



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

CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ BOUCHAIB

D'AIN TEMOUCHENT

INSTITUT DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Polycopie

TRAVAUX DIRIGES
CHIMIE ANALYTIQUE

Auteur
Dr BERRICHI Amina

2017-2018

*Je remercie Monsieur Bachir Redouane Professeur à l'Université
Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour ses conseils et ses
encouragements, Madame Kibou Zahira maître de conférence
(A) au Centre Universitaire Belhadj bouchaib d'Ain Temouchent,
Pour m'avoir dirigé et orienté.*

*J'exprime également mes plus vifs remerciements à Messieurs
Belarbi Houssin, Boussalem Ismail Professeurs au Centre
Universitaire Belhadj bouchaib d'Ain Temouchent et Monsieur
Mekissi Khaled maître de conférence (B) au Centre Universitaire
Belhadj bouchaib d'Ain Temouchent pour leurs confiance.*

*Enfin Je remercie ma Famille BERRICHI et BOUCHERITE et mon
marie pour son aide et encouragements.*

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Généralités	2
Chapitre II : Oxydoréduction	15
Chapitre III : acides-bases	31
Chapitre IV : les sels en solution	50
Bibliographie	62

Introduction

Dans cette polycopie, on a proposé des exercices résolus suivant le programme.

On a commencé par le premier chapitre qui contient des exercices concernant la méthode de préparation des solutions, ce type d'exercice est basé sur la dilution et les calculs qu'on fait pour préparer une solution à partir d'un solide (poudre) ou un liquide.

On a proposé aussi des exercices qui règlent des calculs de nombre de mol, concentrations, les fractions molaires, massiques et autres.

Ensuite on a résolu des exercices d'application de chapitre II de programme. Des exercices sur la méthode d'écriture des réactions d'oxydoréduction, formation des demi-piles, les piles, méthode de calcul de potentiel standard et le dosage oxydoréduction.

Tandis que le troisième chapitre traite des exercices de deux chapitres III et VI de canvas. Ces exercices concernent la nature de la solution, calcul de PH des solutions et des mélanges et le dosage acido-basique.

A la fin, on termine par le quatrième chapitre qui présente la réactivité des sels en solution et les sels solubles et peu solubles notamment l'étude sur la solubilité et le produit de solubilité.

GENERALITES

Essentiel

- **Une solution :**

C'est un mélange de deux ou plusieurs constituants ; c'est un mélange d'un soluté et un solvant.

On peut préparer une solution à partir un soluté **solide** (poudre) ou **liquide** et un solvant (l'eau).

Le mélange obtenu ou la solution; peut-être **homogène** présente une seule phase, ou **hétérogène** ou elle comporte deux phases ou plus.

- **Nombre de mol :**

C'est la quantité d'un composant par mol ;

$$n = m/M$$

M : est la masse molaire d'un composé en gramme par mol (g/mol)

m : est la masse du composé en gramme (g)


 Exercice 1-4

- **Concentration :**

C'est le nombre de mol d'un composé dans un litre de solution, cette concentration s'appelle la **concentration molaire** en mol/L. La relation est:

$$C = n/V$$

Avec v : est le volume de la solution.

Si on calcule la concentration directement avec la masse de composé en aura une **concentration massique** en g/L.

$$C = m/V$$

- **Force ionique :**

La force ionique permettre de connaître l'encombrement ionique dans une solution.

$$I = 1/2 * \sum C_i Z_i^2$$

C_i : la concentration de l'ion (i)

Z_i : la charge de l'ion (i)


 Exercice 10-11

Lorsque la force ionique n'est pas négligeable, la concentration doit être remplacée par **l'activité** (A) à cause des interactions entre les ions.

δ : est le coefficient d'activité.

$$A = \delta \cdot C$$

On peut calculer l'activité par les relations suivantes :

$$-\log \delta_i = 0,504 z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{si } I \leq 0,02 \text{ mol/L.}$$

$$-\log \delta_i = 0,504 z_i^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad \text{si } 0,02 < I \leq 0,2 \text{ mol/L.}$$

- **Normalité :**

La normalité d'une solution acide est le nombre de mol d'ions H_3O^+ susceptible d'être libéré par un litre de solution.

La relation entre la concentration et la normalité est :

$$N = Z \cdot C$$

Exercice 5

Z : C'est le nombre d'équivalent gramme de H_3O^+ dans une solution acide ou OH^- dans une solution basique.

- **Dilution :**

Est une méthode de préparation d'une solution à partir une solution mère plus concentré (solution 1), donc la solution obtenue à la fin est moins concentrée (solution 2). La relation utilisée est $C_1V_1 = C_2V_2$.

- **Dosage :**

C'est une méthode pour déterminer la concentration d'une solution en présence d'une solution de concentration ou normalité connue.

Chapitre 2 et 3

On trouve le dosage acido- basique ou dosage oxydoréduction.

Exercices**Exercice 01 :**

On dissout dans l'eau 187,6 g de sulfate de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ et on ajuste la solution à 1 L. La densité de cette solution est 1,172. Déterminer :

1. la molarité de la solution
2. la molalité de la solution
3. la fraction molaire de chaque constituant
4. le pourcentage de sel (p/p)
5. Combien faut-il prendre de ml de cette solution pour préparer 5 L d'une solution de normalité 0,10 N.

Exercice 02 :

Calculer la masse de soluté nécessaire à la préparation de :

1. 5 L d'acide chlorhydrique 0,6 M et 0,6 N.
2. 250 mL d'acide sulfurique 2 mol/l et 2 eq.g/L.
3. 50 cm³ de permanganate de potassium 0,05M et 0,05 N.

Exercice 03:

A 20°C, on dissout 164 g du nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), dont la masse volumique est 2,5 g.cm⁻³ dans 434,4 mL d'eau pur. Déterminer la concentration de cette solution en g/L, mol/L, en % massique et fraction molaire du soluté, ainsi que sa molalité. On suppose que le nitrate reste intact dans l'eau. $M \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 164 \text{g/mol}$, $\rho = 1 \text{g/cm}^3$.

Exercice 04:

1. Calculer la molarité d'une solution A préparée en dissolvant 4,2 g de NaOH dans de l'eau distillée pour obtenir 350 mL de cette solution.
2. Quel est le volume d'eau distillée ajouté à la solution A pour obtenir une solution B à 0,1 M.

Exercice 05 :

1. Quelle est la normalité des solutions suivantes : 0,2 mol/L H_2SO_4 , 0,3 mol/L NaOH, et 0,8 mol/L de H_3PO_4 .

2. On dose 10 mL de H_2SO_4 par la soude NaOH 0,1 N. Le volume de NaOH au point d'équivalence est de 9,5 mL. Calculer la normalité de la solution de H_2SO_4 .

Exercice 06 :

La densité de la solution aqueuse sulfurique contenue dans une batterie d'automobile est $d=1,25$ et cette solution est composée de 33% d'acide sulfurique en masse.

1. On veut préparer 100 mL de H_2SO_4 de normalité 0,1 N. Quelle est la masse de H_2SO_4 pur contenue dans cette solution ?
2. Quel volume de H_2SO_4 33% doit-on prélever pour obtenir cette solution ?

Exercice 07 :

La solubilité du sulfate d'aluminium est de 100 g dans 900 g d'eau. La densité d'un litre de solution est 1,106. Calculer la fraction molaire, fraction massique et % poids/volume pour chaque composant.

On donne les masses molaires en g/mol : Al : 27, O : 16, S : 32.

Exercice 08 :

A 20°C , on dissout 155 g de carbonate de magnésium (MgCO_3) dans 450 mL d'eau. Déterminer pour cette solution le titre pondéral, la concentration molaire, la molalité, la fraction massique et molaire du soluté.

Données : masse atomique (g/mol) : Mg : 24,3, H : 1, C : 12, O : 16.

Masse volumique (g/cm^3) : $\rho(\text{MgCO}_3) = 3,1$ et $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1$.

Exercice 09 :

On fait réagir 0,46 g de sodium avec 100 mL d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) pur.

1. Ecrire l'équation de cette réaction.
2. Quel est le volume d'hydrogène formé dans les conditions normales (0°C , 1 atm) ?

Données ; ρ (éthanol) = 790 kg.m^{-3} ; masses atomiques (g/mol) : Na : 23, H : 1, C : 12, O : 16.

Exercice 10:

Calculer la force ionique I :

1. D'une solution de sulfate disodique 0,2 M.
2. de la solution obtenue par mélange de volumes égaux d'une solution de chlorure de sodium 0,2 M et d'une solution de chlorure de Baryum 0,3 M.

Exercice 11 :

Quelles sont les coefficients d'activité de Ca^{2+} et de Cl^- dans une solution aqueuse contenant 117 mg de chlorure de sodium et 272 mg de sulfate de calcium anhydre par litre.


Correction des exercices
Exercice 01:

- *La molarité :*

$$n = m/M = 187,6/392 = 0,48 \text{ mol}$$

$$C = n/V = 0,48/1 = 0,48 \text{ mol/L}$$

- *La molalité :*

M : La molalité c'est le nombre de mol de soluté dans 1 Kg de solvant.

$$D = \rho_{\text{solution}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,172$$

$$\rho_{\text{solution}} = m/V \quad \text{donc} \quad m = \rho * V = 1,172 * 1000 = 1172 \text{ g c'est la masse totale.}$$

c-à-d que 1 L contient 1172g.

$$m_{\text{sl}} = m_t - m_s \quad \text{sachant que:}$$

$$m_{\text{sl}} : \text{masse de solvant} \quad m_t : \text{masse totale} \quad m_s : \text{masse de soluté}$$

$$\text{Donc } m_{\text{sol}} = 1172 - 187,6 = 984,4 \text{ g.}$$

$$M = n/m_{\text{sl}} = 0,48 / 0,9844 = 0,487 \text{ mol/Kg.}$$

- *Fraction molaire :*

$$X_i = n_i/n_t \quad \text{Or } n_i : \text{nombre de mol de constituant (i)}$$

n_t : nombre de mole totale qui est la somme de nombre de mole de solvant (n_2) et de soluté (n_1).

$$n_2 = 984,4/18 = 54,7 \text{ mol}$$

$$X_1 = n_1/n_t = 0,48/(0,48+54,7) = 0,008$$

$$X_2 = n_2/n_t = 54,7/(0,48+54,7) = 0,992$$

- *Le pourcentage de sel (poids/poids)*

$$\% \text{sel} = \text{ms}/100$$

$$1172 \text{ g de solution} \longrightarrow 187,6 \text{ g de soluté}$$

$$100 \text{ g de solution} \longrightarrow P$$

$$\% p = 187,6 * 100 / 1172 = 16\%$$

- *La dilution*

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad V_1 = C_2 V_2 / C_1$$

$$C_2 = N_2 / Z = 0,1 / 6 = 0,016 \text{ mol/L}$$

$$V_1 = 0,016 / 0,48 = 0,173 \text{ L}$$

Exercice 02:

- *La masse nécessaire pour préparer HCl*

$$1. \quad V = 5 \text{ L avec une molarité } 0,6 \text{ M}$$

$$C = n/V \quad \text{donc} \quad N = C * V \quad n = 3 \text{ mol et on a } n = m/M$$

$$\text{Alors} \quad m = 36,453 * 3 = 109,359 \text{ g} \quad \mathbf{m = 109,359 \text{ g}}$$

$$2. \quad V = 5 \text{ L avec une normalité } 0,6 \text{ N}$$

$$N = Z * C \quad \text{sachant que } Z \text{ est le nombre d'équivalent gramme de } H_3O^+ \text{ dans un acide ; } Z = 1$$

$$\text{donc } N = C \text{ et la masse reste la même donc } \mathbf{m = 109,359 \text{ g}}$$

- *La masse nécessaire pour préparer H₂SO₄*

$$1. \quad V = 250 \text{ mL avec une molarité } 2 \text{ mol/L}$$

$$C=n/V \quad \text{donc} \quad n= C*V =0,25*2= 0,5 \text{ mol}$$

$$M=0,5*98,06= 49,033 \text{ g} \quad \text{donc} \quad \mathbf{m=49,033g}$$

2. $V =250 \text{ mL}$ avec une normalité 2 N

$$N = Z*C \quad , \quad Z = 2 \quad \text{donc} \quad C = 2/2 = 1 \text{ mol/L}$$

$$n = C*V = 1*0,25 = 0,25 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad m = M*n = 98,06*0,25 = 24,515 \text{ g}$$

$$\mathbf{m=24,515 \text{ g}}$$

- *La masse nécessaire pour préparer KMnO_4*

1. $V=50 \text{ mL}$ avec une molarité 0,05 mol/L

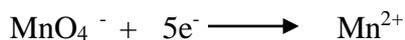
$$0,05 \text{ mol de } \text{KMnO}_4 \longrightarrow 100 \text{ mL de solution}$$

$$Y \text{ nombre de mol} \longrightarrow 50 \text{ mL}$$

$$\text{Donc } Y= 2,5*10^{-3} \text{ mol} \quad M= 155,09 \text{ g/mol}$$

$$\text{Alors } m= 155,09*2,5*10^{-3}= 0,395\text{g} \quad \mathbf{m = 0,395g}$$

2. $V=50 \text{ mL}$ avec une normalité 0,05 N



$N=Z*C$ sachant que Z est le nombre d'électron échangé dans une réaction d'oxydation ou de réduction, donc

$$C= N/Z = 0,05/5 = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$n = C*V = 0,5*10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = n*M = 0,5*10^{-3}*158,09 = 7,904* 10^{-2} \text{ g.} \quad \mathbf{m= 7,904* 10^{-2} \text{ g.}}$$

Exercice 03:

$$\text{Le nombre de mole de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : n_s = m_s/M_s = 164/164 = 1 \text{ mol}$$

Le volume de soluté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: $V_s = 164/2,5 = 65,6 \text{ cm}^3$.

Le volume de la solution : $V_{\text{sol}} = V_{\text{eau}} + V_s = 434,4 + 65,6 = 500 \text{ L}$.

- *La concentration en mol/L :*

On a 1 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour 0,5 L donc : $C = 2 \text{ mol/L}$.

- *La concentration en g/L :*

On a 164 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour 0,5 L de solution donc : $C = 328 \text{ g/L}$.

Pourcentage massique du soluté :

$$\% m = 100 * m_s / (m_s + m_{\text{eau}})$$

$$\% m = 100 * 164 / (164 + 434,6) = 27,34\%$$

- *Fraction molaire de soluté :*

$$X_s = n_s / (n_s + n_{\text{eau}}) = 1 / (1 + (434,6/8)) = 1/25,14 = 0,04$$

- *La molalité :*

$M =$ nombre de mole de soluté/masse de solvant.

$$M = 1/0,4346 = 2,3 \text{ mol/Kg}$$

Exercice 04 :

- *Calcul de molarité M ou C :*

$$C = n/V \text{ avec } n = m/M = 4,2/40 = 0,105 \text{ mol}$$

$$C = n/V = 0,105/350 * 10^{-3} = 0,3 \text{ M}$$

- *Calcul de volume d'eau ajouté :*

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 = C_2 (V_1 + V_{\text{eau}})$$

Dans ce cas on a une dilution.

$$V_2 = C_1 V_1 / C_2 = 0,3 * 350 / 0,1 = 1050 \text{ mL, or } V_{\text{eau}} = V_2 - V_1$$

$$V_{\text{eau}} = 1050 - 350 = 700 \text{ mL.}$$

Exercice 05 :

$$N = M * Z$$

M : la molarité ou la concentration d'une solution.

Z : le nombre d'Equivalent de H_3O^+ ou H^+ dans une solution acide et OH^- dans une solution basique.

