{ soit : } 0,75 / 5,0 = 1,5 \times 10^{-1}$$

Le volume de sirop commercial à prélever est donc :  $V = 1,5 \times 10^{-1} \text{ L}$ , soit environ 150 mL

2. a) Le pâtissier réalise une dilution

b) Verrerie nécessaire : bécher, fiole jaugée et pipette jaugée

c) Calcul de la concentration molaire en saccharose dans le sirop léger :

Au cours de la dilution, il y a conservation de la quantité de matière de saccharose :  $n_i = n_f$

Soit  $V_i = 20,0$  mL, le volume prélevé, Soit  $V_f = 100,0$  mL, le volume de sirop léger, Calcul de la concentration  $c_f$  du sirop léger :  $C \times V = C_f \times V_f$  et  $C_f = (C \times V) / V_f$

Application numérique :  $C_f = 5,0 \cdot 20 \cdot 10^{-3} / 100 \cdot 10^{-3} = 1,0$

La concentration du sirop léger est donc  $C_f = 1,0$  mol/L

d) Soit  $V' = 50,0$  mL, le volume de sirop léger. Calcul de la quantité de matière  $n'$  de saccharose contenue dans 50,0 mL de sirop léger  $C_f = n' / V_f'$  et  $n' = C_f \cdot V_f' = 1,0 \times 0,050 = 0,050$

La quantité de saccharose contenue dans 50,0 mL de sirop léger est :  $n' = 5,0 \cdot 10^{-2}$  mol

e) Soit  $M = 432,0$  g.mol<sup>-1</sup>, la masse molaire du saccharose. Calcule de la masse de saccharose contenue dans 50,0 mL de sirop léger :  $m' = n' \times M$  et  $m' = 5,0 \cdot 10^{-2} \times 342,0 = 17$ g

La masse de saccharose contenue dans 50,0 mL de sirop léger est :  $m' = 17$  g

f) Calcul de la concentration massique  $C'_m$  en saccharose du sirop léger

$C'_m = m' / V_f$  soit  $17 / 50 \cdot 10^{-3} = 342$ ,

La concentration massique en saccharose du sirop léger est :  $C'_m = 3,4 \cdot 10^2$  g/L

g) Soit  $m_s = 6,0$  g, la masse d'un morceau de sucre. Calcul du nombre de morceaux de sucre à utiliser pour préparer le sirop léger  $N = m / m_s$  soit  $17 / 6,0 = 2,8$

Il faut environ trois morceaux de sucre.

### Exercice 8 :

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

1) Quelle masse d'hydroxyde de sodium a-t-on utilisée ?

2) On prélève 50ml de cette solution de soude que l'on dilue en y ajoutant 450ml d'eau, trouver la molarité de la solution diluée obtenue.

### Corrigé 8 :

1) La masse d'hydroxyde de sodium a-t-on utilisée

On  $C = n/V$  or  $n = m/M \Rightarrow C = m/V \times M \Rightarrow m = C \times V \times M$  avec  $M_{NaOH} = 23 + 16 + 1 = 40$

A.N :  $m = 0,01 \times 200 \cdot 10^{-3} \times 40 = 0,08$  m =  $0,01 \times 200 \cdot 10^{-3} \times 40 = 0,08$

Donc,  $m = 0,08$ g

2) Trouvons la molarité de la solution diluée obtenue.

Soit  $c'$  la concentration de la solution diluée

On a :  $c' = n'/V'$  or  $n' = n$  et  $V' = V + 450$

Donc,  $c' = n / (V + 450)$  avec  $n = c \times V$

Ainsi,  $c' = cV / (V + 450)$  A.N :  $c' = 0,01 \times 50 / (50 + 450) = 0,001$

$c' = 0,001$  mol/l

**Exercice 9 :** On constitue deux solutions de 100 mL chacune, par dissolution de :

- 0,111 g de chlorure de calcium anhydre,
- 58,5 mg de perchlorate d'aluminium nonahydraté (cristallisé avec 9 H<sub>2</sub>O).

Calculer pour chacune d'elles, la concentration molaire du sel et celle de ses ions constitutifs. Contrôler l'électroneutralité de ces solutions.

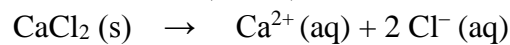
**Corrigé 9 :**

Pour chacun des sels considérés, si  $m$  est la masse dissoute,  $V$  le volume de la solution et  $M$  la masse molaire, la concentration molaire est donnée par la relation :

$$C_{\text{sel}} = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$$

Quant à la concentration de chaque ion constitutif du sel, elle est obtenue en multipliant  $C_{\text{sel}}$  par le coefficient stœchiométrique de l'ion dans l'équation de dissolution.

- Solution de chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>)



Concentrations des ions calcium et chlorure :  $[\text{Ca}^{2+}] = C_{\text{CaCl}_2}$  et  $[\text{Cl}^-] = 2 \times C_{\text{CaCl}_2}$

Application numérique :  $m = 0,111 \text{ g}$  ;  $M(\text{CaCl}_2) \approx 111 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $V = 0,1 \text{ L}$

$$C_{\text{sel}} = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{0,111}{111 \cdot 0,1} = 0,01 \text{ mol/l} \quad \text{soit : } = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Vérification de l'électro-neutralité : la concentration des charges positives ( $2 \times [\text{Ca}^{2+}]$ ) est bien égale à celle des charges négatives ( $1 \times [\text{Cl}^-]$ ) ;

Ces concentrations valent :  $2 \times [\text{Ca}^{2+}] = 1 \times [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- Solution de perchlorate d'aluminium (Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) :

$C_{\text{Al(ClO}_4)_3} = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$  la dissociation du sel est selon :



Concentrations des ions aluminium et perchlorate :

$$[\text{Al}^{3+}] = [\text{Al(ClO}_4)_3] \quad \text{et} \quad [\text{ClO}_4^-] = 3[\text{Al(ClO}_4)_3]$$

Application numérique :  $m = 58,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  ;  $V = 0,1 \text{ L}$  ;

$M(\text{Al(ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Al(ClO}_4)_3) + 9 \times M(\text{H}_2\text{O}) \approx 487,4 \text{ g.mol}^{-1}$

$$C_{\text{Al(ClO}_4)_3} = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{58,5 \cdot 10^{-3}}{487,4 \cdot 0,1} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = [\text{Al(ClO}_4)_3] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{et} \quad [\text{ClO}_4^-] = 3[\text{Al(ClO}_4)_3] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Vérification de l'électro-neutralité : la concentration des charges positives ( $3 \times [\text{Al}^{3+}]$ ) est bien égale à celle des charges négatives ( $1 \times [\text{ClO}_4^-]$ ) ;

Ces concentrations valent :  $3 \times [\text{Al}^{3+}] = 1 \times [\text{ClO}_4^-] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

**Exercice 10 :**

On dispose d'une solution d'acide nitrique commercial à 70 %. Elle sera utilisée pour constituer les solutions diluées des questions suivantes.

- Comment procéder pour constituer 200 mL d'une solution de concentration 0,15 mol.L<sup>-1</sup> en acide nitrique ?
- Comment procéder pour constituer 200 g d'une solution de molalité 0,15 mol.kg<sup>-1</sup> en acide nitrique ?

c) Mêmes questions pour constituer respectivement 200 mL d'acide nitrique à  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L, et 200 g d'acide nitrique de molalité  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol.kg<sup>-1</sup>.

**Corrigé 10 :**

Une solution d'acide nitrique à 70 % contient 70 g d'acide dans 100 g de solution, c'est-à-dire 70 g d'acide pour 30 g d'eau. La masse molaire de l'acide nitrique est :  $M(\text{HNO}_3) = 63$  g/mol.

a) Dans 200 mL, soit 0,2 L, d'une solution à  $0,15$  mol.L<sup>-1</sup>, il y a :

$$0,2 \times 0,15 = 0,03 \text{ mol de HNO}_3$$

Soit  $m$  (en g) la masse d'acide concentré à peser et à diluer avec de l'eau dans une fiole jaugée de 200 mL pour obtenir la solution désirée. La masse  $m$  doit représenter 0,03 mol de HNO<sub>3</sub>.

Donc :

$$\frac{\frac{70}{100}m}{63} = 0,03 \text{ soit } m = 2,7 \text{ g}$$

b)-Pour constituer les 200 g de solution de molalité  $0,15$  mol.kg<sup>-1</sup>, il faudra additionner, à un prélèvement d'acide concentré de masse  $m_1$  (en g), une quantité d'eau de masse  $m_2$  (en g) telle que :  $m_1 + m_2 = 200$  g

De plus, la solution doit être telle que le rapport de la quantité de matière de HNO<sub>3</sub> à la masse d'eau soit égal à :  $0,15 / 1000$ . Sachant que, dans le prélèvement d'acide concentré, 70 ml/100 est la masse de HNO<sub>3</sub> et 30 ml/100 celle de l'eau, on peut écrire :

$$\frac{\frac{70}{100}m / 63}{\frac{30}{100}m_1 + m_2} = \frac{0,15}{1000} \text{ avec } m_1 + m_2 = 200 \text{ et après résolution on trouve}$$

$$m_1 = 2,675 \text{ g et } m_2 = 197,325 \text{ g}$$

c) La solution de 200 mL d'acide nitrique à  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> est 1000 fois plus diluée que la solution préparée à la question

a). Pour la constituer à partir de l'acide commercial, il faudra donc diluer dans une fiole de 200 mL une masse  $m'$  d'acide concentré égale à  $m / 1000$ , et correspondant à  $3 \cdot 10^{-5}$  mol de HNO<sub>3</sub> ; donc :  $m' = 2,7$  mg.

À une concentration aussi faible, la masse de HNO<sub>3</sub> contenue dans la solution vaut :  $3 \cdot 10^{-5} \times 63 = 1,89 \cdot 10^{-3}$  g (soit 1,89 mg). La solution est donc constituée en grande majorité d'eau, sa masse volumique est très voisine de celle de l'eau pure, soit 1 g.mL<sup>-1</sup>, et sa masse vaut quasiment 200 g.

Dans ces conditions, concentration molaire et molalité peuvent être assimilées l'une à l'autre. La solution à  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> possède une molalité de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol.kg<sup>-1</sup>.

**Exercice 11 :**

Les questions a) et b) sont indépendants.

a) (i) Quelle masse de thiosulfate de sodium pentahydraté ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) doit-on peser pour constituer 250 mL d'une solution à  $0,1$  mol.L<sup>-1</sup> ?

(ii) Quel volume de la solution à  $0,1$  mol.L<sup>-1</sup> doit-on diluer dans 500 mL pour obtenir une solution à  $5 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> ?

b) On dispose des éléments suivants :

– une solution de sulfate de potassium à  $0,05$  mol.L<sup>-1</sup>,

- des fioles jaugées de 100, 200 et 500 mL,
- des pipettes jaugées en verre de 5, 10 et 20 mL.

Quelle fiole et quelle pipette doit-on utiliser pour constituer par dilution une solution où la concentration des ions potassium est  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ?

**Corrigé 11 :**

- a) (i) La quantité de matière  $n$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  requise pour préparer un volume donné  $V$  (en L) de concentration  $c$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) est :  $n = V \times C$  ;  $c$  est également le rapport  $m/M$ , où  $m$  est la masse de thiosulfate de sodium pentahydraté à peser et  $M$  sa masse molaire.

$$n = C \cdot V = \frac{m}{M} \quad \text{et donc} \quad m = C \cdot V \cdot M$$

Application numérique :  $V = 0,25 \text{ L}$  ;  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ;

$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,2 \text{ g.mol}^{-1}$  on trouve  $m = 0,25 \times 0,1 \times 248,2$  soit  $m = 6,205 \text{ g}$

(ii) Diluer c'est ajouter de l'eau à la la prise d'essai d'une solution mère pour constituer une solution fille moins concentrée que la solution mère. La quantité de matière du (ou des) soluté(s) contenue dans la prise d'essai est celle qu'on retrouve dans la solution fille. Soit :

- $V_0$  le volume de la prise d'essai, et  $C_0$  la concentration de la solution mère,
- $V_1$  et  $c_1$  le volume et concentration de la solution fille. On a :

$$C_0 V_0 = C_1 V_1 \quad \text{et} \quad V_0 = V_1 \frac{C_1}{C_0}$$

Application numérique :  $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $V_1 = 500 \text{ mL}$  ( $V_1$  peut rester en mL dans ce calcul,  $V_0$  est ainsi obtenu directement en mL) ;  $C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$V_0 = 500 \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 25 \quad \text{d'où} \quad V_0 = 25 \text{ ml}$$

b) Il s'agit d'un problème pratique, tel qu'il peut se poser au laboratoire. On veut obtenir une solution où  $[\text{K}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Sachant que la dissolution du sulfate de potassium s'écrit :

$\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{K}^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$  la concentration de la solution désirée est :  $C_{\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{s})} = [\text{K}^+] / 2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  Selon le volume  $V_1$  de la fiole choisie, la quantité de matière  $n_{\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{s})} = V_1 \cdot C_{\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{s})}$  de la solution fille est donnée dans le tableau ci-dessous.

$V_1$ (L)	$n_{\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{s})}$ mol	$V_0$ (L)
0,100	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-3}$
0,200	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
0,500	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$

La solution mère étant à la concentration  $C_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , le volume  $V_0$  de chaque prise d'essai à diluer dans chacune des fioles est tel que :  $V_0 = n_{\text{K}_2\text{SO}_4} / C_0$

Les valeurs de  $V_0$  sont portées dans le tableau ci-dessus.

Seul le volume  $V_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \text{ mL}$  correspond à celui d'une des pipettes mises à disposition.

La seule possibilité est donc de constituer :

500 mL de solution fille par dilution de 5 mL de la solution mère.

## Chapitre II : Dissolution, solubilité et précipitation des sels

Un composé minéral dissous dans l'eau se dissocie plus ou moins avec apparition d'ions chargés négativement (anions) et positivement (cations). Le corps dissous est appelé électrolyte ; il transporte le courant électrique. Une réaction de dissociation ou d'ionisation est une réaction au cours de laquelle le composé (composé ionique) se dissocie (sépare) dans l'eau en se décomposant en ions : cation et anion.

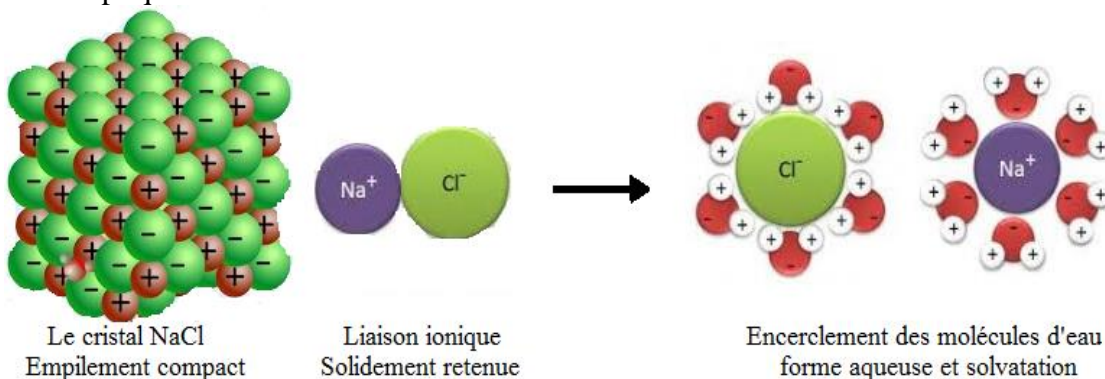
Les molécules de solvant souvent l'eau sont électriquement neutres mais leur géométrie font qu'elles sont polarisées, c'est à dire que les charges positives et négatives sont positionnées l'une à l'opposé de l'autre. Cette propriété fait que les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  peuvent se désolidariser sous l'attraction plus forte des molécules d'eau. Notons que l'orientation des molécules d'eau n'est pas la même selon qu'elles attirent un ion  $\text{Na}^+$  ou un ion  $\text{Cl}^-$ .

La dissolution est le processus physico-chimique par lequel un soluté incorporé dans un solvant (on dit que le soluté est dissous) forme un mélange homogène appelé solution. Inversement, une solution est obtenue par dissolution d'une espèce chimique dans un solvant. Formellement, la dissolution est définie comme le mélange de deux phases avec formation d'une nouvelle phase homogène. Le soluté peut être à l'état solide, liquide ou gazeux. La solution obtenue peut être solide ou liquide. En pratique on ne parle pas de solution pour un mélange homogène de gaz.

Lors de la dissolution des sels, les atomes, ions ou molécules de soluté se dissolvent en trois étapes :

- dissociation du soluté ;
- solvatation du soluté par les molécules du solvant qui l'entourent. Suivant la nature du soluté et du solvant, la solvatation peut faire intervenir des interactions ion-dipôle, des liaisons hydrogène ou des liaisons de van der Waals ;
- dispersion du soluté au sein du solvant.

