

## INTRODUCTION

Ce manuel est un supplément aux cours de la matière « Chimie » pour les étudiants de la faculté Médecine générale, qui font leurs études en langue-médiatrice – en français. C'est une base théorique de l'étude des chimies organique et biologique.

Ce manuel se compose de sept chapitres où on expose les notions principales, les termes et les lois de la chimie des solutions. Ils sont introduits graduellement, conformément au plan de la matière et à ses branches.

Le premier chapitre est consacré aux lois de la théorie des solutions. On prête attention surtout aux méthodes d'expression de la concentration des solutions et aux lois d'Henry, de Setchenov I. M. et de Dalton.

Dans le deuxième chapitre on décrit la force des électrolytes et les réactions chimiques qui se réalisent dans les solutions aqueuses des électrolytes.

Dans le troisième chapitre on décrit les propriétés colligatives des solutions. Dans le quatrième chapitre on examine les phénomènes de l'hydrolyse des sels et du potentiel hydrogène.

Dans le cinquième chapitre on examine les théories modernes sur la nature des réactions acido-basiques, la théorie protonolytique des acides et des bases et les solutions tampons.

Dans le sixième chapitre on examine les principes de l'analyse volumétrique, on prête attention surtout à la théorie des indicateurs et aux courbes de titrage. On examine les méthodes d'analyse : la neutralisation, la rédoximétrie et la compléxonométrie.

Dans le septième chapitre on examine les solutions colloïdales et la structure de micelle.

Chaque chapitre se termine par un matériel didactique qui permet de vérifier la compréhension du matériel exposé.

## Chapitre 1. THEORIE DES SOLUTIONS. METHODES D'EXPRESSION DE LA CONCENTRATION

Les solutions ont une grande importance pour les êtres vivants (les nutriments sont absorbés sous forme des solutions ; le plasma sanguin, la lymphe et le suc gastrique sont tous des solutions) ; l'eau naturelle et l'eau minérale sont des solutions.

Si dans un récipient avec de l'eau on met des cristaux de sel de cuisine, de sucre ou de permanganate de potassium, on peut observer que la quantité de la substance solide diminue graduellement. En même temps l'eau où on a ajouté des cristaux acquiert de nouvelles propriétés : elle est de goût salé ou sucré, en cas du permanganate elle de couleur rose, sa densité, son point de congélation et d'autres propriétés changent. On ne peut pas nommer les liquides obtenus l'eau, même s'ils sont de l'aspect physique indiscernable de l'eau, comme en cas du sel et du sucre. Ce sont des solutions.

**La solution** est un système homogène de contenu changeable, qui se compose de deux ou plus composants et des produits de la réaction entre eux.

### Classification des solutions

- **D'après le degré de dispersion (la taille des particules)** on distingue :
  - **systèmes de basse dispersion** (suspensions, émulsions) qui sont hétérogènes, non-transparents et instables au cours du temps ; dans ces systèmes le diamètre des particules est environ  $10^{-5} - 10^{-7}$  mètres ;
  - **solutions vraies (moléculaires)** sont homogènes, transparentes (sauf les métaux et les semi-conducteurs), stables au cours du temps de façon illimitée ; le diamètre des particules est environ  $10^{-8} - 10^{-10}$  mètres ;
  - **solutions colloïdales (sols)** possèdent des propriétés des systèmes de basse dispersion et des solutions vraies : ce sont des systèmes micro-hétérogènes, assez transparents, capables de disperser la lumière considérablement ; elles sont stables si les conditions de l'environnement ne changent pas (c-à-d, thermiquement instables), le diamètre des particules est environ  $10^{-7} - 10^{-8}$  mètres.

- **D'après l'état de matière**, les solutions peuvent être **liquides** (par exemple, l'eau marine), **gazeuses** (par exemple, l'air) ou **solides** (plusieurs alliages métalliques).

Toute solution se compose d'un solvant, d'un soluté et des produits de la réaction entre eux. D'habitude le composant, dont la fraction peut être augmentée jusqu'à 100 %, sans changement du caractère homogène du système, est appelé **solvant**.

La dissolution est un processus spontané et réversible. Cependant la dissolution est limitée par l'état de l'équilibre dynamique, quand la vitesse de la dissolution de l'espèce est égale à la vitesse de sa cristallisation.

- **D'après le degré de saturation**, les solutions peuvent être *saturées, insaturées et sursaturées*.

*Une solution saturée contient la quantité maximale du soluté, à température donnée.*

Par exemple, si dans 100 g de H<sub>2</sub>O on ajoute 50 g de NaCl, à 20°C, dans cette masse de l'eau seulement 36 g du sel peuvent se dissoudre ; 14 g du chlorure de sodium qui restent, se trouvent sur le fond du bécher, sous forme de cristaux.

*Une solution insaturée contient une quantité du soluté inférieure à celle de la solution saturée.* A température normale, dans une solution insaturée on peut dissoudre encore une certaine quantité du soluté.

Si dans 100 g de l'eau, à 20 °C, on ajoute une masse de chlorure de sodium inférieure à 36 g, par exemple, 6 g ou 30 g, la solution sera insaturée.

*Une solution insaturée contient une quantité du soluté supérieure à celle de la solution saturée.* Dans les solutions de ce type, l'excès du soluté tombe en précipité immédiatement après une action physique, par exemple après l'agitation : dans les solutions sursaturées il se déroule la cristallisation du soluté.

Par exemple, au réchauffement jusqu'à 100°C, 39,8 g de NaCl se dissolvent dans 100 g de l'eau. Si l'on refroidit la solution jusqu'à 20°C, l'excès du sel tombe en précipité.

On appelle la solubilité la faculté d'une espèce de se dissoudre dans un solvant.

La solubilité est exprimée par le **coefficient de solubilité, qui est égal au rapport de la masse du soluté et de la masse du solvant**. Les unités du coefficient de solubilité sont g/l de l'eau ou g/100 g de l'eau, parfois – g/100 g de la solution.

D'après la solubilité dans l'eau, on distingue trois groupes des espèces :

- **solubles**, quand dans 100 g de l'eau plus de 10 g de l'espèce se dissolvent ;
- **hypo-solubles**, quand dans 100 g de l'eau moins de 1 g de l'espèce se dissout ;
- **presque insolubles**, si moins de 0,01 g de l'espèce se dissout dans la solution. Dans la nature il n'existe pas d'espèces chimiques absolument insolubles, seulement la vitesse de dissolution dans ce cas est proche à zéro.

#### **Effets thermiques de la dissolution. Mécanismes de la dissolution des espèces dans l'eau**

La dissolution des espèces chimiques est accompagnée par des effets thermiques divers qui dépendent de la nature de l'espèce donnée.

Le schéma du processus de dissolution :



**Q- la chaleur de dissolution** – c'est la quantité de la chaleur qui est dégagée ou absorbée lors de la dissolution de 1 mol de la substance.

La dissolution d'une **espèce solide** se compose de deux stades consécutifs, chaque stade est accompagné par un effet thermique :

- 1) La destruction du réseau cristallin du soluté se passe avec les dépenses de l'énergie (-Q)
- 2) La formation des composés hydratés – la réaction des particules de l'espèce avec des molécules de l'eau, qui se passe avec le dégagement de l'énergie (+Q).

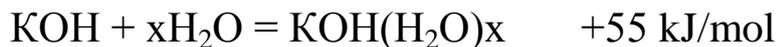
- Si l'énergie dépensée pour la destruction du réseau cristallin est supérieure à l'énergie de la formation des composés hydratés, la dissolution est accompagnée par le **refroidissement** de la solution – le processus est endothermique.

*Exemple* : Lors de la dissolution du chlorure de sodium ou du nitrate d'ammonium, la chaleur est absorbée, la solution se refroidit considérablement :



- Si la chaleur dégagée lors de la formation des composés hydratés est supérieure à la chaleur nécessaire à la destruction du réseau cristallin, la dissolution est accompagnée par le **réchauffement**, le processus est exothermique.

*Exemple* : Lors de la dissolution de l'hydroxyde de potassium ou de l'acide sulfurique, la chaleur se dégage, on observe un fort réchauffement de la solution :



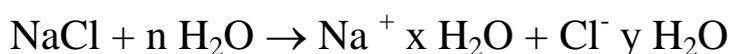
Lors de la dissolution des liquides et des gaz, il n'est pas nécessaire de détruire le réseau cristallin, pour cette raison la dissolution des liquides et des gaz est presque toujours un processus exothermique.

La formation des solutions est un processus physico-chimique, dans lequel on distingue des étapes suivantes :

### **1. Destruction de la structure de la substance initiale**

A) Lors de la dissolution des substances solides à réseau cristallin ionique, il se passe l'interaction ion-dipôle entre le solvant et le soluté, cela amène à la destruction du réseau cristallin.

*Exemple* : Lors de la dissolution de NaCl les molécules-dipôles de l'eau entourent les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , qui forment le réseau cristallin de la substance. Cela amène à l'affaiblissement des forces d'attraction entre les ions, ces derniers se déplacent dans la solution sous forme d'ions hydratés.



B) *Exemple* : Lors de la dissolution des composés à liaison polaire covalente (HCl) dans l'eau, il se passe l'interaction dipôle-dipôle des molécules-dipôles de l'électrolyte avec les molécules-dipôles de l'eau.

Dans ce cas la liaison dans la molécule HCl devient plus polaire, puis elle se transforme en ionique. En résultat de ce processus, dans la solution les ions hydratés se forment.

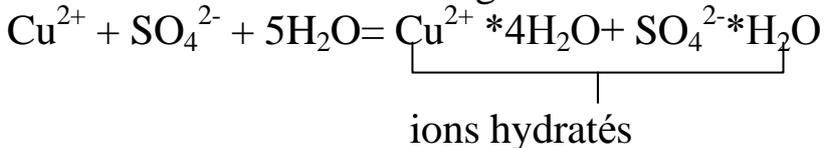


2. **Solvatation** est le processus de la formation des solvates et des hydrates – des composés instables à contenu changeable, qui se forment lors de l'interaction des particules du soluté avec les molécules du solvant. Si le solvant est l'eau, le processus est appelé ***l'hydratation***.

Lors de la dissolution du sulfate de cuivre dans l'eau, il se passe sa dissociation en ions :



Les ions formés interagissent avec les molécules de l'eau :



Lors de l'évaporation il se forme le cristal-hydrate



Les espèces cristallines qui contiennent des molécules de l'eau sont appelées **les cristallosolvates**, l'eau qui est composant des cristallosolvates est appelée l'eau **de cristallisation**.

*Exemple* :  $\text{CuSO}_4 * 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 * 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 * 12\text{H}_2\text{O}$

3. **Diffusion**. C'est le processus de la répartition régulière des solvates (hydrates) dans tout le volume du solvant.

### **Influence des facteurs divers sur la solubilité des espèces**

La solubilité dépend de la nature du soluté et du solvant, de la température et de l'action des espèces supplémentaires.

#### **Nature des substances qui composent la solution**

Les substances qui se composent des molécules non-polaires se dissolvent mieux dans les solvants non-polaires. Par exemple, le soufre se dissout bien dans le disulfure de carbone, il ne se dissout

presque pas dans l'eau. Le dioxygène est 10 fois moins soluble dans l'eau que dans le benzène.

Les espèces à liaison ionique, covalente et polaire se dissolvent dans les solvants polaires. Cependant les nouvelles structures ioniques cristallines sont plus stables que les structures moléculaires, pour cette raison, quand l'énergie du réseau cristallin est grande et l'énergie de solvation est petite, la solubilité de ces espèces dans l'eau est petite ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CaF}_2$  etc).

Les polymères à liaison covalente (diamant, dioxyde de silicium etc) possède l'énergie maximale du réseau cristallin, pour cette raison la solubilité de ces espèces dans tous les solvants est très petite.

### **Température**

Selon le principe de Le Chatelier, la valeur de l'effet thermique de la dissolution d'une espèce dans un solvant donné influence sur la dépendance de la solubilité de la température.

Si la dissolution d'une espèce est un processus exothermique, à l'élévation de la température sa solubilité diminue. Au réchauffement la solubilité de la plupart des sels augmente.

Si la dissolution d'une espèce est un processus endothermique, à l'élévation de la température sa solubilité augmente.

Presque tous les gaz se dissolvent en dégageant de la chaleur, pour cette raison à l'élévation de la température la solubilité des gaz dans les liquides diminue, à l'abaissement de la température elle augmente.

### **Pression**

Selon le principe de Le Chatelier, à l'augmentation de la pression l'équilibre se déplace au sens de la diminution du volume du système.

Lors de la dissolution des espèces solides et liquides dans un liquide, le volume ne change pas beaucoup, c'est pourquoi la pression n'influence pas considérablement sur la solubilité des espèces.

**La solubilité des gaz dépend de la pression**, parce que dans ce cas le volume du système change considérablement.

A l'augmentation de la pression, la solubilité des gaz augmente. **La loi d'Henry** décrit la solubilité des gaz dans un mélange :

**« A température constante la solubilité d'une espèce volatile est proportionnelle à sa pression partielle au-dessus de la solution ».**

$$c = k * P$$

où – c - concentration du gaz dans la solution saturée, mol/l;

P – pression du gaz X au-dessus de la solution, Pa;

K – constante d'Henry,  $\text{mol} \times \text{l}^{-1} \times \text{Pa}^{-1}$  .

La loi est applicable pour les solutions diluées, en cas des petites pressions et de l'absence de la réaction chimique avec le solvant.

S'il s'agit de la dissolution de plusieurs gaz dans un mélange de gaz, la solubilité de chaque composant est décrite dans **la loi de Dalton** :

**« A température constante, la solubilité de chacun des composants du mélange de gaz est proportionnelle à la pression partielle du composant au-dessus du liquide, elle ne dépend pas de la pression totale du mélange et des autres composants ».**

$$c = K \times P_{(i)}$$

On calcule la pression partielle d'un composant à l'aide de la formule

$$P_{(i)} = P_{\text{tot}} \times (X_i)$$

où  $p_i$  – pression partielle du composant de gaz ;

$P_{\text{tot}}$  – pression totale du mélange de gaz ;

$(X_i)$  – fraction molaire du composant de gaz.