N : la normalité en équivalent gramme /litre.

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 * 0,2 = 0,4 \text{ N.}$$



$$N_{\text{NaOH}} = 1 * 0,3 = 0,3 \text{ N}$$



$$N = 0,8 * 3 = 2,4 \text{ N.}$$

$$N_A V_A = N_B V_B \text{ donc } N_A = N_B V_B / V_A = 0,9 * 9,5 / 10 = 0,095 \text{ N.}$$

Exercice 06:

- *Calcule de masse de H_2SO_4 :*

$$m = n * M$$

$$N = Z * M. \quad M = N / Z = 0,1 / 2 = 0,05 \text{ mol/L donc } 0,05 \text{ mol contenant dans } 1000 \text{ mL.}$$

$$\text{Dans } 100 \text{ mL, on } n = 100 * 0,05 / 1000 = 5 * 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$m = n * M = 5 * 10^{-4} * 98 = 0,49 \text{ g.}$$

- *33% en masse c-à-d 33 g de soluté dans 100 g de solution.*

On 0,49 g de H_2SO_4 pur dans la solution à préparé.

$$\text{Dans } 100 \text{ g de solution on } 33 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ pur. Donc } m = 4,9 * 100 / 33 = 14,84 \text{ g.}$$

- *Calcule de volume :*

$$D = \rho_{\text{solution}} * \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\rho_{\text{solution}} = m_{\text{sol}} / V_{\text{sol}} = d, \text{ donc } V_{\text{sol}} = m_{\text{sol}} / d.$$

$$V_{\text{sol}} = 14,84 / 1,25 = 11,872 \text{ mL.}$$

Exercice 07:

$M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342 \text{ g/mol}$.

$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$.

- *Fraction molaire:*

$$X_i = n_i/n_t \quad \text{avec} \quad \sum X_i = 1$$

$$n_t = \sum n_i, \quad m_i = m_i/M_i$$

n_t : le nombre de mole totale des constituants.

n_i : le nombre de mole de constituant (i).

m_i : la masse de de constituant (i).

$$X_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / (n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}) = (100/342) / ((100/342) + (900/18)) = 0,006.$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} / (n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}) = \sum X_i - X_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,006 = 0,994$$

- *Fraction massique :*

$$W_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / (m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} + m_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$W_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 100 / (900 + 100) = 0,1$$

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = \sum W_i - W_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$$

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,1 = 0,9$$

- *% Poids/Volume:*

$$\% \text{ Poids/Volume} = m_i/v_t$$

m_i : la masse de de constituant (i).

v_t : le volume totale de la solution.

$$\triangleright \quad P/V_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / v_t = m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \rho / m_t$$

$$P/V_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 100 * 1,106 / 1000 = 0,1106$$

$$\% P/V_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 11,06\%$$

$$\triangleright \quad P/V_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / v_t = \sum (\% P/V)_i - \% P/V_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$$

$$P/V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \% P/V_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 1 - 0,1106 = 0,99$$

$$\% P/V_{\text{H}_2\text{O}} = 99\%.$$

Exercice 08:

Dans ce cas le soluté : MgCO_3

Le solvant : Eau

- *Le Titre pondérale :*

$T = \text{masse de soluté} / \text{volume de solution}$

La masse de soluté = 155 g

Le volume de solution = $V_{\text{soluté}} + V_{\text{solvant}} = (m_{\text{soluté}} / \rho_{\text{soluté}}) + V_{\text{solvant}}$

$V_{\text{solution}} = (155/3,1) + 450 = 500 \text{ mL}$

Donc $T = 155/0,5 = 310 \text{ g/L}$

- *La concentration molaire :*

$C_{\text{molaire}} = \text{nombre de mole} / \text{volume de solution} = \text{masse}_{\text{soluté}} / M * V_{\text{solution}}$

$C_{\text{molaire}} = 155 / (84,3 * 0,5) = 3,68 \text{ mol/L.}$

- *La molalité :*

C'est le nombre de moles du soluté dans 1Kg de solvant.

Masse de solvant = $\rho_{\text{eau}} * V_{\text{eau}} = 1 * 450 = 450 \text{ g.}$

Nombre de moles de soluté : $n_{\text{soluté}} = m/M = 155/84,3 = 1,84 \text{ mol.}$

La molarité est donc égale = $1 * 1,84 / 0,45 = 4,09 \text{ mol/Kg.}$

- *Fraction molaire de soluté :*

$X_i = n_{\text{soluté}} / (n_{\text{soluté}} + n_{\text{solvant}})$

$X_i = 1,84 / (1,84 + (450/18)) = 0,07$

- *Fraction massique de soluté :*

$W_i = m_{\text{soluté}} / (m_{\text{soluté}} + m_{\text{solvant}})$

$W_i = 155 / (155 + 450) = 0,25.$

Exercice 09:



- *Nombre de mole de Na:*

$n = m/M = 0,46/23 = 0,02 \text{ mol.}$

- *Nombre de mole de C₂H₅OH:*

$N = \rho * V/M = 790 * 10^3 * 100 / (10^6 * 46) = 1,72 \text{ mol}$

$n_{\text{Na}} < n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ donc le sodium est le réactif limitant c.à.d. que toute la quantité 0,02 mol va réagir alors qu'une partie de l'éthanol va réagir.

D'après la réaction : 1 mol de Na \longrightarrow $\frac{1}{2}$ mol de H₂.

0,02 mol \longrightarrow x

Donc nombre de mole de H₂ = 0,01 mol.

Dans les conditions normales : 1 mol H₂ \longrightarrow 22,4 L

0,01 mol \longrightarrow x

Donc le volume fourni de H₂ dans les conditions normales est 224 mL.

Exercice 10:



$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,4 \text{ mol/L}$$

Pour calculer la force ionique, on utilise la relation suivante:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} [[\text{Na}^+] \cdot (1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2] = 0,6 \text{ mol/L}$$



$$[\text{Na}^+] = C \cdot V_1 / 2V = 0,2 / 2 = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+] = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = C_2 \cdot V_2 / 2V_2 = 0,3 / 2 = 0,15 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-]_2 = 2 \cdot 0,3 / 2 = 0,3 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{totale}} = 0,1 + 0,3 = 0,4 \text{ mol/L}$$

$$I = \frac{1}{2} [[\text{Na}^+] \cdot (1)^2 + [\text{Ba}^{2+}] \cdot (+2)^2 + [\text{Cl}^-] \cdot (-1)^2]$$

$$I = 0,55 \text{ mol/L}$$

Exercice 11:



$$n = m / M = 0,117 / 58,44 = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C = n / V = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$n = 0,272/136,144 = 1,997 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$I = 1/2 [2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot (2)^2 + 2 \cdot [\text{Cl}^-]] = 9,908 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \approx 0,01 \text{ mol/L}$$

On a $I \leq 0,02 \text{ mol/L}$ donc on calcule le coefficient d'activité par la relation suivante:

$$-\log \delta_i = 0,504 z_i^2 \sqrt{I}$$

$$-\log \delta_{\text{Ca}^{2+}} = 0,504 (2)^2 \sqrt{0,01} = 0,2$$

$$\delta_{\text{Ca}^{2+}} = 0,63$$

$$-\log \delta_{\text{Cl}^-} = 0,504 (-1)^2 \sqrt{0,01} = 0,05$$

$$\delta_{\text{Cl}^-} = 0,89$$

OXYDOREDUCTION

Essentiel

- **Oxydoréduction :**

Une réaction oxydoréduction correspond à un transfert d'électrons d'un réactif à un autre.

- ✓ Une réaction qui correspond à un perd des électrons est une **oxydation**, et une réaction qui correspond à un gain d'électrons est une **réduction**.

Oxydation :



Réduction :



Red : c'est le réducteur et **Ox** est l'oxydant.

- **Comment écrire une réaction d'oxydoréduction ?**

Pour équilibrer une réaction d'oxydoréduction il faut passer par quatre étapes :

- ✓ Identifier les espèces qui sont oxydés et réduites.
- ✓ Ecrire séparément les réactions d'oxydation et de réduction.
- ✓ Equilibrer les réactions en atomes et en charge électrique.
- ✓ Combiner les réactions d'oxydation et de réduction pour obtenir la réaction globale.

Exercice 1 

- **Une demi-pile**

On appelle demi-pile l'ensemble constitué par une plaque de métal et les ions d'une solution.

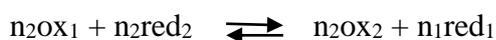
On peut construire une demi-pile par une électrode de platine acquit un potentielle électrique et se plonge dans une solution qui contient un oxydant et leur réducteur.

Par exemple une demi-pile constitue d'une électrode de platine et une solution contient Fe^{2+} et Fe^{3+} .

L'ensemble des deux demi-piles construire **Une pile**.

- **Formule de Nernst :**

On considère la pile dont le bilan est :



$$E = E^0 + (R \cdot T / N \cdot f) \ln(1/K)$$

K: constant d'équilibre.

Exercice 2-7 

R: constant des gaz parfait; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

T : température (25°C).

n : nombre d'électrons échangés.

F : constante de Faraday $F = 96488 \text{ C}$.

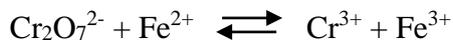
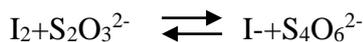
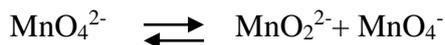
$$E = E^0 + (0,059/n) \log [\text{ox}_1]^{n_2}[\text{red}_2]^{n_1} / [\text{red}_1]^{n_2}[\text{ox}_2]^{n_1}$$

Exercices

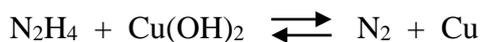
Exercice 01 :

Compléter et équilibrer les réactions suivantes qui ont lieu :

1. en milieu acide :



2. en milieu basique:



Exercice 02:

1/Calculer la constante d'équilibre de la réaction qui se produit entre les ions Fe^{2+} et Ce^{4+}

2/ Quelle est la composition à l'équilibre d'une solution dans laquelle on introduit des ions Fe^{2+} à 10^{-2} M et des ions Ce^{4+} à 10^{-2} M .

3/ Quel est le potentiel à l'équilibre ? $E^\circ \text{ Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,77 \text{ V}$, $E^\circ \text{ Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} = 1,44 \text{ V}$.

Exercice 03 :

On considère la demi-pile formée d'un fil de Pt plongé dans un mélange de Fe^{2+} et de Fe^{3+} avec les molarités respectivement $4 \cdot 10^{-1}$ et $3,2 \cdot 10^{-5}$. $E^\circ \text{ Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,77 \text{ V}$

1/Calculer le potentiel E_1 de cette demi pile.

Chapitre II OXYDO-REDUCTION

Une seconde demi-pile est formée d'un fil de Pt plongeant dans une solution contenant $4 \cdot 10^{-4}$ M de Sn^{4+} et $3,2 \cdot 10^{-5}$ M de Sn^{2+} . $E^\circ \text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+} = 0,15$ V.

2/ calculer le potentiel E_2 de cette demi pile.

3/si les deux demi-piles sont reliées entre elles :

- quelle réaction aura lieu spontanément ? Justifier.
- Désigner l'anode et la cathode.
- donner la chaine de la pile
- Calculer la constante d'équilibre de la réaction utilisée dans la pile ?

Exercice 04:

On réalise la pile suivante :

1 ère demie pile : formée d'une électrode de chrome qui plonge dans une solution de nitrate de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. $E^\circ \text{Cr}/\text{Cr}^{3+} = -0,74$ V

2^{ème} demi pile : contient une solution de nitrate d'argent AgNO_3 dans la quelle plonge une lame d'argent. $E^\circ \text{Ag}/\text{Ag}^+ = 0,8$ V

Les deux solutions sont séparées par un diaphragme

- Donner la chaine de la pile en indiquant la polarité de chaque électrode.
- Donner les équations chimiques aux électrodes et écrire la réaction globale lorsque la pile débite.
- Calculer la force électromotrice de cette pile si les concentrations des deux solutions sont initialement égale à 0,10 mol/L
- Calculer les concentrations finales en Ag^+ et Cr^{3+} lorsque la pile est usée. Conclure.

Exercice 05:

On effectue le dosage de (m) gramme d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par une solution de permanganate de potassium à 10^{-2} mol/L.

- Ecrire l'équation de la réaction qui aura lieu en mélangeant l'acide au permanganate, montrer que la réaction est totale.
- Le dosage consiste à verser goutte à goutte la solution de permanganate (de couleur violet) dans la solution d'acide oxalique. La réduction du permanganate se traduit par une décoloration. Après avoir versé 6 mL de la solution de MnO_4^- on constate que la couleur violet persiste, Calculer la masse m d'acide oxalique contenue dans la solution dosée.

On donne $E^\circ \text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^- = 1,51$ V, $E^\circ \text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = -0,49$ V

Exercice 06:

Un minerai de fer, pèse 0,1 g et contient 99,78% de fer pur, est dissout dans HCl. Le fer métallique est transformé en fer II ; ce dernier est oxydé en fer III en présence de Br_2 .

1. Quelle masse de SnCl_2 contenu dans un litre de solution, si 9,47 mL sont nécessaires pour réduire tous les ions fer II ?
2. Quelle est la normalité de la solution de SnCl_2 utilisée comme agent réducteur.

Exercice 07:

L'eau oxygénée réduit les permanganates en solution acide avec libération d'oxygène.

Ecrire la réaction correspondante. Calculer le nombre de mol et le pourcentage d'une eau oxygénée sachant que 3,1416 g de cette solution réduisent exactement 314,16 mL d'une solution déci-normale de permanganate de potassium.

Exercice 08:

Une électrode de cuivre plonge dans une solution de nitrate de cuivre 0,1 mol/L (Solution A)

1. Calculer le potentiel pris par l'électrode de cuivre,
 - a/ sans tenir compte de la force ionique.
 - b/ en tenant compte de la force ionique.
2. Mêmes question si la solution A est diluée au dixième par de l'eau distillée.
3. Mêmes question si la solution A est diluée au centième par de l'eau distillée.
4. Quelle conclusion tirez-vous de la comparaison des résultats obtenus ?

$$E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34\text{V}.$$

Exercice 09:

On a réalisé un titrage d'une solution de 50 mL de Fe^{2+} (0,05M) par une solution de Ce^{4+} à 0,1 M dans une solution H_2SO_4 à 1M.

1. Montrer que la réaction du titrage est totale.
2. Tracer la courbe du potentiel de la solution en fonction du volume de Ce^{4+} suivant :

$$V=0 ; 5 ; 10 ; 12,5 ; 15 ; 20 ; 24 ; 25 ; 25,1 ; 30 \text{ et } 50 \text{ mL}$$

$$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} : E^0 = 1,44 \text{ V (H}_2\text{SO}_4 \text{ à 1M)}$$

Exercice 10:

A 10 mL de solution d'ions ferrique 0,1 mol/L (solution A), on ajoute progressivement une solution d'ions stanneux 0,05 mol/L.