Ceci explique la manière de dissociation du sel  $\text{NaCl}$  en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

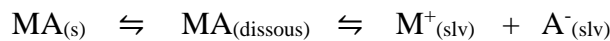


Les propriétés exceptionnelles de l'eau liquide comme solvant ionisant proviennent de sa constante diélectrique  $\zeta_r$  élevée et du moment dipolaire important associé à la molécule  $H_2O$ . La valeur de  $\zeta_r$  réduit les forces de cohésion entre les ions du cristal ionique à la surface de ce cristal et les molécules de solvant exercent des forces d'attraction électrostatiques suffisantes pour provoquer la dislocation du cristal et la stabilisation des ions isolés par solvation.

**Solubilité :** La solubilité molaire (ou massique) d'un composé est le nombre de moles (ou masse) maximal que l'on peut dissoudre dans un litre de solution.

$$S \text{ (mol/L)} = n / V ; \quad S_{\text{mass}} \text{ (g/L)} = m / V$$

Lorsqu'un équilibre hétérogène s'établit entre le solide et ses ions en solution, la solution est dite saturée.



La comparaison du produit ionique  $K_i = [M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y$  et  $K_s$  produit de solubilité du sel permet de savoir s'il y a précipitation ou non :

1<sup>er</sup> cas :  $K_i = [M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y < K_s$  ; le seuil de solubilité n'est pas atteint (solution insaturée) ; pas de précipitation. Phase homogène

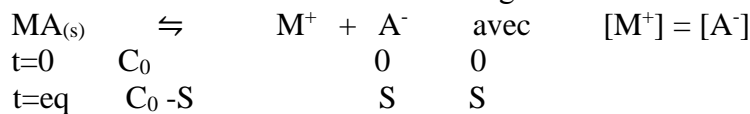
2<sup>ème</sup> cas:  $K_i = [M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y > K_s$  ; précipitation ( solution sursaturée) jusqu'à l'équilibre :

$[M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y = K_s$ . Phase hétérogène

3<sup>ème</sup> cas :  $[M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y = K_s$ ; l'équilibre (solution saturée).

**Relation entre solubilité molaire et produit de solubilité :**

Soit la réaction de dissociation d'un sel en cas général :



Si l'on appelle S solubilité de MA en mole/l:

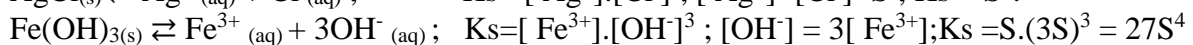
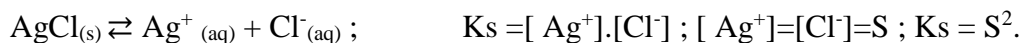
$$K_s = [M^+][A^-] = S^2 \quad \text{et} \quad S = \sqrt{K_s}$$

En général un sel est dissocié comme suit :  $M_xA_{y(s)} \rightleftharpoons xM^+_{(\text{slv})} + yA^{x-}_{(\text{slv})}$

$[M^{y+}] = x S$  et  $[A^{x-}] = y S$  et  $K_s = [M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y$  donc  $K_s = (x S)^x (y S)^y = x^x y^y S^{x+y}$

Et le calcul de solubilité du sel soit :  $\sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$

**Exemples:**



**Les facteurs qui affectent la solubilité :** Plusieurs facteurs peuvent modifier la solubilité :

- La température.
- L'effet d'ion commun ;
- La formation d'un autre précipité
- pH

**Influence de la Température :**

$K_s$  dépend de la température :  $\log K_s = -\Delta H^\circ_{\text{dissolution}} / RT^2$ .

Dans tous les cas, la solubilité S augmente quand  $K_s$  augmente. Pour connaître le sens de variation de S quand T augmente, il suffit donc de connaître celui de  $K_s$ .

- $K_s$  augmente avec T si la réaction de dissolution est endothermique.



-  $K_s$  diminue si  $T$  augmente lorsque la réaction de dissolution est exothermique.

On sait que la réaction de dissolution peut être décomposée en deux processus, l'un endothermique, la dispersion des ions à partir du solide, l'autre exothermique, l'hydratation des ions en solution. La dissolution pourra donc globalement être exothermique (c'est le cas de  $\text{CaCO}_3$  par exemple). Dans ce cas, la solubilité diminue quand  $T$  augmente (c'est pour cette raison que le « calcaire » se dépose dans les parties chaudes d'un circuit d'eau). Au contraire, la solubilité augmente quand  $T$  augmente dans le cas de  $\text{NaCl}$ .

En effet  $K_s(T)$  est une fonction croissante avec la température, et la solubilité augmente usuellement avec la température.

### Effet d'ion commun :

Le déplacement des équilibres de solubilité obéit au même principe de Le Châtelier tel qu'illustré antérieurement pour les autres types d'équilibre. Ainsi, si nous ajoutons à une solution saturée en  $\text{PbCl}_2$  un sel fortement soluble contenant un ion commun, soit  $\text{KCl}$  ou  $\text{NaCl}$ , la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  augmente. Pour que la relation du produit de solubilité reste vérifiée, il faudra consommer des ions  $\text{Pb}^{2+}$ , en précipitant partiellement  $\text{PbCl}_2$ . Si on désigne par  $[\text{Cl}^-]$  la concentration en chlorure ajouté, on trouve :

$$K_s = S' (2 S' + [\text{Cl}^-])^2 = 1,7 \times 10^{-5} \text{ M}^3$$

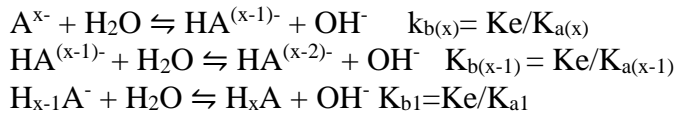
Puisque l'équilibre est déplacé vers la gauche par l'addition du chlorure, la nouvelle solubilité  $S'$  du chlorure de plomb sera nécessairement plus faible que  $S$ . Si  $[\text{Cl}^-]$  est suffisamment grand, on peut, plutôt que de résoudre l'équation du second degré en  $S'$ , négliger  $2 S'$  devant  $[\text{Cl}^-]$ , ce qui fournit :  $S' = 1,7 \times 10^{-5} / [\text{Cl}^-]^2$ . Cette approximation ne sera plus valable pour  $[\text{Cl}^-] \leq 0,1 \text{ M}$  dans le cas de  $\text{PbCl}_2$  dont le produit de solubilité est relativement élevé.

On peut donc énoncer la règle générale suivante : la solubilité d'un sel est réduite en présence d'un électrolyte possédant un ion commun avec ce sel. Cette situation est mise à profit pour éliminer d'une solution des sels peu solubles (de métaux lourds, par exemple), par addition de sels très solubles à ion commun (sels alcalins le plus souvent).

Si l'anion formé par la dissociation du composé peu soluble est impliqué dans un équilibre acide-base (ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{S}^{2-}$ ) la position de l'équilibre sera influencée par l'acidité du milieu. Considérons deux exemples de tels cas. Beaucoup d'hydroxydes sont peu solubles. Pour l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , le produit de solubilité vaut  $10^{-33} \text{ M}^4$ . En milieu neutre, la concentration en ion hydroxyde vaut  $10^{-7}$  de sorte que la dissolution d'un sel soluble d'aluminium, par exemple  $\text{AlCl}_3$ , entraînera la précipitation d'hydroxyde de manière à respecter la valeur du  $K_{sp}$  :  $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-33} \text{ M}^4$  ou avec  $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-33}/10^{-21} = 10^{-12} \text{ M}$  ce qui indique une très faible solubilité.

**Influence du pH sur la solubilité d'un sel peu soluble :**

Le pH de la solution dans laquelle s'effectue la réaction de dissolution du sel peu soluble  $M_xA_y$  influence sa solubilité si les ions  $M^{y+}$  et  $A^{x-}$  ont des propriétés acido-basiques. A l'équilibre hétérogène  $M_xA_y \rightleftharpoons xM^{y+} + yA^{x-}$  ; s'ajoute, par exemple, les équilibres de protonation successifs de  $A^{x-}$ , base faible ;



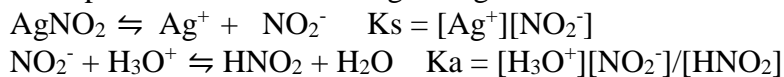
La solubilité s'écrit alors:

$$[M^{y+}] = x S \text{ et } \sum_i [H_i A^{(x-1)-}] = y S$$

$$K_S = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

a) Application au cas de la dissolution d'un sel d'acide faible en milieu acide

Exemple1 : cas de nitrite d'argent  $AgNO_2$



- Dans l'eau pure  $[Ag^+] = [NO_2^-]$

- En milieu acide :  $[Ag^+] = [NO_2^-] + [HNO_2]$

et  $[HNO_2] = [NO_2^-][H_3O^+] / K_a$

$[Ag^+] = [NO_2^-](1 + [H_3O^+] / K_a)$  en multipliant les 2 termes par  $[Ag^+]$

$[Ag^+]^2 = [NO_2^-][Ag^+](1 + [H_3O^+] / K_a)$

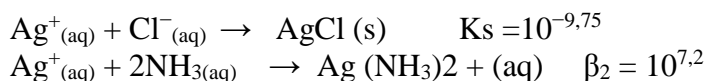
$S^2 = K_S (1 + [H_3O^+] / K_a)$

$$S = \sqrt{K_S(1 + [H_3O^+]) / K_a} \text{ soit } S = \sqrt{K_S(1 + 10^{-pH}) / K_a}$$

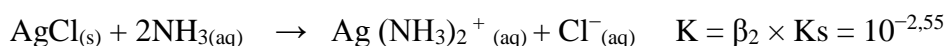
S est grand  $[H_3O^+]$  est grand (pH est petit)  $\Rightarrow$  au fur et à mesure que l'on ajoute des ions  $[H_3O^+]$ , le  $AgNO_2$  se dissous.

**Effet de complexation :**

On peut augmenter fortement la solubilité d'une espèce en solution par formation d'un complexe. Par exemple, il y a compétition entre la formation du chlorure d'argent (précipité) et de l'ion diammine argent (ion complexe) :

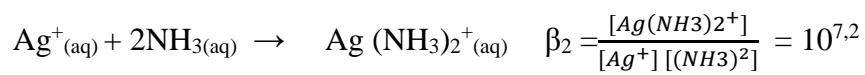


Lorsque l'on ajoute de l'ammoniac dans une solution saturée en  $AgCl$ , il se produit la réaction globale :



En présence d'un excès d'ammoniac, la constante K étant faible, l'équilibre est peu déplacé vers la droite ; il y a redissolution de  $AgCl$  suite à la formation du complexe diammine argent (I). On dit que le complexe masque la présence de  $AgCl$ .





La solubilité s'exprime par:

$$S' = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+].(1 + \beta[\text{NH}_3]) \text{ soit } S' = \sqrt{K_s(1 + \beta[\text{NH}_3])}$$

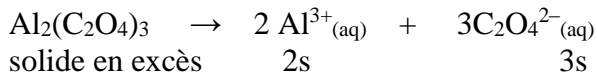
Et  $S' = S\sqrt{1 + \beta[\text{NH}_3]}$  avec (s: solubilité de AgCl dans l'eau pure).

**Enoncé et résolution des exercices**

**Exercice 1 :** soit le sel d'oxalate d'aluminium  $Al_2(C_2O_4)_3$

- Ecrire la réaction de dissociation du sel dans l'eau.
- Calculer l'expression du produit de solubilité
- Calculer la solubilité S de sel oxalate d'aluminium dans l'eau.

**Corrigé 1 :**



$$K_s = [Al^{3+}]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]^3 = 10^{-29}$$

$$K_s = (2S)^2 \cdot (3S)^3$$

$$K_s = 108 \cdot S^5 \text{ soit : } S = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}.$$

**Exercice 2 :**

On mélange 10 mL de solution de sulfate de sodium et 10 mL de solution de nitrate d'argent, toutes deux à la concentration  $c = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ .

Observe-t-on un précipité de sulfate d'argent ?

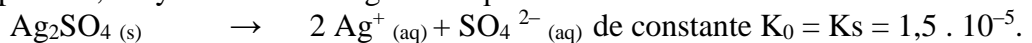
Donnée :  $K_s(Ag_2SO_4) = 1,5 \cdot 10^{-5}$

**Corrigé 2 :**

Les concentrations apportées ou introduites des ions argent (I) et sulfate en tenant compte de la dilution, mais avant toute éventuelle réaction :

$$[Ag^+] = [SO_4^{2-}] = C/2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

S'il y a précipitation, le système est le siège de l'équilibre :

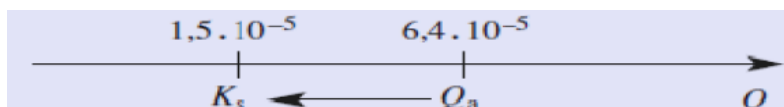


Le quotient de réaction  $Q_a$  lors du mélange des deux solutions vaut :

$$Q_a = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}] = (4 \cdot 10^{-2})^2 \cdot (4 \cdot 10^{-2}) = 6,4 \cdot 10^{-5}$$

Lors du mélange,  $Q_a > K_s$  : du sulfate d'argent précipite voire figure.

La quantité la quantité de précipité formé est telle qu'en fin de précipitation, le nouveau quotient de réaction à l'équilibre,  $Q_{eq}$ , est égal à  $K_s$ .



**Exercice 3 :**

À  $V_1 = 50 \text{ mL}$  d'une solution  $S_1$  saturée de chlorure de plomb (II), on ajoute  $V_2 = 50 \text{ mL}$  d'une solution  $S_2$  de chlorure de sodium à  $C_2 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ . Soit  $S_3$  la solution obtenue.

Déterminer la solubilité du chlorure de plomb (II) :

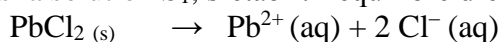
a) dans la solution  $S_1$  ;

b) dans la solution  $S_3$ .

Donnée :  $pK_s(PbCl_2) = 4,7$ .

**Corrigé 3 :**

Dans la solution  $S_1$ , s'établit l'équilibre d'équation :

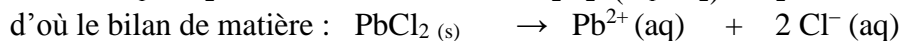


Soit  $S_0$ , la solubilité de  $PbCl_2$  dans l'eau pure ; alors :

$$[Pb^{2+}] = S_0 \text{ et } [Cl^-] = 2S_0$$

À l'équilibre :  $Q_{eq} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 4S_0^3 = K_s$  d'où  $S_0 = (K_s/4)^{1/3} = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

Soit  $S$ , la solubilité de  $PbCl_2(s)$  dans la solution  $S_3$  ; on peut considérer que le chlorure de plomb (II) se dissout en fait dans une solution de chlorure de sodium de volume  $V_1 + V_2$  et de concentration  $C = C_2V_2 / (V_1 + V_2) = C_2/2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$



concentration initiale

0

C

concentration à l'équilibre

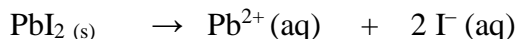
S

2S + C

d'où à l'équilibre  $Q_{eq} = S(C+2S)^2 = K_s$  soit :  $4S^3 + 4CS^2 + C^2S - K_s = 0$  d'où la résolution donne  $S < S_0$  : en présence d'ions chlorure, la solubilité de  $PbCl_2$  diminue.

**Exercice 4 :** On se propose de comparer la solubilité de  $PbI_2$  dans l'eau pure qui possède un  $pK_s = 8.2$  à  $25^\circ C$  et sa solubilité dans une solution de iodure de potassium de KI de concentration 0/1M. et dans une solution de nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$  à 0.1M.

**Corrigé 4 :**



Concentration initiale

$C_0$

0

0

Concentration à l'équilibre

$C_0 - S$

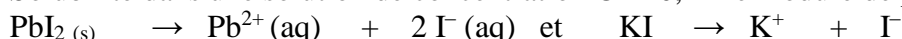
S

2S

$K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2 = [S][2S]^2 = 4S^3$ . La solubilité dans l'eau pure est  $S = (K_s/4)^{1/3}$ .

Soit  $K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-8.2} = 6.31 \cdot 10^{-9}$ . Et calculons, on trouve  $S = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

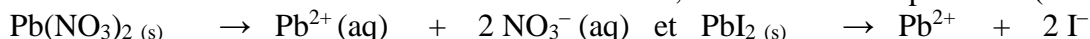
Solubilité dans une solution de concentration  $C = 0,1M$  en iodure de potassium KI :



On trouve  $[I^-] = C + 2S'$  donc  $K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2 = [S'] [C + 2S']^2$  avec  $S' < S$  et  $S' \ll C$  et  $S' \ll C$

Donc  $S' = K_s/C^2$  et  $S' = 6.31 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ .

Solubilité dans une solution de concentration  $C = 0,1M$  en nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$  :



$[Pb^{2+}] = c + S''$  ;  $K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (c + S'')(2S'')^2$  avec  $S'' < S$  et  $S'' \ll C$

$S'' = (K_s/4C)^{1/2} = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

$s'$  et  $s'' < s$  : la solubilité a diminué car l'introduction d'un ion intervenant dans l'équilibre déplace celui-ci dans le sens de sa consommation, donc dans le sens de la précipitation.

Conclusion : La solubilité diminue en présence d'un ion commun.

