

Christine Herrenknecht-Trottmann
Michel Guernet

Exercices de chimie analytique

Avec rappels de cours

3^e édition

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2004, 2006, 2011
ISBN 978-2-10-056256-5

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1 • Généralités	1
L'essentiel du cours	1
1.1 Expression des quantités	1
1.2 Expression des concentrations	3
1.3 Ionisation : coefficient d'ionisation (α), force ionique (I), activité (a)	4
1.4 Chiffres significatifs et arrondis	6
Questions de réflexion	6
Contrôle rapide des connaissances	7
Énoncés des exercices	8
Du mal à démarrer ?	10
Corrigés du contrôle rapide des connaissances	11
Corrigés détaillés des exercices	11
Résultats bruts	16
Chapitre 2 • Force des acides et des bases : pH, pK_i, pK_a, ionisation	17
L'essentiel du cours	17
2.1 Définition du pH	17
2.2 Produit ionique de l'eau (K_i), échelle de pH	18
2.3 Force des acides et des bases, notation pK_a	19
2.4 Calcul des pourcentages de forme ionisée et de forme moléculaire	22
2.5 Indicateurs de pH	23
Questions de réflexion	24
Contrôle rapide des connaissances	25
Énoncés des exercices	25
Du mal à démarrer ?	27
Corrigés du contrôle rapide des connaissances	27
Corrigés détaillés des exercices	28
Résultats bruts	32

Table des matières

Chapitre 3 • pH des solutions d'acides et de bases	33
L'essentiel du cours	33
3.1 Formule générale de calcul du pH	33
3.2 Règles de simplification pour le calcul du pH	34
3.3 Calcul du pH de solutions d'acide ou de base	37
3.4 Calcul du pH de mélanges d'acides ou de bases	41
3.5 Appendice : cas particulier des polyacides faibles	45
Questions de réflexion	47
Contrôle rapide des connaissances	48
Énoncés des exercices	48
Du mal à démarrer ?	50
Corrigés du contrôle rapide des connaissances	51
Corrigés détaillés des exercices	51
Résultats bruts	57
Chapitre 4 • Solutions de sels – Solutions tampons	58
L'essentiel du cours	58
4.1 Sels	58
4.2 Solutions tampons – Solutions d'acide faible et de sa base conjuguée	61
Questions de réflexion	66
Contrôle rapide des connaissances	66
Énoncés des exercices	67
Du mal à démarrer ?	69
Corrigés du contrôle rapide des connaissances	70
Corrigés détaillés des exercices	71
Résultats bruts	80
Chapitre 5 • Titrages acide-base	81
L'essentiel du cours	81
5.1 Définitions	81
5.2 Quantitativité de la réaction	82
5.3 Variations du pH au cours de la neutralisation	85
5.4 Conclusion	

Questions de réflexion	101
Contrôle rapide des connaissances	101
Énoncés des exercices	102
Du mal à démarrer ?	105
Corrigés du contrôle rapide des connaissances	105
Corrigés détaillés des exercices	106
Résultats bruts	118
Chapitre 6 • Réactions de complexation	121
L'essentiel du cours	121
6.1 Définitions	121
6.2 Stabilité	122
6.3 Expression des concentrations en ligand et en accepteur	123
6.4 Influence de l'environnement sur l'ionisation des complexes	127
6.5 Mélanges de complexes	130
6.6 Complexes successifs : prédominance des espèces en fonction du pL	135
6.7 Constantes conditionnelles (K' _c)	135
6.8 Indicateurs pour métaux	138
6.9 Variation du pL et du pM au cours des dosages	140
Questions de réflexion	145
Contrôle rapide des connaissances	145
Énoncés des exercices	146
Du mal à démarrer ?	150
Corrigés du contrôle rapide des connaissances	151
Corrigés détaillés des exercices	151
Résultats bruts	170
Chapitre 7 • Réactions de précipitation	172
L'essentiel du cours	172
7.1 Expression de la solubilité des composés peu solubles	172
7.2 Prédominance des espèces en solution	176
7.3 Influence de l'environnement sur la solubilité	176
7.4 Produit de solubilité conditionnel : K' _s	182
7.5 Précipitation fractionnée	184
7.6 Variation du pM et du pA au cours des dosages	187