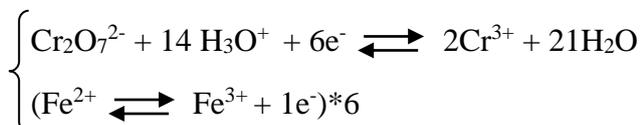
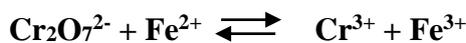
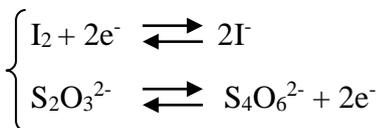
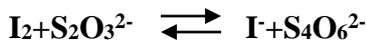
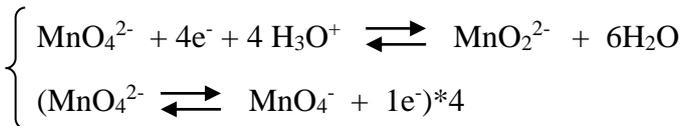
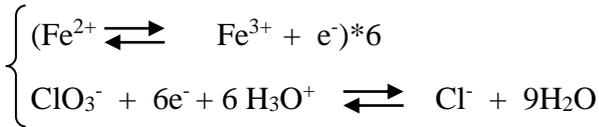
1. Ecrire l'équation chimique de la réaction.
2. Calculer la constante d'équilibre K.
3. Calculer les concentrations des différences espèces en solution lorsqu'on a ajouté 5 mL de la solution stanneuse à la solution A (solution B).
4. Quel est le potentiel de la solution B ?
5. Quel volume de solution stanneuse faut-il ajouter à la solution A pour atteindre le point d'équivalent ?

6. Quel est le potentiel au point équivalent ?
7. Quel est le potentiel de la solution obtenue (solution C) lorsqu'on ajoute 20 mL de solution stanneuse à la solution A.

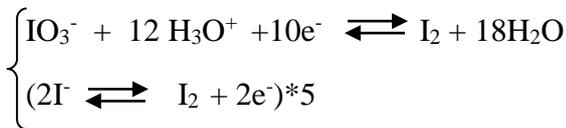
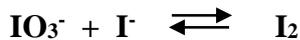
Correction des exercices

Exercice 01 :

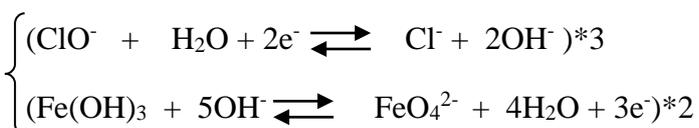
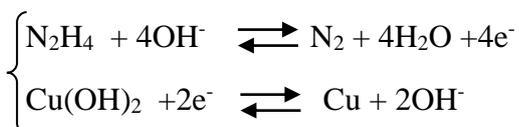
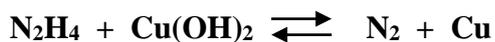
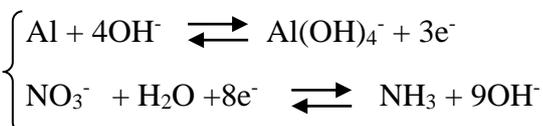
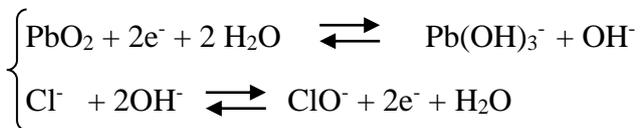
1. en milieu acide :

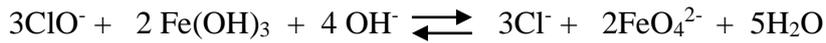


Chapitre II OXYDO-REDUCTION

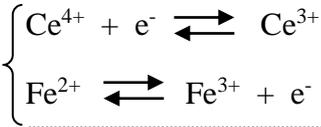


2. en milieu basique:





Exercice 02:



1. La constante d'équilibre $K = 10^{(E_1 - E_2)n_1n_2/0,059}$

$$K = 10^{(1,44 - 0,77) \cdot 1/0,059} = 2,26 \cdot 10^{11}$$



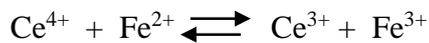
$$T=0 \quad 10^{-2} \quad 10^{-2} \quad 0 \quad 0$$

$$T_{\text{donné}} \quad 10^{-2} - x \quad 10^{-2} - x \quad x \quad x$$

$$K = [\text{Ce}^{3+}] [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Ce}^{4+}] [\text{Fe}^{2+}] = x^2 / (10^{-2} - x)^2$$

$$X^2 - 10^4 K - x^2 K + 2 \cdot 10^{-2} x K = 0 \quad \Delta = 0$$

$$x_1 = x_2 = 10^{-2} \text{ mol/L}$$



$$T=0 \quad 10^{-2} \quad 10^{-2} \quad 0 \quad 0$$

$$T_{\text{finale}} \quad \varepsilon \quad \varepsilon \quad 10^{-2} \quad 10^{-2}$$

3. La constante d'équilibre K :

$$K = (10^{-2})^2 / \varepsilon^2 \quad \text{donc} \quad \varepsilon = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \lllll 10^{-2}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

A l'équilibre $\Delta E = 0$ donc $E_1 = E_2$

$$E_1 = E^0_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} + (0,059/1) \cdot \log ([\text{Ce}^{3+}] / [\text{Ce}^{4+}])$$

$$E_2 = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + (0,059/1) \cdot \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$

$$E_1 + E_2 = 2 E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} + E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + 0,059 \cdot \log ([\text{Ce}^{3+}] [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Ce}^{4+}] [\text{Fe}^{2+}])$$

$$2 E_{\text{eq}} = 1,44 + 0,77 = 2,21$$

$$E_{eq} = 2,21/2 = 1,105 \text{ V.}$$

Exercice 03:

1. Calcule de potentiel E1 :

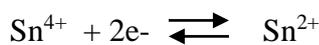


$$E_1 = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + (0,059/1) * \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$

$$E_1 = 0,77 + 0,059 \log (3,2 * 10^{-5}/10^{-1})$$

$$E_1 = 0,528 \text{ V.}$$

2. Calcule de potentiel E2 :

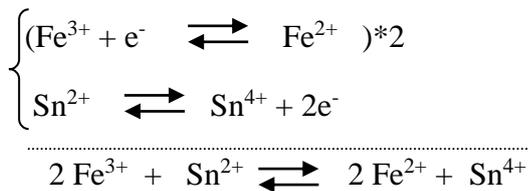


$$E_2 = E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} + (0,059/2) * \log ([\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}])$$

$$E_2 = 0,15 + 0,0295 \log (4 * 10^{-2}/3,2 * 10^{-5}).$$

$$E_2 = 0,241 \text{ V.}$$

3. a/ La réaction spontanée qui a lieu :



$E_1 \gg E_2$ donc la réaction spontanée entre le réducteur le plus fort et l'oxydant plus fort.

b/ Anode : le lieu d'oxydation, c'est l'électrode de platine qui plonge dans la solution $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$

Cathode : le lieu de la réduction, c'est l'électrode de platine qui plonge dans la solution $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

c/ La pile : (-) Pt/ $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ // $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ / Pt (+)

d/ Calcule de la constante d'équilibre :

$$K = 10 \exp (n_1 n_2 (E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{ox}}) / 0,059) = 10 \exp (2(0,77 - 0,15) / 0,059) = 1,04 * 10^{21}$$

Exercice 04:

1. La chaîne de la pile:

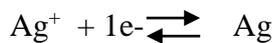


On a $E^0_{\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}} < E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ donc il y'a l'oxydation de Cr et la réduction de Ag^+ .

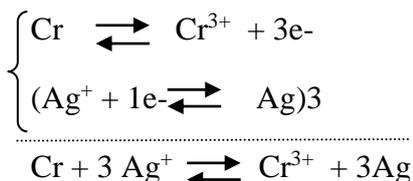
2. A l'anode (-) il se réalise l'oxydation :



A la cathode (+) il se réalise la réduction :



• **La réaction globale :**



3. **La force électromotrice:**

$$E_{\text{pile}} = \Delta E^0 + (0,06/3) \log([\text{Ag}^+]^3 / [\text{Cr}^{3+}])$$

$$E_{\text{pile}} = E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{ox}} + 0,02 \log((0,1)^3/0,1) = 1,5 \text{ V}$$

$$E_{\text{pile}} = 1,5 \text{ V.}$$

4. **Quand la pile est usée: E = 0.**



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

$$t \neq 0 \quad \quad \quad 0,1-3x \quad \quad \quad 0,1+x$$

$$K = 10 \exp(n_1 n_2 (E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{ox}}) / 0,059) = 10 \exp(3(0,8+0,74)/0,059) = 2 \cdot 10^{78}$$

La constante est très grande donc la réaction est totale c.-à-d. les ions Ag^+ introduites sont réagit presque complètement donc $0,1-3x \approx 0$

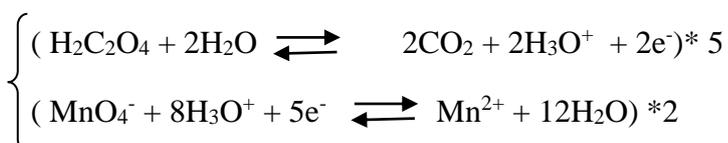
$$0,1-3x \approx 0 \quad \text{alors} \quad x = 0,033 \quad \text{et} \quad [\text{Cr}^{3+}] = 0,1+x = 0,133 \text{ mol/L.}$$

$$\text{Or} \quad K = [\text{Cr}^{3+}] / [\text{Ag}^+]^3 ; \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{(0,133/(2 \cdot 10^{78}))}$$

$$[\text{Ag}^+] = 4 \cdot 10^{-28} \text{ mol/L.}$$

Exercice 05:

1. **l'équation qui aura lieu :**





Pour vérifier que la réaction est complète, il faut calculer la constante d'équilibre K.

$$\text{Log } K = n_1 n_2 (E_2 - E_1) / 0,059$$

$$K = 10^{10(1,5+0,49)/0,059} \quad \text{donc} \quad K = 10^{333,33}$$

K est très grande donc la réaction est totale.

2. Le dosage :

$$NV(\text{ox}) = NV(\text{red}) \quad NV(\text{MnO}_4^-) = NV(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

$$N = Z * C$$

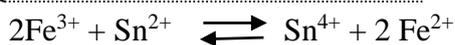
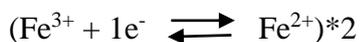
$$5 \text{ CV}(\text{MnO}_4^-) = 2 \text{ CV}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (5/2) * (\text{CV}_{\text{MnO}_4^-}) \quad n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,5 * 10^{-4} \text{ mol}$$

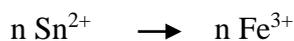
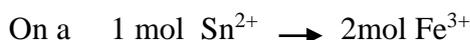
$$n = m/M \quad \text{donc} \quad m = n * M = 126 * 1,5 * 10^{-4} = 0,0189 \text{ g.}$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0189 \text{ g} = 18,9 \text{ mg.}$$

Exercice 06:



1. La masse de SnCl_2 :



$$\underline{\text{La masse de fer métallique}} : \quad 0,1 \text{ g} \rightarrow 100\%$$

$$m \rightarrow 99,78\%$$

donc $m_{\text{Fe}} = 0,09978 \text{ g}$ donc on peut calculer le nombre de mol de Fe.

$$n_{\text{Fe}} = m/M = 0,09978 / 55,84 = 1,78 * 10^{-3} = n_{\text{Fe}^{3+}}$$

$$n_{\text{Sn}^{2+}} = 1/2(n_{\text{Fe}^{3+}}) = 1/2 (1,78 * 10^{-3}) = 0,89 * 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n_{\text{Sn}^{2+}} = m_{\text{Sn}^{2+}} / M_{\text{SnCl}_2}. \quad \text{donc} \quad m = 0,89 * 10^{-3} * 189,7 = 0,16 \text{ g.}$$

$$m_{\text{SnCl}_2} = 0,16 \text{ g.}$$

2. La normalité :

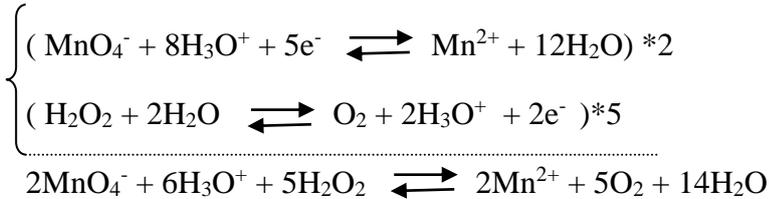
$$NV_{(SnCl_2)} = NV_{(Fe^{3+})}$$

$$N_{SnCl_2} = NV_{(Fe^{3+})} / V_{SnCl_2} \quad \text{A.N.} \quad N_{SnCl_2} = 1,78 \cdot 10^{-3} / (9,47 \cdot 10^{-3}) = 0,18 \text{ eq.g/L.}$$

$$N_{SnCl_2} = 0,18 \text{ eq.g/L.}$$

Exercice 07:

1. Réactions :



2. Le nombre de mol :

$$NV_{(MnO_4^-)} = NV_{(H_2O_2)} \dots \dots \dots (1)$$

$$NV_{(MnO_4^-)} = 0,1 * 314,16 * 10^{-3} = 3,14 * 10^{-2} \text{ eq.g/L}$$

$$NV_{(H_2O_2)} = 2CV_{(H_2O_2)} = 2n_{(H_2O_2)} \quad \text{de (1) } NV_{(MnO_4^-)} = 2n_{(H_2O_2)} \quad \text{donc } n_{(H_2O_2)} = NV_{(MnO_4^-)} / 2$$

$$n_{(H_2O_2)} = 3,14 * 10^{-2} / 2 = 1,57 * 10^{-2} \text{ mol} \quad \quad \quad \mathbf{n_{(H_2O_2)} = 1,57 * 10^{-2} \text{ mol}}$$

$$n_{(H_2O_2)} = m/M \text{ donc } m = n * M_{(H_2O_2)} = 34 * 1,57 * 10^{-2} = 53,38 * 10^{-2} \text{ g}$$

$$\% = 100 * m_{\text{calculé}} / m_{\text{théorique}} = 100 * 53,38 * 10^{-2} / 3,1416 = \mathbf{16,99\%}$$

Exercice 08:

1. Calcule de potentiel d'électrode de cuivre :

a/Sans tenir compte de la force ionique :



$$E = E^0_{(Cu/Cu^{2+})} + (0,059/2) * \log [Cu^{2+}]$$

$$E = 0,34 + (0,059/2) * \log (0,1) = 0,310 \text{ V.}$$

$$\mathbf{E = 0,310 \text{ V.}}$$

b/En tenant compte de la force ionique :

$$E = E^0_{(Cu/Cu^{2+})} + (0,059/2) * \log (Cu^{2+})$$

$$(Cu^{2+}) = \delta * [Cu^{2+}]$$

- *Calcule de la force ionique :*



$$I = (1/2) * ([\text{Cu}^{2+}](2)^2 + [\text{NO}_3^-](-1)^2) = 0,3 \text{ M.}$$

$$-\log \delta = 0,504 z^2 \sqrt{I/(1+\sqrt{I})}$$

$$-\log \delta_{\text{Cu}^{2+}} = 0,504(+2)^2 \sqrt{0,3/(1+\sqrt{0,3})} = 0,713$$

$$\delta_{\text{Cu}^{2+}} = 0,193$$

$$E = 0,34 + (0,059/2) * \log (0,193 * 0,1) = 0,29 \text{ V.}$$

$$\mathbf{E = 0,29 \text{ V.}}$$

2. Si la solution A est diluée 10 fois :

a/Sans tenir compte de la force ionique :

$$[\text{Cu}^{2+}] = C/10 = 0,01 \text{ M.}$$

$$E = 0,34 + (0,059/2) * \log(0,01) = 0,281 \text{ V.} \quad \mathbf{E = 0,281 \text{ V.}}$$

b/En tenant compte de la force ionique :

$$I = (1/2) * ([\text{Cu}^{2+}](2)^2 + [\text{NO}_3^-](-1)^2) = I = (1/2) * (0,01*(2)^2 + 0,01*(-1)^2) = 0,03 \text{ M.}$$

$$I = 0,03 \text{ M.}$$

$$-\log \delta = 0,504 z^2 \sqrt{I/(1+\sqrt{I})}$$

$$-\log \delta_{\text{Cu}^{2+}} = 0,504(+2)^2 \sqrt{0,03/(1+\sqrt{0,03})} = 0,297$$

$$\delta_{\text{Cu}^{2+}} = 0,5$$

$$E = 0,34 + (0,059/2) * \log (0,5 * 0,01) = 0,27 \text{ V.}$$

$$\mathbf{E = 0,27 \text{ V.}}$$

3. Si la solution A est diluée 100 fois :

$$[\text{Cu}^{2+}] = C/100 = 0,001 \text{ M.}$$

a/Sans tenir de la force ionique :

$$\mathbf{E = 0,25 \text{ V.}}$$

b/En tenant compte de la force ionique :

$$I = 0,003 \text{ M.}$$

$$\delta_{\text{Cu}^{2+}} = 0,77$$

$E = 0,248V$.