**Exercice 5 :** A une solution saturée en  $AgCl$ , on ajoute une solution de  $NH_3$  de concentration

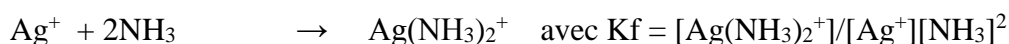
C. Quelle est la solubilité de  $AgCl$  dans la nouvelle solution.  $K_s = 10^{-10}$  à  $25^\circ C$

Quel est la relation entre précipité et l'ajout d'un ion complexant ?

**Corrigé 5 :**



L'ajout de  $NH_3$  provoque la formation du complexe  $[Ag(NH_3)_2]^+$  selon l'équilibre



$S' = [Ag^+] (1 + [Ag(NH_3)_2^+]/[Ag^+])$  et  $S' = K_s/[Cl^-] (1 + K_f[NH_3]^2)$

$S'^2 = K_s(1 + K_f[NH_3]^2)$  donc  $S' = (K_s(1 + K_f[NH_3]^2))^{1/2}$ .

La solubilité  $s'$  de  $AgCl$  dans la solution de  $NH_3$  est supérieure à sa solubilité  $s$  dans l'eau.

→ La solubilité augmente en présence d'un agent complexant :  $S' > S$ .

→ Dans la pratique, pour éviter la précipitation d'un ion en solution, on procède à sa complexation par ajout d'un agent complexant approprié.

**Exercice 6 :**

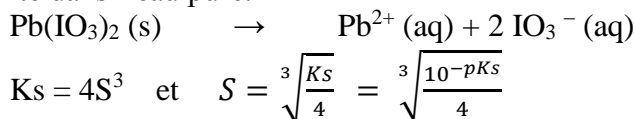
Le produit de solubilité de l'iodate de plomb (II)  $Pb(IO_3)_2$  est tel que  $pK_s = 12,58$  à force ionique nulle ( $I = 0$ ), et  $pK_s = 11,9$  à ( $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Calculer la solubilité de ce sel :

- a) dans l'eau pure,
- b) dans une solution de nitrate de sodium à  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- c) dans une solution de nitrate de plomb (II) à  $c = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- d) dans une solution d'iodate de sodium à  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Corrigé 6 :**

Quand le sel peu soluble est seul en solution, la force ionique  $I$  peut être considérée comme nulle ( $I \approx 0$ , question a). En revanche, pour les solutions étudiées dans les questions b, c et d,  $I$  est imposée par le sel soluble. Dans les trois cas, le calcul montre que  $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) Solubilité dans l'eau pure.



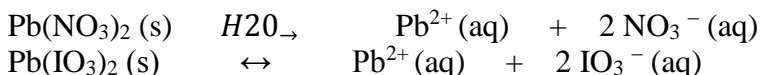
Application numérique :  $pK_s = 12,58 \Rightarrow S = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

b) Solubilité en présence de  $NaNO_3$  à  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pas d'ion commun, seulement une augmentation de la force ionique par rapport à l'eau pure  $\Rightarrow$  formule ci-dessus inchangée, mais changement de la valeur de  $pK_s$ . Application numérique :

$$pK_s = 11,9 \Rightarrow s' \approx 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$s' > s$  : l'augmentation de la solubilité quand  $I$  croît est imputée à l'effet d'écran que produit l'atmosphère ionique au rapprochement des ions, rapprochement nécessaire à la précipitation (sens 2). Cette dernière est moins probable à la force ionique de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  qu'à dilution infinie ( $I = 0$ ).

c) Effet dû à l'ion commun aux deux sels :  $Pb^{2+}$



Donc:

ions	$Pb^{2+}$	$IO_3^-$	$NO_3^-$
concentrations	$C + S_1$	$2S_1$	$2C$

L'effet d'ion commun fait rétrograder la solubilité, par conséquent :  $S_1 < S'$ , soit  $S_1 < 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Or,  $C = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; donc  $S_1 \ll c$ , et :  $c + S_1 \approx c$ .

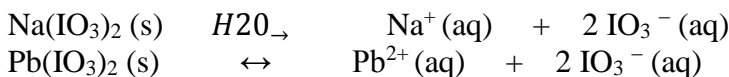
$$K_s = [Pb^{2+}][IO_3^-]^2 = C \times (2 S_1)^2 = 4 c \times S_1^2 \quad \text{et} \quad S_1 = \sqrt{\frac{K_s}{4c}} = \sqrt{\frac{10^{-pK_s}}{4c}}$$

Application numérique :  $pK_s = 11,9$  ;  $c = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Et soit} \quad S_1 = \sqrt{\frac{10^{-11,9}}{4 \cdot 3,5 \cdot 10^{-2}}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

La solubilité a été divisée par le facteur :  $S'/S_1 \approx 23$ .

d) Effet dû à l'ion commun aux deux sels :  $IO_3^-$



Donc:

Ions	Pb <sup>2+</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
concentrations	S <sub>2</sub>	C + 2 S <sub>2</sub>	C

Pour les mêmes raisons que précédemment, on peut négliger 2S<sub>2</sub> devant C : C + 2S<sub>2</sub> ≈ c.

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = S_2 \times C^2 \text{ donc } : S_2 = \frac{K_s}{C^2} = \frac{10^{-pK_s}}{C^2}$$

Application numérique : pK<sub>s</sub> = 11,9 ; C = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>

$$\text{Et soit après calcul } S_2 = \frac{10^{-pK_s}}{C^2} = \frac{10^{-11,9}}{0,1^2} = 1,310^{-10} \text{ mol/l}$$

La solubilité a été divisée par le facteur : S'/S<sub>2</sub> ≈ 5.10<sup>5</sup>. L'effet d'ion commun est beaucoup plus marqué qu'en c, car l'ion IO<sub>3</sub><sup>-</sup> intervient au carré dans K<sub>s</sub>.

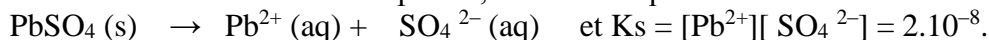
Ce qu'il faut retenir que l'augmentation de force ionique fait croître la solubilité. L'effet d'ion commun fait rétrograder la solubilité.

### Exercice 7 :

Des effluents industriels contiennent une suspension de sulfate de plomb dans l'eau. Après avoir donné la solubilité du sulfate de plomb en g.L<sup>-1</sup>, calculer la masse de sulfate de sodium solide à ajouter par litre d'effluent pour que, dans un premier traitement, on puisse faire précipiter 98 % du sulfate de plomb dissous. Donnée : K<sub>s</sub>(PbSO<sub>4</sub>) = 2.10<sup>-8</sup>.

### Corrigé 7 :

Dans la solution saturée de sulfate de plomb, s'établit l'équilibre :



Si S représente la solubilité de PbSO<sub>4</sub>, K<sub>s</sub> = S<sup>2</sup> et S = (K<sub>s</sub>)<sup>1/2</sup> S = (2.10<sup>-8</sup>)<sup>1/2</sup> = 1,41.10<sup>-4</sup> soit S = 1,41.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>

$$M(\text{PbSO}_4) = 303,2 \text{ g.mol}^{-1} \quad \text{d'où} : S = 1,41.10^{-4} \times 303,2 \Rightarrow S = 4,3.10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$$

L'ajout de sulfate de sodium solide, qui se dissout selon :



Provoque la précipitation de PbSO<sub>4</sub> par effet d'ion commun. Si 98 % du sulfate de plomb précipite, la nouvelle solubilité vaut :

$$S' = [\text{Pb}^{2+}] = 0,02 \times 1,41.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ En appelant C la concentration de Na}_2\text{SO}_4 \text{ en solution} \\ : [\text{SO}_4^{2-}] = C + S' \approx C \quad \text{et } K_s = C.S' \quad \text{donc } C = K_s/S' = \frac{2 \cdot 10^{-8}}{0,02 \cdot 1,41 \cdot 10^{-4}} = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}$$

Sachant que M(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 142 g.mol<sup>-1</sup>, la masse de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à ajouter par litre d'effluent est : m(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 7,1.10<sup>-3</sup> × 142 soit m(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 g.L<sup>-1</sup>.

### Exercice 8 :

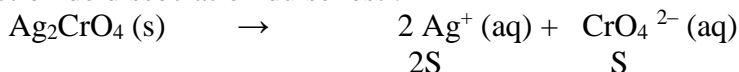
Le chromate d'argent Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> est un sel peu soluble. Calculer sa solubilité :

- dans l'eau pure,
- en milieu tamponné de pH = 5.

Données : pK<sub>s</sub>(Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) = 11,95. La première acidité de l'acide chromique H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> peut être considérée comme forte ; pour la seconde : pK<sub>a</sub>(HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>/CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 6,5.

### Corrigé 8 :

La réaction de dissociation du sel est :



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 4S^3 \Rightarrow S = (K_s/4)^{1/3} = (10^{-pK_s}/4)^{1/3} = (10^{-11,95}/4)^{1/3}$$

Soit la solubilité S = 6.6 10<sup>-5</sup> mol/l.

Les ions CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dissous à la concentration S ne se protonent que faiblement, car :

$pK_a - \log s = 6,5 - \log 6,6 \cdot 10^{-5} = 10,7 (< 12)$ . Il n'y a donc pas lieu de tenir compte de ce phénomène.

b) Soit  $S'$  la solubilité en milieu tamponné de  $pH = 5$ . Comme  $pH = pK_a - 1,5$ , les ions  $CrO_4^{2-}$  sont majoritairement protonés sous forme de  $HCrO_4^-$ . On a les deux relations :

$$S' = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] \text{ et } \frac{[CrO_4^{2-}]}{[HCrO_4^-]} = 10^{pH-pK_a} \text{ On en déduit :}$$

$$[CrO_4^{2-}] = S' \cdot \frac{10^{pH-pK_a}}{1 + 10^{pH-pK_a}} \text{ or } K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$K_s = 4S'^3 \cdot \frac{10^{pH-pK_a}}{1 + 10^{pH-pK_a}} \text{ et } S' = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \cdot \frac{1 + 10^{pH-pK_a}}{10^{pH-pK_a}}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-pK_s}}{4} \cdot \frac{1 + 10^{pH-pK_a}}{10^{pH-pK_a}}}$$

Application numérique :  $pK_s = 11,95$  ;  $pK_a(HCrO_4^-)/(CrO_4^{2-}) = 6,5$  ;  $pH = 5$

$$S' = \sqrt[3]{\frac{10^{-11,95}}{4} \cdot \frac{1 + 10^{5-6,5}}{10^{5-6,5}}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Quand l'anion du sel peu soluble est une base faible, comme l'ion chromate avec ( $pK_a = 6,5$ ), tamponner le milieu à une valeur de  $pH$  inférieure au  $pK_a$  force la protonation de l'anion et augmente la solubilité du sel.



### Chapitre III : Réactions acido-basiques

Dans la vie courante, nous utilisons régulièrement des solutions acides ou basiques : détartrant, vinaigre, jus de citron, ammoniac, soude, etc. Une réaction acido-basique ou réaction acide-base est une réaction chimique au cours de laquelle un corps chimique ou entité dite « acide » réagit avec une entité dite « basique » et nommée base. Dans le cas des solvants protiques, en particulier les solutions aqueuses, il se produit un transfert d'un ou plusieurs ions  $H^+$  de l'acide vers la base.

- Une solution est dite «acide» si elle contient plus d'ions  $H_3O^+$  que d'ions  $OH^-$
- Une solution est dite «basique» si elle contient plus d'ions  $OH^-$  que d'ions  $H_3O^+$
- A 25 °C, une solution aqueuse est acide si  $pH < 7$ , neutre si  $pH = 7$ , basique si  $pH > 7$ .

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

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

#### a)- Définition d'Arrhénius (1887) :

Un acide est une substance qui libère dans l'eau l'ion  $H^+$  (ion hydrogène = proton).

Une base est une substance qui libère dans l'eau l'ion  $OH^-$  (ion hydroxyde).

La définition d'Arrhénius implique la production d'ions  $H^+$  ou  $OH^-$  par des substances électriquement neutres dans l'eau. Or, d'une part, l'expérience prouve que dans beaucoup d'autres solvants, il y a production d'ions par ces mêmes substances, d'autre part, une simple réflexion montre que l'ion  $H^+$  ne peut exister dans aucun solvant, parce qu'il serait trop réactif et finalement le comportement acide ou basique indépendant de beaucoup d'espèces ioniques suggère que la définition ne devrait pas se limiter aux substances électriquement neutres.

#### b)- Définition de Brønsted (1923) :

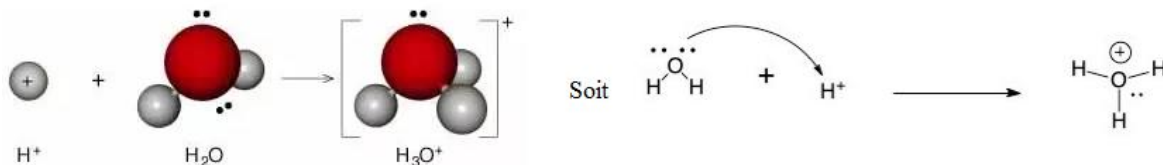
Un acide de Brønsted est une espèce chimique capable de céder un proton  $H^+$  ; c'est un donneur de proton. Ce qui résume l'équation :  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

Une base de Brønsted est une espèce chimique capable de capter un proton  $H^+$  ; c'est un accepteur de proton. Ce qui résume l'équation :  $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

Un amphotère (ou ampholyte) est une espèce chimique susceptible de se comporter comme un acide ou comme une base.

La perte du proton  $H^+$  par l'acide ne se fait qu'en présence de la base qui le fixe. Il y a simultanément déprotonation de l'acide et protonation de la base. La particule élémentaire  $H^+$  est donc échangée sans être libérée dans les solutions.

Nous avons vu qu'un ion  $H^+$  libre tel qu'il est envisagé dans la définition d'Arrhénius ne saurait exister parce qu'il serait trop réactif. Les protons d'Arrhénius sont fixés obligatoirement à des molécules d'eau pour former des ions hydronium.



### c)- Définitions de la théorie de Lewis

Cette théorie est beaucoup plus générale que les précédentes :

- Un acide de Lewis est une substance (espèce) qui possède une lacune électronique (c'est-à-dire un déficit électronique).

**Exemples** : les métaux de transition ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ...), sels métalliques ( $AlCl_3$ ,  $FeBr_3$ ...)

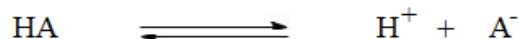
- Une base est une substance (espèce) possédant un doublet électronique.

**Exemples** : les amines et ses dérivés ( $RNH_2$ ), les imines ( $-C=N$ ),.....

Cette théorie explique en particulier l'acidité de composés ne possédant pas d'atomes d'Hydrogène (ou de protons). Elle est néanmoins « trop générale » et s'applique à des réactions qui n'ont souvent que peu de rapports avec les réactions acido-basiques au sens courant du terme.

Couples acide-base en solution aqueuse selon Brønsted

La définition de *Brønsted* permet de définir la notion de couple acide-base. Dans toute la suite, une espèce acide sera notée de façon générale AH. Lorsque l'espèce AH cède un proton, il se forme une espèce basique, qui sera notée  $A^-$ , selon l'équation de réaction suivante :



Cet équilibre chimique correspond à l'échange d'un proton entre l'acide AH et la base  $A^-$ . On dit alors que  $A^-$  est la base conjuguée (ou forme basique) de AH. Inversement, AH est l'acide conjugué (ou forme acide) de la base  $A^-$ .

Le couple (AH/  $A^-$ ) forme un couple acide-base.

La notation (AH/  $A^-$ ) est formelle. Acides et bases étant chargés ou non, on peut également écrire les couples comme ( $BH^+/B$ )

### Notion d'un ampholyte ou amphotère :

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

Ainsi l'eau est un ampholyte ou une espèce amphotère. Les molécules d'eau peuvent perdre ou gagner un proton  $H^+$ . C'est le cas notamment lors de l'autoprotolyse.

L'eau se comporte comme un acide :  $2H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+ + OH^-_{(aq)}$

L'eau se comporte comme une base :  $H_3O^+ + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+ + H_2O_{(l)}$

On écrit donc :  $2H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

Nous pouvons déduire que la constante de cette réaction est :  $K_e = 10^{-14}$  à 25 °C ; cette valeur augmente avec la température. Ce nombre particulier est appelé produit ionique de l'eau car :  $K_e = [H_3O^+][OH^-]$  ; il s'exprime sans unité.

L'ion hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  dont les couples acide/base sont : ( $H_2CO_3 / HCO_3^-$ ) et ( $HCO_3^- / CO_3^{2-}$ ) est aussi un ampholyte.