La présence des électrolytes dans l'eau diminue la solubilité des gaz, parce qu'il se passe l'hydratation des ions des électrolytes par les molécules du solvant. Le physiologiste russe Setchenov I. M. a été le premier qui a noté cette particularité.

**« En présence des électrolytes la solubilité des gaz dans les liquides diminue ; il se passe la salaison des gaz ».**

L'expression mathématique de la loi de Setchenov :

$$C = C_0 * e^{-K C_e}$$

**C**- solubilité du gaz en présence de l'électrolyte

**C<sub>0</sub>**- solubilité du gaz dans le solvant pur

**K**- constante de Setchenov, qui dépend de la nature du gaz et de l'électrolyte et de la température

**C<sub>e</sub>**- concentration de l'électrolyte

### Méthodes d'expression de la concentration des solution

Le rapport de la quantité ou de la masse d'une substance et du volume ou de la masse du système donné est appelé *la concentration*.

---

Il existe quelques méthodes d'exprimer la concentration des solutions :

1. **Fraction massique ( $\omega$ )** – le rapport de la masse du composant  $m(x)$  et de la masse de la solution  $m(\text{solution})$

$$\omega = \frac{m(x)}{m(\text{solution})}$$

D'habitude la fraction massique du soluté (**w**) est exprimée en pourcentage

$$\omega = \frac{m(x)}{m(\text{solution})} * 100\%$$

où :

$m(x)$  - masse du soluté, g

$m(\text{solution})$  –masse de la solution, g

$$m(\text{solution}) = (m(x) + m(\text{solvant}))$$

$$m(\text{solution}) = V * \rho$$

où :

$m_{(\text{solvant})}$  - masse du solvant - de l'eau, g  
 $\rho$ - densité de la solution, g/ml;  
 V-volume de la solution, ml

La fraction massique montre le nombre de grammes du soluté dans 100 g de la solution.

2. **Concentration molaire ( $C_M$ )** (molarité M) – le rapport de la quantité du soluté et du volume de la solution :

$$C_M = \frac{n(x)}{V(s)} = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V(s)}$$

Où :

$m(x)$  – masse du soluté, g  
 $M(x)$  – masse molaire du soluté, g/mol  
 $V_s$  – volume de la solution, l  
 L'unité de la concentration molaire – mol/l

La concentration molaire montre le nombre de moles du soluté dans un litre de la solution.

3. **La concentration molaire équivalente ( $C(1/z)$ )** ou **la concentration normale  $C_n$**  (normalité) – le rapport du nombre d'équivalents du soluté et du volume de la solution :

$$C(1/z) = \frac{n(1/zx)}{V(s)} = \frac{m(x)}{M(1/zx) \cdot V(s)}$$

Où :

$n(1/zx)$ - quantité de matière équivalente de la substance, mol;  
 $m(x)$  – masse du soluté, g;  
 $M(1/zx)$  – masse molaire équivalente du soluté, g/mol;  
 $V_s$  – volume de la solution, l.  
 L'unité de la concentration normale – g-eq/l ou mol/l  
 La masse molaire équivalente de la substance  $M(1/z x)$  – le rapport de sa masse molaire (M) et du nombre d'équivalence (z)  
 $M(1/zx) = M(x) / z$

- Pour calculer la masse molaire équivalente d'un *acide*, il faut diviser sa masse molaire sur la basicité de l'acide :

$$M(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / 2 = 98/2 = 49 \text{ g/mol}$$

- Pour calculer la masse molaire équivalente d'une *base*, il faut diviser sa masse molaire sur l'acidité de la base :

$$M(1/z \text{Ba}(\text{OH})_2) = M(\text{Ba}(\text{OH})_2) / 2 = 171/2 = 85,59 \text{ g/mol}$$

- Pour calculer la masse molaire équivalente d'un *sel*, il faut diviser sa masse molaire sur le produit de la valence (degré d'oxydation) du métal et du nombre des ions du métal dans une molécule :

$$M(1/z \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) / 2 * 3 = 342 / 6 = 57 \text{ g/mol}$$

4. **La concentration molaire  $C_b$**  (molalité) – le rapport de la quantité de soluté et de la masse de solvant :

$$C_b = \frac{n(x)}{m(\text{solv})} = \frac{m(x)}{M(x) * m(\text{solv})}$$

où :

$n(x)$  – quantité du soluté, mol

$m(x)$  – masse du soluté, g

$m(\text{solv})$  – masse du solvant, kg

$M(x)$  – masse molaire du soluté, g/mol.

L'unité de la molalité – mol/kg.

5. **La fraction molaire (molale)  $N$**  – le rapport de la quantité de soluté ou de solvant et de la quantité totale de tous les composés dans la solution :

$$N(x) = \frac{n(x)}{n(\text{solv}) + n(x)} \quad \text{ou} \quad N(\text{solv}) = \frac{n(\text{solv})}{n(\text{solv}) + n(x)}$$

ou :

$N(x)$  – fraction molale du soluté,

$N(\text{solv})$  – fraction molale du solvant,

$n(x)$  – nombre de moles du soluté,

$n(\text{solv})$  – nombre de moles du solvant.

La fraction molale est exprimée en unité fractionnaire ou en pourcentage.

6. **La fraction volumique ( $\phi$ )** – le rapport du volume du composant  $V(x)$ , contenu dans le système et du volume total du système  $V(\text{sys})$

$$\phi = \frac{V(x)}{V(\text{sys})}$$

Où :

$V(x)$ - volume d'un composant du système, l

$V(\text{sys})$ - volume du système, l

La fraction volumique peut être exprimé en pourcentage ou peut être sans unité.

7. **La concentration massique ( $\rho$ )** – le rapport de la masse du composant  $m(x)$ , contenu dans le système (solution) et du volume de ce système (solution)  $V(\text{solution})$

$$\rho = \frac{m(x)}{V(\text{solution})} \quad \text{g/l}$$

où :

$m(x)$ - masse d'un composant du système ou de la solution, g

$V(\text{solution})$ - volume de la solution, l

8. **Le titre de la solution (T)** – masse de la substance (x), contenue dans un centimètre cube ou dans un millilitre de la solution

$$T = \frac{m(x)}{V(\text{solution})} \quad ; \quad T = \frac{C(1/z \ x) * M(1/z \ x)}{1000} \quad \text{g/ml}$$

## Méthodes du passage d'un type de la concentration à un autre. Loi des équivalents

Quand on passe de  $\omega\%$  à  $C(x)$  (concentration molaire), on utilise la formule :

$$C(x) = \frac{\omega\% \cdot \rho \cdot 10}{M(x)},$$

Quand on passe de  $\omega\%$  à  $C(1/z x)$  – à la concentration molaire équivalente :

$$C(1/z x) = \frac{\omega\% \cdot \rho \cdot 10}{M(1/z x)},$$

où :

$\rho$  - densité de la solution, g/ml;

$\omega\%$  - fraction massique du soluté (en %);

$M(x)$  – masse molaire du soluté, g/mol

$M(1/z x)$  – masse molaire équivalente du soluté.

**Selon la loi des équivalents, « au moment d'équivalence, les produits des concentrations molaires équivalentes  $C(1/z)$  et des volumes des solutions ( $V$ ) des réactifs sont égaux ».**

Expression mathématique :

$$C_{1/z_A} \cdot V_A = C_{1/z_B} \cdot V_B.$$

où :

$C_{1/z_A} \cdot V$  – nombre de moles équivalents de la substance (A)

$C_{1/z_B} \cdot V$  – nombre de moles équivalents de la substance (B)

## Exemples des exercices

**Exemple 1.** Calculer la concentration molaire équivalente de l'acide, si 9,8 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sont contenus dans 2 litres de la solution.

Résolution. On calcule la masse molaire équivalente de l'acide :

$$M(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4) = 98/3 = 32,67 \text{ g/mol}$$

On calcule la masse molaire équivalente de l'acide :

$$C(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{solution}}} = \frac{9,8}{32,67 \cdot 2} = 0,15 \text{ mol/l}$$

**Exemple 2.** Calculer le titre (g/ml) de la solution de chaux éteinte à concentration molaire d'hydroxyde de calcium égale à 0,01 mol/l.

Résolution. On calcule la masse d'hydroxyde de calcium :

$$C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot V_{\text{solution}}}$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = C(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot V_{\text{solution}}$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,01 \cdot 774 \cdot 1 = 0,74 \text{ g}$$

On calcule le titre

$$T(\text{Ca}(\text{OH})_2) = m(\text{Ca}(\text{OH})_2) / 1000 = 0,74 / 1000 = 0,00074 \text{ g/ml.}$$

**Exemple 3.** Calculer les masses de l'eau et de couperose cuivrique  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  qu'il faut prendre pour préparer 1 litre de la solution qui contient 8 % du sel déshydraté. La densité de la solution  $\text{CuSO}_4$  est égale à 1,084 g/ml (fraction massique 8 %).

Résolution. La masse 1 litre de la solution obtenue est  $1000 \cdot 1,084 = 1084 \text{ g.}$

On calcule la masse du sel déshydraté

$$m(\text{CuSO}_4) = w \cdot \rho \cdot V_{\text{solution}} = 0,08 \cdot 1,084 \cdot 1000 = 86,72 \text{ g.}$$

La masse molaire  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O} = 249,7 \text{ g/mol}$

La masse molaire  $\text{CuSO}_4 = 159,6 \text{ g/mol.}$

On écrit la proportion :

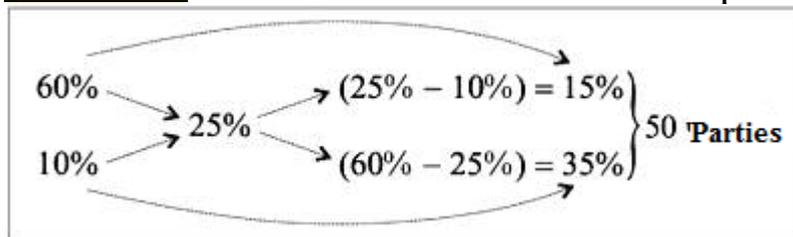
$$\begin{array}{r} 249,7 \text{ g CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O} \\ x \end{array} \quad \begin{array}{r} - 159,6 \text{ CuSO}_4 \\ - 86,7 \text{ g.} \end{array}$$

$$x = \frac{249,7 \cdot 86,7}{159,6} = 135,6$$

Pour préparer un litre de la solution de couperose cuivrique il faut prendre 135,6 g de cristal-hydrate  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  et  $1084 - 135,6 = 948,4$  g de l'eau.

**Exemple 4.** Calculez les masses des solutions d'un sel à 60% et à 10% qu'il faut prendre pour préparer 300 g de la solution à 25%.

*Résolution.* On utilise le principe de « croix »



La masse de la solution est 300g, donc la masse d'une partie :  $300/50 = 6$  g. Par conséquent,  $m_1 = 6 \cdot 15 = 90$  g,  $m_2 = 6 \cdot 35 = 210$  g.

**Exemple 5.** Calculez la masse de chlorure de sodium, qu'il faut prendre pour préparer la solution à fraction massique 10 % dans 270 ml de l'eau.

*Résolution.* On calcule la masse de NaCl à l'aide de la formule :

$$w(\%) = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\%$$

par conséquent,

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{w \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{100 - w}$$

On calcule la masse de l'eau à l'aide de la formule :

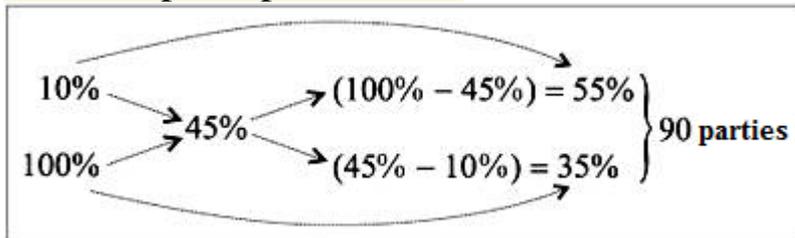
$$m_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 270 \cdot 1 = 270 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3, m(\text{NaCl}) = \frac{10 \cdot 270}{100 - 10} = 30 \text{ g}$$

Pour préparer la solution à fraction massique de chlorure de sodium 10 %, il faut dissoudre 30 g de NaCl dans 270 ml de l'eau.

**Exemple 6.** Quelle est la masse du sel sec qu'il faut ajouter dans 250 g de la solution à 10% pour préparer la solution à 45% ?

Résolution. On admet que le sel sec est une solution à  $\omega_2 = 100\%$ . On utilise le principe de croix.



On calcule la masse d'une part à partir de la première solution :  $250/55 = 4,5$  g. On calcule la masse du sel sec :  $m(\text{s.s.}) = 4,5 \cdot 35 = 158$  g.

**Exemple 7.** Quel est le volume d'hydroxyde de sodium à fraction massique 22% (densité = 1,20 g/ml) qu'il faut prendre pour préparer 200 ml de la solution à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l ?