4. Conclusion:

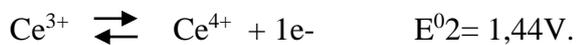
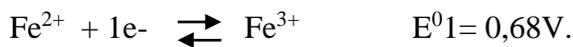
Tableau 01. Résumé des résultats obtenus

[Cu²⁺]	M	0,100	0,010	0,001
E (V)	Avec I	0,290	0,270	0,248
E (V)	Sans I	0,310	0,280	0,250

On remarque que si la force ionique diminue le potentiel diminue.

Exercice 09:

1. Les réactions :



$$K = 10^{(E^0_2 - E^0_1) / 0,059} = 7,6 * 10^{12}$$

La réaction est pratiquement totale.

2. La courbe de titrage :

$V=0$

Le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} est présent dans le milieu, le potentiel est mesurable mais mal définie.

$0 < V < V_{eq}$



$$T_0 \quad C_0V_0 \quad C_1V \quad 0 \quad 0$$

$$T_f \quad C_0V_0 - C_1V \quad \varepsilon \quad C_1V \quad C_1V$$

$$E = E^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + 0,059 \log \left(\frac{C_1V}{C_0V_0 - C_1V} \right)$$

$$V = V_{eq}$$

$$N_{red}V_{red} = N_{ox}V_{eq} \quad N = Z * C$$

$$C_{red}V_{red} = C_{ox}V_{eq} \quad \text{donc} \quad V_{eq} = 0,05 * 50 / 0,1 = 25mL.$$

$$V_{eq} = 25 mL.$$



$$T_0 \quad C_0V_0 \quad C_1V \quad 0 \quad 0$$

Chapitre II OXYDO-REDUCTION

$$T_f \quad \varepsilon \quad \varepsilon \quad C_0 V_0 \quad C_0 V_0$$

$$E_{eq} = E_1 = E_2$$

$$2E_{eq} = E_1 + E_2 = E_0 (Fe^{2+}/Fe^{3+}) + E_0 (Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]} \right)$$

$$E_{eq} = (E_1 + E_2) / 2 = (0,68 + 0,44) / 2 = 1,06 \text{ V.} \quad \mathbf{E_{eq} = 1,06 \text{ V.}}$$

$$V > V_{eq}$$



$$T_0 \quad C_0 V_0 \quad C_1 V \quad 0 \quad 0$$

$$T_f \quad \varepsilon \quad C_1 V - C_0 V_0 \quad C_0 V_0 \quad C_0 V_0$$

$$E_2 = E_0 (Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 0,059 \log \left(\frac{(C_1 V - C_0 V_0)}{C_0 V_0} \right)$$

En peut tracer la courbe de potentielle $E = f(V_{Ce^{4+}})$ suivant le tableau 2.

Tableau 02. Valeurs de potentiel E calculé

V(mL)	0	5	10	12,5	15	20	24	25	25,1	30	50
E (V)	/	0,63	0,65	0,68	0,69	0,71	0,76	1,06	1,29	1,39	1,44

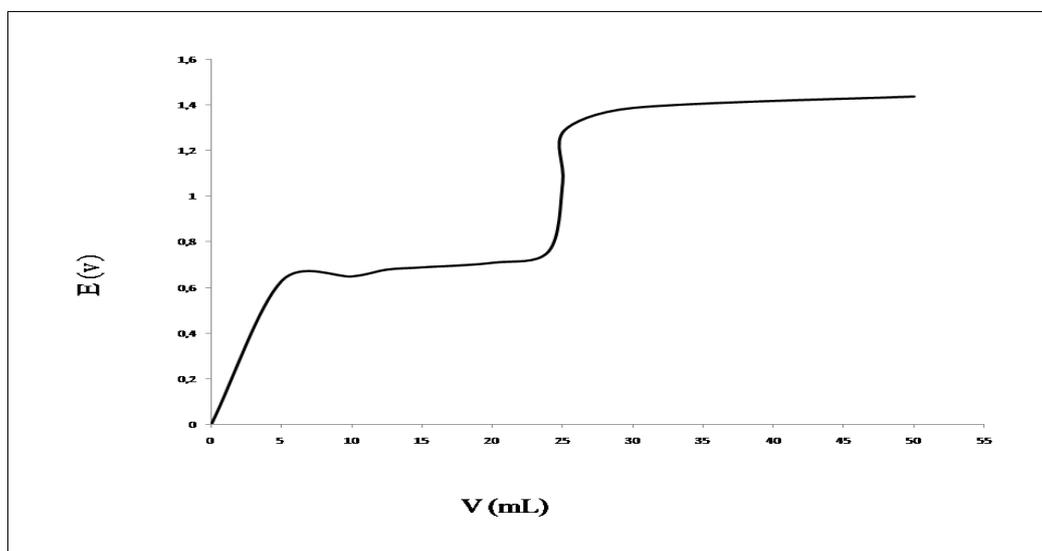
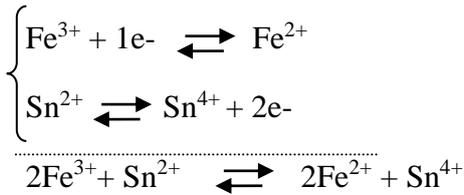


Figure 01. La courbe de potentiel en fonction de volume de Ce^{4+} .

Exercice 10:

1. On $E^0 Sn^{2+}/Sn^{4+} = 0,15 \text{ V}$

$E^0 Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,77 \text{ V}$



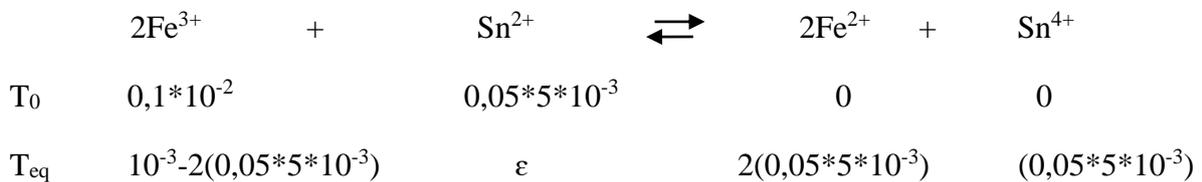
2. La constante d'équilibre K :

$$\text{Log } K = n_1 n_2 (E_2 - E_1) / 0,059$$

$$K = 10^{2(0,77-0,15)/0,059} = 1,04 * 10^{21}$$

3. La solution B c'est la solution A plus 5 mL de solution Sn²⁺.

La solution B : 10 mL de Fe de concentration 0,1M et 5 mL de Sn²⁺ de concentration 0,05M.



La réaction précédente montre comment on a calculé le nombre de mol de chaque espèce, pour calculer les concentrations en utilise le volume total de la solution B qui est égale à 15 mL.

$$[\text{Fe}^{3+}] = (10^{-3} - 2(0,05 * 5 * 10^{-3})) / (15 * 10^{-3}) = 0,033 \text{ M.}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = (5 * 10^{-4}) / (15 * 10^{-3}) = 0,033 \text{ M.}$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = 0,25 * 10^{-3} / (15 * 10^{-3}) = 0,016 \text{ M.}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = ?$$

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

$$[\text{Sn}^{2+}] = 1,53 * 10^{-23} \text{ M.}$$

4.

$$E = E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})} + 0,059 * \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$

$$E = E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})} = 0,77 \text{ V.}$$

5. Le volume d'équivalent :

$$N_{\text{ox}} V_{\text{ox}} = N_{\text{red}} V_{\text{red}} \text{ donc } V_{\text{red}} = N_{\text{ox}} V_{\text{ox}} / N_{\text{red}}$$

$$V_{\text{red}} = 0,1 * 10 / (2 * 0,05) = 10 \text{ mL.}$$

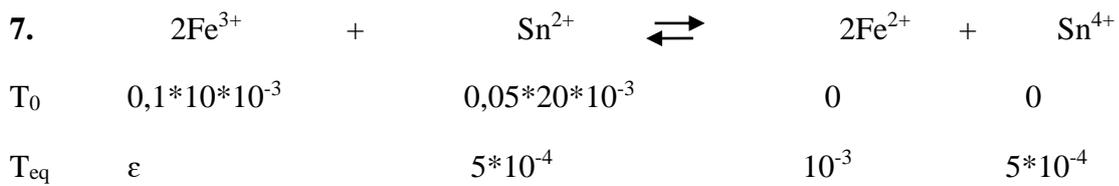
6. Le potentiel au point d'équivalence :

Au point d'équivalence on a $E_{eq} = E_1 = E_2$

$$E_1 + 2E_2 = E^0_1 + 2E^0_2 + \overbrace{(0,059/2) \log([\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2 / [\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Sn}^{4+}])}^0$$

$$3 E_{eq} = E^0_1 + 2E^0_2 = (0,77 + (2 \cdot 0,15))$$

$E_{eq} = 0,87 \text{ V}$.



$$E = E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + (0,059/2) \log([\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}]) = E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ V}.$$

$E = 0,15 \text{ V}$.

ACIDES-BASES

Essentiel

- Définition :

Un acide est une entité qui peut **céder** un ou plusieurs **protons**.

Une base est une entité qui peut **capter** un ou plusieurs **protons**.

✓ Lorsqu'un acide cède un proton il se forme une entité capable de capter ce proton appelé *une base conjugué de l'acide*. De même toute base donne naissance à son *acide conjugué* lorsqu'elle accepte un proton.

Donc un acide et une base sont dit *conjugués* s'ils se transforment l'un en l'autre en cédant/recevant respectivement un proton.

✓ Un acide et sa base conjuguée forment un *couple acide-base*.

- Force des acides et des bases

Un **acide fort** ou une **base forte** correspond à une réaction **totale** avec la formation de H_3O^+ et OH^- respectivement.

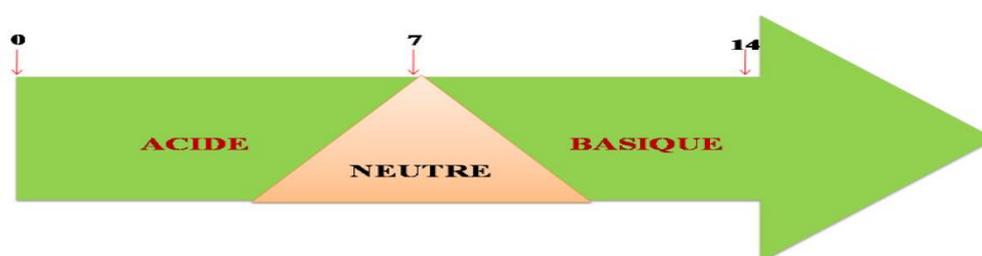
Les **acides faibles** et les **bases faibles** : leur mise en solution correspond à un équilibre chimique donc à une ionisation partielle.

- Notion de pH :

Une solution aqueuse peut être un acide ou une base ou neutre.

Le pH est défini par la relation suivante :

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



L'échelle de pH dans l'eau à 25°C

pH=0 : $[H_3O^+]=1 \text{ mol/L}$.

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

pH=14 : $[H_3O^+]=10^{-14} \text{ mol/L}$

- **pH des acides et des bases :**

Exercice 1- 4 

Tableau 01. pH des solutions

<i>La nature de solution</i>	<i>Les relations de pH.</i>
Acide fort (C)	$pH = -\log C$
Base forte (C)	$pH = 14 + \log C$
Acide faible (C, K_a)	$pH = 1/2 (pK_a - \log C)$
Base faible (C, K_a)	$pH = 7 + 1/2 (pK_a + \log C)$

- **pH des mélanges :**

Exercice 5-6 

Tableau 02. pH de mélange de deux solutions

<i>Les mélanges</i>	<i>Les relations de pH.</i>
Acide fort (C_0) et Base forte (C_1)	Excès d'acide $pH = -\log (C_0 - C_1)$ Excès de base $pH = 14 + \log (C_1 - C_0)$
Acide fort (C_0) et Acide fort (C_1)	$pH = -\log (C_0 + C_1)$
Base forte (C_1) et Base forte (C_2)	$pH = 14 + \log (C_1 + C_2)$
Acide faible (C_1, pK_{a1}) et Acide faible (C_2, pK_{a2})	$pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2} - \log C_1 C_2)$
Base faible (C_1, pK_{a1}) et Base faible (C_2, pK_{a2})	$pH = 1/2 pK_e + 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2} + \log C_1 + \log C_2)$
Acide faible (C_1, pK_{a1}) et Base faible (C_2, pK_{a2})	$pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2} + \log C_2 / C_1)$
Acide faible (C_1, pK_{a1}) et sa base conjuguée (C_2)	$pH = pK_{a1} + \log C_2 / C_1$

- **Dosage acido-basique**

Le but de dosage acido-basique est de déterminer la quantité de matière (ou une concentration) inconnue d'un acide ou une base (fort ou faible). Il fait intervenir une réaction acide-base entre le réactif à doser et le réactif titrant de concentration connue.

Dans le dosage, le point d'équivalence est repéré par le changement de couleur de l'indicateur coloré utilisé.

Pour déterminer le pH de la solution pendant le dosage, on utilise les relations précédentes (tableau 1 et 2).

Exercices

Exercice 01 :

Les valeurs de K_e à 0, 50 et 100°C sont respectivement de $1,14 \cdot 10^{-15}$; $5,47 \cdot 10^{-14}$ et $4,9 \cdot 10^{-13}$.

1. Calculer le pH d'une solution neutre à chacun de ces trois températures.
2. Calculer le pK_e à ces températures.
3. Calculer le pH d'une solution de NaOH, de concentration 10^{-2} mol/L à ces trois températures.

Exercice 02 :

Un acide faible de concentration 0,1 mol/L est dissocié à 10 %. Calculer le pH d'une solution 0,2 mol/L.

Exercice 03 :

Calculer la concentration en ion hydronium et le pH d'une solution qui est 0,05 mol/L en HCl.

1. en utilisant les activités.
2. En négligeant les activités.

Exercice 04:

Calculer le pH des solutions suivantes :

1. HCl à 0,02 mol/L.
2. NaCl à 0,1 mol/L.
3. NH_3 à 0,51 g/L.
4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ à 0,02 mol/L ($pK_a = 4,17$).

Exercice 05 :

Calculer le pH de la solution obtenue lorsque 40 mL de NH_3 ($pK_a = 9,2$) 0,1 mol/L sont :

1. dilué jusqu' a 60 mL avec l'eau distillé
2. mélangé avec 20 mL de HCl 0,25 mol/L
3. mélangé avec 20 mL de NH_4Cl 0,2 M

Exercice 06 :

Calculer le pH des mélanges suivants :

1. 50 mL de HCl à 10^{-2} mol/L et 25 mL d'acide perchlorique HClO₄ à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L.
2. 2,1 g de NaOH et 0,83 g de Na₂O (base forte) dans 100 mL d'eau pure.
3. 25 mL d'acide formique 0,1 mol/L ($pK_a = 3,74$) et 50 mL d'acide acétique.
4. 10 mL de KOH 10^{-1} mol/L et 10 mL d'ammoniaque 10^{-1} mol/L.