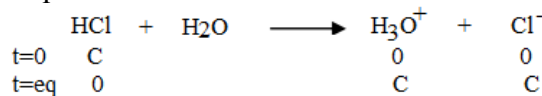
forme acide		forme basique		demi-équation protonique
formule	nom	formule	nom	
$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	ion oxonium	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	eau	$\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	eau	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	ion hydroxyde	$\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$
$\text{HCl}_{(\text{g})}$	chlorure d'hydrogène	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	ion chlorure	$\text{HCl} = \text{Cl}^- + \text{H}^+$
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	acide éthanoïque (acide acétique)	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	ion éthanoate (ion acétate)	$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
$\text{CO}_2_{(\text{aq})}, \text{H}_2\text{O}$	dioxyde de carbone en solution aqueuse	$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$	ion hydrogénocarbonate	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$	ion hydrogénocarbonate	$\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	ion carbonate (ion bicarbonate)	$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$
$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$	ion ammonium	$\text{NH}_3_{(\text{g})}$	ammoniac	$\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$

**Force des acides et bases :**

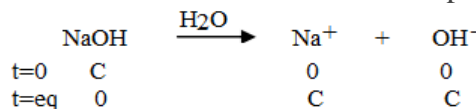
La force d'un acide est la tendance qu'a celui-ci à céder un  $\text{H}^+$  (proton) à l'eau. Elle se détermine sous la forme d'une constante d'équilibre particulière,  $K_a$ . L'acide peut céder plus ou moins facilement son proton ; il est plus ou moins fort.

Acide fort : c'est le composé qui dissocié totalement dans l'eau et ne reste plus d'acide tous se transforme en ions dans la solution. De même la base forte est aussi qui dissociée complètement et ne reste plus de la base, tous se transforme en ions dans la solution.

- L'acide chlorhydrique HCL est un acide fort vu leur dissociation complète.

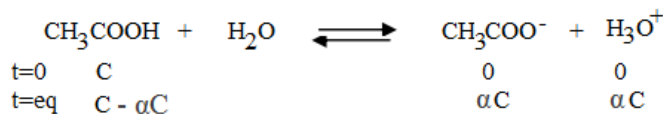


- La soude NaOH est une base forte vu leur dissociation complète.

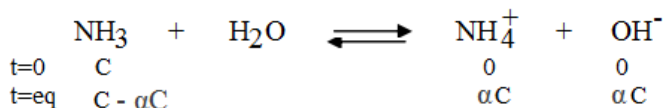


Par contre l'acide faible et la base faible se dissocié partiellement, il reste une quantité considérable de l'acide ou de la base. L'équilibre de dissociation s'écrit :

- L'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est un acide faible vu leur dissociation incomplète.  $\alpha$  désigne le degré ou la fraction de dissociation de cet acide



- L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est une base faible vu leur dissociation incomplète.  $\alpha$  désigne le degré ou la fraction de dissociation de cette base.



Les acides et bases fortes est totalement dissociés ; il ne reste plus de ces entités, donc ils ne sont pas définis par une constante d'acidité pour l'acide fort et une constante de basicité pour la base forte. Et leurs entités ioniques vont possède la concentration de départ de l'acide ou de la base.

On définit les constantes d'acidité et de basicité pour un acide faible et une base faible comme suit :

$$\text{Constante d'acidité de l'acide faible AH est : } Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{[\alpha C][\alpha C]}{C - \alpha C} = \frac{(\alpha C)^2}{C - \alpha C} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\text{Constante de basicité de la base faible AH est : } Kb = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[\alpha C][\alpha C]}{C - \alpha C} = \frac{(\alpha C)^2}{C - \alpha C} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

**Définition du pH :** L'acidité d'une solution est mesurée par rapport à l'espèce ionique  $H_3O^+$ , l'ion oxonium ou hydronium. Le pH, compris entre 0 et 14, caractérise l'acidité ou la basicité de la solution.  $pH = -\log [H_3O^+]$ , le pH est sans unité. De la mesure du pH, on déduit la valeur de la concentration en ions oxonium :  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ .

Si le  $pH < 7$  alors la solution est acide

Si le  $pH > 7$  la solution est basique.

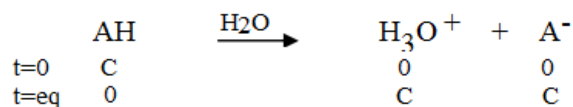
Bien sûr si le  $pH = 7$  la solution est neutre.

Et de même  $pOH = -\log [OH^-]$  et  $[OH^-] = 10^{-pOH}$ .

$$\text{Avec à } 25^\circ\text{C : } \quad pH + pOH = 14, \quad pKa + pKb = 14$$

$$\text{et } [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}. \quad Ka.Kb = 10^{-14}.$$

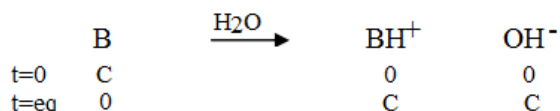
**Mesure de pH d'un acide fort :** soit la réaction :



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

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

**Mesure de pH d'une base forte :** soit la réaction :

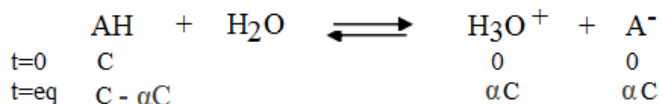


$$pOH = -\log[OH^-] \text{ avec } [OH^-] = [\text{base}] = C$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log[C] \text{ avec } pH + pOH = 14 \text{ donc } pH = 14 - pOH$$

$$\text{donc le pH d'une base forte est : } pH = 14 + \log[C].$$

**Mesure de pH d'acide faible :** soit la réaction :



$$\text{On définit la constante d'acidité de l'acide faible AH est : } Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

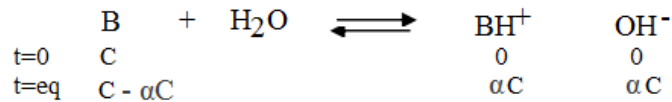
$$\text{Avec la concentration des ions hydronium } [H_3O^+] = [A^-] = \alpha C$$

$$\text{Donc } Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[AH]} \text{ donc } [H_3O^+]^2 = Ka [AH]$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(Ka[AH])^{1/2} = -1/2\log Ka - 1/2\log[AH] = 1/2pKa - 1/2\log C$$

$$\text{et le pH d'une solution d'acide faible est : } pH = 1/2(pKa - \log C).$$

**Mesure de pH d'une base faible** : soit la réaction :

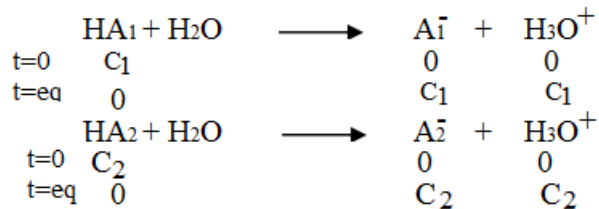


On définit la constante de basicité de la base faible B est :  $Kb = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$

Avec la concentration des ions hydronium  $[BH^+] = [OH^-] = \alpha C$   
 $pOH = -\log[OH^-] = -\log(Kb[B])^{1/2} = -1/2\log Kb - 1/2\log[B] = 1/2pKb - 1/2\log C$   
 $pOH = 1/2(pKb - \log C)$  donc  $14 - pH = 1/2(pKb - \log C)$   
 et le pH d'une solution de base faible est :  $pH = 14 - 1/2(pKb - \log C)$ .  
 Et aussi  $pH = 14 - 1/2(14 - pKa - \log C) = 7 + 1/2(pKa + \log C)$ .

**Mesure de pH de mélange de deux acides forts**

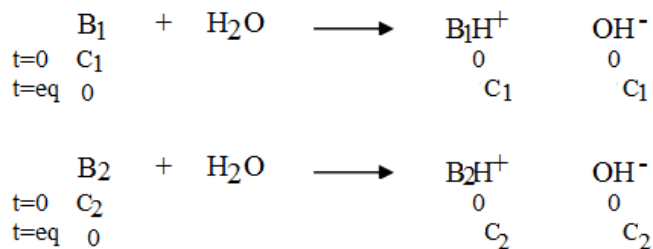
HA<sub>1</sub> est un acide fort de concentration C<sub>1</sub>  
 HA<sub>2</sub> est un acide fort de concentration C<sub>2</sub>



Espèces en solution : [A<sub>1</sub><sup>-</sup>], [A<sub>2</sub><sup>-</sup>], [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] [OH<sup>-</sup>].  
 Bilan de matière : [A<sub>1</sub><sup>-</sup>] = C<sub>1</sub> ; [A<sub>2</sub><sup>-</sup>] = C<sub>2</sub>  
 Bilan électrique : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [A<sub>1</sub><sup>-</sup>] + [A<sub>2</sub><sup>-</sup>] + [OH<sup>-</sup>] = C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub> + [OH<sup>-</sup>]  
 Approximation [OH<sup>-</sup>] << [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] donc [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub>  
 $pH = -\log(C_1 + C_2)$

**Mesure de pH de mélange de deux bases fortes**

B<sub>1</sub> est une base forte de concentration C<sub>1</sub>  
 B<sub>2</sub> est une base forte de concentration C<sub>2</sub>

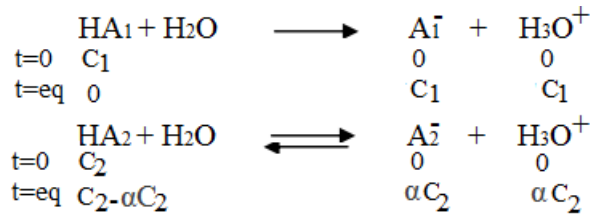


Espèces en solution : [B<sub>1</sub>H<sup>+</sup>], [B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>], [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] [OH<sup>-</sup>].  
 Bilan de matière : [B<sub>1</sub>H<sup>+</sup>] = C<sub>1</sub> ; [B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>] = C<sub>2</sub>  
 Bilan électrique : [OH<sup>-</sup>] = [B<sub>1</sub>H<sup>+</sup>] + [B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>] + [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub> + [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]  
 Approximation [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] << [OH<sup>-</sup>] donc [OH<sup>-</sup>] = C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub>  
 $pOH = -\log(C_1 + C_2)$  donc  $pH = 14 - pOH = 14 + \log(C_1 + C_2)$   
 Et le pH d'une solution d deux bases forte soit  $pH = 14 + \log(C_1 + C_2)$ .

**Mesure de pH d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible**

HA<sub>1</sub> est un acide fort de concentration C<sub>1</sub>

HA<sub>2</sub> est un acide faible de concentration C<sub>2</sub>



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

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

Bilan de matière [A<sub>1</sub><sup>-</sup>] = C<sub>1</sub> ; [HA<sub>2</sub>] + [A<sub>2</sub><sup>-</sup>] = C<sub>2</sub>

Bilan électrique [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] + [A<sub>1</sub><sup>-</sup>] + [A<sub>2</sub><sup>-</sup>]

1ere approximation [OH<sup>-</sup>] << [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] donc [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [A<sub>1</sub><sup>-</sup>] + [A<sub>2</sub><sup>-</sup>] = C<sub>1</sub> + [A<sub>2</sub><sup>-</sup>]

2eme approximation Ka/C<sub>2</sub> < 5,10<sup>-2</sup> donc [HA<sub>2</sub>] = C<sub>2</sub>

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + K_a C_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

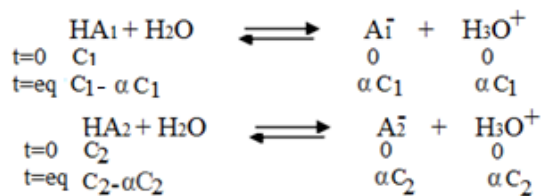
$$\text{D'où } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_1[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_2 = 0 \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1/2(C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2})$$

$$\text{Donc pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[1/2(C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2})]$$

**Mesure de pH d'un mélange de deux acides faibles :**

HA<sub>1</sub> est un acide faible de concentration C<sub>1</sub> et de constante d'acidité Ka<sub>1</sub>.

HA<sub>2</sub> est un acide faible de concentration C<sub>2</sub> et de constante d'acidité Ka<sub>2</sub>.



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]} \text{ et } K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]}$$

Les espèces en solution : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>], [A<sub>1</sub><sup>-</sup>], [A<sub>2</sub><sup>-</sup>], [HA<sub>1</sub>], [HA<sub>2</sub>]

Bilan de matière [HA<sub>1</sub>] + [A<sub>1</sub><sup>-</sup>] = C<sub>1</sub> ; [HA<sub>2</sub>] + [A<sub>2</sub><sup>-</sup>] = C<sub>2</sub>

Bilan électrique [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] + [A<sub>1</sub><sup>-</sup>] + [A<sub>2</sub><sup>-</sup>]

On suppose que les deux approximations suivantes sont vérifiées :

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]; K_{a1}/C_1 < 5,10^{-2}; K_{a2}/C_2 < 5,10^{-2}$$

$$[\text{HA}_1] = C_1 \Rightarrow K_{a1} = \frac{[\text{A}_1^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_1} \Rightarrow [\text{A}_1^-] = K_{a1} C_1 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HA}_2] = C_2 \Rightarrow K_{a2} = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_2} \Rightarrow [\text{A}_2^-] = K_{a2} C_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = K_{a1} C_1 / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a2} C_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -1/2 \log(K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)$$

$$\text{Donc pH} = -1/2 \log(K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)$$

**Récapitulatif sur le calcul de pH :**

Espèce chimique prédominante	Expression du pH
Acide fort	$\text{pH} = -\log C_a$
Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_a$
Base forte	$\text{pH} = 14 + \log C_b$
Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a + \log C_b)$
acide fort + base forte	7
acide fort + base faible	$\frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log c$ (si $\text{p}K_a + \log c \geq 2$ )
base forte + acide faible	$7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\log c$ (si $\text{p}K_a - \log c \leq 12$ )
acide faible + base faible	$\frac{1}{2}[\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}]$

**Les solutions «Tampon» :**

Un tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Chaque fois qu'un acide faible est titré par une base, il se forme une solution tampon. Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée.

Le pH d'une solution tampon «acido-basique» est peu sensible à l'addition de petites quantités d'acide ou de base. Ce type de solution est obtenu en mélangeant un acide avec sa base conjuguée. Le pH est donné par :

**pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée :**

On appelle solution tampon une solution d'un mélange d'acide faible et d'un sel de sa base conjuguée ou d'une base faible et d'un sel de son acide conjugué. Considérons d'abord une solution d'un acide HA et du sel de sa base conjuguée  $\text{Na}^+\text{A}^-$  de concentrations analytiques respectives  $C_a$  et  $C_b$ . L'acide s'ionise suivant l'équation :  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

pendant que l'ion  $\text{A}^-$  s'hydrolyse suivant :  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HA} + \text{OH}^-$

Selon le principe de Le Châtelier, l'ajout d'ions  $\text{A}^-$  supplémentaires fera reculer l'ionisation de l'acide HA, tandis que l'ajout de HA fera reculer l'hydrolyse de  $\text{A}^-$ .

Si HA est faiblement dissocié, on aura en première approximation :  $[\text{HA}] \approx C_a$  et  $[\text{A}^-] \approx C_b$

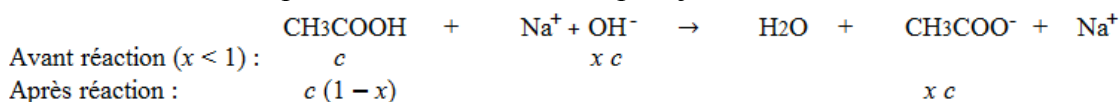
De l'expression de la constante d'acidité de HA, on tire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot C_0 \cdot [\text{HA}] / [\text{A}^-] \approx K_a \cdot C_0 \cdot C_a / C_b \text{ et } \text{pH} \approx \text{p}K_a - \log (C_a / C_b)$$

**Réalisation d'une solution tampon**

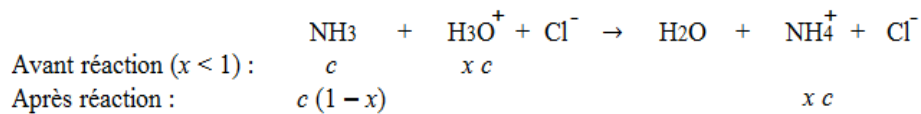
On prépare notre solution tampon par addition par deux méthodes, on utilise l'acide faible et sa base conjuguée ou inversement la base faible et son acide conjugué.