Table des matières

Questions de réflexion	191
Contrôle rapide des connaissances	192
Énoncés des exercices	193
Du mal à démarrer ?	196
Corrigés du contrôle rapide des connaissances	197
Corrigés détaillés des exercices	197
Résultats bruts	210
Chapitre 8 • Réactions d'oxydo-réduction	211
L'essentiel du cours	211
8.1 Définitions	211
8.2 Potentiels au cours des réactions	214
8.3 Influence de l'environnement sur le potentiel redox	218
8.4 Variation du potentiel au cours des dosages	231
Questions de réflexion	234
Contrôle rapide des connaissances	235
Énoncés des exercices	235
Du mal à démarrer ?	239
Corrigés du contrôle rapide des connaissances	240
Corrigés détaillés des exercices	240
Résultats bruts	256
Chapitre 9 • Exercices de synthèse	257
Énoncés des exercices	257
Corrigés détaillés des exercices	263
Annexe	287

L'ESSENTIEL DU COURS

Ce chapitre résume les connaissances minimales que tout étudiant doit connaître pour aborder les équilibres en solution : notions de **quantité** et de **concentration** des solutions avec les unités usuelles, calcul de la **force ionique** et du **coefficient d'activité**, **précision des résultats**...

1.1 EXPRESSION DES QUANTITÉS

1.1.1 Expressions se rapportant à la molécule (ou à l'ion)

Mole

Quantité de substance correspondant à la molécule-gramme ou à l'ion-gramme ($6,022 \cdot 10^{23}$ entités élémentaires).

Une **mole** d'une substance correspond à un **nombre** de **gramme** égal à la **masse molaire** de celle-ci.

Exemple

Calculer la quantité (Q) de substance, exprimée en g, correspondant à :

- a) 0,250 mole d'atomes d'hydrogène ($M = 1,00 \text{ g/atome}$).
- b) 0,700 mole de molécules d'hydrogène.

Corrigé

- a) 1 mole d'atomes d'hydrogène étant égale à la masse atomique :

$$Q_H = 1,00 \times 0,250 = 0,250 \text{ g}$$

- b) 1 mole de molécules d'hydrogène étant égale à la masse moléculaire et la molécule d'hydrogène étant diatomique ($M = 2,00 \text{ g/mol}$) :

$$Q_{H_2} = 2,00 \times 0,700 = 1,40 \text{ g}$$

Équivalent (eq)

C'est une notion relative se rapportant à une réaction donnée. L'équivalent dépend du type de réaction mise en jeu (acide-base, oxydo-réduction...).

- **Réactions acide-base** : le **proton** étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la masse de substance (exprimée en gramme) susceptible de céder ou de capter **1,008 gramme** de **protons**.
- **Réactions d'oxydo-réduction** : l'**électron** étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la masse de substance (exprimée en gramme) susceptible de céder ou de capter un **électron-gramme**, c'est-à-dire une mole d'électrons.

Remarque

Ces notations peuvent mettre en jeu des sous-multiples : millimole (mmol) ou milliéquivalent (meq).

Exemple

Donner la valeur de l'équivalent (eq), exprimée en g, relative aux équilibres mentionnés ci-dessous pour les composés entrant dans les réactions suivantes :

- a) Acide chlorhydrique ($M = 36,5 \text{ g/mol}$) : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
 b) Acide sulfurique ($M = 98,0 \text{ g/mol}$) : $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
 c) Dichromate de potassium ($M = 294,0 \text{ g/mol}$) : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
 d) Hydroxyde de calcium ($M = 74,0 \text{ g/mol}$) : $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$

Corrigé

- a) 1 mole de **HCl** met en jeu 1 proton, soit 1 eq :

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

- b) 1 mole de **H₂SO₄** met en jeu 2 protons, soit 2 eq :

$$\text{eq} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98,0}{2} = 49,0 \text{ g}$$

- c) 1 mole de **K₂Cr₂O₇** met en jeu 6 électrons, soit 6 eq :

$$\text{eq} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6} = \frac{294,0}{6} = 49,0 \text{ g}$$

- d) 1 mole de **Ca(OH)₂** met en jeu 2 OH⁻ correspondant à 2 protons, soit 2 eq :

$$\text{eq} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{2} = \frac{74,0}{2} = 37,0 \text{ g}$$

1.1.2 Expressions se rapportant à l'unité de masse

On utilise la notation en gramme (g), milligramme (mg), microgramme (μg), nanogramme (ng)...