Exercice 07 :

On mélange V_a 10 mL de HCl (0,01M) avec V_b 20 mL de solution d'ammoniac (0,01M), on obtient une solution S.

1. Quelle est le pH de (S)
2. On ajout à (S) $V_{a1}=1$ mL d'acide chlorhydrique (0,01M), quel est le pH ?
3. On ajoute à (S) $V_{a2}=1$ mL de soude (0,01M), quelle est le pH ?

on donne pK_a (NH₄⁺/NH₃)

Exercice 08 :

Quelle masse de formiate de sodium faut-il ajoutera 400 mL d'acide formique molaire pour obtenir une solution tampon de pH= 3,5. ($pK_a= 3,74$).

Exercice 09 :

Un échantillon de 50 mL de NaOH 0,1 mol/L est titré par HCl 0,1 mol/L .Calculer le pH de la solution après l'addition de 0, 10, 25, 40, 45, 49, 50, 51, 55, et 60 mL .

Tracer la courbe de titrage.

Exercice 10 :

Titration d'une solution de carbonate de sodium Na₂CO₃ (V_0 100 mL et C_0 10^{-2} M) par HCl 0,1 M. Déterminer le pH pour $V=0$, $0 < V < 10$, $V= 10$, $10 < V < 20$, $V=20$.

Tracer la courbe $pH = f(V)$.

$$pK_a \text{ H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- = 6,4 \quad pK_a \text{ HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = 10,3$$

Exercice 11:

Tracer la courbe de titrage de 10 mL de KOH 0,75 mol/L par l'acide acétique CH₃COOH 0,5 mol/L en calculant le pH des solutions obtenues après addition de :

0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16, 18, et 20 mL de CH₃COOH ($pK_a = 4,8$).

Exercice 12 :

On titre 10 mL de H₃PO₄ 0,1 mol/L par une solution de KOH 0,1 mol/L.

On donne $pK_{a1}=2,10$, $pK_{a2}= 7,2$ et $pK_{a3}= 12,40$.

1. Peut on réaliser un titrage séparé et successif des trois acidités de l'acide phosphorique ?

2. établir les relations de PH après addition des volumes V de potasse suivant :

$$V=0, 0 < V < V_1, V=V_1, V_1 < V < V_2, V=V_2, V_2 < V < V_3, V=V_3, V > V_3.$$

V_1, V_2 et V_3 sont des volumes respectifs des trois ionisations de l'acide phosphorique.

3. Calculer les valeurs de pH pour :

$$V=0, 2, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 15, 16, 18, 20, 22, 30, 35 \text{ et } 40 \text{ mL.}$$

4. Tracer la courbe de titrage.

Exercice 13:

Tracer la courbe de titrage de 10 mL de KOH 0,75M par l'acide perchlorique HClO_4 0,5 M en calculant le pH des solutions obtenues après addition de :

0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16, 18, et 20 mL de HClO_4 . ($\text{pK}_a = 4,8$)

Correction des exercices

Exercice 1 :

1. Détermination de pH:

- À 0°C

$$\text{On } K_e = 1,14 \cdot 10^{-15} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]. \quad \text{Une solution neutre } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \text{ donc } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\text{Donc } \text{pH} = -1/2 (\log K_e) \quad \text{pH} = 7,47$$

- À 50°C

$$\text{On } K_e = 5,47 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{pH} = -1/2 (\log K_e) \quad \text{pH} = 6,63$$

- À 100°C

$$\text{On } K_e = 4,9 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} = -1/2 (\log K_e) \quad \text{A.N} \quad \text{pH} = 6,15$$

2. Détermination de pKe:

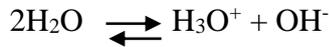
$$\text{pKe} = -\log K_e$$

$$\text{A } 0^\circ \text{ le pKe} = 14,94$$

$$\text{A } 50^\circ\text{C le pKe} = 13,26$$

A 100°C le $pK_e = 12,31$

3. Détermination de pH (NaOH):



Suivant la Loi d'électronégativité de la solution (E.N.S) on a: $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

On a $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ et $[\text{Na}^+] = C = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Approximativement dans un milieu basique $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ donc $[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = C$.

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{OH}^-] \text{ donc } \text{pH} = \text{p}K_e + \log C$$

$$\text{A } 0^\circ\text{C le } \text{pH} = 14,94 + \log 10^{-2} = 12,94$$

$$\text{A } 50^\circ\text{C le } \text{pH} = 13,26 + \log 10^{-2} = 11,26$$

$$\text{A } 100^\circ\text{C le } \text{pH} = 12,30 + \log 10^{-2} = 12,30$$

Exercice 2 :

HA un acide faible le $K_a = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}]$

HA est dissocié à 10% donc $\alpha = 0,1$

$$K_a = \alpha^2 * C / (1 - \alpha) = (0,1)^2 * 0,1 / (1 - 0,1) = 1,11 * 10^{-3}$$

$$\text{p}K_a = 2,91$$

Le pH d'un acide faible est $\text{pH} = \frac{1}{2} * (\text{p}K_a - \log C)$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} * (2,95 - \log 0,2) = 1,82.$$

Exercice 03 :

1. Calcule de pH en utilisant les activités :

$$A = \gamma * C$$

$$-\log \gamma_i = 0,504 * z_i^2 * \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$$

$$I = (\frac{1}{2}) * \sum C_i z_i^2$$



$$I = (\frac{1}{2}) * ((0,05 * (1)^2) + (0,05 * (-1)^2)) = 0,05 \text{ mol/L.}$$

$$-\log \gamma_i = 0,504 * (1)^2 * \sqrt{0,05} / (1 + \sqrt{0,05})$$

$$-\log \gamma_i = 0,089 \text{ donc } \gamma_i = 0,8$$

$$A = \gamma \cdot C = 0,8 \cdot 0,05 = 0,04$$

$$\text{pH} = -\log A = 1,40$$

2. Calcule de pH en négligeant les activités :

$$\text{pH} = -\log 0,05 = 1,30.$$

Exercice 04:

1. HCl à 0,02 mol/L



Le pH d'un acide fort est : $\text{pH} = -\log C$.

$$\text{pH} = -\log 0,02 = 1,7$$

2. NaCl à 0,1 mol/L



Cette réaction est l'ionisation du sel NaCl et les ions Na^+ et Cl^- sont inactifs donc le pH de la solution est celui de l'eau pure **pH = 7**.

3. NH_3 à 0,51 g/L

La concentration molaire est : $C = 0,51/17 = 0,03 \text{ mol/L}$.

La solution est une base faible donc le $\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pK}_a + \log C)$

$$\text{pH} = 7 + 1/2(9,25 + \log 0,03) = 10,86 \quad \text{pH} = \mathbf{10,86}$$

4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ à 0,02 mol/L ($\text{pK}_a = 4,17$)



$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ est une base faible et Na^+ est un ion inactif.

$$\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pK}_a + \log C)$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2(4,17 + \log 0,02) = 8,23 \quad \text{pH} = \mathbf{8,23}$$

Exercice 05:

1. Une dilution :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \text{ donc } C_2 = C_1 V_1 / V_2$$

$$C_2 = 0,1 \cdot 40 / 60 = 0,06 \text{ mol/L.}$$



Le pH de la solution est le pH d'une base faible; $\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pK}_a + \log C)$

$$\text{pH} = 7 + 1/2(9,2 + \log 0,06), \quad \text{pH} = 11,01$$



$$\text{T=0} \quad 5 \cdot 10^{-3} \quad 4 \cdot 10^{-3} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Tf} \quad 10^{-3} \quad 0 \quad 4 \cdot 10^{-3} \quad 4 \cdot 10^{-3}$$

Le pH de la solution est le pH d'un acide fort, ou on peut comparer les concentrations de H_3O^+ dans la première solution HCl et la deuxième solution NH_4^+ pour savoir le caractère de mélange.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = 10^{-3} / (60 \cdot 10^{-3}) = 0,016 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{NH}_4^+} = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_a - \log C) = 1/2(9,2 + \log(4/60)) = 5,18 \text{ donc}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{NH}_4^+} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{On a } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} \gg \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{NH}_4^+}$$

Après la comparaison, le milieu est celui d'un acide fort. $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = 1,8$

$$\text{pH} = 1,8$$

3. on a un mélange d'une base et son acide faible conjugué alors le pH est :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4])$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log(4 \cdot 10^{-3} / 4 \cdot 10^{-3}) = 9,2. \quad \text{pH} = 9,2.$$

Exercice 06:

1. mélange de deux acides forts

$$C_1 = n_1/V_t = 50 \cdot 10^{-2} / 75 = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$C_2 = n_2/V_t = 25 \cdot 2 \cdot 10^{-2} / 75 = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.} \quad \text{pH} = -\log(C_1 + C_2)$$

$$\text{pH} = -\log(2 \cdot 6,66 \cdot 10^{-3}) = 1,85. \quad \text{pH} = 1,85.$$

2. mélange de deux bases fortes

$$n_1 = m_1/M_1 = 2,1/40 = 0,052 \text{ mol.} \quad C_1 = n_1/V_t = 0,052/10^{-1} = 0,52 \text{ mol/L.}$$

$$n_2 = m_2/M_2 = 0,83/62 = 0,013 \text{ mol.} \quad C_2 = n_2/V_t = 0,013/10^{-1} = 0,13 \text{ mol/L.}$$

$$\text{pH} = 14 + \log(C_1 + C_2). \quad \text{pH} = 13,81.$$

3. mélange de deux acides faibles

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(\text{Ka}_1\text{C}_1 + \text{Ka}_2\text{C}_2)} = 7,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,11. \quad \text{pH} = 2,11.$$

4. mélange d'une base forte et une base faible:

Pour déterminer le pH de mélange, on va comparer les concentrations de OH^- .

$$\text{pH de KOH est } \text{pH} = 14 + \log C_1$$

$$[\text{OH}^-]_1 = 0,1 \text{ mol/L. A.N } \text{pH} = 13$$

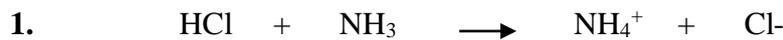


$$\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pKa} + \log[\text{NH}_3]) = 11,1$$

$$[\text{OH}^-]_2 = 10^{-14} / 7 \cdot 94 \cdot 10^{-12} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

$$[\text{OH}^-]_1 \gg \gg [\text{OH}^-]_2 \text{ donc } \text{pH} = 13$$

Exercice 07 :



$$\text{T}_0 \quad 0,01 \cdot 10^{-3} \quad 2 \cdot 10^{-3} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{T}_f \quad 0 \quad 10^{-4} \quad 10^{-4} \quad 10^{-4}$$

$\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+])$ les deux concentrations sont égaux donc

$$\text{pH} = \text{pKa} = 9,2.$$



$$\text{T}_0 \quad 10^{-5} \quad 10^{-4} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{T}_f \quad 0 \quad 9 \cdot 10^{-5} \quad 1,1 \cdot 10^{-4} \quad 1,1 \cdot 10^{-4}$$

On a un mélange d'un acide et sa base conjugué

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]) = 9,2 + \log(9 \cdot 10^{-5} / 1,1 \cdot 10^{-4}) = 9,11.$$



$$\text{T}_0 \quad 10^{-4} \quad 10^{-5} \quad 10^{-4}$$

$$\text{T}_f \quad 9 \cdot 10^{-5} \quad 0 \quad 1,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]) = 9,2 + \log(1,1 \cdot 10^{-4} / 9 \cdot 10^{-5}) = 9,28.$$

Exercice 08 :

L'acide formique HCOOH : $V = 400 \text{ mL}$, $C = 1 \text{ M}$.

Une solution tampon : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{HCOONa}]}{[\text{HCOOH}]} \right)$

$$\frac{[\text{HCOONa}]}{[\text{HCOOH}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} = 10^{3,5 - 3,74} = 0,57$$

$$n_{\text{HCOONa}} = C \cdot V$$

$$n_{\text{HCOONa}} = 0,57 \cdot 0,4 = 0,228 \text{ mol.}$$

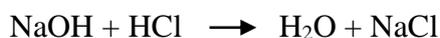
$$m = n \cdot M = 0,228 \cdot 68 = 15,5 \text{ g.} \quad M = 68 \text{ g/mol.}$$

$$m_{\text{HCOONa}} = 15,5 \text{ g.}$$

Exercice 09 :

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

1. Réaction de titrage :



2. Calcul de volume équivalent :

$$N V_{\text{NaOH}} = N V_{\text{HCl}}$$

$$V_{\text{HCl}} = N V_{\text{NaOH}} / N_{\text{HCl}}$$

$$N = Z \cdot C \quad \text{on a } Z = 1 \text{ donc } C = 1$$

$$V_{\text{eq HCl}} = 0,1 \cdot 50 / 0,1 = 50 \text{ mL.}$$

3. détermination de pH :

$V_{\text{HCl}} = 0$: on a le pH d'une base forte

$$\text{pH} = 14 + \log C = 14 + \log 0,1 = 13$$

$V_{\text{HCl}} \gg V_{\text{eq}}$: le $\text{pH} = -\log C$

$$\text{pH} = -\log (C_2 V - C_1 V_1) / (V_1 + V)$$

Tableau 03. Calcul de pH en fonction de volume $V(\text{HCl})$.

Volume V(mL)	0	10	25	40	45	49	50	51	55	60
pH	13,00	12,82	12,52	12,00	11,72	11,00	7,00	3,00	2,32	2,02

La courbe est présentée dans la figure 01.

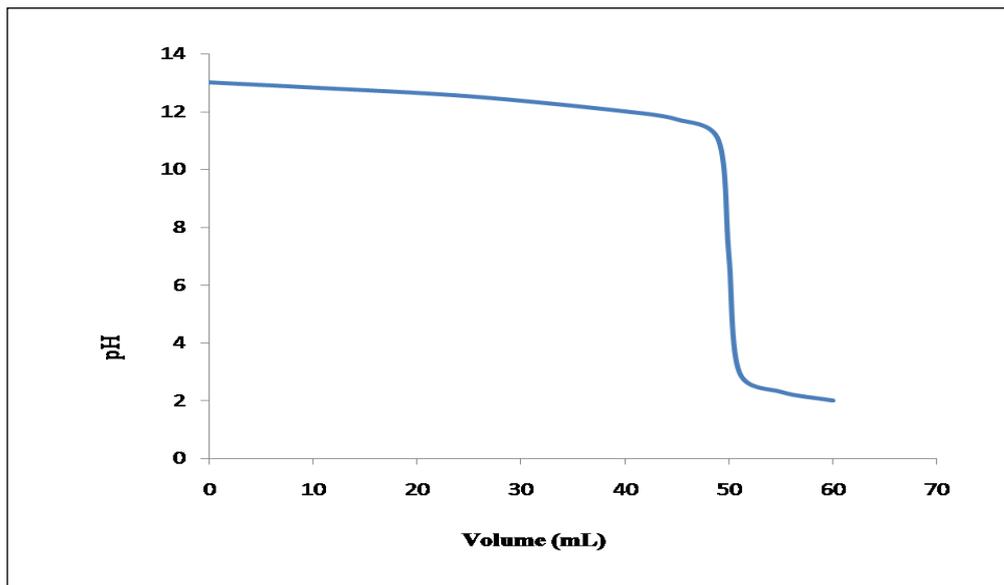


Figure 01. La courbe de dosage d'une base forte NaOH par un acide fort HCl.