- Mélange dans des proportions voisines d'un acide faible et de sa base conjuguée (par exemple :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), ou d'une base faible et de son acide conjugué (par exemple :  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ;
- Neutralisation partielle d'un acide faible par ajout d'une base forte :



$$pH = pK_a + \log \frac{x}{1-x}$$

-Neutralisation partielle d'une base faible par ajout d'un acide fort :

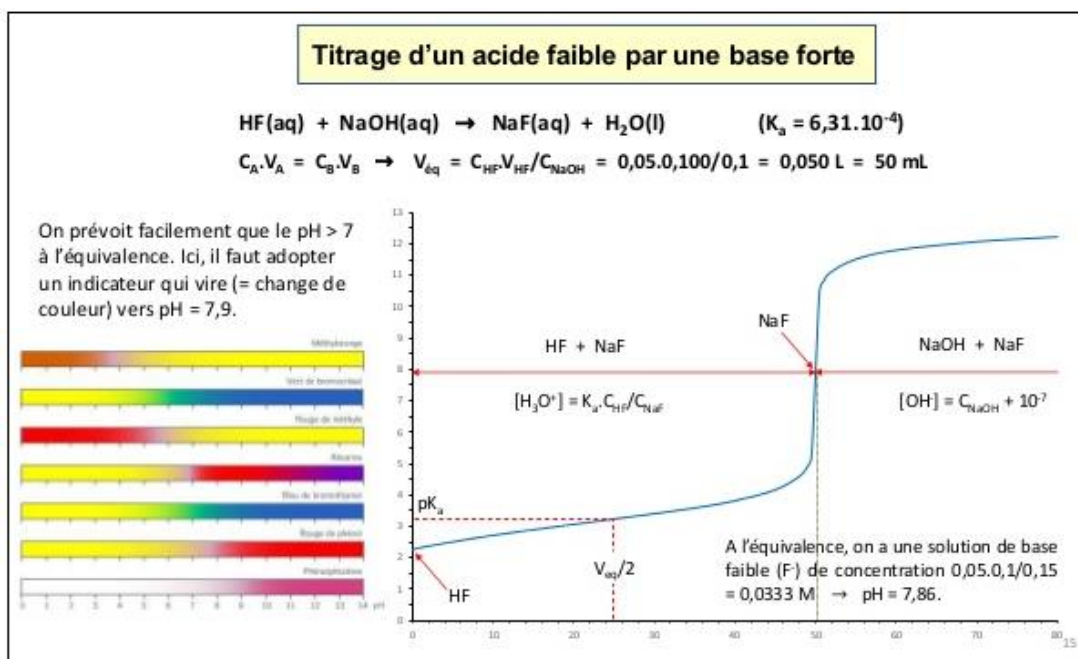


$$pH = pK_a + \log \frac{1-x}{x}$$

**Titration acido-basique :**

Le but d'un titrage est de déterminer une quantité de matière et par extension, connaissant le volume de l'échantillon, de déterminer une concentration. Dans le cas d'un titrage acido-basique, il peut s'agir :

- De déterminer la concentration d'une base dans une solution aqueuse commerciale ou non. Par exemple  $\text{NH}_3(\text{aq})$  ou  $\text{OH}^-(\text{aq})$  ou  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$  ou  $\text{A}^-(\text{aq})$ .
- De déterminer la concentration d'un acide dans une solution aqueuse commerciale ou non. Par exemple  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$  ou tout acide  $\text{AH}(\text{aq})$ . Pour cela on utilise une réaction acido-basique permettant par ajout d'une solution titrante de déterminer les caractéristiques d'une solution à titrer.





### Énoncé et résolution des exercices

**Exercice 1 :**

Rechercher des couples acide/base Les espèces chimiques suivantes sont des acides ou des bases dans la théorie de Brønsted :  $C_6H_5CO_2H$ ,  $HCO_2^-$ ,  $HO^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $C_6H_5CO_2^-$  et  $HCO_2H$ .

1. Définir un acide et une base dans la théorie de Brønsted.
2. Former les couples acide/base.
3. Écrire les demi-équations acido-basiques correspondant aux couples formés.
4. a. L'eau appartient à un autre couple acide/base. Lequel ?  
b. Comment nomme-t-on une telle espèce chimique ?

**Corrigé 1 :**

1. Un acide est une espèce chimique capable de céder au moins un proton  $H^+$ .  
Une base est une espèce chimique capable de capter au moins un proton  $H^+$ .
2.  $C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-$  ;  $HCO_2H / HCO_2^-$  ;  $H_2O / HO^-$  ;  $NH_4^+ / NH_3$ .
3.  $C_6H_5CO_2H \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^- + H^+$  ;  $HCO_2H \rightleftharpoons HCO_2^- + H^+$  ;  $H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$  ;  
 $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$
4. a. L'eau appartient aussi au couple ( $H_3O^+ / H_2O$ ) .  
b. Une espèce qui, comme l'eau, est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple, est une espèce amphotère, l'eau est un ampholyte

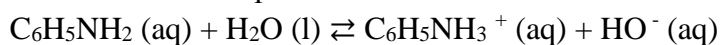
**Exercice 2 :**

Donner la réaction de dissociation de l'aniline dans l'eau.

1. Identifier les deux couples acide/base associés à la réaction.
2. L'aniline est-elle un acide faible ou une base faible dans l'eau ?
3. Montrer que la réaction acido-basique précédente s'interprète comme l'échange d'un proton entre deux espèces appartenant à deux couples acide /base différents.

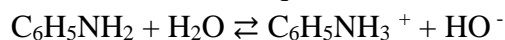
**Corrigé 2 :**

L'aniline se décompose dans l'eau avec la réaction suivante :



1. Les deux couples acide / base associés à la réaction sont :  
( $H_2O / HO^-$ ) et ( $C_6H_5NH_3^+ / C_6H_5NH_2$ )
2. L'équation de la réaction est écrite avec une double flèche. Il s'agit donc d'un équilibre. La réaction de l'aniline avec l'eau n'est pas totale. L'aniline est donc une base faible dans l'eau.
3. La réaction correspond à l'échange d'un proton  $H^+$  de l'eau vers l'aniline, selon les demi-équations suivantes :  $C_6H_5NH_2 + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+$  et  $H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$

La somme membre à membre de ces 2 demi-équations est bien :



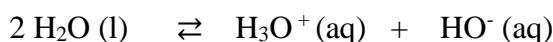
**Exercice 3 :**

La réaction d'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toute solution aqueuse et notamment dans l'eau pure. Des mesures précises réalisées en laboratoire ont montré qu'à 25 °C le pH de l'eau pure est égal à 7,0. On considère un volume  $V = 1,0$  L d'eau pure à 25 °C.

1. Reproduire et compléter le tableau d'avancement, associé à la réaction d'autoprotolyse de l'eau.
2. Calculer la quantité initiale d'eau notée  $n_0$ .
3. Calculer la valeur de l'avancement maximal  $x_{max}$ .
4. Déduire du pH, la valeur de l'avancement final  $x_f$ .
5. Comparer  $x_f$  et  $x_{max}$ . Conclure. Donnée : masse volumique de l'eau  $\rho_{eau} = 1\ 000$  g/L.

**Corrigé 3 :**

La réaction de l'autodissociation de l'eau est :



1. Tableau d'avancement associé à la réaction d'autoprotolyse de l'eau :  $n_0 = n(\text{H}_2\text{O})$   $V = 1$  L : volume du milieu réactionnel.

Équation	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$		
État Initial ( $x=0$ )	$n_0$	0	0
État intermédiaire	$n_0 - 2x$	X	x
État final ( $x_f$ )	$n_f(\text{H}_2\text{O}) = n_0 - 2x_f$	$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f$	$n(\text{HO}^-) = x_f$
État final si la réaction était totale. Avancement ( $x_{max}$ )	$n_0 - 2x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$

2- Calcul de la quantité initiale d'eau notée  $n_0$ . La quantité initiale d'eau s'exprime par :

$$n_0 = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} \text{ soit } n_0 = \frac{\rho V}{M} \quad \text{A.N. } n_0 = \frac{1000 \times 0,1}{18} \quad : n_0 = 56 \text{ mol.}$$

3- Calcul de la valeur de l'avancement maximal  $x_{max}$ . L'eau est forcément le réactif limitant. L'avancement maximal est atteint si l'eau est entièrement consommée :

$$n_0 - 2x_{max} = 0 \text{ soit } x_{max} = n_0/2 \quad \text{A.N. : } x_{max} = 56/2 = 28 \text{ mol.}$$

4- Déduire du pH, la valeur de l'avancement final  $x_f$ . La valeur de  $x_f$  se déduit du pH :

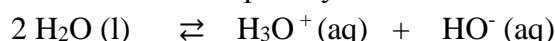
$$x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V \quad \text{Or } \text{pH} = 7 \text{ donc : A.N. : } x_f = 10^{-7} \times 1,0 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$x_f = 10^{-7} \text{ mol}$$

5- Comparer  $x_f$  et  $x_{max}$ . Conclure.  $x_f \ll x_{max}$  : la réaction d'autoprotolyse est très limitée.

Le pourcentage de molécules ayant réagi est :  $(x_f/x_{max})100 = 1,8 \times 10^{-7} \% !$

Cela confirme que la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit avec un équilibre chimique



**Exercice 4 :**

Dans un bêcher on verse 100 mL d'acide chlorhydrique à 0,2 mol/L. On ajoute 0,5 g d'hydroxyde de sodium solide.

1. Quels sont les couples acide base en jeu ?
2. Ecrire l'équation de la réaction.
3. Quelle est la quantité de matière de chaque ion présent dans la solution à l'état initial.

4. Quelle est la quantité de matière de chaque ion présent dans la solution à l'état final.
5. Précisez le caractère acide ou basique de la solution. Que devient la couleur de la solution si on y ajoute quelques gouttes de bromothymol ?

Données : masse atomique molaire (g/mol) : H =1 ; Na =23 ; O=16 ; Cl =35,5.

**Corrigé 4 :**

Les couples acide-base mis en jeu :

(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O) (solution acide chlorhydrique)

(H<sub>2</sub>O / HO<sup>-</sup>) (hydroxyde de sodium)

équation de la réaction acide base :  $2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Quantité de matière état initial : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> : 0,1 . 0,2 = 0,02 mol

masse molaire NaOH : 23+16+1 = 40 g/mol, Na<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup> : 0,5 / 40 = 0,0125 mol

Les quantités de matière d'ion Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> ne changent pas

	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup>
Départ	0,02 mol	0,0125 mol
en cours	0,02- x	0,0125-x
Fin	0,02-0,0125 = 0,0075 mol	0

avancement maximal : 0,0125-x<sub>max</sub> =0 et x<sub>max</sub> = 0,0125 mol, l'acide est en excès :

La solution à l'état final est acide et le bleu de bromothymol prend la couleur jaune.

**Exercice 5 :**

Les ions hydrogénosulfure HS<sup>-</sup> et borate BO<sub>2</sub><sup>-</sup> sont des bases au sens de Brønsted. L'acide fluorhydrique HF est un acide.

1. Ecrire les demi équations acido-basiques qui permettent de justifier ces affirmations et préciser à chaque fois le couple acide base mis en jeu.

En déduire les réactions acide base qui peuvent se produire entre l'acide fluorhydrique et :

- l'ion hydrogénosulfure.
- l'ion borate.

**Corrigé 5 :**

base : espèce susceptible de gagner un proton H<sup>+</sup>:

HS<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> équilibre avec H<sub>2</sub>S et couple (H<sub>2</sub>S / HS<sup>-</sup>)

BO<sub>2</sub><sup>-</sup> +H<sup>+</sup> équilibre avec HBO<sub>2</sub> et couple (HBO<sub>2</sub> / BO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

acide : espèce ion ou molécule susceptible de céder un proton H<sup>+</sup>:

HF équilibre avec F<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> et couple (HF / F<sup>-</sup>)

Réaction acide base : transfert de proton HF + HS<sup>-</sup> équilibre avec F<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>S

HF + BO<sub>2</sub><sup>-</sup> équilibre avec F<sup>-</sup> + HBO<sub>2</sub>

**Exercice 6 :**

On veut séparer un volume  $V = 200,0$  mL de solution S de sulfite de sodium de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> par dissolution de sulfite de sodium heptahydraté Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O.

1. Quelle est alors la masse du solide à peser ?
2. On mélange  $V_1 = 20,0$  mL de solution S avec  $V_2 = 9,5$  mL d'une solution de dioxyde de soufre à la concentration  $C_2 = 1,5 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.  
- Etablir l'équation de la réaction qui se produit.
3. Déterminer la composition finale du système en quantités de matière puis en concentration.

Couples acide base : HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> / SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O / HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Masse atomique molaire g/mol : H=1 ; O=16 ; S=32 ; Na =23.

**Corrigé 6 :**

masse molaire du sulfite de sodium heptahydraté Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O :

$$M = 23 \cdot 2 + 32 + 3 \cdot 16 + 7 \cdot 18 = 252 \text{ g/mol}$$

quantité de matière de sulfite de sodium (mol) = volume (litre) fois concentration (mol/L) ;  $C = 0,01$  mol/L et  $V = 0,2$  L alors  $0,2 \cdot 0,01 = 2 \cdot 10^{-3}$  mol

masse (g) = masse molaire (g/mol) fois quantité de matière (mol)

$$m = 252 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 0,504 \text{ g.}$$

Réaction acide-base : SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O + SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> -----> 2 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Quantité de matière initiale des réactifs :

$$\text{SO}_2 : C_2 V_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 9,5 \cdot 10^{-3} = 1,425 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{sulfite} : V_1 \cdot C = 0,01 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

dresser un tableau d'évolution :

Date	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	+ SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-----> 2 HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .
Initial	0,1425 mmol	0,2 mmol	0
en cours	0,1425-x	0,2-x	2 x
Fin	0	0,2-0,1425 = 0,0575 mmol	2 · 0,1425 = 0,285 mmol

avancement maximale  $x_{\text{maxi}} = 0,1425$  mmol

volume total : 20+9,5 = 29,5 mL

concentrations (mol/L) = Qté de matière (mmol) / volume (mL)

$$[\text{SO}_3^{2-}] = 0,0575 / 29,5 = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = 0,285 / 29,5 = 9,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

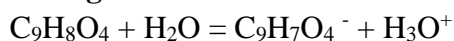
$$[\text{Na}^+] = 2 \cdot 0,2 / 29,5 = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

**Exercice 7 :**

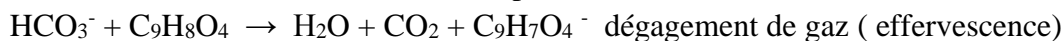
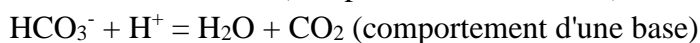
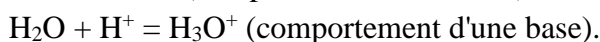
Un comprimé d'aspirine effervescente contient, entre autres composants, de l'acide acétylsalicylique C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, de l'acide citrique C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> et de l'hydrogencarbonate de sodium NaHCO<sub>3</sub>. L'hydrogencarbonate de sodium est un solide ionique.

1. Ecrire la demi-équation relative à l'acide acétylsalicylique lors de sa dissolution dans l'eau.
2. L'ion hydrogénocarbonate est amphotère : citer une autre espèce amphotère.
3. Ecrire les demi-équations acido-basiques mettant en jeu l'ion hydrogénocarbonate.
4. Quelle est la réaction se produisant entre l'acide acétylsalicylique et l'ion hydrogénocarbonate ?
  - Ecrire son équation.
  - Pourquoi parle t-on d'aspirine effervescente ?
5. La notice de ce médicament indique qu'un comprimé effervescent contient 324 mg d'acide acétylsalicylique, 1,625 g d'hydrogénocarbonate de sodium et 0,965g d'acide citrique.
  - Quelle est la quantité d'ion hydrogénocarbonate nécessaire pour réagir avec la totalité de l'acide acétylsalicylique contenu dans ce comprimé ?
  - Quelle est la masse d'hydrogénocarbonate de sodium correspondant ?
  - Comparer avec la masse  $\text{NaHCO}_3$  effectivement contenue dans le comprimé et conclure.

**Corrigé 7 :**



l'eau est amphotère :  $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$  (comportement d'un acide)



masse molaire acide salicylique :  $12.9 + 8 + 4.16 = 180 \text{ g/mol}$

Quantité de matière :  $0,324 / 180 = 1,8 \text{ mmol}$

donc 1,8 mmol ion hydrogénocarbonate d'après l'équation bilan

masse molaire  $\text{NaHCO}_3$  : 84 g/mol

masse hydrogénocarbonate de sodium :  $84 \cdot 1,8 = 151,2 \text{ mg}$

l'ion hydrogénocarbonate peut aussi réagir avec l'acide citrique (triacide)

d'où la valeur 1,625 g annoncée.

**Exercice 8 :**

La mesure du pH d'une solution d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  de concentration  $10^{-2} \text{ mol/L}$  donne un  $\text{pH} = 3,1$ .

Montrer que cet acide est un acide faible. Après avoir calculé la concentration des espèces en solution, déterminer  $\text{p}K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)$ .

**Corrigé 8 :**

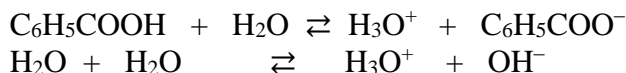
Si  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  était un acide fort, il se convertirait totalement en :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ .

Comme  $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on aurait  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , et le pH de la solution vaudrait 2.

Or le pH vaut 3,1 ; cela montre que  $[\text{H}_3\text{O}^+] < \text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}$  et que l'acide est faible.

La résolution du problème posé suppose l'analyse qui suit.

Équilibres en solution.



Espèces en solution.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{OH}^-$

Constantes d'équilibre.  $K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$  et  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Données  $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 3,1$

De  $\text{pH} = 3,1$ , on tire : soit :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

- Le produit ionique de l'eau permet de calculer  $[\text{OH}^-]$  (qui est  $[\text{OH}^-]_{\text{auto}}$ ) :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ et } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ soit } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3,1}} = 10^{10,9}$$

Et la concentration des ions hydroxyle soit  $[\text{OH}^-] = 1,26 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$

L'électro-neutralité de la solution s'exprime par :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ car } [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{donc : } [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

L'acide benzoïque introduit en solution à la concentration s'est partiellement dissocié et converti en ion benzoate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ .

Lorsque l'équilibre est établi, la quantité de matière d'acide benzoïque dissoute est répartie entre les molécules  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  non dissociées et les molécules de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  formées. Cette constatation est appelée « conservation de la matière », et se formule :

$$\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \text{ et } [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

Et  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 10^{-2} - 7,94 \cdot 10^{-4}$  soit  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Par conséquent :  $K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{(7,94 \cdot 10^{-4})^2}{9,2 \cdot 10^{-3}} = 6,85 \cdot 10^{-5}$  donc  $\text{p}K_a = 4,2$

*Remarque 1.* L'autoprotolyse de l'eau engendre  $1,26 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  ce qui ne représente que  $1,5 \cdot 10^{-6} \%$  de la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérés par l'acide benzoïque.

L'autoprotolyse de l'eau est négligeable devant la dissociation de l'acide.

*Remarque 2.* Le coefficient de dissociation de l'acide benzoïque dans cette solution vaut :

$$\alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{7,94 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ soit } 8 \%$$

L'acide, qui est à 92 % sous forme  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , est faiblement dissocié.

### Exercice 9 :

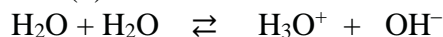
Soit la solution de la base faible, l'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

a) Le pourcentage de molécules d'ammoniac protonées dans une solution à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  vaut 11,82 %. En déduire le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

b) À un litre de la solution précédente, on ajoute  $10^{-2}$  mole de chlorure d'ammonium solide. Que devient le pourcentage de molécules d'ammoniac protonées ?

### Corrigé 9 :

a) Équilibres en solution. c (1)



Espèces en solution.  $\text{NH}_3$  ;  $\text{NH}_4^+$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{OH}^-$

Constantes d'équilibre.  $K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$  et  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

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

$\alpha = 0,1182$  ;  $\alpha$  est ici un coefficient de protonation :  $\alpha = [\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]$

Pour calculer  $K_a$ , il faut déterminer :  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

Résolution.

$[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_3} \times \alpha = 10^{-3} \times 0,1182$  soit :  $[\text{NH}_4^+] = 1,182 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

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

Or :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}}$  ; cette quantité est négligeable devant  $[\text{OH}^-]$ ,

donc :  $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 1,182 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1,182 \cdot 10^{-4}$  soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,46 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

Conservation de la matière :  $C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$

$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_4^+] = 10^{-3} - 1,182 \cdot 10^{-4}$  soit :  $[\text{NH}_3] = 8,818 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On reporte les valeurs de  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{NH}_3]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  dans  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{8,818 \cdot 10^{-4} \cdot 8,46 \cdot 10^{-11}}{1,182 \cdot 10^{-4}} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

Donc  $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

b) À un litre de la solution précédente, on ajoute  $10^{-2}$  mole de chlorure d'ammonium solide.

Pour déterminer  $\alpha'$ , le coefficient de protonation de  $\text{NH}_3$  après cet ajout.

On doit exprimer  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{NH}_3]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en fonction de  $\alpha'$  et reporter dans l'expression de  $K_a$ .

La concentration totale de l'ion ammonium  $[\text{NH}_4^+]$  est la somme de  $[\text{NH}_4^+]_1$  due à la dissolution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et de  $[\text{NH}_4^+]_2$  due à la protonation de  $\text{NH}_3$  selon l'équilibre (1) :

$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_1 + [\text{NH}_4^+]_2$

Comme :  $\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$   
 $[\text{NH}_4^+]_1 = C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Par ailleurs :  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$

$[\text{NH}_4^+]_2 = [\text{OH}^-] = C_{\text{NH}_3} \alpha'$  et  $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} \times (1 - \alpha')$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / C_{\text{NH}_3} \times \alpha'$

L'ajout de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  faisant rétrograder l'équilibre (1),  $[\text{NH}_4^+]_2 < 1,182 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui le rend négligeable devant  $[\text{NH}_4^+]_1$ . Donc :  $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{NH}_4^+]_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Le report des concentrations dans  $K_a$  donne :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{C_{\text{NH}_3} \times (1 - \alpha') \frac{10^{-14}}{C_{\text{NH}_3} \times \alpha'}}{10^{-2}} = \frac{(1 - \alpha') 10^{-12}}{\alpha'} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

On obtient alors :  $\alpha' = 1,6 \cdot 10^{-3}$

L'ajout de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a fait rétrograder la protonation de  $\text{NH}_3$  de 11,82 % à 0,16 %.

### Exercice 10 :

L'acide malique  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  est un diacide dont les  $\text{p}K_a$  respectifs valent 3,46 et 5,10.

L'acide lactique est le monoacide  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  de  $\text{p}K_a = 3,86$ .

Dans les vins, l'acide lactique est issu de la fermentation de l'acide malique, appelée fermentation malolactique.

Calculer le pH d'un mélange contenant  $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide malique et  $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide lactique. Ne pas tenir compte de la seconde acidité de l'acide malique.

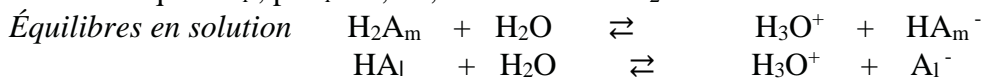
Comparer au pH qu'auraient les solutions de chacun des acides, isolément, à la même concentration.

En déduire la conséquence de la fermentation malolactique sur le goût du vin.

**Corrigé 10 :**

Acide malique :  $H_2A_m$  ; seul le  $pK_a$  le plus faible est pris en compte :  $pK_{a_m} = 3,46$  ; concentration  $C_1$

Acide lactique :  $H_l$  ;  $pK_{a_l} = 3,86$  ; concentration  $C_2$



L'autoprotolyse de l'eau et la seconde acidité de l'acide malique sont négligées.

Constantes d'équilibre.

$$K_{a_m} = \frac{[HA_m^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2A_m]} =$$

$$K_{a_l} = \frac{[A_l^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA_l]} =$$

Électro-neutralité (EN) :  $[H_3O^+] = [HA_m^-] + [A_l^-] + [HO^-]$  négligeable

Hypothèse : les deux acides sont faiblement dissociés  $\Rightarrow [H_2A_m] \approx C_1$  ;  $[HA_l] \approx C_2$ .

Calcul. On exprime  $[HA_m^-]$  et  $[A_l^-]$  à partir des constantes d'acidité, et on reporte dans (EN) :

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a_m} C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_l} C_2}{[H_3O^+]} \quad \text{soit} \quad [H_3O^+]^2 = K_{a_m} C_1 + K_{a_l} C_2$$

Et  $pH = -1/2 \log(K_{a_m} C_1 + K_{a_l} C_2)$

Application numérique :  $C_1 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $C_2 = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;

$$K_{a_m} = 10^{-3,46} = 3,47 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{a_l} = 10^{-3,86} = 1,38 \cdot 10^{-4} \quad pH = -1/2 \log [3,47 \cdot 10^{-4} \cdot 3,5 \cdot 10^{-2} + 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot 1,75 \cdot 10^{-2}]$$

Soit  $pH = 2,4$

Vérification de l'hypothèse

$$\frac{[H_2A_m]}{[HA_m^-]} = 10^{K_{a_m} - pH} = 10^{3,46 - 2,42} = 11$$

$$\frac{[HA_l]}{[A_l^-]} = 10^{K_{a_l} - pH} = 10^{3,86 - 2,42} = 28$$

pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques

Dans les deux cas :  $\frac{[acide]}{[base]} > 10$  ; la forme acide est majoritaire, l'acide est faiblement dissocié ; l'hypothèse est validée.



## Chapitre IV : Réactions oxydoréductions

### Nombre d'oxydation :

Le nombre d'oxydation d'un élément caractérise son état d'oxydation. C'est un nombre algébrique entier noté en chiffre romain.

(a) Il est égal à la charge de l'élément lorsqu'il est seul.

Exemple : dans  $\text{Na}^+$  : Na(I) , dans  $\text{Cl}^-$  : Cl(-I) , dans  $\text{Mg}^{2+}$  : Mg(II).

(b) Dans un édifice polyatomique, on utilise la formule suivante :  $\Sigma(\text{nombre oxydation élément « i »} \times \text{nombre éléments « i »}) = \text{charge de l'édifice.}$

Exemple : dans  $\text{MnO}_4^-$  : Mn(VII) , dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  : Cr(VI)

De manière générale : H (I), sauf dans  $\text{H}_2$  (0) et les hydrures [Ex.: NaH] (-I).

De manière générale : O (-II), sauf dans  $\text{H}_2\text{O}_2$  (-I),  $\text{O}_2$  (0),  $\text{F}_2\text{O}$  (II).

Attention : cas des oxydes métalliques Ex. : 1.Fe (II) dans  $\text{Fe}_2\text{O}$  et 2.Fe (III) dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

N.o. d'un atome dans un corps simple = 0

N.o. de H dans une espèce (ion ou molécule) composée = 1

N.o. de O dans une espèce (ion ou molécule) composée = -2

N.o. de F,Cl,Br,I, dans une espèce (ion ou molécule) composée = -1

Somme des n.o. des atomes dans une molécule = 0

Somme des n.o. dans un ion composé = sa charge

### Couple d'oxydoréduction :

- Un couple d'oxydoréduction est constitué de deux espèces où seul un élément voit son nombre d'oxydation varier [Ex:  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ]

L'espèce où l'élément en question possède le nombre d'oxydation le plus élevé est appelée

Oxydant : une entité (atome, molécule ou ion) capable de capter au moins un électron (noté  $e^-$ ) au cours d'une réaction chimique. C'est un Accepteur d'électron(s).

L'espèce où l'élément possède le nombre d'oxydation le plus faible est appelée Réducteur : une entité (atome, molécule ou ion) capable de céder au moins un électron au cours d'une réaction chimique, c'est un Donneur d'électron(s).

Les deux espèces sont en équilibre :



La réaction dans le sens (1) est dite Réduction  $\rightarrow$  Gain d'électron(s)

La réaction dans le sens (2) est dite Oxydation  $\rightarrow$  Cession d'électron(s)

**Equilibrage de réactions d'oxydoréduction :**

- Ecriture de la demi-réaction pour chaque couple Ox/Red:

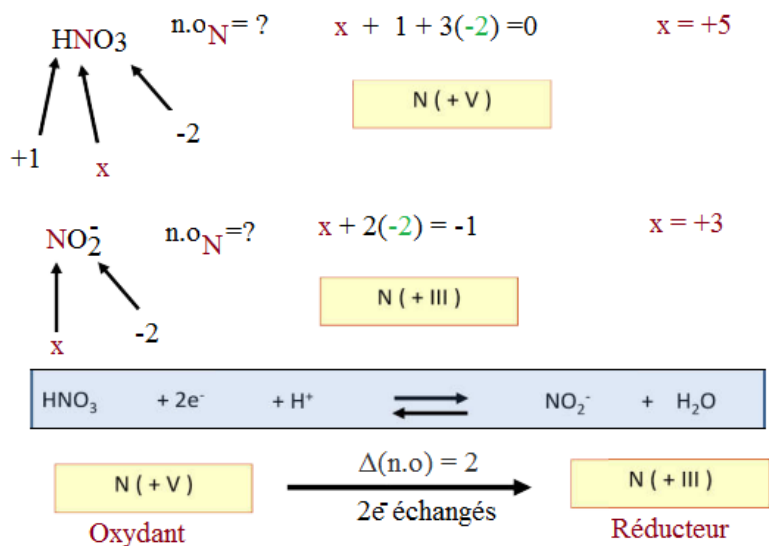
- Identifier l'oxydant et le réducteur. N.O.(Ox)>N.O.(Red).
- Equilibrer l'élément dont N.O. varie.
- Déterminer le nombre d'électrons échangés.
- Equilibrer les charges par addition des ions H acide ou basique).
- Equilibrer Les H et les O en ajoutant H

- Ecriture de la réaction globale :

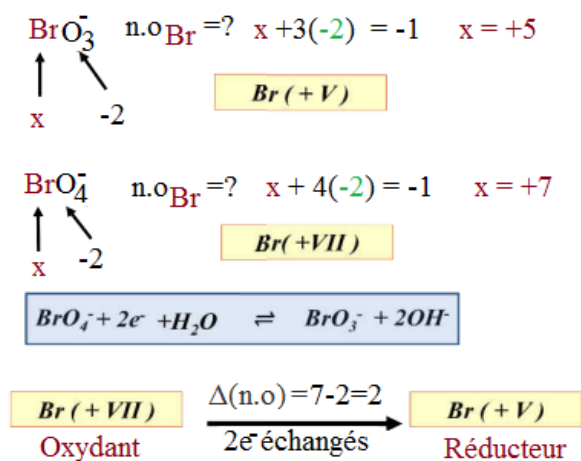
- Multiplier les deux demi-réactions par des nombres de telle manière à avoir le même nombre d'électrons échangés par les deux couples.

- Faire la somme des demi-réactions en inversant l'une d'entre elles et faire les simplifications. (Dans la réaction globale, les électrons ne doivent plus apparaitre)

Exemple : équilibre dans un milieu acide



Exemple : équilibre dans un milieu basique

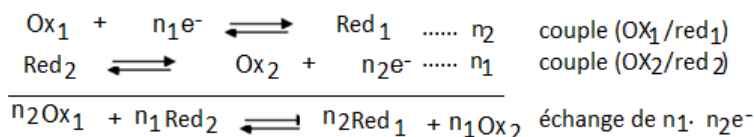


Les réactions globales d'oxydoréduction ont généralement des constantes d'équilibre très élevés et ils sont donc totales.

Exemples de couples d'oxydoréduction :

Couple Ox/Red	Equilibre de réduction
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ H <sub>2</sub>
Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> ↔ Ce <sup>3+</sup>
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ↔ 2I <sup>-</sup>
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ↔ 2Br <sup>-</sup>
ClO <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	ClO <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Cl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ↔ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ↔ 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert d'électron(s) entre un oxydant et un réducteur de couples différents. Les produits de la réaction sont les formes conjuguées des réactifs. L'équation de réaction est :



**Définitions d'une pile :**

Une pile est un générateur électrochimique (conversion d'énergie chimique en énergie électrique) dans lequel se déroule une réaction d'oxydoréduction entre deux couples redox. Il est constitué de deux parties (appelées demi-piles), reliées par un pont salin, comportant chacune un conducteur métallique (appelés électrode) en contact avec un milieu ionique (conducteur) appelé électrolyte. L'une des électrodes est la borne (+) et l'autre la borne (-) ;

L'électrode où se produit une réduction est appelée la cathode ;

L'électrode où se produit une oxydation est appelée l'anode.

Fonctionnement d'une pile :

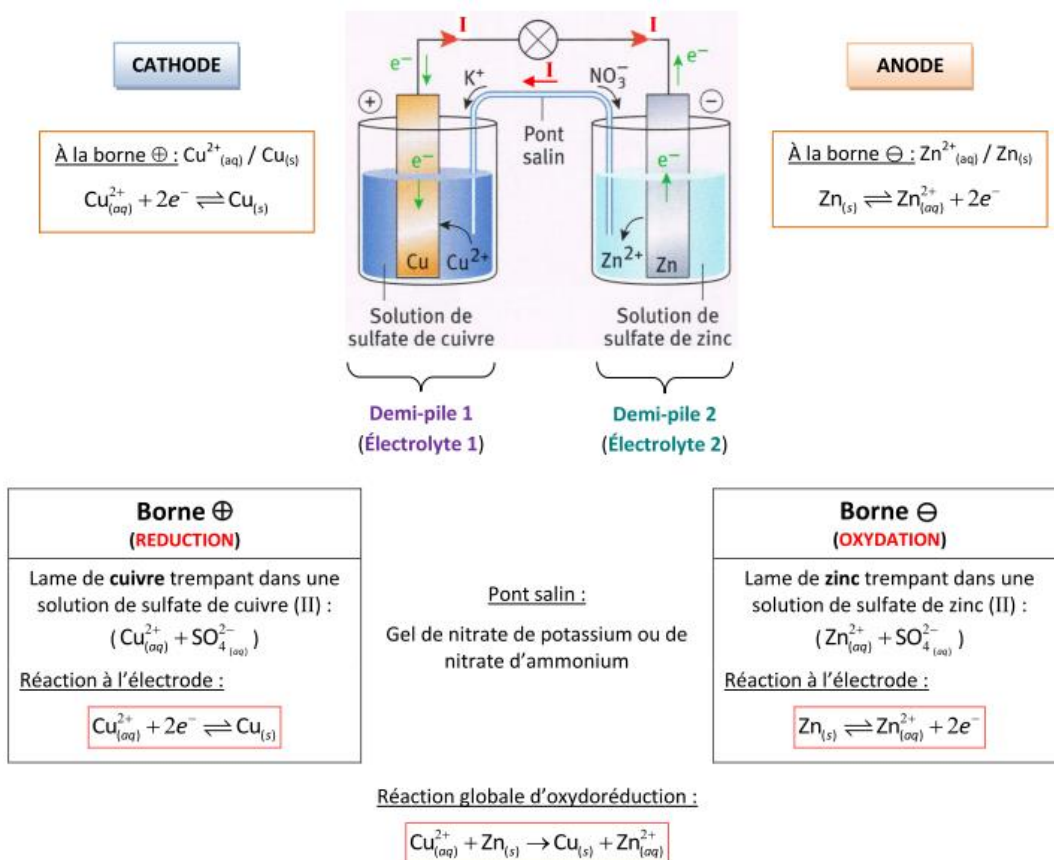
- À l'intérieur de la pile, le passage du courant électrique est assuré par des ions (porteurs de charges) : les cations se déplacent dans le sens du courant (vers la borne (+)) et les anions se déplacent en sens inverse (vers la borne (-)) ;
- À l'extérieur de la pile, le passage du courant électrique est assuré par des électrons (porteurs de charge) : ils se déplacent de la borne (-) vers la borne (+) (sens inverse du sens conventionnel du courant) ;
- Le pont salin assure la continuité électrique et la neutralité électrique entre les deux demi-piles.