Résolution. Si on connaît la fraction massique d'hydroxyde de sodium et la densité de sa solution, on peut calculer la concentration molaire équivalente de la solution d'hydroxyde de sodium à l'aide de la formule du passage d'un type de la concentration à un autre :

$$C_{1/z}(\text{NaOH}) = \frac{\omega\% \cdot \rho \cdot 10}{M(\text{NaOH})} = \frac{22 \cdot 1,20 \cdot 10}{40} = 6,6 \text{ mol/l}$$

Après le calcul de la concentration, à l'aide de la loi des équivalents on peut calculer le volume de cette solution nécessaire à la préparation de 200ml à 0,1 mol/l :

$$C_{1/z} \text{ NaOH} \cdot V \text{ NaOH} = C_{1/z} \text{ NaOH} \cdot V \text{ NaOH}$$

$$6,6 * V \text{ NaOH} = 200 \text{ ml} * 0,1 \text{ par conséquent}$$

$$V \text{ NaOH} = 3,03 \text{ ml}$$

**Questions et exercices pour l'auto-contrôle des étudiants  
sur le thème : « Méthodes d'expression de la concentration des  
solutions »**

1. 100 g de l'eau ont été évaporés de 400 g de la solution d'acide sulfurique à fraction massique 50 %. Quelle est la fraction massique d'acide sulfurique dans la solution reçue ?
2. Quelle est la masse de la solution de chlorure de sodium à fraction massique 30% qu'il faut ajouter dans 300 g de l'eau pour préparer la solution à fraction massique 10% ?
3. On a mélangé les solutions de chlorure de sodium : 300 g de la solution à fraction massique 25% et 400 g de la solution à fraction massique 40%. Calculez la fraction massique de chlorure de sodium dans la solution reçue.
4. Après le refroidissement, 50 g de la substance sèche se sont dégagés de 400 g de la solution à fraction massique 20%. Quelle est la fraction massique de la substance dans la solution obtenue ?
5. Dans 500 ml de la solution d'acide nitrique à fraction massique 32% (densité= 1,14 g/ml) on a ajouté 200 ml de l'eau. Calculez la fraction massique d'acide nitrique dans la solution obtenue.
6. Quel est le volume d'acide chlorhydrique à fraction massique 23,8% (densité= 1,12 g/ml) qu'il faut prendre pour préparer 200 ml de la solution à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l ?
7. Quel est le volume d'hydroxyde de potassium à fraction massique 25,1% (densité 1,23g/ml) qu'il faut prendre pour préparer 250 ml de la solution à concentration molaire équivalente 0,01 mol/l ?
8. Quel est le volume de l'eau qu'il faut ajouter dans 100 ml de la solution d'acide sulfurique à 20% (densité = 1,14 g/ml) pour obtenir la solution à 5% ?
9. La densité de la solution d'acide sulfurique à 15% est égale à 1,105 g/ml. Calculez : a) la concentration molaire équivalente, b) la concentration molaire.
10. Combien de millilitres de l'eau faut-il ajouter dans 200 ml de la solution de  $H_3PO_4$  à 50% ( $\rho = 1,43$  g/ml) pour obtenir la solution à 20%.
11. Combien de grammes de KOH faut-il ajouter dans 200 ml de la solution à 10% ( $\rho = 1,12$  g/ml) pour préparer la solution à 25%.

## Chapitre 2. ELECTROLYTES. EQUILIBRES DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DES ELECTROLYTES

En 1887 le savant suédois Svante Arrhenius a proposé la théorie de la dissociation électrolytique pour expliquer les propriétés des solutions des électrolytes.

Les positions principales de cette théorie :

1. En résultat de l'interaction chimique avec les molécules de l'eau, certaines substances se décomposent en ions. Le processus de décomposition d'un électrolyte en ions sous l'action des molécules polaires du solvant ou lors de la fusion, est appelé la dissociation électrolytique, les substances sont appelées les électrolytes.
2. La dissociation électrolytique est un processus réversible.
3. Les ions chargés positivement sont appelés les cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  etc), ceux chargés négativement – les anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  etc).

**Les acides** sont des substances qui lors de la dissociation ne cèdent qu'un cation d'hydrogène  $\text{H}^+$  (parmi les cations).

Les équations de dissociation des acides :



**Les bases** sont des substances qui ne cèdent que les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  (parmi les anions).

Les équations de dissociation des bases :

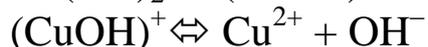


La dissociation des acides polybasiques et des bases polyacides se réalise par des étapes :

a) les équations de dissociation de l'acide carbonique :



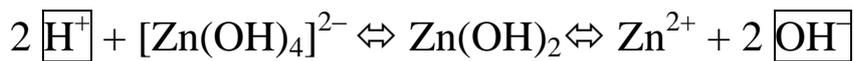
b) les équations de dissociation d'hydroxyde de cuivre (II):



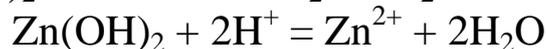
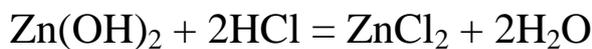
**Les sels** sont des substances qui se composent des cations des métaux ou du cation d'ammonium et des anions des résidus acides. Dans les solutions, presque tous les sels se dissocient complètement, par ex. :



**Les hydroxydes amphotères** sont des composés de type  $M(OH)_n$  presque insolubles dans l'eau, qui réagissent avec les acides et les alcalis. La dualité des hydroxydes amphotères est liée à ce qu'ils peuvent dissocier de la manière des bases et de la manière des acides. Par exemple, dans la solution diluée d'hydroxyde de zinc on observe les équilibres suivants :



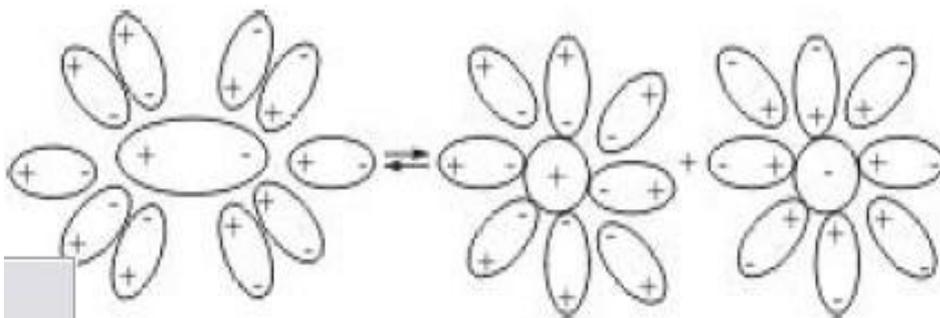
Si dans ce système on ajoute de l'acide, la concentration des cations d'hydrogène augmente et l'équilibre se déplace à droite : l'hydroxyde de zinc réagit de la manière des bases. Si l'on ajoute de la base, l'équilibre se déplace à gauche, l'hydroxyde de zinc réagit de la manière des acides.



On rapporte aux hydroxydes amphotères les hydroxydes de béryllium, de zinc, d'aluminium, de chrome (III), d'étain, de plomb, etc..

### Mécanismes de la dissociation électrolytique

Le phénomène de la dissociation électrolytique est expliqué par ce que l'interaction des molécules polaires du solvant avec les molécules du soluté à liaison covalente polaire, par ex., avec le chlorure d'hydrogène, amène à l'affaiblissement de la liaison entre les atomes qui forment les molécules de la substance, et à leur décomposition en ions.



Im.1 Schéma de la dissociation d'une molécule polaire en ions dans la solution

**Le réseau cristallin ionique** est décomposé par les molécules polaires du solvant à cause de l'interaction électrostatique avec les ions qui forment les sels secs.



Le processus de la dissociation électrolytique peut être caractérisé par les grandeurs suivantes :

- Le degré de dissociation électrolytique  $\alpha$ ;
- La constante de dissociation  $K_d$ .

### Degré de la dissociation électrolytique

*Le degré de dissociation électrolytique est le rapport entre le nombre de moles de substance décomposée en ions et le nombre total de moles du soluté dans la solution.*

$$\alpha = n_{\text{diss}}/N_{\text{tot}}$$

où :  $\alpha$  – degré de dissociation électrolytique,

$N_{\text{tot}}$  – nombre des molécules dissoutes,

$N_{\text{diss}}$  – nombre des molécules décomposées en ions.

Le degré de dissociation peut être exprimé en fraction unitaire et en pourcentage.

D'après le degré de dissociation, on distingue les électrolytes forts, faibles et de la force moyenne.

**Les électrolytes forts** possède  $\alpha$  supérieur à 30 % dans la solution aqueuse. Ce sont :

- des acides minéraux forts : HCl, HBr, HI, HClO<sub>4</sub>, HClO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dil.), HNO<sub>3</sub>, HMnO<sub>4</sub>
- des alcalis : LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, FrOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ra(OH)<sub>2</sub>
- presque tous les sels solubles.

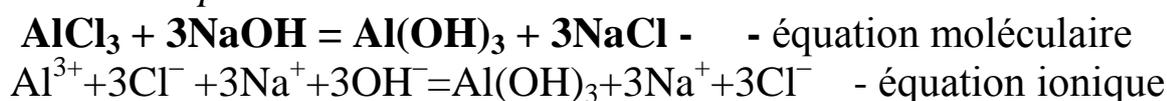
**Les électrolytes faibles** possède  $\alpha$  inférieur à 3 % dans la solution aqueuse. Ce sont :

- presque toutes les substances organiques
- les acides faibles, les bases (sauf les alcalis)
- plusieurs composés binaires (H<sub>2</sub>O, oxydes etc.)
- certains sels, l'hydroxyde d'ammonium NH<sub>4</sub>OH

**Les électrolytes de la force moyenne** possède  $\alpha$  de 3 à 30 %. Les acides phosphoriques, sulfureux et oxalique possèdent  $\alpha \approx 30\%$ , on peut les appeler les électrolytes de la force moyenne.

Quand on écrit la formule des composés ionique-moléculaire, on l'écrit sous l'aspect dans lequel la plus grande part de la substance est présente dans la solution, c'e-à-d on écrit la formule des électrolytes faibles, des composés hypo-solubles et gazeux sous l'aspect moléculaire, la formule des électrolytes forts et solubles sous l'aspect ionique.

*Exemple 1:*



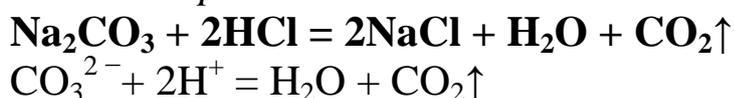
Quand on exclut les ions qui ne participent pas à la réaction, on obtient :



*Exemple 2:*



*Exemple 3:*



### **Facteurs qui influencent sur le degré de dissociation**

Le degré de dissociation électrolytique dépend de la nature de l'électrolyte dissout et de la nature du solvant, de la concentration de la solution, de la température et de la présence des substances étrangères.

#### **Influence de la température**

A l'élévation de la température, le degré de dissociation des électrolytes faibles augmente.

#### **Influence de la concentration du soluté**

L'augmentation de la concentration du soluté dans la solution amène à la diminution du degré de dissociation, parce que chaque molécule du soluté peut réagir avec la moindre quantité des molécules du solvant. *Après la dilution de la solution avec de l'eau, le degré de dissociation augmente*

(loi de la dilution d'Ostwald). Le degré de dissociation possède la valeur maximale ( $\alpha = 1$ ) dans la solution infiniment diluée.

### **Influence des ions homonymes**

L'addition d'un sel de l'acide ou d'un acide plus fort dans la solution de l'acide faible amène à la diminution du degré de dissociation. Cette diminution peut être expliquée si l'on applique le principe de Le Chatelier par rapport à l'équilibre de la dissociation :  $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$   
L'augmentation de la concentration d'un des produits de la dissociation amène au déplacement de l'équilibre à gauche et à l'augmentation de la concentration des molécules d'acide non-dissociées. Cela amène à la diminution du degré de dissociation.

### **Influence de la nature du solvant**

Plus grande est la polarité du solvant, plus grand est le degré de dissociation du soluté, à cause la force d'interaction des ions de la substance avec le solvant.

### **Influence de la nature du soluté**

Plus grande est la polarité de la liaison chimique et moins fortes sont les liaisons dans la substance, plus grand est le degré de dissociation. Les substances à liaison ionique ou covalente et à liaison très polaire se rapportent aux électrolytes forts. D'habitude les électrolytes faibles et de la force moyenne possèdent la liaison covalente hypo-polaire.

*Exemple 1.* Dans la rangée des acides halogénohydriques (HF – HCl – HBr – HI) la longueur de la liaison augmente, par conséquent l'énergie de la liaison diminue, cela veut dire que le degré de dissociation augmente et les propriétés acides sont plus fortes.

*Exemple 2.* Les composés de la classe des hydroxydes (des bases et des acides contenant de l'oxygène) possèdent le fragment (E-O-H) dans sa structure. S'il est facile de rompre la liaison – O – H, le type acide de la dissociation prédomine ; s'il est facile de rompre la liaison E – O, le type basique de la dissociation prédomine ; si les forces de deux liaisons sont presque égales, l'hydroxyde possède des propriétés amphotères.

### Loi de la dilution d'Ostwald

Dans les solutions des électrolytes faibles le processus de la dissociation est réversible, il se fait l'équilibre qui peut être caractérisé par la constante d'équilibre  $K_d$ :



$$K_{KA} = [K^+][A^-]/[KA],$$

où :  $[K^+]$ ,  $[A^-]$  - concentrations des ions  $K^+$ ,  $A^-$  dans la solution (en mol/l) ;

$[KA]$  - concentration des molécules KA dans la solution.

A température déterminée la valeur  $K_d$  est une valeur constante, elle ne dépend pas de la concentration.

### Lien entre $K_d$ , $\alpha$ et $C_M$

La concentration des ions  $K^+$  et  $A^-$  dans la solution de la substance KA est égale à :

$[K^+]=[A^-] = \alpha \cdot C_M$ , la concentration des molécules KA non-dissociées dans la solution est égale à :  $[KA]=(1-\alpha) \cdot C_M$ ,

Par conséquent  $K = \alpha^2 C_M^2 / (1 - \alpha) C_M$  ou

$$K = \alpha^2 C_M / (1 - \alpha)$$

Dans ce cas, si  $\alpha \ll 1$ ,  $(1 - \alpha) \approx 1$ , par conséquent

$$\alpha = \sqrt{K / C_M}$$

Cette équation est la démonstration mathématique de la loi de la dilution d'Ostwald : « *A la diminution de la concentration de l'électrolyte dans la solution, le degré de la dissociation électrolytique augmente* ».

La dissociation des acides polybasiques et des bases polyacides se réalise par des étapes, chaque stade de la dissociation se caractérise par la constante de dissociation en gradins :



$$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ (25}^\circ \text{ C)}.$$



$$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4,70 \cdot 10^{-11} \text{ (25}^\circ \text{ C)}.$$

Suivant ces données, la dissociation d'un électrolyte fort se réalise principalement au premier stade.