1.2 EXPRESSION DES CONCENTRATIONS

1.2.1 Expressions se fondant sur un rapport masse/volume (m/v)

Le volume des liquides variant avec la température, les **concentrations** ainsi définies **dépendent de la température**.

Molarité (M)

Une solution Molaire (M) contient **une mole par litre (mol.L^{-1})** (ou une millimole par cm^3).

Normalité (N)



NB : ce mode d'expression obsolète est mentionné pour mémoire.

Une solution Normale (N) contient un **équivalent par litre (eq.L^{-1})** (ou un milliéquivalent par cm^3).

Avec cette notation, **les solutions de même normalité se correspondent volume à volume** (voir § 1.1). Ce mode d'expression utilisé dans les anciennes Pharmacopées n'est actuellement plus employé.

Exemple

Calculer, en tenant compte des équilibres décrits pour l'exemple n° 2 du § 1.1 ci-dessus, la quantité (Q) de soluté, exprimée en g, nécessaire à la préparation de :

- 2,00 L d'acide chlorhydrique 0,500 M.
- 150 cm^3 d'acide sulfurique 1,00 N.
- 50,0 cm^3 de dichromate de potassium 0,0500 N.
- 2,00 L d'hydroxyde de calcium 0,0100 M.

Corrigé

Cet exemple combine les notions acquises précédemment : en premier lieu il est nécessaire d'exprimer le volume en L puisque les titres sont exprimés en Molarité (T_M).

Si le titre est exprimé en **Molarité** il faut utiliser la **masse molaire** : $Q \text{ (en g)} = M \times T_M \times V$.

Si le titre est exprimé en **Normalité** il faut utiliser l'**Équivalent** : $Q \text{ (en mg)} = \text{eq} \times T_N \times V$.

a) HCl	0,500 M :	$Q = 36,5 \times 0,500 \times 2,00$	$Q = 36,5 \text{ g}$
b) H_2SO_4	1,00 N :	$Q = \frac{49,0 \times 1,00 \times 150}{1000}$	$Q = 7,35 \text{ g}$
c) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,0500 N :	$Q = \frac{49,0 \times 0,0500 \times 50,0}{1000}$	$Q \approx 0,123 \text{ g}$
d) $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,0100 M :	$Q = 74,0 \times 0,0100 \times 2,00$	$Q = 1,48 \text{ g}$

Autres expressions usuelles

Notation en gramme par litre (g.L^{-1}) ou en gramme pour cent ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$ (m/v)).

1.2.2 Expressions se fondant sur un rapport masse/masse (m/m)

Les **titres** ainsi définis **ne dépendent pas de la température**.

Partie par million (ppm)

Une partie par million (ppm) correspond à **1 mg par kg** ou 1 μg par g (0,0001 %) (m/m).

Partie par billion (ppb)

Une partie par billion (ppb) correspond à **1 μg par kg** ou 1 nanogramme par g (1 ppb = 10^{-3} ppm).

Le billion anglo-saxon correspond au milliard français.

Molalité (mol.kg^{-1})

Elle n'est utilisée que dans des cas particuliers (par exemple lors d'études faisant appel à des mesures conductimétriques).

1.3 IONISATION : COEFFICIENT D'IONISATION (α), FORCE IONIQUE (I), ACTIVITÉ (a)

1.3.1 Coefficient d'ionisation (α)

C'est le rapport du nombre de molécules ionisées au nombre de molécules introduites dans la solution (α **ne peut varier que de 0 à 1**).