Lorsque la pile fonctionne, une réaction chimique à lieu dont l'équation correspond au bilan des réactions électrochimiques qui se déroulent à chacune des électrodes de la pile :

La pile transforme donc de l'énergie chimique en énergie électrique qu'elle transfère au circuit extérieur : c'est un générateur électrochimique. Une partie de l'énergie libérée est dissipée par effet Joule.

**Exemple : La pile Daniell**

En 1836, John Frederic Daniell mit au point une pile à deux compartiments. Cette « pile Daniell » fut utilisée pendant plusieurs décennies et servit même de pile étalon de tension électrique car à 25°C, elle fournit toujours une tension stable de 1,1 V. Facile à étudier au laboratoire, elle n'est cependant plus utilisée de nos jours car l'électrolyte qu'elle contient est liquide.



Deux moles d'électrons sont échangées au cours de la réaction entre une mole d'ions cuivre (II) et une mole d'atomes de zinc.

Il existe plusieurs types de piles :

- Les piles salines et alcalines
- Les batteries d'accumulateurs de voiture
- Les piles à combustible.

**Le potentiel d'oxydoréduction :**

Ou encore dit potentiel redox, est une grandeur empirique exprimée en volts (de symbole V) et notée  $E_h$  ou, pour le potentiel redox standard  $E^0(M^{n+}/M)$  où M désigne un métal quelconque. Ce potentiel est exprimé par rapport à une référence, souvent mesurée par une électrode normale à hydrogène (ENH).

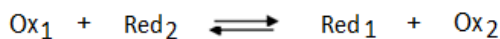
Dans les conditions standard (25°C, P=1atm), l'enthalpie libre d'un système (état initial - état final) s'écrit

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Avec  $\Delta G^0$  Enthalpie (ou énergie) libre,  $\Delta H^0$  Enthalpie,  $\Delta S^0$  Entropie et T la température.

D'autre part :  $\Delta G^0 = -RT \log K = -nFE^0$ . Pour une réaction électrochimique, on écrit :

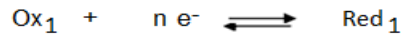
Pour un(e) réaction :  $Q = \frac{[red_1][Ox_2]}{[Ox_1][red_2]}$  et si E est la f.e.m (force électromotrice) de la pile



$$\Delta G = -nFE = \Delta G^0 + RT \log Q = -nFE^0 + RT \log \frac{[red_1][Ox_2]}{[Ox_1][red_2]}$$

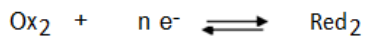
$$\text{On obtient : } E = E^0 + \frac{RT}{nf} \log \frac{[red_1][Ox_2]}{[Ox_1][red_2]}$$

Pour une demi-réaction :



$$E = E^0 + \frac{RT}{nf} \log \frac{[Ox_1]}{[red_1]} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[red_1]} \text{ équation de Nerst du couplé } (Ox_1/Red_1).$$

Pour l'autre demi-réaction :



$$E = E^0 + \frac{RT}{nf} \log \frac{[Ox_2]}{[red_2]} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox_2]}{[red_2]} \text{ équation de Nerst du couplé } (Ox_2/Red_2).$$

Soit en générale pour la demi-pile :  $aOx + ne^- \rightleftharpoons bRed$

$$\text{L'équation de Nernst s'écrit : } E = E^0 + \frac{RT}{nf} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Avec :

1. E: le potentiel en Volt
2.  $E^0$ : le potentiel standard en Volt
3. R: constante des gaz parfaits  $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
4. T: la température en Kelvin (K)
5. F: la constante de Faraday =  $96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
6. N: le nombre d'électron échangés

L'équation de Nernst s'écrit dans les conditions standard (P= 1atm,  $T^0 = 25^\circ\text{C}$ )

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Equation de Nernst pour un système rédox :  $aOx_1 + bRed_2 + ne^- \rightleftharpoons cRed_1 + dOx_2$

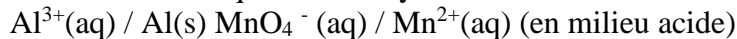
$$\text{L'équation de Nernst s'écrit : } E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_1]^a [Red_2]^b}{[Red_1]^c [Ox_2]^d}$$



**Enoncé et résolution des exercices**

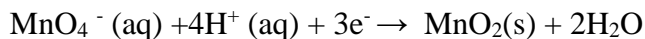
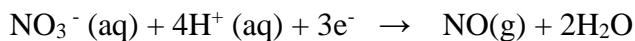
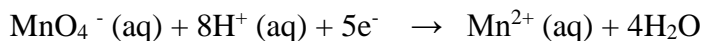
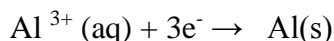
**Exercice 1 :**

Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples suivants :

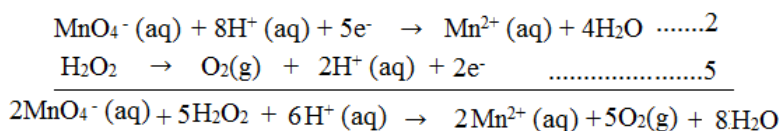


Une solution aqueuse de permanganate de potassium peut oxyder l'eau oxygénée en milieu acide. Ecrire l'équation de cette réaction d'oxydoréduction sachant que les couples mis en jeu sont:  $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$

**Corrigé 1:**



Après simplification par  $\text{H}^+ (\text{aq})$ , l'équation de la réaction s'écrit:



**Exercice 2 :**

Donner l'équilibre des couples redox suivant dans le milieu acide

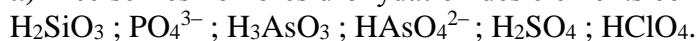
- a. ( $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ )
- b. ( $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ )
- c. ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ )
- d. ( $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$ )
- e. ( $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$ )
- f. ( $\text{NO}_3^- / \text{NO}$ )
- g. ( $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ )
- h. ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

**Corrigé 2 :**

- a.  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
- b.  $2\text{IO}_3^- (\text{aq}) + 12\text{H}^+ (\text{aq}) + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 (\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{l})$  ;
- c.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- d.  $\text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$  ;
- e.  $\text{Hg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{l})$
- f.  $\text{NO}_3^- (\text{aq}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- g.  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- h.  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

**Exercice 3 :**

a) Préciser les nombres d'oxydation des éléments constitutifs des composés suivants :



b) Même question pour :  $\text{ClO}_4^-$  ;  $\text{ClO}_3^-$  ;  $\text{ClO}_2^-$  ;  $\text{ClO}^-$  ;  $\text{Cl}_2$  ;  $\text{Cl}^-$ .

Écrire la demi-équation caractéristique du couple  $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$  en milieu acide et en milieu basique.

c) Même question pour  $\text{H}_5\text{IO}_6$  ;  $\text{ClO}_4^-$  ;  $\text{HIO}_3$  ;  $\text{HOI}$  ;  $\text{I}_2$  ;  $\text{I}^-$  ;  $\text{ICl}_3$  ;  $\text{ICl}_2^-$ .

Écrire les demi-équations caractéristiques des couples  $\text{H}_5\text{IO}_6/\text{IO}_3^-$  ;  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$  ;  $\text{HOI}/\text{I}^-$ , en milieu acide.

**Corrigé 3 :**

$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	$\text{HAsO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HClO}_4$
Si (+IV)	P (+V)	As (+III)	As (+V)	S (+VI)	Cl (+VII)

$\text{ClO}_4^-$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}^-$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}^-$
Cl (+VII)	Cl (+V)	Cl (+III)	Cl (+I)	Cl (0)	Cl (-I)

$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$  en milieu acide :  $\text{ClO}_4^- (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$  en milieu basique :  $\text{ClO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$

$\text{H}_5\text{IO}_6$	$\text{HIO}_3^-$	$\text{HOI}^-$	$\text{I}_2$	$\text{I}^-$	$\text{ICl}_3$	$\text{ICl}_2^-$
I (+VII)	I (+V)	I (+I)	I (0)	I (-I)	I (+III) Cl (-I)	I (+I) Cl (-I)

En milieu acide :

$\text{H}_5\text{IO}_6/\text{IO}_3^-$  :  $\text{H}_5\text{IO}_6 (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

$\text{IO}_3^-/\text{I}_2$  :  $2\text{IO}_3^- (\text{aq}) + 12 \text{H}^+ (\text{aq}) + 10 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 (\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

$\text{HOI}/\text{I}^-$  :  $\text{HOI} (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

**Exercice 4 :**

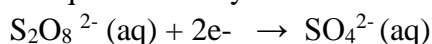
On donne l'équation suivante :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq}) + \text{Hg}_2^{2+} (\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + 2\text{Hg}^{2+} (\text{aq})$

1. Identifier les deux couples rédox mis en jeu dans cette réaction d'oxydoréduction.
2. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant à ces couples.
3. Déterminer quels sont, respectivement, l'oxydant et le réducteur dans la transformation étudiée.

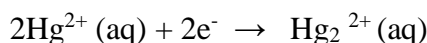
**Corrigé 4 :**

1- Les couples mis en jeu dans cette réaction sont :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$  et  $\text{Hg}^{2+} (\text{aq}) / \text{Hg}_2^{2+} (\text{aq})$

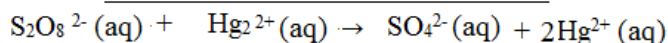
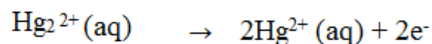
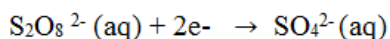
2- Les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes sont :







- 3- L'équation chimique de la réaction étudiée est obtenue en faisant la somme membre à membre des deux demi-équations redox après avoir inversé le sens de la seconde.



L'oxydant est l'espèce qui capte les électrons. Il s'agit donc de l'ion  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ .

Le réducteur est l'espèce qui donne les électrons. Il s'agit de l'ion  $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ .

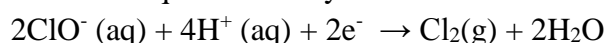
### Exercice 5 :

L'eau de Javel, désinfectant d'usage courant, est fabriquée par action du dichlore gazeux sur une solution d'hydroxyde de sodium.

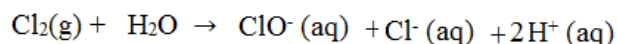
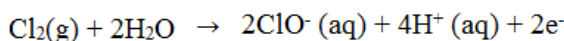
1. Cette réaction d'oxydoréduction met en jeu les deux couples donnés ci-dessous.  $\text{ClO}^-(\text{aq}) / \text{Cl}^2(\text{g})$  et  $\text{Cl}^2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$  Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.
2. A partir de ces deux demi-équations d'oxydoréduction, donner une équation chimique ayant pour seuls réactifs  $\text{Cl}_2(\text{g})$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .
3. Ecrire l'équation de la réaction acidobasique entre les ions oxonium et les ions hydroxyde.
4. En combinant les deux dernières équations, écrire l'équation chimique de synthèse de l'eau de Javel.

### Corrigé 5 :

1. Les demi-équations d'oxydoréduction sont :



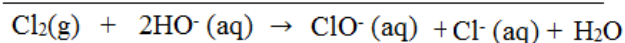
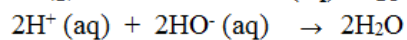
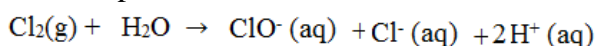
2. En faisant la somme membre à membre de l'inverse de la première demi-équation et de la deuxième et après avoir simplifier par 2 on a:



3. La réaction acidobasique entre les ions oxonium et les ions hydroxyde s'écrit:



4. En faisant la somme membre à membre des deux dernières équations et après simplification par  $\text{H}^+$  et par  $\text{H}_2\text{O}$  on a:



**Exercice 6 :**

a) Les solutions de permanganate de potassium sont instables. Une solution préparée à l'avance doit être étalonnée avant usage. Écrire la réaction d'étalonnage au moyen d'une solution d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , en présence d'acide sulfurique.

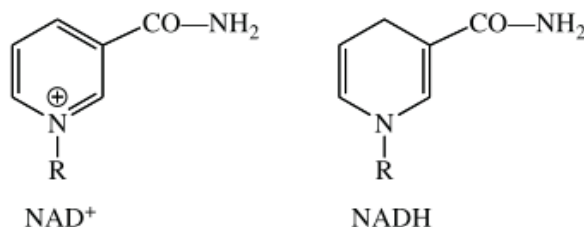
Donnée. Couples mis en jeu :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2$  (g).

b) L'acide nitrique dilué réagit sur le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ . Il se dégage du monoxyde d'azote  $\text{NO}$  et il précipite du soufre solide. Écrire la réaction.

Donnée. Couples mis en jeu :  $(\text{NO}_3^-/\text{NO} \text{ (g)})$  ;  $(\text{S} \text{ (s)}/\text{H}_2\text{S})$ .

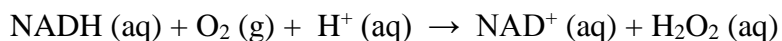
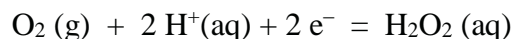
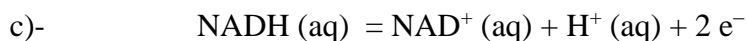
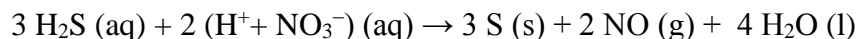
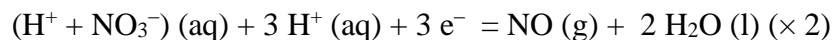
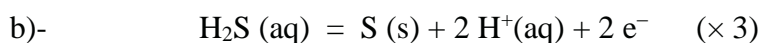
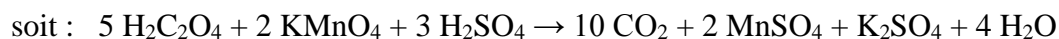
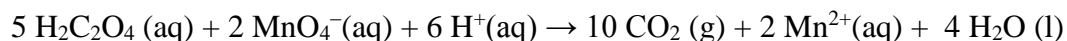
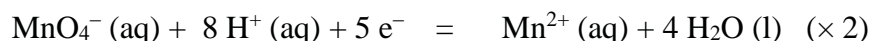
c) Le nicotinamide di-nucléotide  $\text{NADH}$  est oxydé par le dioxygène en  $\text{NAD}^+$  ; il se forme  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Écrire la réaction.

Donnée. Couples mis en jeu :  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$  ;  $\text{O}_2 \text{ (g)}/\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Corrigé 6 :**

On doit écrire et équilibrer les réactions redox en solution aqueuse



**Exercice 7 :**

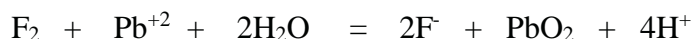
On donne les potentiels redox suivant :

Couple redox	F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> / Br <sup>-</sup>	PbO <sub>2</sub> / Pb <sup>+2</sup>
E° (V)	2.87	1.40	1.06	1.46

- 1- Parmi ces couples redox, lequel réagit spontanément avec l'ion Pb<sup>+2</sup> en milieu acide. Justifier votre réponse.
- 2- Ecrire les deux demi-réactions.
- 3- En déduire la réaction globale.

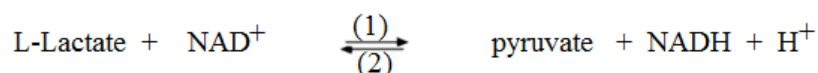
**Corrigé 7 :**

L'oxydant appartenant au couple de potentiel redox plus élevé que E° PbO<sub>2</sub> / Pb<sup>+2</sup> réagira spontanément avec Pb<sup>+2</sup>. Donc F<sub>2</sub> est un oxydant plus fort que PbO<sub>2</sub> en milieu acide.



**Exercice 8 :**

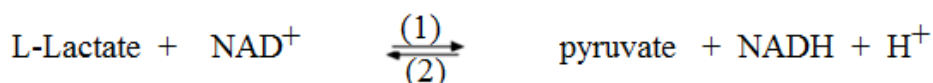
Le L-lactate est oxydé par NAD<sup>+</sup> en pyruvate à 300K en présence d'une enzyme, suivant la réaction :



Les potentiels redox standards sont respectivement :

E°<sub>1(pyruvate/lactate)</sub> = -0.19 V et E°<sub>2(NAD<sup>+</sup>/NADH)</sub> = -0.32 V. Indiquer, en justifiant, quel est le sens spontané de la réaction dans les conditions standards biologiques.

**Corrigé 8 :**



E°<sub>1(pyruvate/lactate)</sub> = -0.19 V est supérieur que E°<sub>2(NAD<sup>+</sup>/NADH)</sub> = -0.32 V

Le pyruvate est l'oxydant le plus fort. Donc le sens 2 est le sens spontané de la réaction.