Exercice 10:



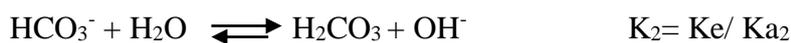
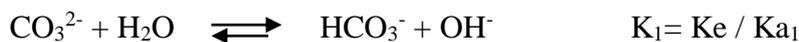
$$\text{pKa}_2 - \text{pKa}_1 = 10,30 - 6,40 = 3,9 > 3.$$

Le titrage de Na_2CO_3 des deux basicités séparées et successif.

- Les réactions de titrage :



V=0:



$$\text{Ka}_1 = 3,981 \cdot 10^{-7}$$

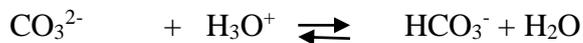
$$\text{Ka}_2 = 5,011 \cdot 10^{-11}$$

$\text{Ka}_1 \gg \text{Ka}_2$ donc on néglige la deuxième réaction dans l'eau.

Na_2CO_3 se comporte comme une monobase faible.

$$\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pK}_{a2} + \log C_0)$$

$0 < V < V_1$:



$$\text{T=0} \quad C_0V_0 \quad CV \quad 0$$

$$\text{Tf} \quad C_0V_0 - CV \quad 0 \quad CV$$

Le pH est celui d'une base et son acide conjugué.

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log C_0V_0 - CV / CV$$

$V = V_1$:



$$\text{T=0} \quad C_0V_0 \quad CV \quad 0$$

$$\text{Tf} \quad 0 \quad 0 \quad C_0V_0$$

Le pH est celui d'un amphotère.

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

$V_1 < V < V_2$:



$$\text{T=0} \quad C_0V_0 \quad C(V-V_1) \quad 0$$

$$\text{Tf} \quad C_0V_0 - C(V-V_1) \quad 0 \quad C(V-V_1)$$

pH est celui du mélange de l'acide/base.

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log (C_0V_0 - C(V-V_1)) / (C(V-V_1))$$

$V = V_2$:



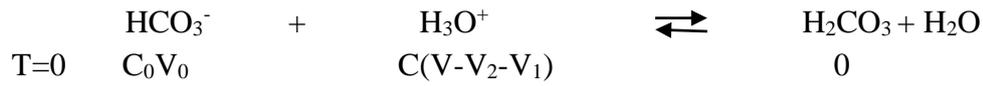
$$\text{T=0} \quad C_0V_0 \quad C(V_2-V_1) \quad 0$$

$$\text{Tf} \quad 0 \quad 0 \quad C_0V_0$$

pH est celui l'acide faible.

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{a1} - \log (C_0V_0 / (V_2+V_0)))$$

$V > V_2$:



$$\text{pH} = -\log C(V-V_2) / (V_0+V).$$

• *Calcul des volumes:*

$$N_0V_0 = N_1V_1 \text{ donc}$$

$$\text{A.N : } V_1 = 100 \cdot 0,01 / 0,1 = 10 \text{ mL.}$$

Tableau 04. Calcule les valeurs de pH.

Volume V(mL)	0	2	5	8	10	12	16	20
pH	11,50	10,90	10,30	9,68	8,35	6,00	5,73	1,66

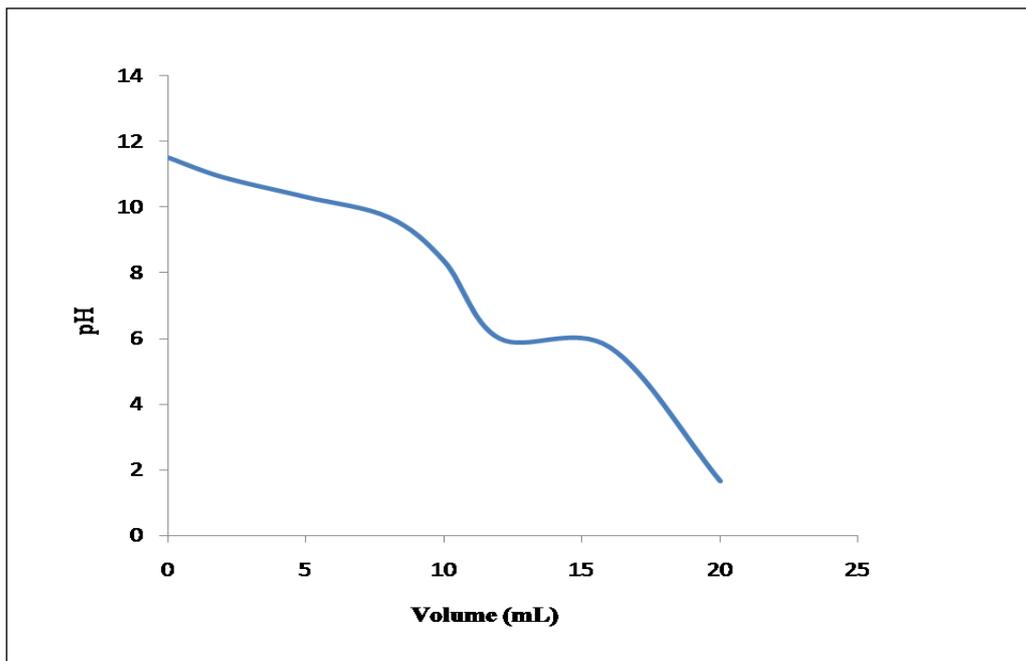
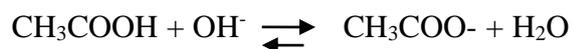


Figure 02. La courbe de dosage d’une base faible Na₂CO₃ par un acide fort HCl.

Exercice 11:



V=0:

Le pH est le pH d’une base forte. $\text{pH} = 14 + \log C$.

$$V_{eq} = N_0V_0 / N_1 = 10 \cdot 0,75 / 0,5 = 15 \text{ mL.}$$

$0 < V < V_{eq}$:



$$T=0 \quad C_0V_0 \quad C_1V$$

$$T \quad C_0V_0 - C_1V \quad 0 \quad C_1V$$

Le pH d'une base forte (KOH)

$$pH = 14 + \log((C_0V_0 - C_1V)/(V_0 + V))$$

$V = V_{eq}$:



$$T=0 \quad C_0V_0 \quad C_1V$$

$$T \quad 0 \quad 0 \quad C_1V$$

PH est celui d'une base faible.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (PKa + \log(C_1V/(V_0 + V)))$$

$V > V_{eq}$:



$$T=0 \quad C_0V_0 \quad C_1V$$

$$T \quad 0 \quad C_1V - C_0V_0 \quad C_0V_0$$

pH est celui d'un acide faible et sa base conjuguée.

$$pH = pKa + \log(C_0V_0/(C_1V - C_0V_0))$$

Tableau 05. Les valeurs de pH en fonction de volume V (CH₃COOH).

Volume V(mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	15	16	18	20
pH	13,87	13,73	13,59	13,44	13,28	13,09	12,83	12,31	9,13	6,51	6,07	5,87

La courbe de titrage est présentée dans la figure 3.

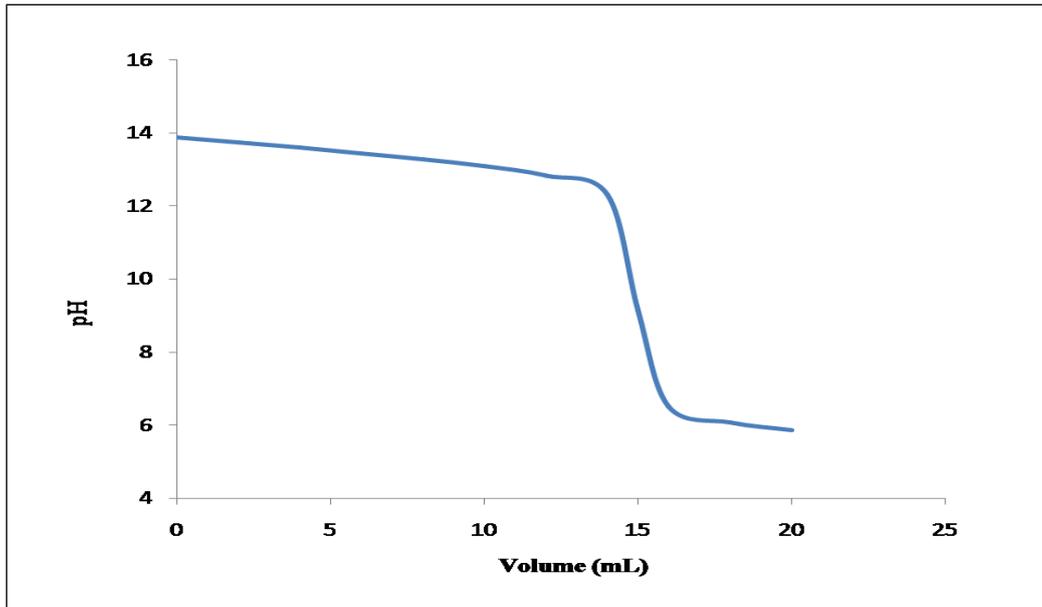


Figure 03. La courbe de dosage d'une base forte par un acide fort.

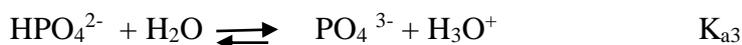
Exercice 12:

$$1. \Delta pK_{a1} = pK_{a2} - pK_{a1} = 7,20 - 2,1 = 5,10 > 3.$$

$$\Delta pK_{a1} = pK_{a3} - pK_{a1} = 12,40 - 7,20 = 5,20 > 3.$$

Les trois acidités de H_3PO_4 peuvent être dosées séparément et successivement.

2. Relation de pH :



$$K_{a1} / K_{a2} = 10^{-2,1} / 10^{-7,2} = 10^{5,1}$$

$$K_{a2} / K_{a3} = 10^{-7,2} / 10^{-12,4} = 10^{5,2}$$

La dissociation de H_3PO_4 est 10^5 fois plus grande que la dissociation de $H_2PO_4^-$ et la dissociation de $H_2PO_4^-$ est 10^5 fois plus grande que la dissociation de HPO_4^{2-} .

Donc la dissociation de H_3PO_4 est 10^{10} fois plus grande que la dissociation de HPO_4^{2-} (cela ressemble à un mélange qui est un monoacide faible).

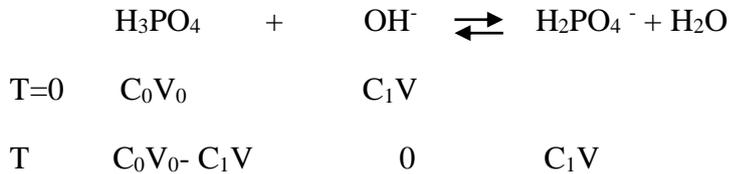
$$V=0: pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log C)$$

- *Calcule des volumes:*

$$N_0V_0 = N_1V_3 \text{ donc } V_3 = N_0V_0 / N_1 = 3C_0V_0 / C_1$$

A.N : $V_3 = 3 \cdot 10 \cdot 0,1 / 0,1 = 30 \text{ mL}$. Alors $V_1 = 10 \text{ mL}$ et $V_2 = 20 \text{ mL}$.

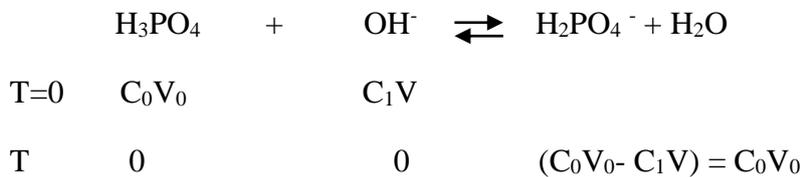
$0 < V < V_1$:



Mélange d'un acide faible et sa base conjuguée.

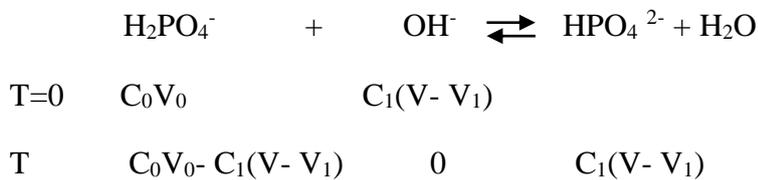
$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log (C_1V / C_0V_0 - C_1V)$$

$V = V_1$:



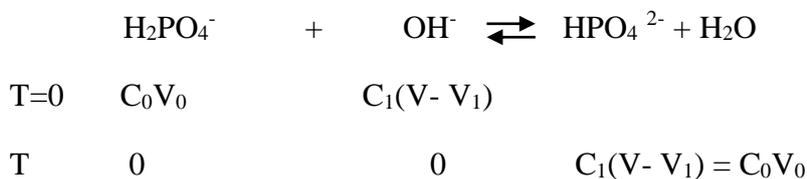
H_2PO_4^- est un ampholyte, $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$

$V_1 < V < V_2$:



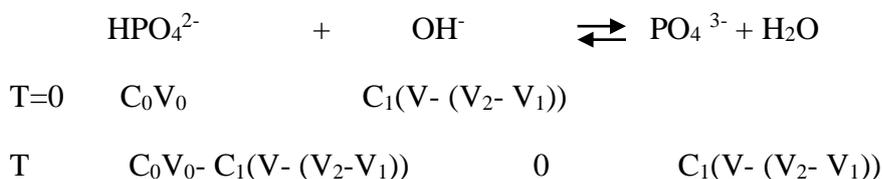
$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log (C_1(V - V_1) / (C_0V_0 - C_1(V - V_1)))$$

$V = V_2$:



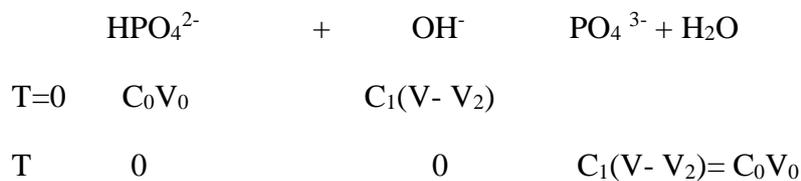
HPO_4^{2-} est un ampholyte, $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})$

$V_2 < V < V_3$:



$$pH = pK_{a3} + \log \left(\frac{C_1(V - (V_2 - V_1))}{(C_0V_0 - C_1(V - (V_2 - V_1)))} \right)$$

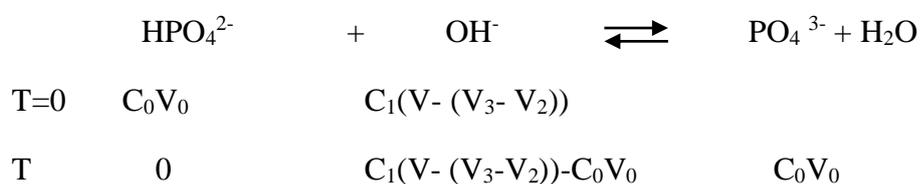
V = V₃:



Le pH est celui d'une base faible donc :

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_{a3} + \log \frac{C_1(V - V_2)}{V_T}) = 7 + \frac{1}{2} (pK_{a3} + \log \frac{C_0V_0}{(V + V_0)})$$

V > V₃:



$$pH = 14 + \log \left(\frac{C_1(V - V_3)}{(V_0 + V_3)} \right)$$

3. Les valeurs de pH :

Tableau 06. Calcule de pH en fonction de volume V(KOH).