1.3. Ionisation : coefficient d'ionisation (α), force ionique (I), activité (a)

Soit AB une molécule susceptible de s'ioniser selon :



Le **coefficient d'ionisation** α est défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{|A^-|}{|A^-| + |AB|} = \frac{|B^+|}{|B^+| + |AB|}$$

Si C est la **concentration initiale** en AB (avant ionisation) :

$$C = |A^-| + |AB| = |B^+| + |AB|$$

Donc $|A^-| = |B^+| = \alpha C$ et $|AB| = (1 - \alpha)C$

La **constante** K qui régit l'équilibre de dissociation :

$$K = \frac{|A^-||B^+|}{|AB|}$$

peut être définie par rapport à α et à C selon :

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)} \quad (1.1)$$

Il en résulte que **dans le cas des électrolytes faiblement ionisés** l'ionisation augmente avec la dilution (diminution de la concentration) et devient pratiquement totale à dilution infinie (loi de van't Hoff).

Ce comportement général se retrouvera dans le cas des acides et des bases faibles (§ 2.3.4), des complexes (§ 6.4.2)

1.3.2 Force ionique (I)

Elle permet d'apprécier l'encombrement ionique d'une solution : elle correspond à la demi-somme de la concentration de chacun des ions (C_i exprimée en Molarité) multipliée par la charge (z_i) de cet ion à la puissance 2.

$$I = \frac{1}{2} (C_a z_a^2 + C_b z_b^2 + \dots + C_n z_n^2) = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) \quad (1.2)$$

Remarque

Il est évident que les substances non ionisables (glucose, saccharose...) ne modifient pas la force ionique.

Exemple

Calculer la force ionique (I) d'une solution de chlorure de magnésium 0,00500 M.

Corrigé

Calculer la concentration de chacun des ions en fonction de la formule chimique du sel (MgCl_2) et appliquer la formule (1.2).

- Concentration molaire de Cl^- (en mol.L^{-1}) : $|\text{Cl}^-| = 0,00500 \times 2 = 0,0100 \text{ M}$.

- Concentration molaire de Mg^{2+} (en mol.L^{-1}) : $|\text{Mg}^{2+}| = 0,00500 \times 1 = 0,00500 \text{ M}$.

On applique la formule (1.2) en tenant compte de la valence de chacun des ions :

$$I = \frac{1}{2} [(|\text{Mg}^{2+}| \times 2^2) + (|\text{Cl}^-| \times 1^2)] = \frac{1}{2} [(0,00500 \times 4) + (0,0100 \times 1)] = 0,01500 \text{ M}.$$

1.3.3 Activité (a) (voir § 3.3.4)

Lorsque la force ionique n'est pas négligeable, dans l'expression des constantes d'équilibre, la concentration ionique doit être remplacée par l'activité (a) en raison des interactions entre les ions.

En effet, a est **inférieure** à C sauf à **dilution infinie** où $a = C$ (dans des cas très particuliers de solutions très concentrées, a peut être supérieure à C).

1.4 CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET ARRONDIS

Dans tous les exercices, les résultats doivent être rendus avec une précision de l'ordre de celle qui apparaît dans l'énoncé de l'exercice ou dans les tables.

Exemple

Dans les tables les pK_a sont donnés avec un chiffre après la virgule : les pH calculés d'après ces données sont rendus avec un chiffre après la virgule.

QUESTIONS DE RÉFLEXION



Cette rubrique donne des précisions sur l'utilisation pratique de quelques notions de base développées dans ce chapitre.

1 Pourquoi définir la molarité (ou la normalité) des solutions ?

En analyse, les réactions correspondent à des échanges d'ions (proton, ion métallique) ou de particules (électron), c'est pourquoi les concentrations exprimées en molarité (ou en normalité) facilitent les calculs, car ces derniers n'ont alors pas à faire intervenir les masses molaires.

2 Pourquoi utiliser les notions de ppm ou de ppb ?

En chimie fine, il est souvent nécessaire de quantifier des traces (par exemple des impuretés). Les modes d'expression en mole (ou sous-multiples) sont alors souvent mal adaptés (ordre de

grandeur) et une habitude répandue est d'exprimer les résultats en ppm (dans les pharmacopées, pour quantifier les impuretés contenues dans une substance active ou un excipient) ou en ppb (toxicologie).