## Equilibre dans les solutions des électrolytes hypo-solubles. Produit de solubilité

Dans la nature il n'existe pas de substances absolument insolubles. Même les substances hypo-solubles se dissolvent en certain degré :

### Electrolyte solide $\Leftrightarrow$ sa solution saturée



Par conséquent  $K_{dis} = [K^+][A^-] / [KA_{sol}]$

ou  $K_{dis}[KA_{sol}] = [K^+][A^-]$ ,

où :  $K_{dis}$  – constante de dissociation.

Le produit de deux constantes dans la partie gauche de l'équation est une constante qui est appelée le *produit de solubilité* et désignée PS, c-à-d

$$\boxed{PS = [K^+][A^-] = S \cdot S}$$

*Le produit de solubilité est le produit des concentrations des ions d'un électrolyte hypo-soluble dans sa solution saturée. A température constante cette valeur est constante.*

### Conditions de la formation et de la dissolution des précipités

- 1) Si le produit des concentrations des ions est supérieur à PS, le précipité se forme, parce que la solution est sursaturée.
- 2) Si le produit des concentrations des ions est inférieur à la valeur de PS, le précipité ne peut pas se former (ou il doit se dissoudre s'il s'est déjà formé), parce que dans ces conditions la solution est insaturée.

### Principes de la théorie des solutions des électrolytes forts

Si l'on connaît la valeur du coefficient isotonique, on peut calculer la valeur du degré de dissociation de la solution d'un électrolyte fort. Ces valeurs changent suivant la concentration de la solution dans l'intervalle 0,9 ~ 0,97. En même temps les mesures de la conductance électrique montrent que dans les solutions des électrolytes forts il n'y a pas de molécules non-dissociées. Quelle est la cause de cette différence ?

Lors de la dissolution des électrolytes très forts dans l'eau, il se passe non seulement la décomposition du réseau ionique cristallin ou la

rupture de la liaison covalente polaire, mais aussi l'interaction des ions formés et des molécules du solvant avec la formation des particules solvatées. A cause de la répartition de la charge de l'ion à la surface de la membrane solvatée, les particules formées peuvent réagir électrostatiquement avec d'autres particules à charge inverse. En résultat dans la solution il se forme des associants neutres qui réagissent de la manière des molécules non-dissociées. Ces particules sont appelées les couples ioniques. Le couple ionique ne peut pas être considéré comme une molécule, parce que la distance entre les ions dans ce couple à cause des membranes solvatées des ions est considérablement supérieure à celle dans les molécules non-dissociées. La présence des couples ioniques de ce type dans la solution influence sur ses propriétés physico-chimiques, parce que la mobilité des ions diminue. Pour cette raison on utilise la notion du degré de dissociation apparent, quand on parle des électrolytes forts.

Les méthodes de la description quantitative des propriétés physico-chimiques des solutions des électrolytes faibles ne conviennent pas aux solutions des électrolytes forts entre les particules desquelles il y a des interactions ioniques. C'est pourquoi pour la description quantitative des propriétés physico-chimiques des électrolytes forts on utilise une nouvelle valeur – l'activité ( $a$ ), qui dans les équations remplace la concentration.

$$a = f \cdot C,$$

où :  $C$  – concentration de l'ion exprimée en mol/l ;

$a$  – activité de l'ion dans la solution;

$f$  – coefficient d'activité de l'ion.

Le coefficient d'activité ne dépend que de la charge et de la force ionique de la solution.

**La force ionique de la solution  $I$**  est la demi-somme des produits des concentrations de tous les ions qui se trouvent dans la solution et des carrés de leurs charges ( $z$ ):

$$I = 0,5(C_1z_1^2 + C_2z_2^2 + \dots + C_nz_n^2) = 0,5 \sum C_i z_i^2$$

Le coefficient d'activité de l'ion dans les solutions diluées dépend de la charge et de la force ionique, on le calcule à l'aide de la formule :

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{I}$$

## Exemples des exercices

**Exemple 1.** A quelle concentration de la solution le degré de la dissociation de l'acide nitrique  $\text{HNO}_2$  est égal à 0,02?

Résolution.

Suivant le tableau,  $K = 5 \cdot 10^{-4}$ .

$$C = K/\alpha^2 = 5 \cdot 10^{-4}/0,02^2 = 1,25 \text{ mol/l.}$$

**Exemple 2.** Calculez la concentration des ions d'hydrogène,  $K_d$ ,  $pK$  de l'acide formique si le degré de dissociation de sa solution à 0,15 M est égal à 0,035

Résolution.

On calcule la concentration des hydrure-ions :

$$[\text{H}^+] = \alpha C = 0,035 \cdot 0,15 = 0,00525 \text{ mol/l.}$$

On calcule  $K_a$  et  $pK_a$ :

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha) = 0,035^2 \cdot 0,15 / (1 - 0,035) = 1,9 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_a = -\lg K = -\lg 1,9 \cdot 10^{-4} = 3,72.$$

**Exemple 3.** On calcule le degré de dissociation, la concentration des ions d'hydrogène et le pH de la solution d'acide acétique à 0,2 M.

Résolution.

On trouve la constante de dissociation dans le tableau.

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

$$\alpha = (K/C)^{1/2} = (1,74 \cdot 10^{-5}/0,2)^{1/2} = 0,0093.$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C = 0,0093 \cdot 0,2 = 0,00186 \text{ mol/l. Ou selon la formule :}$$

$$[\text{H}^+] = (K \cdot C)^{1/2} = (1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2)^{1/2} = 0,00186.$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,00186 = 2,73.$$

**Exemple 4.** Calculez la force ionique de la solution, si dans un litre de cette solution il y a 14,2 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 7,45 g de  $\text{KCl}$ .

Résolution.

La force ionique est égale à la demi-somme des produits des concentrations des ions et des carrés de leurs charges :

$$I = 1/2 * \Sigma(C_M * z^2)$$

On calcule les concentrations molaires.

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 14,2/142 = 0,1 \text{ M. , } C(\text{KCl}) = 7,45/74,5 = 0,1 \text{ M.}$$

$$I = 0,5(2^2 * 0,1 * 1^2 + 1^2 * 0,1 * 2^2 + 1^2 * 0,1 * 1^2 + 1^2 * 0,1 * 1^2) = 0,4.$$

**Exemple 5.** Calculez la valeur de l'activité des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  dans la solution de  $\text{BaCl}_2$  à 0,001 M.

Résolution.

On calcule la dépendance du coefficient d'activité de la force ionique d'une solution très diluée à l'aide de la formule de Debye-Hückel :

$$\lg f = -0,5z^2(I)^{1/2}$$

Pour les solutions à très grande valeur de la force ionique,

$$\lg f = -0,5z^2(I)^{1/2}/(1 + I^{1/2})$$

On calcule l'activité suivant la formule

$$a = C \cdot f.$$

On calcule la force ionique précise de la solution.

$$I = 1/2(0,001 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,001 \cdot 1^2) = 0,003$$

Suivant la formule de Debye-Hückel on calcule le coefficient d'activité des ions  $\text{Ba}^{2+}$ .

$$\lg f_{\text{Ba}^{2+}} = -0,5 \cdot z^2 \cdot I^{1/2} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot 0,003^{1/2} = -0,11. \quad f_{\text{Ba}^{2+}} = 0,78.$$

On calcule la valeur de l'activité des ions  $\text{Ba}^{2+}$ .

$$a_{\text{Ba}^{2+}} = C \cdot f = 0,001 \cdot 0,78 = 0,00078.$$

On calcule la valeur de l'activité des ions de chlore.

$$\lg f_{\text{Cl}^-} = -0,5 \cdot z^2 \cdot I^{1/2} = -0,5 \cdot (-1)^2 \cdot 0,003^{1/2} = -0,027.$$

$$f_{\text{Cl}^-} = 0,94. \quad a_{\text{Cl}^-} = C \cdot f = 2 \cdot 0,001 \cdot 0,94 = 0,0019.$$

**Exemple 6.** Calculez le degré de dissociation et le pH de la solution d'ammoniac à 0,1 M.

Résolution.

On trouve la constante de dissociation dans le tableau.

$$K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

$$\alpha = (K/C)^{1/2} = (1,76 \cdot 10^{-5}/0,1)^{1/2} = 0,0133.$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C = 0,0133 \cdot 0,1 = 0,00133$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,00133 = 2,88$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,88 = 11,12$$

**Questions et exercices pour l'auto-contrôle des étudiants  
sur le thème : « Réactions chimiques. Equilibres dans les solutions  
des électrolytes »**

1. Dissociation électrolytique. Electrolytes forts et faibles. Constante de dissociation. Degré de dissociation. Quels facteurs influencent-ils sur le degré de dissociation ?
2. Quelle est la dépendance entre le degré de dissociation, la constante de dissociation et la concentration de la solution des électrolytes faibles ?
3. Les principes de la composition des équations des réactions d'échange ionique
4. La force ionique, l'activité des ions. L'équation de Debye-Hückel.
5. Calculez la concentration des ions dans la solution de  $K_2SO_4$  à 0,01M ; 0,02M  $CrCl_3$  ; 0,001M  $H_2SO_4$  ; 0,05M  $Cr_2(SO_4)_3$ .
6. La constante de dissociation de l'acide nitrique est égale à  $5 \cdot 10^{-4}$ . Calculez le degré de dissociation dans la solution à  $C_{HNO_3} = 0,05$  mol/l
7. Le degré de dissociation de l'acide acétique dans la solution à 0,1 M est égal à  $1,32 \cdot 10^{-2}$ . Calculez la constante de dissociation de l'acide et la valeur de pK.
8. On utilise la solution aqueuse de l'acide borique comme un antiseptique. Calculez le degré d'ionisation de l'acide borique, si 12,4 g de l'acide se trouve dans 2 litres de la solution.
9. Le degré de dissociation de l'acide acétique dans la solution à 0,1 M est égal à  $1,32 \cdot 10^{-2}$ . Calculez la constante de dissociation de l'acide et la valeur de pK.
10. La constante de dissociation de HCN est égale à  $7,9 \cdot 10^{-10}$ . Calculez le degré de dissociation de HCN dans la solution à 0,001 M ?
11. En médecine on utilise le chlorure de calcium comme un médicament. Calculez la concentration molaire des ions de calcium et des ions dans la solution de  $CaCl_2$  à 2,22% ( $\rho = 1$  g/ml), si le degré de dissociation du sel dans cette solution est égal à 90%
12. Calculez la masse des ions  $Ca^+$  et  $Cl^-$  contenus dans 500 ml de la solution de chlorure de calcium à 0,1 M, si l'on admet que sa dissociation est complète.

13. Calculez la force ionique de la solution et l'activité des ions dans la solution de  $\text{AgNO}_3$  à 0,05M.
14. Calculez la force ionique et l'activité des ions dans la solution de  $\text{BaCl}_2$  à 0,1% (la densité de la solution est égale à 1 g/ml).
15. Calculez la force ionique et l'activité des ions dans la solution qui contient 0,01 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et 0,01 mol/l  $\text{CaCl}_2$ .
16. Calculez la force ionique et l'activité des ions dans la solution qui contient 0,01 mol/l de sulfate de magnésium et 0,01 mol/l de chlorure de magnésium.
17. La solution aqueuse du sulfate de cuivre à fraction massique 1% (la densité = 1,009 g/ml) est prescrite en petite dose pour l'accélération de l'hématopoïèse. Calculez l'activité des ions de cuivre dans cette solution.
18. En cas d'empoisonnement par des cyanures, on injecte de la solution de nitrite de sodium à 2% ( $\rho = 1,011$  g/ml) par voie intraveineuse. Calculez le coefficient d'activité des ions dans cette solution.
19. Ecrivez les équations des réactions sous les aspects moléculaire et ionique :
20.  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN} \rightarrow$   
 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$   
 $\text{AgNO}_3 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$   
 $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$   
 $\text{KHSO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$   
 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow$   
 $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow$   
 $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow$   
 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow$   
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$   
 $\text{AgNO}_3 + \text{ZnCl} \rightarrow$   
 $\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$   
 $\text{KHCO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$   
 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \rightarrow$   
 $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$   
 $\text{CaCl}_2 + \text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow$

## CHAPITRE 3. PROPRIETES COLLIGATIVES DES SOLUTIONS

Les propriétés des solutions qui ne dépendent que de la concentration des particules dans la solution (du nombre total des particules) et ne dépendent pas de la nature du soluté, de la masse, de la forme et de la taille des particules sont appelées *colligatives*.

*Exemple* : si l'on dissout NaCl, glucose et CH<sub>3</sub>COOH dans l'eau, les propriétés de ces solutions vont dépendre au même degré du nombre total des ions Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, et du nombre des molécules de CH<sub>3</sub>COOH et de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.

On rapporte aux propriétés colligatives des solutions diluées :

- La diminution de la pression de la vapeur saturante du solvant au-dessus de la solution
- L'abaissement du point de congélation de la solution
- L'élévation du point d'ébullition de la solution
- L'osmose, la pression osmotique

Si dans un récipient fermé on met du solvant pur – de l'eau, deux processus vont se réaliser dans le système :

- l'évaporation des molécules de l'eau de la surface du liquide
- la condensation des molécules de la phase.

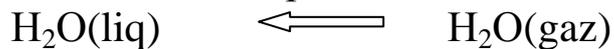
Dans un certain temps les vitesses de deux processus seront égales, dans le système on observera l'équilibre ; en même temps le nombre de molécules du solvant évaporées de la surface du liquide sera égal au nombre de molécules transformées en liquide à partir de la phase gazeuse :  $\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$

En même temps un certain nombre de particules de solvant constant et inchangé dans le temps se trouvera au-dessus de la surface du solvant en formant la vapeur saturante.

La vapeur au-dessus du liquide en état d'équilibre est appelée la vapeur saturante, la pression de cette vapeur est appelée la pression de la vapeur saturante du solvant pur et désignée **P<sub>o</sub>**.

Si l'on dissout dans l'eau une certaine quantité d'une substance non-volatile, la concentration des molécules de l'eau dans cette

solution sera inférieure à celle dans le solvant pur (H<sub>2</sub>O) et la condensation de la vapeur va se réaliser.