Volume V(mL)	0	5	7	9	10	11	13	15	16	18	20	22
pH	1,55	2,10	2,46	3,05	4,65	6,24	6,83	7,2	7,37	7,80	9,80	11,79
Volume V(mL)	30	35	40									
pH	12,39	12,37	12									

4. La courbe de titrage :

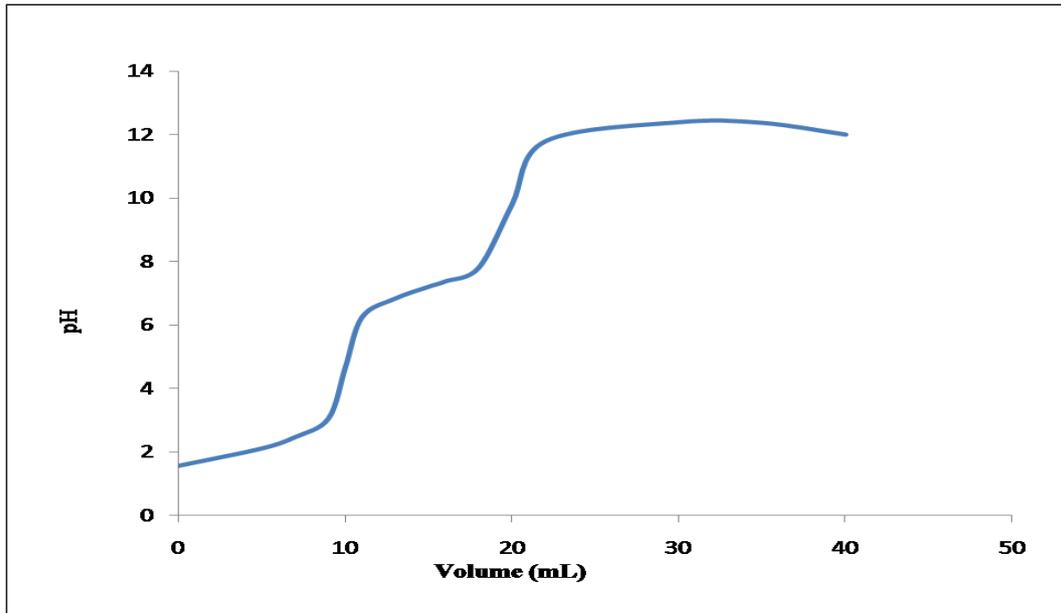


Figure 04. La courbe de dosage d'un acide faible H_3PO_4 par une base forte KOH .

Exercice 13 :



Dosage d'une base forte (KOH) par un acide fort (HClO_4).

$$V_{\text{eq}}(\text{HClO}_4) = NV_{\text{KOH}} / N_{\text{HClO}_4} \quad V_{\text{eq}} = 0,75 \cdot 10 / 0,5 = 15 \text{ mL.}$$

V=0 : pH d'une base forte.

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

0 < V < Veq :



$$T=0 \quad C_0V_0 \quad C_1V \quad 0 \quad 0$$

$$T \quad C_0V_0 - C_1V \quad 0 \quad C_1V \quad C_1V$$

pH d'une base forte.

$$\text{pH} = 14 + \log (C_1V - C_0V) / (V + V_0)$$

V = Veq : pH = 7

V > Veq :



$$T=0 \quad C_0V_0 \quad C_1V \quad 0 \quad 0$$

T 0 $C_0V_0 - C_1V$ C_0V_0 C_0V_0

pH d'un acide fort. $\text{pH} = -\log \frac{C_1V - C_0V_0}{V + V_0}$

Tableau 07. Calcul de pH en fonction de volume V(HClO₄).

Volume V(mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	15	16	18	20
PH	13,87	13,73	13,59	13,44	13,28	12,89	12,81	12,31	7	1,7	1,2	1,07

La courbe est présentée dans la figure 05.

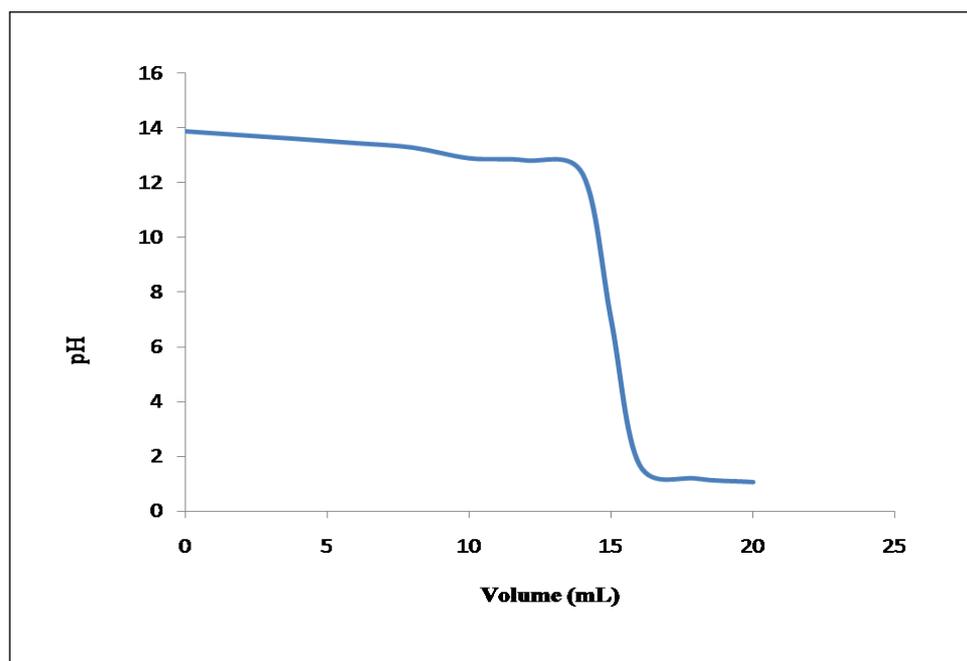


Figure 05. La courbe de dosage d'une base forte KOH par un acide fort HClO₄.

LES SELS EN SOLUTION

Essentiel

La solubilité

La solubilité d'un sel peu soluble correspond à la quantité maximale de la matière exprimée en mol/L ou g/L passant en solution.

- *Produit de solubilité (Ks)*

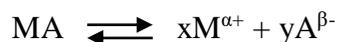
Dans une solution saturée un sel du type MA est dissocié e M^+ et A^- , une faible quantité de ce sel reste insoluble sous forme solide.



$$K_s = [M^+][A^-]$$



Dans le cas général :



$$K_s = [M^+]^x [A^-]^y$$

- *Relation entre la solubilité et produit de solubilité*

Si la concentration des espèces ionique est égale à la solubilité donc Ks est le produit des deux concentrations.



Exercices

Exercice 01 :

1/calculer les produits de solubilité des corps suivants, connaissant la solubilité de chacun d'eux à 25 °C. On néglige la dissociation de l'eau.

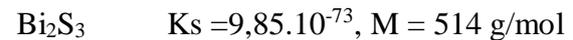
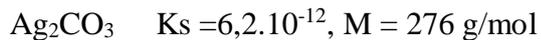
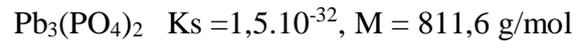
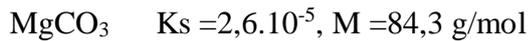
$$AgCl \quad S = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$Ca_3(PO_4)_2 \quad S = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/L. } M = 310 \text{ g/mol.}$$

$$Ag_3PO_4 \quad S = 1,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$MgF_2 \quad S = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L. } M = 62,3 \text{ g/mol.}$$

2/connaissant les produits de solubilité des corps suivant, calculer la solubilité de chacun d'eux en gramme par litre.

**Exercice 02 :**

Le produit de solubilité du sulfate de plomb PbSO_4 est de $1,8 \cdot 10^{-8}$. Calculer sa solubilité dans :

1. L'eau
2. Une solution de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol/L.
3. une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 10^{-3} mol/L.
 - a. sans tenir compte de la force ionique
 - b. en tenant compte de la force ionique
 Que peut-on conclure ?

Exercice 03 :

Le sulfate de barium BaSO_4 a une solubilité de 34,95 mg/L dans une solution d'acide sulfurique 2 eq.g/L.

1. calculer le produit de solubilité de sulfate de barium
2. en déduire la solubilité dans l'eau pure et la comparer à celle observé dans l'acide.

pka de deuxième acidité de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2$.

Exercice 04 :

L'hydroxyde de zinc est un ampholyte peu soluble, possédant deux solubilités :



1. Quelle est l'expression de la solubilité totale S, en mol/L et en fonction de pH ?
2. Quelle est en milieu acide, la forme dissoute prépondérante ? Calculer la quantité dissoute en g/L à pH= 6.
3. Pour quelle valeur de pH la solubilité de cet hydroxyde est minimale ?
4. Calculer la solubilité minimale S_m en mol/L.

Exercice 05 :

On dispose d'une solution neutre d'ions cadmium 10^{-3} mol/L (solution A). A 500 mL de solution A on ajoute de l'hydroxyde de sodium jusqu'au début de précipitation de l'hydroxyde de cadmium (solution B) .A ce moment le pH= 8,5

1. calculer le pKs l'hydroxyde de cadmium.

On ajoute à la solution B de l'hydroxyde de sodium (sans modification de volume) de manière à précipiter 90% du cadmium présent à l'origine (solution C).

- calculer le pH de la solution C.
- calculer la quantité d'hydroxyde de sodium, exprimé en milligrammes, à ajouter à la solution B pour obtenir la solution C.

Exercice 06 :

- L'hydroxyde de cuivre II, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, est redissous par addition de l'ammoniac. Pourquoi ?
- La constante de dissociation de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ est de $6 \cdot 10^{-8}$, celle de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ est $4 \cdot 10^{-20}$. Dans quelle complexe l'ion Ag^+ est-il plus masqué ? (Comparer les concentrations de Ag^+ de deux solutions 0,1 mol/L des sels : $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ et $\text{KAg}(\text{CN})_2$.
- Le produit de solubilité est AgCl est égale à 10^{-10} .

Quelle sont en solution aqueuse les constantes des équilibres :



- Comparer les solubilités molaires de:
 - AgCl pur
 - AgCl en excès dans une solution normale d'ammoniac.
 - AgCl en excès dans une solution normale de cyanure.

Exercice 07 :

Sur le même graphe tracer les courbes $\text{pAg} = f(V)$ lors de titrage séparés

- 10 mL d'une solution 0,1 mol/L de NaI par AgNO_3 0,1 mol/L.
- 10 mL d'une solution 0,1 mol/L de NaCl par AgNO_3 0,1 mol/L.
- Calculer P_{Ag} pour $V = 1 ; 5 ; 9 ; 9,9 ; 10 ; 10,1 ; 11 ; 15$.

On donne $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-10}$, $K_s(\text{AgI}) = 10^{-16}$

Correction des exercices

Exercice 01 :**1. Calcule de produit de solubilité :**

S S

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

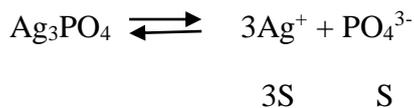
$$K_s = 1,69 \cdot 10^{-10}$$



3S 2S

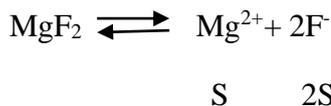
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 (2S)^2 = 108 \cdot S^5$$

$$= 108/(2,5*10^{-3})/310 = 3,68*10^{-24} \quad \mathbf{K_s=3,68*10^{-24}}$$



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{PO}_4^{3-}] = (3S)^3 * S = 27 * S^4$$

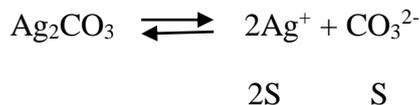
$$= 27 * (1,63 * 10^{-5})^4 = 1,90 * 10^{-18} \quad \mathbf{K_s=1,90*10^{-18}}$$



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 = S * (2S)^2 = 4S^3 = 4 * (8,7 * 10^{-3}/62,3)^3 = 1,09 * 10^{-11}$$

$$\mathbf{K_s=1,09*10^{-11}}$$

2. Calcule de la solubilité :

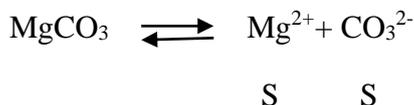


$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] = (2S)^2 * S = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{(K_s/4)} = 1,15 * 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$S = 1,15 * 10^{-4} * 276 = 0,03 \text{ g/L.}$$

$$\mathbf{S=1,15*10^{-4} \text{ mol/L} = 0,03 \text{ g/L.}}$$

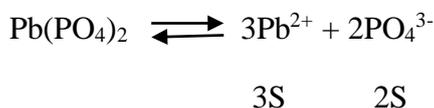


$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S^2$$

$$S = \sqrt{K_s} = 5,09 * 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$S = 5,09 * 10^{-3} * 84,3 = 0,43 \text{ g/L.}$$

$$\mathbf{S=5,09*10^{-3} \text{ mol/L} = 0,43 \text{ g/L.}}$$

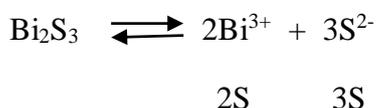


$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 * (2S)^2 = 108 * 10^5$$

$$S = \sqrt[5]{(K_s/108)} = 1,69 * 10^{-7} \text{ mol/L.}$$

$$S = 1,69 * 10^{-7} * 811,6 = 1,37 * 10^{-4} \text{ g/L.}$$

$$\mathbf{S=1,69*10^{-7} \text{ mol/L} = 1,37*10^{-4} \text{ g/L.}}$$

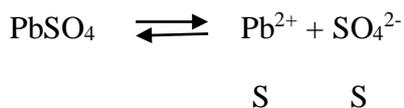


$$K_s = [\text{Bi}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 = (2S)^2(3S)^3 = 108 \cdot S^5$$

$$S = \sqrt[5]{(K_s/108)} = 1,55 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L.}$$

$$S = 1,55 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L} = 8 \cdot 10^{-13} \text{ g/L.}$$

$$S = 1,55 \cdot 10^{-15} \cdot 514 = 8 \cdot 10^{-13} \text{ g/L.}$$

Exercice 02 :**1. Calcule de produit de solubilité sans tenir compte de la force ionique:****a. La solubilité dans l'eau :**

$$K_s = S^2 \text{ donc } S = \sqrt{K_s} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$S = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

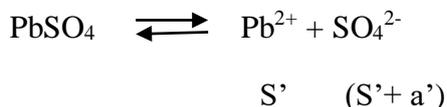
b. La solubilité dans $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-1}M :

$$[\text{Pb}^{2+}] = S + [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] \text{ donc } K_s = (S+a) \cdot S \text{ telle que } a \text{ est la concentration de } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad S \ll a$$

$$S = 1,8 \cdot 10^{-8} / 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

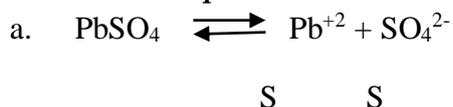
$$S = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

c. La solubilité dans Na_2SO_4 10^{-3}M :

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S' \cdot (S' + a')$$

Telle que (a') est la concentration de Na_2SO_4 et $S' \ll a'$

$$S' = K_s / a' = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

2. Calcule de produit de solubilité en tenant compte de la force ionique:

$$L'activité (a) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot \delta \quad \text{avec} \quad -\log \delta = 0,504 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$$

$$I = 1/2 \sum (z_i^2 C_i)$$

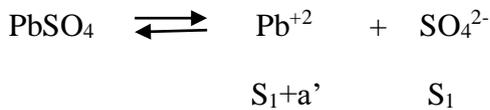
$$I = 1/2 \cdot (z^2 [\text{Pb}^{2+}] + z^2 [\text{SO}_4^{2-}]) = 1/2 \cdot (0,1 \cdot (2)^2 + 0,1 \cdot 2 \cdot (-1)^2)$$

$$I = 0,3 \text{ mol/L}$$

$$-\log \delta = 0,504 * z_i^2 * \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$$

$$-\log \delta_{\text{bp}2+} = 0,504 * 2^2 * \sqrt{0,3} / (1 + \sqrt{0,3}) \quad \delta_{\text{bp}2+} = 0,193$$

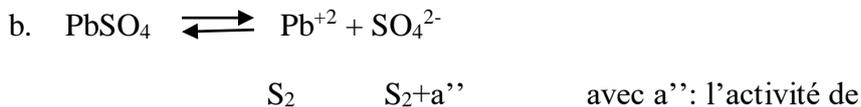
$$-\log \delta_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,504 * 2^2 * \sqrt{0,3} / (1 + \sqrt{0,3}) \quad \delta_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,193$$



$$K_s = (S_1 + a') S_1 \approx S_1 * a'$$

$$K_s = S_1 * [\text{Pb(NO}_3)_2] * \delta_{\text{bp}2+}$$

$$S_1 = K_s / ([\text{Pb(NO}_3)_2] * \delta_{\text{bp}2+}) = 1,8 * 10^{-8} / (0,1 * 0,193) = 9,32 * 10^{-7} \text{ mol/L}$$



$$K_s = S_2 * (S_2 + a'') = S_2 * a'' \quad \text{donc } S_2 = K_s / ([\text{Na}_2\text{SO}_4] * \delta_{\text{SO}_4^{2-}}) = 1,8 * 10^{-8} / (10^{-3} * 0,193)$$

$$S_2 = 9,32 * 10^{-5} \text{ M.}$$

3. Conclusion:

Tableau 01. Comparaisons des résultats

Dans	l'eau	Pb(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂ (I)	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ (I)
S (mol/L)	1,34 * 10 ⁻⁴	1,8 * 10 ⁻¹	9,32 * 10 ⁻⁷	1,8 * 10 ⁻⁵	9,32 * 10 ⁻⁷

La solubilité de PbSO₄ dans Pb(NO₃)₂ et Na₂SO₄ diminue sous l'effet d'un ion commun. Elle diminue aussi sous l'effet de la force ionique.