3 Quand doit-on tenir compte de la force ionique (et du coefficient d'activité) ?

Lorsque les solutions sont relativement concentrées, il faut prendre en compte les interactions entre les ions (attraction et répulsion électrostatiques) qui peuvent devenir importantes, ce qui a pour effet de retentir sur l'ionisation des composants. Pour que les calculs soient précis il faudra alors remplacer les concentrations par les activités.

Par exemple, une solution d'acide chlorhydrique 0,100 M a un pH voisin de 1,1 si l'on tient compte de la force ionique, alors que le calcul habituel donne un pH de 1,0.

CONTRÔLE RAPIDE DES CONNAISSANCES



Avant de passer aux exercices ou de passer au chapitre 2, il est vivement recommandé de répondre aux questions suivantes pour vérifier vos connaissances et la bonne compréhension des notions développées dans ce chapitre.

Vrai/Faux

- 1** L'équivalent est défini par rapport au type de réaction chimique mise en œuvre.
- 2** Deux solutions de même molarité se correspondent toujours volume à volume.
- 3** Les titres se fondant sur un rapport masse/volume sont dépendants de la température.
- 4** 1 mg équivaut à 1 000 ppb.
- 5** Le coefficient d'ionisation (α) peut prendre toutes les valeurs possibles.
- 6** Dans une solution contenant un acide, la constante d'acidité K_a peut être exprimée en fonction du coefficient d'ionisation (α) et de la concentration initiale C de cet acide.
- 7** L'addition de chlorure de sodium à une solution modifie la force ionique (I) de celle-ci.
- 8** Aux concentrations analytiques (comprises entre 10^{-1} et 10^{-3} M), l'activité (a) d'un analyte est supérieure à la concentration de celui-ci.
- 9** Le nombre de chiffres significatifs dans un résultat ne doit pas être inférieur au nombre de chiffres significatifs de la donnée la moins précise.

ÉNONCÉS DES EXERCICES

Conseils pratiques

Avant de procéder à la résolution des exercices numériques, il faut rappeler les remarques générales suivantes :

- les solutions sont toujours électriquement neutres c'est-à-dire que dans un volume donné le nombre de charges positives est égal au nombre de charges négatives
- si nécessaire, écrire la réaction chimique ou l'équilibre ionique et la liste des ions présents à l'équilibre
- écrire la (ou les) formule(s) utilisée(s) en y faisant figurer les données numériques. Effectuer les simplifications et approximations évidentes (en fonction des grandeurs des différentes valeurs) et seulement à ce moment effectuer la résolution numérique
- se rappeler que le résultat doit être d'une précision comparable à celles de données numériques introduites
- toujours rester attentif à respecter l'homogénéité dans les unités utilisées.

Les **principales constantes** nécessaires à la résolution des exercices sont rassemblées dans les tableaux figurant à la fin de l'ouvrage.

Exercices se rapportant aux paragraphes 1 et 2

Exercice 1

Exprimer successivement : a) en mol, b) en mmol, c) en mg, la quantité (Q) de chlorure de sodium contenue dans $50,0 \text{ cm}^3$ d'une solution $0,125 \text{ M}$ de ce sel.

Exercice 2

Calculer la concentration (C), exprimée en g.L^{-1} , d'une solution d'acide acétique $1,00 \text{ M}$.

Exercice 3

Quel volume (V) de solution concentrée d'acide sulfurique ($92,1 \%$ (m/m), de masse volumique = $1,83$), exprimé en cm^3 , faut-il prélever pour préparer un litre d'acide sulfurique $0,500 \text{ M}$?

Exercice 4

Quel volume ($V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) de solution d'acide sulfurique $3,00 \text{ M}$ et quel volume d'eau ($V_{\text{H}_2\text{O}}$), exprimés en litre, faut-il mélanger pour obtenir $1,00 \text{ L}$ de solution $0,500 \text{ M}$?