La vapeur au-dessus de la solution en état d'équilibre est appelée la vapeur saturante du solvant au-dessus de la solution, la pression de cette vapeur est appelée la pression de la vapeur saturante au-dessus de la solution et désignée **P**.

### **Le premier principe de Raoul**

*La diminution relative de la pression de la vapeur saturante du solvant au-dessus de la solution est égale à la fraction molale du soluté.*

L'équation suivante est l'expression mathématique du principe de Raoul :

$$(\mathbf{P}_0 - \mathbf{P})/\mathbf{P}_0 = \mathbf{N}_1,$$

Où :  $\mathbf{N}_1$  – fraction molale du soluté ;

$\mathbf{P}_0$  – pression de la vapeur saturante au-dessus du solvant pur ;

$\mathbf{P}$  – pression de la vapeur saturante au-dessus de la solution

**La pression de la vapeur saturante du solvant au-dessus de la solution est toujours inférieure à celle au-dessus du solvant pur ( $\mathbf{P}_0 > \mathbf{P}$ ).**

Pendant ses expériences, Raoul a noté qu'après l'addition d'une substance dans un solvant pur, le point d'ébullition de la solution augmente, en comparaison avec le solvant pur, puis le point de congélation diminue.



- Si dans le système **H<sub>2</sub>O(l) = H<sub>2</sub>O(g) – Q** on introduit de la substance soluble, la concentration des molécules de l'eau en phase liquide diminue. H<sub>2</sub>O (g) se transformera en H<sub>2</sub>O(l). Pour atteindre l'équilibre de nouveau, il faut réchauffer la solution jusqu'à plus haute température (principe de Le Chatelier).

- Si dans le système **Q + H<sub>2</sub>O(s) ↔ H<sub>2</sub>O(l)** on introduit de la substance soluble, la concentration des molécules de l'eau en phase liquide diminue, dans ce cas suivant le principe de Le Chatelier

il se passe la fonte de la glace (pour équilibrer les molécules de l'eau). Pour atteindre l'équilibre il faut refroidir la solution.

- La première conséquence du principe de Raoul :

**La solution bout toujours à la température supérieure au point d'ébullition du solvant pur.**

- La deuxième conséquence du principe de Raoul :

**La solution commence à se congeler à température inférieure au point de congélation du solvant pur.**

Les balayeurs se servent de cette propriété des solutions pour nettoyer les trottoirs de la glace en hiver. Si dans la glace on ajoute du sel, il se forme une solution dont le point de congélation est inférieur à la température ambiante, la glace se fond.

Plus grande est la concentration de la solution, plus basse est la pression de la vapeur saturante du solvant au-dessus de cette solution ; la solution va bouillir à plus haute température et se congeler à plus basse température. Par conséquent :

### Le deuxième principe de Raoul

**L'élévation du point d'ébullition et l'abaissement du point de cristallisation de la solution sont proportionnels à la concentration molale du soluté.**

$$\Delta t_{\text{éb}} = E \cdot C_m \quad \text{ou} \quad \Delta t_{\text{éb}} = E \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{solv}}}$$

$$\Delta t_{\text{con}} = K \cdot C_m \quad \text{ou} \quad \Delta t_{\text{con}} = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{solv}}}$$

$C_m$  – concentration molale de la solution [mol/kg du solvant]

$E$  – *constante ébullioscopique*,  $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ kg}\cdot\text{K}/\text{mol}$  – montre l'élévation du point d'ébullition de la solution unimolaire par rapport au solvant pur.

**K – constante cryoscopique, K H<sub>2</sub>O = 1,86 kg·K/mol**– montre l'abaissement du point de congélation de la solution unimolaire par rapport au solvant pur.

Toutes les solutions unimolaires des non-électrolytes vont bouillir à température :  $t_{\text{éb}} = 100 \text{ C} + 0,52 \text{ C} = 100,52 \text{ C}$   
 et se congèlent à température :  $t_{\text{con}} = 0 \text{ C} - 1,86 \text{ C} = - 1,86 \text{ C}$

Si l'on dissout une pesée précise d'une substance dans un solvant (eau), on mesure l'élévation du point d'ébullition ou de congélation, on peut calculer la **masse moléculaire** du non-électrolyte à l'aide de la formule :

Méthode ébullioscopique	Méthode cryoscopique
$M = \frac{E \cdot m_{\text{sub}} \cdot 1000}{\Delta t_e \cdot m_{\text{solv}}} \quad (\text{g/mol})$	$M = \frac{K \cdot m_{\text{sub}} \cdot 1000}{\Delta t_c \cdot m_{\text{solv}}} \quad (\text{g/mol})$

### ***Osmose. Pression osmotique. Principe de Van't Hoff***

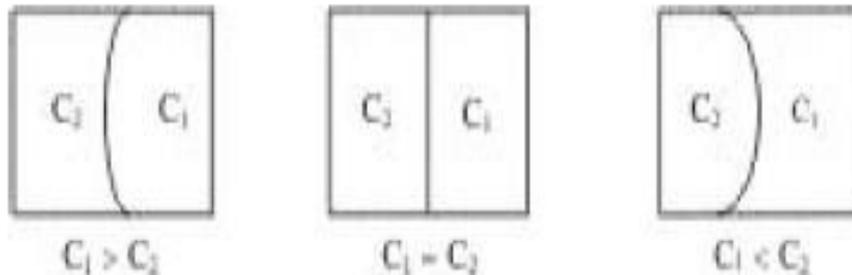
Les phénomènes osmotiques apparaissent à la limite de deux solutions à concentrations différentes, qui sont séparées par une membrane semi-perméable. La membrane semi-perméable ne laisse passer que les molécules du solvant, elle ne laisse pas passer les particules du soluté.

L'osmose consiste à l'égalisation des concentrations des solutions qui sont en contact à cause du passage spontané des molécules du solvant à travers la membrane semi-perméable d'une solution dans l'autre sous l'action de la différence des concentrations.

On observe un récipient où deux solutions sont séparées par une membrane élastique semi-perméable.

Si les concentrations des solutions sont égales, le nombre de molécules du solvant qui passent d'une solution dans l'autre pendant une unité de temps, sera le même, par conséquent les volumes de deux solutions ne changeront pas.

Si les concentrations de deux solutions sont différentes ( $C_1 > C_2$ ), la vitesse du passage des molécules du solvant d'une solution moins concentrée sera supérieure à la vitesse du passage des molécules du solvant de la solution à plus grande concentration.



Im. 2. Schéma de l'apparition de l'osmose

Cela amène à l'augmentation du volume de la solution droite et à la diminution du volume de la solution gauche. L'osmose se termine quand les concentrations de deux solutions sont égales.

Ce phénomène peut être caractérisé par la valeur de la pression qu'il faut appliquer à la solution pour terminer le passage des molécules du solvant de la solution moins concentrée dans une solution à plus grande concentration. La pression de ce type est appelée la **pression osmotique**. On calcule la pression osmotique à l'aide de la formule :

$$\pi = C_M RT$$

où :  $\pi$  — pression osmotique (kPa),  
 $C_M$  — concentration moléculaire de la solution (mol/l),  
 $R$  — constante de gaz parfait,  
 $T$  — température en K.

L'osmose a une grande importance dans l'activité vitale de l'homme, des animaux et des végétaux.

A cause de l'osmose on observe le passage du solvant de l'extérieur dans la cellule qui amène à son gonflement partiel ou à sa turgescence. Dans ce cas la cellule devient flexible et élastique. La turgescence contribue à la conservation de la forme des organes des êtres vivants, des tiges et des feuilles des végétaux.

Dans les végétaux coupés, en résultat de l'évaporation de l'eau, le volume du liquide inter- et intracellulaire diminue, la pression

osmotique diminue, les cellules deviennent moins élastiques et les végétaux flétrissent. L'humidification des végétaux avec de l'eau cause l'osmose et rend les tissus élastiques de nouveau.

Le sang, la lymphe, les liquides tissulaires de l'homme représentent des solutions aqueuses des molécules et des ions de plusieurs substances et possèdent une certaine pression osmotique qui reste constante pendant toute la vie de l'organisme indépendamment de l'état de l'extérieur. Ce phénomène est appelé l'iso-osmie.

Ainsi la pression osmotique du sang de l'homme est presque constante, à température 37°C elle change dans l'intervalle 740-780 kPa.

Le changement de la pression osmotique par rapport à la normale cause la maladie. Quand elle diminue, on observe le vomissement, les convulsions et l'obscurcissement de la conscience. Quand la pression osmotique augmente, on observe l'œdème et les troubles de l'activité cardiaque.

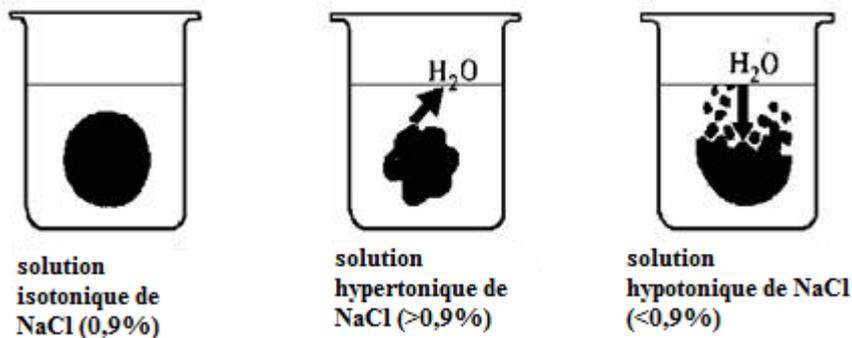
Les solutions à la même pression osmotique sont appelées les *solutions isotoniques*.

La pression osmotique du sang est égal à 780 kPa (à 37°C). Les solutions qui possèdent la même pression sont : la solution de NaCl à 0,9% et la solution de glucose à 4,5-5%. Par conséquent, ces solutions sont isotoniques par rapport au sang, dans ces solutions les érythrocytes ne perdent pas leurs propriétés (la taille).

Les solutions à plus grande pression osmotique que le plasma sanguin sont appelées **hypertoniques**, les solutions à plus petite pression osmotique - **hypotoniques**.

Si l'on met des érythrocytes dans une *solution hypotonique* (à plus basse pression osmotique) l'eau passe de la solution moins concentrée dans les érythrocytes – ils gonflent, se rompent, leur membrane se décompose, le contenu des érythrocytes s'écoulent dans le sang. Ce phénomène est appelé la lyse, en cas des érythrocytes – l'**hémolyse**.

Dans les solutions hypertoniques (à plus grande pression osmotique) l'eau des cellules passe dans la solution plus concentrée, les érythrocytes perdent de l'eau, elles deviennent moins élastiques et diminuent de taille, à cause de la déshydratation elles se ratatinent. Ce phénomène est appelé la **plasmolyse**.



### Im. 3. Les érythrocytes dans les solutions de NaCl à concentrations différentes

Dans la plupart des cas la plasmolyse est réversible. Les cellules plasmolysées mises dans une solution isotonique gonflent de nouveau en reconstituant son activité vitale. Après une déshydratation très forte et prolongée une cellule peut perdre son activité vitale.

Le phénomène d'osmose est largement utilisé en pratique médicale. En chirurgie on emploie des pansements hypertoniques (gaze imprégnée de la solution hypertonique de chlorure de sodium à 10%), qu'on applique sur les plaies purulentes. Selon la loi de l'osmose, le reflux du liquide de la plaie à travers la gaze se passe vers l'extérieur, la plaie se purifie de pus. En médecine pratique on utilise des laxatifs ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) et le sel d'Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) qui s'absorbent mal dans le sang, leur haute concentration dans les intestins cause l'afflux intense des liquides dans l'appareil digestif des tissus extérieurs, cela contribue à l'effet laxatif. En cas du glaucome, les solutions hypertoniques sont injectées par voie intraveineuse en petite dose afin de diminuer l'humidité dans la caméra frontale de l'oeil.

### Coefficient isotonique de Van't Hoff

***$i$  – est le rapport de la somme du nombre des ions et des molécules non-dissociées de l'électrolyte et du nombre initial des molécules de l'électrolyte***

$$\boxed{i = 1 + \alpha / (k - 1)} \quad \text{Par conséquent :} \quad \boxed{\alpha = (i - 1) / (k - 1)}$$

où :  $\alpha$ - degré de dissociation

$k$ - nombre des ions lors de la dissociation

$$i = \frac{\Delta T_{\text{cong(exp)}}}{\Delta T_{\text{cong(théor)}}} = \frac{\Delta T_{\text{ébul(exp)}}}{\Delta T_{\text{ébul(théor)}}} = \frac{\Delta P_{\text{exp}}}{\Delta P_{\text{théor}}} = \frac{\pi_{\text{exp}}}{\pi_{\text{théor}}}$$

Sa valeur maximale ( $i_{\text{max}}$ ) pour l'électrolyte donné est égale au nombre des ions dans sa molécule :

	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
$i_{\text{max}}$	2	3	4

A cause de la dissociation, le nombre total des particules dans la solution d'un électrolyte est supérieur à celui dans la solution d'un non-électrolyte de la même concentration, pour cette raison la pression osmotique, l'élévation du point d'ébullition et l'abaissement du point de congélation de la solution d'un électrolyte sont supérieurs à ceux de la solution d'un non-électrolyte de la même concentration (toutes ces valeurs ne dépendent que du nombre de particules dans la solution).

<b>Non-électrolytes</b> <b><math>i = 1</math></b>	<b>Electrolytes</b> <b><math>i &gt; 1</math></b>
$\Delta P = P_o \cdot N$	$\Delta P^* = i \cdot P_o N$
$\Delta t_{\text{crist}} = K_K \cdot C_m$	$\Delta t_{\text{crist}}^* = i \cdot K_E C_m$
$\Delta t_{\text{éb}} = K_E \cdot C_m$	$\Delta t_{\text{éb}}^* = i \cdot K_E C_m$
$\pi = C_M RT$	$\pi^* = i \cdot C_M RT$

### Exemples des exercices

**Exemple 1.** La solution de l'acide butanoïque ( $C_3H_7COOH$ ) dans le chloroforme est utilisée en cas de la séparation extractive des lanthanides et des actinides. La pression de la vapeur de chloroforme à  $20^\circ C$  est égale à 200 mmHg. Calculez la pression de la vapeur de la solution de l'acide butanoïque dans le chloroforme à 8 M (la densité de la solution—  $1,48 \text{ g/cm}^3$ ).