**Exercice 9 :**

L'acide tellurique  $H_6TeO_6$  est très différent de ses homologues l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  et l'acide sélénique  $H_2SeO_4$ . En phase solide, il présente des molécules octaédriques  $Te(OH)_6$ . C'est un oxydant assez fort à froid, et un diacide faible. On peut le préparer en faisant agir des oxydants puissants sur Te ou sur le dioxyde de tellure  $TeO_2$ .

- Quel est le degré d'oxydation de Te dans ce composé ? Comment interpréter l'existence des octaèdres  $Te(OH)_6$  ?
- Considérons le cas où  $H_6TeO_6$  est préparé en oxydant  $TeO_2$  (s) par le permanganate de potassium à  $pH = 0$ . Écrire la réaction et en calculer la constante d'équilibre.
- L'oxydation de 1 kg de  $TeO_2$  (s) a fourni 125 g de  $H_6TeO_6$ . Calculer le rendement de cette synthèse. Est-elle satisfaisante ?
- Le dioxyde de tellure amorphe a des propriétés optiques intéressantes, en particulier un indice de réfraction élevé ( $\approx 2,2$ ), ce qui a conduit à en faire des verres. Des nanoparticules en ont été obtenues par pulvérisation d'une solution aqueuse d'acide tellurique dans un four, en présence d'air, à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . À cette température,  $H_6TeO_6$  est pyrolysé. La vapeur d'eau est éliminée, et les nanoparticules de  $TeO_2$  (s) recueillies à la sortie du réacteur.

Écrire le bilan de la pyrolyse à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Montrer qu'il s'agit d'une oxydoréduction et préciser le rôle de l'air dans le four.

Données : À  $pH = 0$  :  $E_0(H_6TeO_6/TeO_2(s)) = 1,02\text{ V}$  ;  $E_0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51\text{ V}$ .

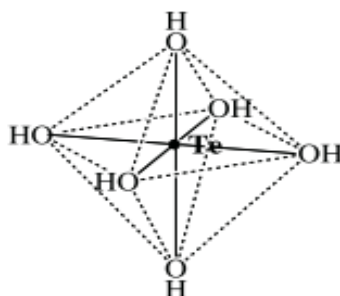
$M(H_6TeO_6) = 229,6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(TeO_2) = 159,6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Corrigé 9 :**

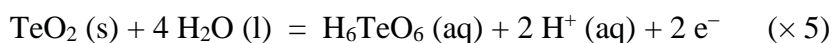
Acide tellurique et dioxyde de tellure : de l'oxydoréduction aux nanoparticules

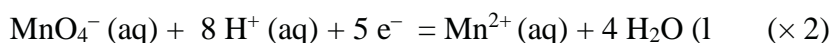
a)  $H_6TeO_6$  comporte H(+I), O(-II) et Te (+VI).

Les octaèdres  $Te(OH)_6$  correspondent à des complexes hexahydroxotellure(VI) :

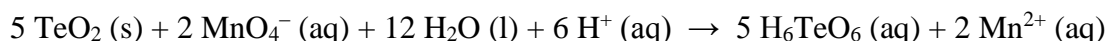


b) Demi-équations redox.





Réaction d'oxydoréduction (synthèse de  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ).



Oxydant :  $\text{MnO}_4^-$  ;  $E_{10} (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

Réducteur :  $\text{TeO}_2$  ;  $E_{20} (\text{H}_6\text{TeO}_6 / \text{TeO}_2) = 1,02 \text{ V}$

Nombre d' $\text{e}^-$  échangés compte tenu de la stœchiométrie de réaction bilan :  $n = 10$ .

Constante d'équilibre de cette réaction (relation 9.7) :

Pour prévoir le caractère quantitatif ou non d'une réaction redox, la constante d'équilibre peut être calculée en remplaçant  $E^0$  dans l'équation 9.5 par :  $E_1^0 - E_2^0$ .

$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0.059}} = 10^{\frac{10(1.51 - 1.02)}{0.059}} = 10^{83}$$

La réaction est quantitative.

c) L'oxydation de 1 kg de  $\text{TeO}_2 (\text{s})$  fournit 125 g de  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ . Les masses molaires sont :

$M(\text{TeO}_2) = 159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}_6\text{TeO}_6) = 229,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

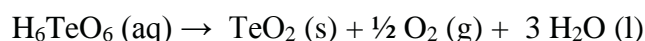
La réaction de synthèse est quantitative. Par conséquent, si le rendement était 100 %, on obtiendrait  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  dans les proportions stœchiométriques, c'est-à-dire en quantité égale à celle

de  $\text{TeO}_2$  oxydé, soit :  $\frac{1000}{159.6} \text{ mol}$ . Or, il s'est formé :  $\frac{125}{229.6} \text{ mol}$ .

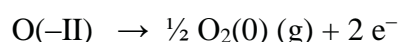
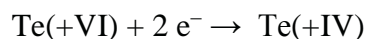
Le rendement de la synthèse vaut donc :  $\text{Rdt} = \frac{125/229.6}{1000/159.6} \cdot 100 = 8.7\%$

Le rendement de cette synthèse est très médiocre, ce procédé n'est pas vraiment intéressant.

d) L'acide tellurique est pyrolysé à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le bilan (à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de la pyrolyse est :



Lors de cette réaction à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , l'atome  $\text{Te}(+\text{VI})$  est réduit en  $\text{Te}(+\text{IV})$ , et l'un des atomes d'oxygène  $\text{O}(-\text{II})$  de  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  est oxydé :



La présence d'air, et donc de  $\text{O}_2$  en excès, permet d'obtenir  $\text{TeO}_2$  et non  $\text{Te}$ . Si la réduction de  $\text{Te}(+\text{VI})$  va jusqu'à  $\text{Te}(0)$ ,  $\text{O}_2$  oxyde  $\text{Te}$  en  $\text{TeO}_2$ . La pyrolyse est donc contrôlée par la température et le débit d'air de façon à stabiliser l'obtention du degré d'oxydation intermédiaire (+IV) du tellure.

**Exercice 10 :**

Une demi-pile est constituée d'une électrode de cuivre immergée dans 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre à  $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) Quel est le potentiel de cette électrode à 25 °C ?

b) On ajoute 0,05 mol de  $\text{NH}_3$  à la solution ci-dessus ; il se forme  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . De combien varie le potentiel de l'électrode ?

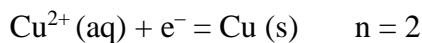
Données :  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  ; pour  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\log K_f = 12,59$ .

**Corrigé 10 :**

Potentiel d'électrode d'un couple redox et complexation

a) Dans la solution :  $[\text{Cu}^{2+}] = C_{\text{CuSO}_4} = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La demi-équation caractéristique du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  est :

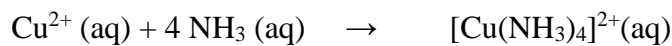


Le potentiel de l'électrode de Cu est donné par la formule de Nernst. La forme Red étant du Cu (s) pur, son activité est égale à 1.

En assimilant activité et concentration molaire pour  $\text{Cu}^{2+}$ , on obtient :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log[\text{Cu}^{+2}] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log[8.10^{-3}] \quad \text{soit } E = 0,278 \text{ V}$$

b) L'ajout de 0,05 mol de  $\text{NH}_3$  aux 50 mL de solution provoque :



$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}}{[\text{Cu}^{+2}][\text{NH}_3]^4} = 10^{12,59} = 3,9 \cdot 10^{12}$$

La concentration de  $\text{NH}_3$  ajoutée est :  $[\text{NH}_3]_{\text{aj}} = 0,05/50.10^{-3} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour calculer le potentiel de l'électrode après l'ajout, il faut déterminer la nouvelle concentration :

$[\text{Cu}^{2+}]$  La conservation de la matière s'écrit :

$$[\text{NH}_3]_{\text{aj}} = [\text{NH}_3] + 4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

Compte tenu de l'excès de  $\text{NH}_3$  ajoutée par rapport à :  $[\text{Cu}^{2+}] = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , on considérera que :  $[\text{Cu}^{2+}] \ll [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$  ; par conséquent :

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \approx 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{aj}} - 4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 1 - 4 \times 8.10^{-3} = 0,968 \text{ mol.L}^{-1}$$

D'où :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}}{[K_f][\text{NH}_3]^4} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{3,9 \cdot 10^{12} \cdot 0,968^4} = 2,3 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l}$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log[Cu^{+2}] = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log[2.3 \cdot 10^{-15}] = -0.092 \text{ V}$$

Le potentiel de l'électrode a varié de  $\Delta E = (-0,092 - 0,278)$ , soit :  $\Delta E = -0,37 \text{ V}$

# Annexes



## Annexe 1

Couples acide/base les plus courants classés en fonction de leur  $pK_A$

( $I = 0$ ,  $t = 20$  ou  $25$  °C)

$pK_A$	Couple acide/base	Nom des deux formes du couple acide/base	
0	$H_3O^+/H_2O$	ion hydronium	/ eau
0,7	$CCl_3COOH/CCl_3COO^-$	acide trichloroéthanoïque	/ ion trichloroéthanoate
1,25	$H_2C_2O_4/H_2C_2O_4^-$	acide oxalique	/ ion hydrogénooxalate
1,3	$CHCl_2COOH/CHCl_2COO^-$	acide dichloroéthanoïque	/ ion dichloroéthanoate
1,8	$H_2SO_3(SO_2 + H_2O)/HSO_3^-$	acide sulfureux (dioxyde de soufre dissous)	/ ion hydrogénosulfite
1,9	$HSO_4^-/SO_4^{2-}$	ion hydrogénosulfate	/ ion sulfate
2,1	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	acide orthophosphorique	/ ion dihydrogénophosphate
2,9	$CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$	acide monochloroéthanoïque	/ ion monochloroéthanoate
3,2	$HF/F^-$	acide fluorhydrique	/ ion fluorure
3,2	$HNO_2/NO_2^-$	acide nitreux	/ ion nitrite
3,75	$HCOOH/HCOO^-$	acide méthanoïque	/ ion méthanoate
4,2	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	acide benzoïque	/ ion benzoate
4,2	$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$	ion hydrogénooxalate	/ ion oxalate
4,6	$C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$	ion anilinium	/ aniline
4,75	$CH_3COOH/CH_3COO^-$	acide éthanoïque	/ ion éthanoate
6,4	$H_2CO_3(CO_2 + H_2O)/HCO_3^-$	acide carbonique (dioxyde de carbone dissous)	/ion hydrogénocarbonate
7,0	$H_2S/HS^-$	acide sulfhydrique	/ion hydrogénosulfure
7,2	$HSO_3^-/SO_3^{2-}$	ion hydrogénosulfite	/ ion sulfite

7,2	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	ion dihydrogénophosphate	/ ion hydrogénophosphate
7,5	$\text{HClO}/\text{ClO}^-$	acide hypochloreux	/ ion hypochlorite
9,2	$\text{B(OH)}_3$ ou $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B(OH)}_4^-$	acide borique	/ ion tétrahydroxoborate(III)
9,2	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	ion ammonium	/ ammoniac
9,2	$\text{HCN}/\text{CN}^-$	acide cyanhydrique	/ ion cyanure
9,8	$(\text{CH}_3-)_3\text{NH}^+ / (\text{CH}_3-)_3\text{N}$	ion triméthylammonium	/ triméthylamine
9,9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	phénol	/ ion phénolate
10,3	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	ion hydrogencarbonate	/ ion carbonate
10,5	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{NH}_2^+ / (\text{CH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{NH}$	ion diéthylammonium	/ diéthylamine
10,7	$\text{CH}_3-\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3-\text{NH}_2$	ion méthylammonium	/ méthylamine
10,7	$(\text{CH}_3-)_2\text{NH}_2^+ / (\text{CH}_3-)_2\text{NH}$	ion diméthylammonium	/ diméthylamine
10,8	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	ion éthylammonium	/ éthylamine
11,0	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-)_3\text{NH}^+ / (\text{CH}_3-\text{CH}_2-)_3\text{N}$	ion triéthylammonium	/ triéthylamine
12,4	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	ion hydrogénophosphate	/ ion phosphate
13,0	$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$	ion hydrogènesulfure	/ ion sulfure
14,0	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	eau	/ ion hydroxyde

## Annexe 2

### Potentiels standards d'électrode en solution aqueuse à 25 °C

Couple Ox / Red	Demi-équation d'oxydoréduction	$E^0$ (V)*
$F_2/F^-$	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+ 2,87
$Ce^{4+}/Ce^{3+}$	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	+ 1,72 (HClO <sub>4</sub> 1 M) + 1,44 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M)
$MnO_4^-/MnO_2$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 (s) + 2H_2O$	+ 1,69 (pH = 0)
$MnO_4^-/Mn^{2+}$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51 (pH = 0)
$Au^{3+}/Au$	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+ 1,50
$PbO_2/Pb^{2+}$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,45
$Cl_2/Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33 (pH = 0)
$O_2/H_2O$ $O_2/OH^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$ $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$	+ 1,23 (pH = 0) + 0,82 (pH = 7)
$Pt^{2+}/Pt$	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+ 1,18
$Br_2/Br^-$	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+ 1,09
$NO_3^-/NO(g)$	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO (g) + 2H_2O$	+ 0,96 (pH = 0)
$Ag^+/Ag$	$Ag^+ + e^- = Ag$	+ 0,80
$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+ 0,77 (H <sub>2</sub> O) + 0,73 (HClO <sub>4</sub> 1 M) + 0,68 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M)
$I_2/I^-$	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+ 0,54
$Cu^{2+}/Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+ 0,34
$Sn^{4+}/Sn^{2+}$	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$ (HCl concentré)	+ 0,15
$H^+/H_2$ $H_2O/H_2$	$2H^+ + 2e^- = H_2$ $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	0 (pH = 0) + 0,41 (pH = 7)
$Pb^{2+}/Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	- 0,13
$Sn^{2+}/Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	- 0,14

**Annexe 3**

**Produits de solubilité de quelque sels peu solubles dans l'eau à 25 °C**

Sel	pKs	Sel	pKs	Sel	pKs	Sel	pKs
AgOH	7,7	CuBr	8,3	PbS	28,6	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	28
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	12	CuI	12	PbSO <sub>4</sub>	7,8	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	18
AgSCN	12	CuOH	14	PbS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,4	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	22
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11	Cu(OH) <sub>2</sub>	19,7	PbCrO <sub>4</sub>	13,4	BaSO <sub>4</sub>	10
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	16	CuCO <sub>3</sub>	9,6	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	42	BaSO <sub>3</sub>	8
AgS	49,2	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,5	PbCl <sub>2</sub>	4,8	BaCO <sub>3</sub>	8,3
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,8	CuS	35	PbBr <sub>2</sub>	4,4	BaCrO <sub>4</sub>	10
AgCl	9,7	Sn(OH) <sub>2</sub>	28	PbI <sub>2</sub>	9	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22,5
AgBr	12,3	Sn(OH) <sub>4</sub>	56	Pb(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12,5	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7
AgI	16	Fe(OH) <sub>2</sub>	15,1	Zn(OH) <sub>2</sub>	17	BaF <sub>2</sub>	5,8
AgIO <sub>3</sub>	7,5	FeCO <sub>3</sub>	10,5	Zn(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,4	Ba(OH) <sub>2</sub>	2,3
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11	FeS	17,3	ZnCO <sub>3</sub>	10,8	Ca(OH) <sub>2</sub>	5,5
Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	13,8	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,7	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,8	CaCO <sub>3</sub>	8,4
Ag(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )	2,7	Fe(OH) <sub>3</sub>	38	ZnS	23,8	CaSO <sub>3</sub>	6,5
Ag <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	25	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	32	CaSO <sub>4</sub>	4,6
Ag(OAc)	2,7	FePO <sub>4</sub>	21	Al(OH) <sub>3</sub>	33,3	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,6
AgCN	15,3	PbCO <sub>3</sub>	13,5	AlPO <sub>4</sub>	18,2	CaF <sub>2</sub>	10,5
Cr(OH) <sub>3</sub>	31	Pb(OH) <sub>2</sub>	15,3	Al <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	29	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	26
CuCl	6,7	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,5	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,1	CaCrO <sub>4</sub>	4,9

## *Bibliographie*

- Paul Arnaud. Chimie physique : Cours. Dunod. 1998.
- Paul Arnaud. Chimie physique : Exercices résolus. Dunod, 1998.
- René Didier, Pierre Grécias. Chimie Sup. MPSI et PTSI, Tec&Doc, Lavoisier, 1995.
- Pierre Grécias, Vincent Tejedor. Chimie MPSI PTSI. Méthodes & Annales. Tec&Doc.
- G. Charlot : Chimie analytique générale Tome III. Masson
- Cours de chimie MPSI 1 ; Lycée CARNOT ; DIJON
- COURS CHIMIE EN SOLUTION ; Filière Classe préparatoire ; Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir
- Cours chimie ; Nicolas Clatin ; BCPST 1 Lycée Fénélon-ParisKotz. Treichel Jr. Chimie des solutions. de Boeck. 2006.
- Delcourt. Marie-Odile ; Equilibres chimiques en solution ; De Boeck Université 2001
- R.Ouahes, B. Devaller. Chimie générale. OPU-Alger. 1988