Exercice 03 :

1. calcule de produit de solubilité de sulfate de barium :



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2 = 34,95 * 10^{-3} / 233,396 = 1,49 * 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

2. comparaison:





Dans l'eau $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$

En milieu acide $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + ([\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2}) = [\text{SO}_4^{2-}](1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2}))$$

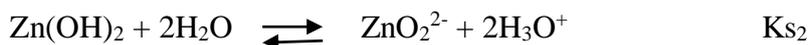
$$[\text{Ba}^{2+}] = (K_s / [\text{Ba}^{2+}]) * (1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2})) \text{ donc}$$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]^2 / (1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2})) \quad K_s = 1,10 * 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{K_s} = 1,05 * 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

La solubilité augmente dans un milieu acide.

Exercice 04 :



1. L'expression de la solubilité totale S_t :

$$K_{s1} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \text{ donc } [\text{Zn}^{2+}] = K_{s1} / [\text{OH}^-]^2 = K_{s1} * [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_e^2$$

$$K_{s2} = [\text{ZnO}_2^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \text{ donc } [\text{ZnO}_2^{2-}] = K_{s2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$S_t = S_1 + S_2 = (K_{s1} * [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_e^2) + (K_{s2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2)$$

$$S_t = (K_{s1} * 10^{-2\text{pH}} / K_e^2) + (K_{s2} / 10^{-2\text{pH}})$$

2. La forme prépondérante

La forme prépondérante en milieu acide est Zn^{2+} et S est :

$$S_1 = K_{s1} * [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\text{A pH} = 6, S_t = (K_{s1} * 10^{-2\text{pH}} / K_e^2) = 0,4 \text{ mol/L} = 39,64 \text{ g/L. telle que } M = 99,63 \text{ g/mol}$$

3. La valeur minimale de la solubilité:

$$dS/d [\text{H}_3\text{O}^+] = (2K_{s1} * [\text{H}_3\text{O}^+] / K_e^2) + (2K_{s2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^3)$$

$$2K_{s1} * [\text{H}_3\text{O}^+]^4 - 2K_{s2} * K_e^2 / [\text{H}_3\text{O}^+]^3 = 0$$

$$K_{s1} * [\text{H}_3\text{O}^+]^4 - K_{s2} * K_e^2 = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt[4]{K_{s2} * K_e^2 / K_{s1}} = 7,07 * 10^{-11} \text{ mol/L}$$

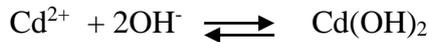
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 10,15$$

Pour la solubilité soit minimale il faut que le pH soit égale à 10,15.

$$S_{\min} = (K_{S1} * 10^{-2\text{pH}} / K_e^2) + (K_{S2} / 10^{-2\text{pH}}) \quad S_{\min} = 4 * 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Exercice 05 :

1. Calcule de produit de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$:



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

Il faut d'abord déterminer les concentrations des ions.

$$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

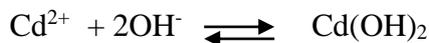
$$\text{pH} = 8,5 \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,5} \text{ mol/L.}$$

$$\text{Donc } [\text{OH}^-] = 10^{-5,5} = 3,16 * 10^{-6} \text{ mol/L.}$$

$$K_s = 10^{-3} * (3,16 * 10^{-6})^2 \quad K_s = 10^{-14} \text{ et } \text{p}K_s = 14.$$

2. Calcule de PH de la solution C :

$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/L.}$ c.-à-d. 10% de Cd^{2+} puisque il ya une précipitation de 90% de la solution précédente.



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

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_s / [\text{Cd}^{2+}]} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ mol/L donc } \text{pH} = 9$$

3. Calcule de quantité de NaOH :

Dans la solution C on $[\text{OH}^-]_c = 10^{-5} \text{ mol/L.}$

Dans la solution B on $[\text{OH}^-]_b = 10^{-5,5} \text{ mol/L.}$

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_c + [\text{OH}^-]_p - [\text{OH}^-]_b$$

Avec $[\text{OH}^-]_p$ est la concentration de OH^- précipité.

$$[\text{OH}^-]_p = 1,8 * 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = 9 * 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = (1,8 * 10^{-3}) + (10^{-5}) - (3,16 * 10^{-6})$$

$$[\text{OH}^-] = 1,806 * 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$m_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-] \cdot M \cdot V. \quad m_{\text{NaOH}} = 1,806 \cdot 10^{-3} \cdot 40 \cdot 0,5 = 0,0361 \text{ g}.$$

$$m_{\text{NaOH}} = 36,1 \text{ mg}.$$

Exercice 06 :

1. L'hydroxyde de cuivre est redissous par addition d'ammoniac parce qu'il y a la formation d'un complexe soluble $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

La réaction est la suivante :

**2. Comparaison des concentrations:**

$$T=0 \quad 0,1 \quad \quad \quad 0 \quad 0$$

$$T \neq 0 \quad 0,1-x \quad \quad \quad x \quad 2x$$

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{(0,1-x)}$$

$$K_d = 4x^3/0,1 \text{ donc } x = \sqrt[3]{(0,1 \cdot K_d/4)}$$

$$x = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}.$$



$$T=0 \quad 0,1 \quad \quad \quad 0 \quad 0$$

$$T \neq 0 \quad 0,1-y \quad \quad \quad y \quad 2y$$

$$y = \sqrt[3]{(0,1 \cdot 4 \cdot 10^{-20}/4)} = 10^{-7} \text{ mol/L}.$$

$x \gg y$, donc Ag^+ est masqué dans $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ le plus stable et on remarque que x et y négligeable devant 0,1.

3. Calcule des constantes d'équilibre :

$$K = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$\text{Donc } K_1 = K_s/K_d = 10^{-10}/(6 \cdot 10^{-8}) = 1,66 \cdot 10^{-3}$$

$$K_1 = 1,66 \cdot 10^{-3}$$



$$K_2 = K_s/K_d = 10^{-2}/(4 \cdot 10^{-20}) = 0,25 \cdot 10^{10}$$

$$K_2 = 0,25 \cdot 10^{10}$$

4. Comparaison des solubilités:

a. AgCl pur:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2$$

$$S = \sqrt{K_s} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

b. dans une solution d'ammoniac:



$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

$$K = [\text{Cl}^-]^2 / [\text{NH}_3]^2$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{K} [\text{NH}_3]^2 = 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2$$

$$[\text{Cl}^-] = 4,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L. } S_2 = 4,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

c. dans une solution de cyanure:



$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- [\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

$$K = [\text{Cl}^-]^2 / [\text{CN}^-]^2$$

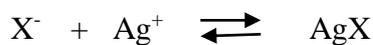
$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{K} [\text{CN}^-]^2$$

$$[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^4 \text{ mol/L. } S_3 = 5 \cdot 10^4 \text{ mol/L.}$$

Exercice 07 :



$$K = \frac{[\text{NaNO}_3]}{[\text{NaX}][\text{AgNO}_3]}$$



$$C_0 V_0 \quad C_1 V$$

$$K_s = [Ag^+][X^-]$$

$$[Ag^+] = K_s / [X^-]$$

$$pAg = pK_s + \text{Log } [X^-]$$

- $0 < V < V_{eq}$

$$[X^-] = (C_0V_0 - C_1V) / V_t$$

$$pAg = pK_s + \text{Log } (C_0V_0 - C_1V) / V_t$$

- $V = V_{eq}$

$$[Ag^+] = [X^-]$$

$$K_s = [Ag^+]^2$$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_s}$$

- $V > V_{eq}$

$$[Ag^+] = (C_1V - C_0V_0) / V_t$$

$$pAg = -\log (C_1V - C_0V_0) / V_t$$

Au point d'équivalence: $N_0V_0 = N_1V_{eq}$

$$V_{eq} = N_0V_0 / N_1 = 10 \text{ mL.}$$

Tableau 02. Les calculs de pAg en présence des ions communs.

V (mL)	1	3	5	7	9	9,9	10	10,1	11	13	15
pAg (I ⁻)	14,91	14,73	14,52	14,24	13,72	12,70	8	3,31	2,32	1,88	1,69
pAg (Cl ⁻)	8,91	8,73	8,52	8,25	7,74	6,7	5	3,30	2,32	1,88	1,69

Plus K_s plus le saut est grand

pAg ne dépend pas de K_s après le point d'équivalence.

- **La courbe de titrage:**

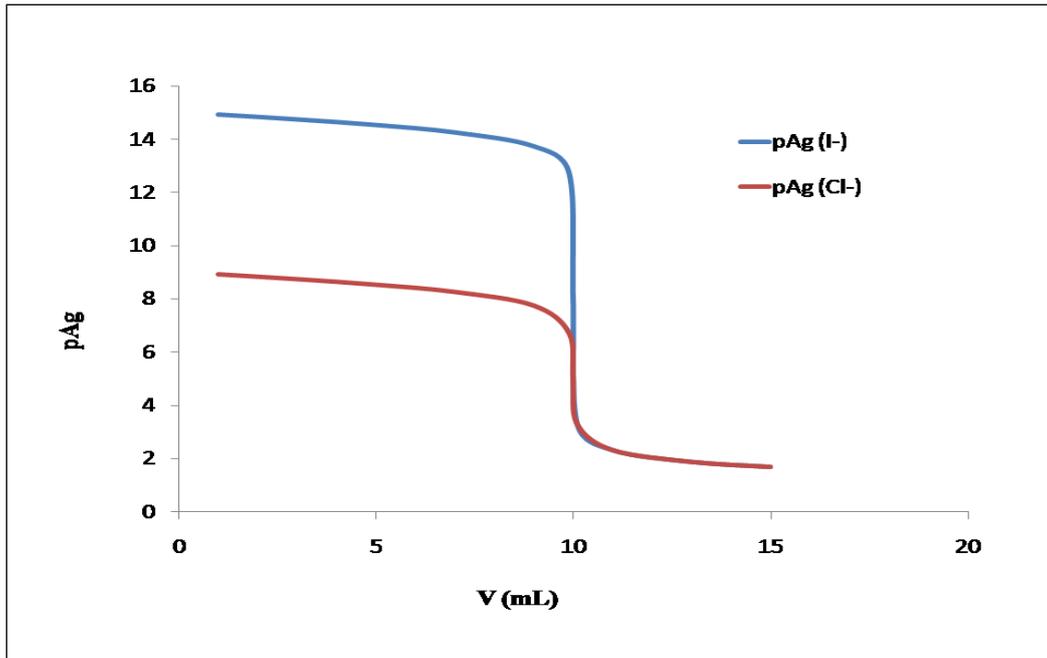


Figure 01. La courbe de titrage séparés $\text{pAg} = f(V)$ de NaI par AgNO_3 et NaCl par AgNO_3 .

Bibliographie

L'ensemble des informations et des exercices proposés ont été basés sur les livres suivants :

- [1] C. Buess-Herman, J. Dauchot et T. Doneux; Chimie Analytique; De Boeck Supérieur; 2012.
- [2] A. Durupthy, J. Estienne, M. Giacino, A. Jaubert, C. Mesnil, C. Fournes, T. Zobirt ; Chimie 1^{er} année PC; Hachette ; 2010.
- [3] B. Fosset, J. Baudin, F. Lahitête, V. Prévost ; Chimie 2^{eme} édition PC ; Dunod; 2006.
- [4] A. Durupthy, J. Estienne, M. Giacino, Alian Jaubert, C. Mesnil, C. Fournes, T. Zobirt ; Exercices Chimie PC ; Hachette; 2009.
- [5] B. Dubois ; Collection de Chimie 1^{er} cycle du concept à l'application; Ellipses; 1997.
- [6] M. Kiel ; Oxydoréduction Cours/TD; De Boeck ; 2010.
- [7] S. Devillard ; méthodes et exercices corrigés; Ellipses; 2005.
- [8] M. Mokhtari, A. Salah Belkhodja ; Exerces corrigés de chimie ; Office des publications universitaires; 2015.
- [9] A. Durupthy, O. Durupthy, J. Estienne, M. Giacino, A. Jaubert, C. Mesnil, C. Fournes, T. Zobirt ; Exercices et problèmes de chimie 2^{eme} année PC ; Hachette ; 2004.
- [10] K. Treichel; Chimie générale ; Chenelière inc ; 2006.

Liste des tableaux et figures

I. Liste des tableaux :

Chapitre 02 :

Tableau 01. Résumé des résultats obtenus

Tableau 02. Valeurs de potentiel E calculé

Chapitre 03 :

Tableau 01. pH des solutions

Tableau 02. pH de mélange de deux solutions

Tableau 03. Calcule de pH en fonction de volume V(HCl).

Tableau 04. Calcule les valeurs de pH.

Tableau 05. Les valeurs de pH en fonction de volume V (CH₃COOH).

Tableau 06. Calcule de pH en fonction de volume V(KOH).

Tableau 07. Calcule de pH en fonction de volume V(HClO₄).

Chapitre 04 :

Tableau 01. Comparaisons des résultats

Tableau 02. Les calcule de pAg en présence des ions communs.

II. Liste des figures :

Chapitre 02 :

Figure 01. La courbe de potentiel en fonction de volume de Ce⁴⁺.

Chapitre 03 :

Figure 01. La courbe de dosage d'une base forte NaOH par un acide fort HCl.

Figure 02. La courbe de dosage d'une base faible Na₂CO₃ par un acide fort HCl.

Figure 03. La courbe de dosage d'une base forte par un acide fort.

Figure 04. La courbe de dosage d'un acide faible H₃PO₄ par une base forte KOH.

Figure 05. La courbe de dosage d'une base forte KOH par un acide fort HClO₄.

Chapitre 04 :

Figure 01. La courbe de titrage séparés $pAg = f(V)$ de NaI par AgNO₃ et NaCl par AgNO₃.