Résolution.

Selon les données de l'expérience,  $P_0 = 200 \text{ mmHg}$ ; la molarité de la solution est 8 mol/l, c-à-d  $n = 8 \text{ mol}$ . On calcule  $n_0$ : la masse d'un litre de la solution est égale à 1480 g ; la masse du solvant  $CHCl_3$  dans la solution est égale à  $m_{\text{solv}} = m_{\text{solution}} - m_{\text{soluté}} = 1480 - 8 \cdot M(C_3H_7COOH) = 1480 - 8 \times 88 = 776 \text{ g}$ .

$$n_0 = 776 / 119,5 = 6,5 \text{ mol}$$

$$\text{Par conséquent, } 200 - P = 200 \frac{6,5}{6,5+8} = 89,96$$

$$P = 200 - 89,6 = 110,4 \text{ mmHg.}$$

**Exemple 2.** Calculez la pression osmotique de la solution à  $22^\circ C$ , si dans 1,2 litre de cette solution il y a 20,5 g de sucre.

Résolution : On utilise la formule de calcul de la pression osmotique

$$P_{\text{osm}} = C_M \cdot R \cdot T.$$

$$P_{\text{osm}} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{20,5 \cdot 8,31 \cdot (273 + 22)}{342 \cdot 1,2} = 122,4$$

**Exemple 3.** Quel est le point d'ébullition de la solution de fructose à 5 % ?

Résolution :  $\Delta t_{\text{éb}} = E \cdot C_b$

$$\Delta t_{\text{éb}} = \frac{E \cdot m}{M \cdot m_{\text{solv}}} = \frac{0,52 \cdot 5}{180 \cdot (100-5)} = 0,15$$

$$t_{\text{éb}} = 100 + 0,15 = 100,15^\circ C$$

**Exemple 4.** Qu'est ce qui va se passer avec les érythrocytes à 310K dans la solution de glucose à 2% ? (la densité de la solution 1,006 g/ml)

Résolution : On utilise la formule de calcul de la pression osmotique

$P_{osm} = C_M \cdot R \cdot T$ , où

$$C_M = \frac{10 \cdot w \cdot \rho}{M} = \frac{10 \cdot 2 \cdot 1,006}{180} = 0,11 \text{ mol/l}$$

$$P_{osm} = 0,11 \cdot 8,31 \cdot 310 = 287,95 \text{ kPa}$$

La pression osmotique obtenue est inférieure à la pression osmotique du sang, pour cette raison il y aura l'hémolyse des érythrocytes.

La pression osmotique obtenue est inférieure à la pression osmotique du sang, pour cette raison il y aura l'hémolyse des érythrocytes.

**Exemple 5.** Calculez la pression de la vapeur au-dessus de la solution à 65°C qui contient 13,68 g de saccharose  $C_{12}H_{22}O_{11}$  dans 90 g de l'eau, si la pression de la vapeur saturante au-dessus de l'eau à la même température est égale à 25,0 kPa.

Résolution :

$$n(C_{12}H_{22}O_{11}) = m(C_{12}H_{22}O_{11}) / M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 13,68 / 342 = 0,04 \text{ mol}$$

$$n(H_2O) = m(H_2O) / M(H_2O) = 90 / 18 = 5 \text{ mol}$$

Selon le principe de Raoul,

$$(P_0 - P) / P_0 = n(C_{12}H_{22}O_{11}) / \{ n(C_{12}H_{22}O_{11}) + n(H_2O) \}$$

$$(25 - P) / 25 = 0,04 / \{ 0,04 + 5 \}$$

Par conséquent,  $P = 24,8 \text{ kPa}$

**Exemple 6.** La pression osmotique de la solution de l'urée ( $(NH_2)_2CO$ ) à 0°C est égale à  $6,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Calculez sa masse dans 1  $dm^3$  de la solution.

Résolution :

$$P_{osm} = 6,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 680 \text{ kPa}, T = 273K, P_{osm} = C_M \cdot R \cdot T$$

$$C_M = P_{osm} / (R \cdot T) = 680 / (8,314 \cdot 273) = 0,3 \text{ mol/l}$$

$$V(\text{solution}) = 1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ litre}$$

$$n = C_M \cdot V = 0,3 \cdot 1 = 0,3 \text{ mol}$$

$$m = M \cdot n = 60 \cdot 0,3 = 18 \text{ g}$$

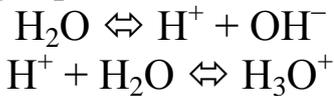
**Questions et exercices sur le thème :**  
**« Propriétés colligatives des solutions »**

1. Propriétés colligatives des solutions des non-électrolytes, des électrolytes forts et faibles.
2. Principes de Raoul
3. L'abaissement du point de congélation et l'élévation du point d'ébullition, leur dépendance de la concentration de la solution.
4. Les méthodes ébullioscopique et cryoscopique de la détermination de la masse des substances.
5. L'osmose et la pression osmotique. Principe de Van't Hoff.
6. Coefficient isotonique.
7. Le rôle de l'osmose et de la pression osmotique dans les systèmes biologiques. Les solutions hypo-, hyper- et isotonique. La plasmolyse et l'hémolyse.
8. Combien de grammes de glucose faut-il dissoudre dans 270 g de l'eau pour que le point de congélation diminue de  $1^{\circ}$  ? Pour que le point d'ébullition augmente de  $1^{\circ}$  ? Les constantes cryo- et ébullioscopique de l'eau sont égales à 1,86 et 0,52.
9. L'abaissement du point de congélation du plasma sanguin est égal à  $0,56^{\circ}$ . Calculez la quantité du chlorure de sodium qu'il faut dissoudre dans un litre de l'eau pour préparer la solution isotonique par rapport au sang, à  $37^{\circ}$  ?
10. Quel est le volume de la solution qui doit contenir 1 mol d'un non-électrolyte pour que la pression osmotique de la solution soit égale à 1 atm à température égale à  $25^{\circ}\text{C}$  ?
11. Calculez la pression osmotique de la solution physiologique de chlorure de sodium à 0,86% à  $37^{\circ}\text{C}$ . Le degré de dissociation et la densité de la solution de chlorure de sodium sont égaux à 1.
12. L'abaissement du point de congélation de la solution d'un non-électrolyte qui contient 29,5 g de la substance dans 100 g de l'eau est égal à  $1,6^{\circ}$ . Calculez la masse moléculaire de la substance.
13. Calculez la pression osmotique de la solution de fructose à 310 K, à concentration molaire 0,303 mol/l. Quel est le type de cette solution (hypo-, hyper- ou isotonique) par rapport aux solutions A-C : A) 780 kPa (sang, limite supérieure); B) 258 kPa ; C) 3091 kPa
14. Qu'est-ce qui se passe avec les érythrocytes à 310 K dans la solution de saccharose à fraction massique égale à 8 % ( $\rho = 1,03$  g/ml).

15. Qu'est-ce qui se passe avec les érythrocytes à 310 K dans la solution de glucose à fraction massique égale à 2 % ( $\rho = 1,006 \text{ g/ml}$ ).
16. La solution aqueuse de chlorure de sodium à concentration 1 mol/l se congèle à température  $-3,35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calculez le coefficient isotonique de chlorure de sodium dans cette solution ( $\rho = 1,04 \text{ g/ml}$ ).
17. On dissout 1,7 g de chlorure de zinc dans 0,25 kg de l'eau, la solution obtenue se congèle à  $0,24 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calculez le coefficient isotonique de chlorure de zinc dans cette solution.
18. Le point d'ébullition de la solution de chlorure de potassium à concentration molale 1 mol/kg est égal à  $100,94 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calculez le coefficient isotonique de chlorure de potassium dans cette solution.
19. Calculez les points d'ébullition et de congélation de la solution d'acide sulfurique à concentration molale 1,134 mol/kg, si le coefficient isotonique de l'acide sulfurique dans cette solution est égal à 2,61.
20. Quel est le type de la solution de chlorure de potassium à  $37^\circ\text{C}$  (iso-, hypo-, hypertonique) à concentration molaire égale à 0,01 mol/l par rapport au plasma sanguine (le coefficient isotonique est égal à 1,96).
21. Quelle est la masse de saccharose qu'il faut dissoudre dans 250 grammes de l'eau pour obtenir la solution à point d'ébullition égal à  $100,2^\circ\text{C}$  ? Quel est le point de congélation de cette solution ?
22. Calculez les points d'ébullition et de congélation de la solution de NaCl à 0,9% utilisée en pratique médicale, si  $i=1,95$ .
23. Lors de la dissolution de 2,76 g d'un non-électrolyte dans 200 g de l'eau, le point de congélation de la solution diminue de  $0,279^\circ\text{C}$ . Calculez la masse molaire du non-électrolyte. La constante cryoscopique ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,86

## CHAPITRE 4. DISSOCIATION DE L'EAU. HYDROLYSE DES SELS. PRODUIT IONIQUE DE L'EAU

La dissociation électrolytique de l'eau se réalise par deux stades :



L'eau est un électrolyte très faible, pour décrire sa dissociation on utilise la loi de l'action de masse :

$$\begin{aligned} K_d &= [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}], \\ [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] &= K_d [\text{H}_2\text{O}], \end{aligned}$$

où  $K_d$  – constante de dissociation électrolytique de l'eau ( $1,8 \cdot 10^{-16}$ ).

Puisque pratiquement  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ , on obtient

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_d [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{eau}} = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

La valeur constante  $K_{\text{eau}}$  est appelé le **produit ionique de l'eau**.

Par conséquent  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ .

A l'élévation de la température la valeur du produit ionique augmente, parce que dans ce cas le degré de dissociation électrolytique de l'eau augmente.

### Potentiel hydrogène

Les solutions aqueuses des composés divers peuvent avoir des milieux différents : acide, neutre ou basique.

- Le milieu est neutre si  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$ .
- Le milieu est acide si  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ . Dans le milieu acide  $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$
- Le milieu est basique si  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ . Dans le milieu basique  $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$

Par conséquent le milieu peut être caractérisé par la concentration des hydrure-ions. Plus souvent pour caractériser le milieu on utilise le **potentiel hydrogène**, qui est égal au logarithme décimal négatif de la concentration des cations d'hydrogène dans la solution :

$$\boxed{\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]}$$

Milieu neutre :  $\text{pH} = 7$

Milieu acide :  $\text{pH} < 7$

Milieu basique :  $\text{pH} > 7$

## Calculs des valeurs du pH des acides et des bases forts et faibles

### 1. pH des acides forts $[H^+] = C^{1/z}$ acide

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(C^{1/z} \text{ acide})$$

### 2. pH des acides faibles $[H^+] \neq C^{1/z}$ acide

$$[H^+] = \sqrt{K_d [HX]}$$

$$pH = -\lg[H^+]$$

$$pH = -1/2 \lg(K_d) - 1/2 \lg[C]$$

### 3. pH des bases fortes $[OH^-] = C^{1/z}$ [MeOH]

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg[MeOH], \text{ par conséquent}$$

$$pH = 14 - pOH$$

ou

$$pH = 14 + \lg C^{1/z} [MeOH]$$

### 4. pH des bases faibles $[OH^-] \neq C^{1/z}$ [MeOH]

$$[OH^-] = \sqrt{K_d [MeOH]}$$

$$pOH = -\lg[OH^-], \text{ par conséquent } pH = 14 - pOH$$

ou

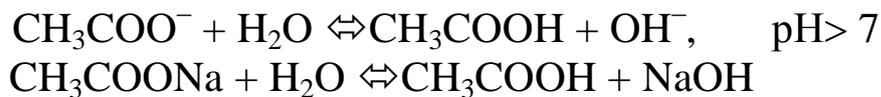
$$pH = 14 + 1/2 \lg(K_d) + 1/2 \lg C^{1/z} (MeOH)$$

## HYDROLYSE DES SELS

***L'hydrolyse du sel est la réaction des ions du sel avec les molécules de l'eau qui amène à la formation des électrolytes faibles, en même temps le pH de la solution change.***

Cas typiques de l'hydrolyse des sels :

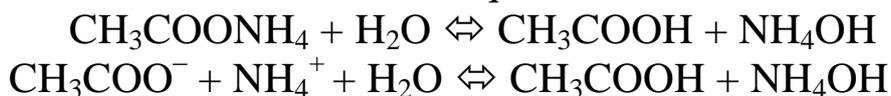
1. *L'hydrolyse du sel formé par un acide faible et une base forte (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>COONa) est de type anionique.* En cas de l'hydrolyse des sels de ce type, les ions OH<sup>-</sup> s'accumulent dans la solution, le milieu est basique.



2. *L'hydrolyse du sel formé par un acide fort et une base faible (NH<sub>4</sub>Cl, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>) est de type cationique.* En cas de l'hydrolyse des sels de ce type, les ions H<sup>+</sup> s'accumulent dans la solution, le milieu est acide.



3. *L'hydrolyse du sel formé par une base faible et un acide faible (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), est de types anionique et cationique en même temps.* Dans ce cas le milieu et le pH de la solution dépendent de la force relative des acides et des bases qui se forment.



4. *Les sels formés par un acide fort et une base forte (NaCl, KNO<sub>3</sub>) ne s'hydrolysent pas,* parce qu'ils ne contiennent pas d'ions capables de lier les ions de l'eau.

5. *Les sels formés par des acides polybasiques faibles ou par des bases polyacides faibles se dissocient par des étapes.*

5a. Le carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – un sel de l'acide polybasique faible H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de la base forte NaOH. Lors de la dissolution dans l'eau le sel se dissocie :



Les cations  $\text{Na}^+$  ne peuvent pas lier les ions  $\text{OH}^-$  de l'eau en molécules  $\text{NaOH}$ , parce que  $\text{NaOH}$  est un électrolyte fort. Le sel s'hydrolyse par anion. Le carbonate-ion  $\text{CO}_3^{2-}$  lie le cation d'hydrogène par une molécule de l'eau en hydrogénocarbonate-ion hypo-dissociant  $\text{HCO}_3^-$ , qui est un électrolyte plus faible que la molécule  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Pour cette raison, à conditions normales, l'hydrolyse se réalise principalement à la première étape.

L'équation iono-moléculaire de l'hydrolyse :



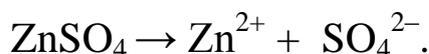
Les hydroxyde-ions formés conditionnent le milieu basique de la solution,  $\text{pH} > 7$ .

L'équation d'hydrolyse moléculaire :



En résultat de l'hydrolyse, à la première étape il se forme le sel acide  $\text{NaHCO}_3$  – hydrogénocarbonate de sodium et la base  $\text{NaOH}$ .

**5b.** Le sulfate de zinc  $\text{ZnSO}_4$  est un sel de la base polyacide faible  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et de l'acide fort  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dans la solution le sel se dissocie :



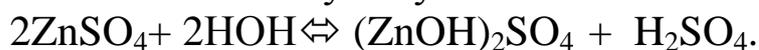
Le sulfate-anion  $\text{SO}_4^{2-}$  ne peut pas lier les cations  $\text{H}^+$  de l'eau en molécules  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , parce que l'acide sulfurique est un électrolyte fort. L'hydrolyse est de type cationique. Le cation  $\text{Zn}^{2+}$ , en réagissant avec une molécule de l'eau, lie l'hydroxyde-ion  $\text{OH}^-$  de l'eau, en formant un hydroxo-cation de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})^+$  qui est un électrolyte plus faible que les molécules  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Pour cette raison dans les conditions normales, l'hydrolyse se réalise pratiquement à première étape, les autres étapes de l'hydrolyse sont inhibées.

L'équation iono-moléculaire de l'hydrolyse



Les cations d'hydrogène  $\text{H}^+$  conditionnent le milieu acide de la solution,  $\text{pH} < 7$ .

L'équation moléculaire de l'hydrolyse :

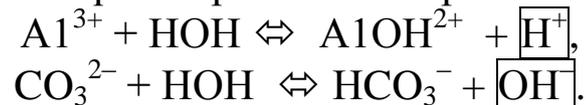


En résultat de l'hydrolyse, à première étape il se forme le sel basique  $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$  . sulfate d'hydroxo-zinc et l'acide sulfurique.

**Hydrolyse complète irréversible**

Les sels formés par des acides polybasiques et des bases polyacides très faibles s'hydrolysent complètement jusqu'à la fin :  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  etc.

Par exemple, le carbonate d'aluminium est formé par un acide bibasique faible et une base polyacide, c'est pourquoi il s'hydrolyse par cation et par anion. D'habitude dans les conditions normales l'hydrolyse des sels d'aluminium et des sels de l'acide carbonique séparément ne se réalise qu'aux premières étapes :

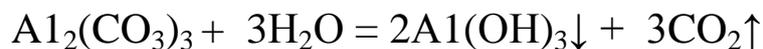


En cas de leur hydrolyse en même temps (en cas du mélange des solutions de ces sels) les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  forment une molécule de l'électrolyte faible  $\text{H}_2\text{O}$ , cela amène à l'accélération de l'hydrolyse de types cationique et anionique : l'équilibre hydrolytique se déplace à droite et l'hydrolyse se réalise à la deuxième ou à la troisième étapes, c'est-à-dire de la manière irréversible, jusqu'à la fin, en formant un électrolyte faible – l'hydroxyde d'aluminium hyposoluble  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et l'acide faible et instable  $\text{H}_2\text{CO}_3$  qui se décompose en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

L'équation iono-moléculaire totale :



L'équation moléculaire :



On peut caractériser l'hydrolyse par le **degré d'hydrolyse h** et la **constante d'hydrolyse  $K_{\text{hydr}}$** .

*Le degré d'hydrolyse est le rapport du nombre de moles du sel hydrolysées et du nombre de moles total du sel dans la solution.*

**Le degré d'hydrolyse augmente :**

- après la dilution de la solution ;
- lors de l'élévation de la température ;
- lors de l'addition des composés qui contiennent des ions d'hydroxyle et d'hydrogène ;
- lors de l'addition des composés qui réagissent avec les produits d'hydrolyse.

## *Caractéristiques quantitatives de la réaction d'hydrolyse*

- **Le degré d'hydrolyse  $h$**  est le rapport de la concentration des molécules hydrolysées  $C_{\text{hydr}}$  et de la concentration initiale des molécules d'électrolyte dissoutes  $C$ . Le degré d'hydrolyse peut être exprimé en pourcentage :

$$h = \frac{C_{\text{hydr}}}{C} * 100\%$$

Le degré d'hydrolyse dépend de la température et de la concentration. Le degré d'hydrolyse augmente à l'élévation de la température, parce que c'est un processus endothermique, et lors de la dilution de la solution.

- **La constante d'hydrolyse  $K_h$** . Plus grande est sa valeur, plus forte est l'hydrolyse.

**La constante d'hydrolyse  $K_h$**  du sel formé par un acide faible HA et une base forte :

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-] [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{acide}}}$$

Dans ce cas  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  est le produit ionique de l'eau.

**La constante d'hydrolyse  $K_h$**  du sel d'une base faible MOH et d'un acide fort :

$$K_h = \frac{[\text{H}^+] [\text{MOH}]}{[\text{M}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{base}}}$$

Le degré d'hydrolyse est lié à la constante d'hydrolyse  $K_h$  :

$$K_h = h^2 C_M / (1-h)$$

Si  $h \ll 1$ , le lien entre  $K_h$  et  $h$  s'exprime par des rapports plus simples :

$$K_h = h^2 C_M \text{ ou } h = \sqrt{K_h / C_M}$$

La réaction d'hydrolyse est réversible. L'équilibre de l'hydrolyse est mobile et peut être déplacé à gauche ou à droite suivant le principe de Le Chatelier par la suite de l'addition d'une certaine quantité des ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  dans le système équilibré, c-à-d on peut accélérer ou inhiber l'hydrolyse. L'hydrolyse est un processus endothermique, pour cette raison, l'élévation de la température amène à l'accélération de l'hydrolyse.

### Exemples des exercices

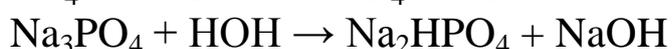
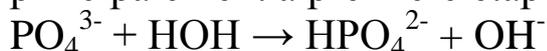
**Exemple 1.** Ecrivez les équations moléculaire et iono-moléculaire de l'hydrolyse du sel  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  dans la solution.

Résolution. On écrit l'équation de dissociation du sel :



On détermine par quelle base et quel acide le sel a été formé, le type de l'hydrolyse :  $\text{Na}^+$  – le cation de la base forte  $\text{NaOH}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  – l'anion de l'acide faible  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , par conséquent, l'hydrolyse du sel est de type anionique.

L'hydrolyse des sels formés par des acides polybasiques faibles se réalise par des étapes. A 298 K l'hydrolyse des sels se réalise principalement à première étape :



**Exemple 2.** Quel est le type de l'hydrolyse de la solution aqueuse du sel  $\text{NH}_4\text{CN}$  ? Ecrivez l'équation de la réaction sous les aspects iono-moléculaire et moléculaire, indiquez le milieu ( $\text{pH} \geq 7$ )

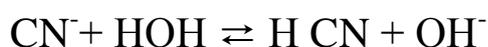
Résolution. Le sel  $\text{NH}_4\text{CN}$  se dissocie dans la solution



où  $\text{NH}_4^+$  – le cation de la base faible  $\text{NH}_4\text{OH}$ , par conséquent, il s'hydrolyse suivant l'équation



$\text{CN}^-$  l'anion de l'acide faible  $\text{HCN}$ , par conséquent, il s'hydrolyse suivant l'équation



En résultat les hydrolyse de types anionique et cationique se réalisent en même temps



Pour déterminer le milieu ( $\text{pH} \geq 7$ ), il faut comparer les constantes de dissociation des produits de l'hydrolyse.

**Exemple 3.** Calculez la constante d'hydrolyse, le degré d'hydrolyse et le pH de la solution de  $\text{NaClO}$  à 0,1M.

Résolution. L'hydrolyse de type anionique :



On calcule la constante d'hydrolyse.

$$K_h = K_w/K(\text{HClO}) = 10^{-14}/2,95*10^{-8} = 3,34*10^{-7}$$

On calcule le degré d'hydrolyse.

$$\alpha = (K_h/C_M)^{1/2} = (3,34*10^{-7}/0,1)^{1/2} = 1,84*10^{-3}$$

On calcule le pH.

$$[\text{OH}^-] = \alpha * C_M = 1,84*10^{-3} * 0,1 = 1,84*10^{-4}$$

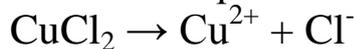
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 3,73.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10,27.$$

**Exemple 4.** Ecrivez les équations moléculaire et iono-moléculaire de sel  $\text{CuCl}_2$  dans la solution.

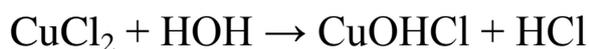
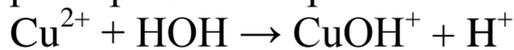
Résolution.

On écrit l'équation de la réaction de dissociation du sel :



On détermine par quelle base et quel acide le sel a été formé et le type de l'hydrolyse :  $\text{Cu}^{2+}$  – le cation de la base faible  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cl}^-$  – l'anion de l'acide fort  $\text{HCl}$ , par conséquent, l'hydrolyse du sel est de type cationique.

L'hydrolyse des sels formés par des bases polyacides faibles se réalise par des étapes. 298 K l'hydrolyse des sels se réalise principalement à première étape :



**Questions et exercices sur le thème :**  
**« Potentiel hydrogène. Hydrolyse des sels »**

1. Produit ionique de l'eau. Potentiel hydrogène.
2. Qu'est-ce qu'on appelle le potentiel hydrogène (pH) ? Le potentiel hydroxyle (pOH) ? Comment peut-on les calculer ? Qu'est-ce qu'on appelle « le milieu acide », « neutre », « basique » ?
3. Qu'est-ce qu'on appelle l'hydrolyse du sel ? Quel est le principe de l'hydrolyse des sels ? Quels sels sont hydrolysables ?
4. L'hydrolyse de quels sels est de type cationique ? Exemples.
5. L'hydrolyse de quels sels est de type anionique ? Exemples.
6. La réversibilité de l'hydrolyse. L'hydrolyse par des étapes. Exemples.
7. La constante d'hydrolyse et le degré d'hydrolyse. L'influence des facteurs divers sur le degré d'hydrolyse (dilution de la solution, réchauffement, addition des substances supplémentaires) ?
8. L'accélération de l'hydrolyse de deux sels. L'hydrolyse compétitive et irréversible.
9. La concentration des ions  $\text{OH}^-$  dans la solution est égale à  $6,5 \cdot 10^{-8}$ . Calculez le pH de cette solution ?
10. Quel est le pH de la solution à concentration d'acétate de potassium 0,5 mol/l ?
11. Calculez le pH de la solution de  $\text{HCOOH}$  à 0,1 M.  $K_{(\text{HCOOH})} = 1,74 \cdot 10^{-4}$ .
12. Calculez le pH de la solution de  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 0,09 M, si le degré de dissociation est égal à  $K_{(\text{NH}_4\text{OH})} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ .
13. Calculez la concentration des hydrure-ions dans le sang veineux à  $\text{pH} = 7,36$ , dans l'urine ( $\text{pH} = 6,0$ ), dans la salive ( $\text{pH} = 6,8$ ).
14. Calculez le pH de la solution à concentration molaire de  $\text{NaOH}$  0,002 mol/l
15. Calculez la concentration des hydrure-ions dans le sang, si la concentration des hydroxyde-ions est égale à  $5,63 \cdot 10^{-7}$  mol/l (37 °C).
16. Calculez le pH de la solution de l'acide chlorhydrique à 0,1 M, si le coefficient d'activité ( $\text{H}^+$ ) = 0,9
17. Ecrivez les équations d'hydrolyse des sels suivants sous l'aspect iono-moléculaire et indiquez le milieu de leurs solutions aqueuses :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{HCOOK}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiClO}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

## CHAPITRE 5. SOLUTIONS TAMPONS

L'activité vitale normale des cellules d'un organisme est possible seulement en condition de la constance du contenu chimique et des propriétés physico-chimiques de l'intérieur, c'-à-d de **l'homéostasie**, en cas de la concentration constante des hydrure-ions dans le sérum sanguin.

Les solutions tampons jouent un grand rôle dans le maintien de l'homéostasie de l'organisme et de la concentration constante des hydrure-ions dans l'organisme, c-à-d du pH.

**Les solutions tampons** sont des solutions dont le pH ne change presque pas après l'addition de petites quantités d'un acide fort ou d'un alcali et lors de la dilution avec de l'eau.

### Il y a 4 types des solutions tampons :

1) Qui se composent d'un *acide faible et de son sel*, formé par une base forte (solutions tampons acides ou du 1<sup>er</sup> type)

**La solution tampon acétique** – mélange :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,

**La solution tampon bicarbonatique** - mélange :  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$

2) Qui se composent *d'une base faible et de son sel*, formé par un acide fort (solutions tampons basiques ou du 2<sup>ème</sup> type)

**La solution tampon d'ammoniac** - mélange :  $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,

3) Qui se composent de *2 sels* (d'un sel acide et d'un sel moyen ou de deux sels acides)

**La solution tampon carbonatique** - mélange :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\text{NaHCO}_3$ ,

**La solution tampon phosphatique** - mélange :  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,

4) Qui se composent des *ions et des molécules des ampholytes*.

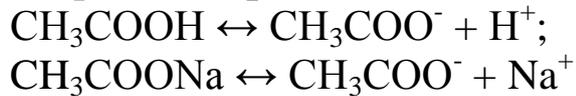
**La solution tampon amino-acide**,

**La solution tampon protéique** – mélange :  $\text{Pt-COOH}$ (acide) et  $\text{Pt-COONa}$  (sel)

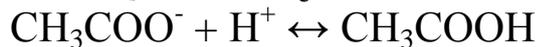
**La solution tampon hémoglobinique** - mélange :  $\text{Hb}$  et  $\text{HbO}_2$

## Mécanisme d'action des solutions tampons acides :

L'équilibre acido-basique est à la base de l'action de la solution tampon **acétique**  $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$  :



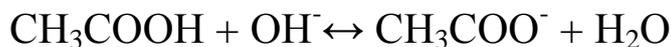
Quand on ajoute de l'**acide fort** il se réalise la réaction :



Dans ce cas  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (présents dans la solution) lient les ions  $\text{H}^+$  supplémentaires, en se transformant en acide acétique qui est faible. *L'acide fort* est remplacé par la quantité équivalente de *l'acide acétique faible*.

La dissociation de l'acide acétique est petite, si on y ajoute  $\text{H}^+$  elle est inhibée encore plus, (l'équilibre se déplace à gauche, selon Le Chetalier). La concentration de  $\text{H}^+$  dans la solution tampon augmente un peu, par conséquent le pH ne change pas considérablement.

Quand on y ajoute de l'alcali, il se réalise la réaction de neutralisation :



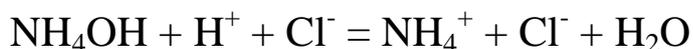
Dans ce cas *l'alcali* est remplacé par la quantité équivalente du *sel*, les  $\text{OH}^-$  (de l'alcali) se lient avec  $\text{H}^+$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et forment le composé hypo-dissociant  $\text{H}_2\text{O}$ .

Au lieu des  $\text{H}^+$  dépensés, par conséquence de la petite dissociation de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  il se forme de nouveaux  $\text{H}^+$ , et le pH du mélange ne change pas.

## Mécanisme d'action de la solution tampon basique (d'ammoniac)

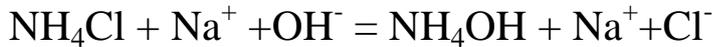


Si on ajoute de *l'acide fort* dans la solution tampon, il se passe la réaction de neutralisation :



Dans ce cas *l'acide fort* est remplacé par la quantité équivalente du sel, les  $\text{H}^+$  sont liés avec  $\text{OH}^-$  et forment l'eau.

Si on ajoute de *l'alcali* dans la solution tampon, il réagit avec un autre composant de la solution tampon - NH<sub>4</sub>Cl:



Dans ce cas *NaOH est remplacé* par *la base faible* NH<sub>4</sub>OH qui est un composé hypo-dissociant, si on y ajoute des OH<sup>-</sup> la dissociation est inhibée encore plus (principe de la dilution d'Ostwald), en résultat la concentration des OH<sup>-</sup> augmente un peu, le pH ne change presque pas.

**Ainsi les solutions tampons examinées montrent que l'effet tampon de la solution est conditionné par le déplacement de l'équilibre acido-basique à cause du liage des ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> ajoutés dans la solution par les composants de la solution tampon et avec la formation des produits hypo-dissociants.**

**On peut calculer du pH des solutions tampons à l'aide de l'équation de Henderson-Hasselbach**

*Pour les solutions tampons du 1<sup>er</sup> type (acide).*

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C(\text{sel})}{C(\text{acide})} \quad \text{ou} \quad \boxed{\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C1/z_s \cdot V_s}{C1/z_a \cdot V_a}}$$

Где  $\text{pK} = -\lg K_{\text{acide}}$ ,  $K_{\text{acide}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{pK} = 4,75$

C<sub>sel</sub>- concentration du sel dans la solution tampon (mol-éq); C sel= C1/Z<sub>s</sub> \* V<sub>s</sub>

C<sub>a</sub>- concentration de l'acide dans la solution tampon (mol-éq); C<sub>a</sub> = C1/Z<sub>a</sub>\* V<sub>a</sub>

**Le pH de la solution tampon basique** à l'aide de l'équation :

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{bas}} - \lg \frac{C(\text{sel})}{C(\text{base})} \quad \text{ou} \quad \boxed{\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{bas}} - \lg \frac{C1/z_s \cdot V_s}{C1/z_o \cdot V_o}}$$

$\text{pK} = -\lg K_{\text{base}}$ ,  $\text{pK} = 4,75$ , parce que  $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

C sel- concentration du sel dans la solution tampon (mol-éq);  
 $C_s = C_1 / Z_s * V_s$   
 C b- concentration de la base dans la solution tampon (mol-éq);  
 $C_b = C_1 / Z_o * V_o$

Pour la solution tampon phosphatique  $HPO_4^{2-} / H_2PO_4^-$ , on peut calculer le pH à l'aide de l'équation :

$$pH = pK_a(H_2PO_4^-) + \lg \frac{c(Na_2HPO_4)}{c(NaH_2PO_4)}$$

où :  $pK_a(H_2PO_4^-)$  – le logarithme décimal négatif de la constante de dissociation de l'acide phosphorique à la 2<sup>ème</sup> étape ;

$c(Na_2HPO_4)$  et  $c(NaH_2PO_4)$  – concentrations du sel et de l'acide.

L'intervalle  $pH = pK_a \pm 1$  est appelé **la zone de virage**.

Par exemple,

**La solution tampon acétique** ( $CH_3COOH / CH_3COONa$ ),  
 $pK=4,75$  zone de virage – l'intervalle des valeurs  $pH = pK_a \pm 1$  c'-à-d  
**3,75-5,75**

**La solution tampon bicarbonatque** ( $H_2CO_3 / NaHCO_3$ )  
 $pK=6,4$  zone de virage - l'intervalle des valeurs  $pH$  **5,4-7,4**

**La solution tampon phosphatique** ( $Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4$ )  
 $pK=7,2$  zone de virage - l'intervalle des valeurs  $pH$  **6,2-8,2**

**La solution tampon d'ammoniac** ( $NH_4OH$  et  $NH_4Cl$ )  
 $pK=4,75$  zone de virage - l'intervalle des valeurs  $pH=14-4,75=9,25$   
**8,25-10,25**

La faculté de la solution tampon de maintenir le pH lors de l'addition de l'acide fort n'est point illimitée, elle est décrite par la grandeur qui est appelée le **pouvoir tampon (B)**, qui caractérise la capacité de la solution tampon de résister au changement du milieu après l'addition des acides et des bases.

**Le pouvoir tampon** est une quantité déterminée de l'acide fort ou de l'alcali, à concentration déterminée (exprimée en mol/l ou g-éq/l), qu'on peut ajouter dans un litre de la solution tampon pour que la valeur de son pH change de 1.

**Pouvoir tampon**

D'après l'acide	D'après la base
$B_a = \frac{n \ 1/z_{\text{acide}}}{ \text{pH} - \text{pH}_1 }$	$B_b = \frac{n \ 1/z_b}{ \text{pH} - \text{pH}_1 }$
$B_a = \frac{C_{1/z_{\text{acide}}} * V_{\text{acide}}}{ \text{pH} - \text{pH}_1  * V_{\text{s.t.}}}$	$B_b = \frac{C_{1/z_b} * V_b}{ \text{pH} - \text{pH}_1  * V_{\text{s.t.}}}$

Où :

$V_{\text{acide}}$ ,  $V_b$  – les volumes de l'acide ou de l'alcali ajoutés, litre  
 $n \ 1/z_{\text{acide}}$ ,  $n \ 1/z_o$  – nombre d'équivalents de l'acide ou de l'alcali, mol

$C_{1/z_{\text{acide}}}$ ,  $C_{1/z_o}$  – concentration molaire équivalente de l'acide fort ou de l'alcali, mol/l

$V_{\text{s.p.}}$  – volume de la solution tampon, litre

$\text{pH}$  – la valeur du pH de la solution tampon avant l'addition de l'acide ou de l'alcali

$\text{pH}_1$  – la valeur du pH de la solution tampon après l'addition de l'acide ou de l'alcali

Si dans la solution tampon on ajoute de l'acide fort, le  $\text{pH}_1$  est calculé à l'aide de la formule

$$\text{pH}_1 = \text{pK} + \lg \frac{C_{1/z_{\text{sel}}} * V_{\text{sel}} - C_{1/z_{\text{HCl}}} * V_{\text{HCl}}}{C_{1/z_{\text{acide}}} * V_{\text{acide}} + C_{1/z_{\text{HCl}}} * V_{\text{HCl}}}$$

Si dans la solution tampon on ajoute de l'alcali, le  $\text{pH}_1$  est calculé à l'aide de la formule

$$\text{pH}_1 = \text{pK} + \lg \frac{C_{1/z \text{ sel}} * V_{\text{sel}} + C_{1/z \text{ HCl}} * V_{\text{HCl}}}{C_{1/z \text{ acide}} * V_{\text{acide}} - C_{1/z \text{ HCl}} * V_{\text{HCl}}}$$

Les solutions tampons qui possèdent le plus grand pouvoir tampon sont :

- A la proportion entre les composants de la solution tampon 1:1, c-à-d pH=pK
- Aux composants de la solution tampon concentrés

### Solutions tampons du sang

L'une des conditions importantes de l'activité vitale d'un organisme est la concentration constante des hydrure-ions dans l'espace extracellulaire.

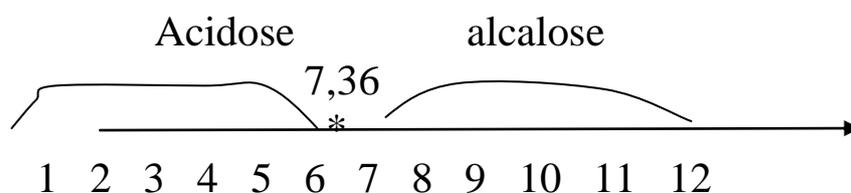
L'organisme est capable de maintenir l'activité vitale, si le pH du sang est dans l'intervalle 7,0-7,8. La concentration des hydrure-ions normale moyenne dans le plasma sanguin est 40 mol/l, cela correspond au pH 7,36.

Mais dans l'organisme il existe toujours des conditions du changement de la réaction active du sang au sens de l'acidose ou e l'alcalose, qui peuvent amener au changement du pH du sang.

Dans les cellules des tissus il y a toujours des produits acides qui se forment.

L'accumulation des produits acides est conditionnée par la consommation des aliments protéiques. Au contraire, les aliments végétaux conditionnent les bases dans le sang.

La diminution de la valeur du pH du sang 7,36 de plus de 0,03 est appelée l'acidose, son augmentation – l'alcalose.



La régulation de l'état acido-basique du sang se réalise grâce aux solutions tampons spéciales qui réagissent au changement du pH assez vite, au moyen :

- des systèmes respiratoires et des foies,
- du système digestif et de la peau,

Par lesquels les produits acides et basiques sont excrétés.

Pour changer le pH du sang les poumons ont besoin de 1-3 minutes (grâce à la diminution ou à l'augmentation de la fréquence de respiration et à l'excrétion du dioxyde de carbone), les foies –10-20 heures environ.

Ainsi les solutions tampons du sang représentent le mécanisme de la régulation du pH du sang qui réagit le plus vite.

Les solutions tampons du sang les plus importantes sont bicarbonatque, phosphatique, protéique et hémoglobinique qui est la plus forte.

### **1. La ST hydrogénocarbonatque (bicarbonatque) (NaHCO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)**

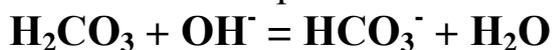
La solution tampon bicarbonatque est le système le plus puissant et le plus dirigé du liquide extracellulaire et du sang. La solution tampon bicarbonatque possède 10% du pouvoir tampon du sang.

**Le mécanisme d'action** de cette solution tampon consiste à ce que

- Quand une grande quantité des produits acides entre dans le sang, les ions H<sup>+</sup> réagissent avec les ions de bicarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, cela amène à la formation de l'acide carbonatque hypo-dissociant H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ce dernier est décomposé par l'enzyme carbo- anhydrase jusqu'à l'eau et le dioxyde de carbone qui sont excrétés de l'organisme grâce aux poumons.



- Quand des bases entrent dans le sang, elles réagissent avec l'acide carbonatque faible :



En résultat il se forme des bicarbonates et de l'eau, ces produits sont excrétés de l'organisme avec l'urine et la sueur.

La carence en acide carbonique qui apparaît dans ce cas peut être compensée par la diminution de l'exhalation de l'acide carbonique par les poumons.

**La ST bicarbonatique** a la proportion entre le sel et l'acide **20/1**. Puisque la concentration du sel dans le sang est supérieure à celle de l'acide carbonique, le pouvoir tampon de cette solution tampon d'après l'acide est beaucoup plus grande. C-à-d cette ST compense l'action des substances qui augmentent l'acidité du sang de la manière surtout efficace.

Comme des mesures d'urgence en cas de l'acidose on utilise des injections intraveineuses des solutions d'hydrogénocarbonate de sodium (100-200 ml 4,5% solution), en cas de trouble grave – jusqu'à 8,4%. Cela permet de stabiliser l'équilibre acido-basique.

**2. La solution tampon phosphatique ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )**, où le premier composant possède des propriétés de l'acide faible, le deuxième possède des propriétés basiques. La solution tampon phosphatique possède seulement 1% du pouvoir tampon du sang. Elle est surtout importante pour la régulation du pH du liquide interstitiel et de l'urine. En cas de l'urine l'hydrogénophosphate joue le rôle de conservateur de l'hydrogénocarbonate de sodium. Ainsi il se passe l'interaction entre l'hydrogénophosphate et l'acide carbonique, il se forme le dihydrogénophosphate et l'hydrogénocarbonate (de sodium, de potassium, de calcium et d'autres cations). L'hydrogénocarbonate est complètement réabsorbé. Le pH de l'urine dépend de la concentration du dihydrogénophosphate.

Dans le liquide extracellulaire, y compris le sang, la proportion  $[\text{HPO}_4^{2-}]$ :  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  est **4:1**. La grandeur  $\text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  est égale à **6,86**, elle est capable d'agir en cas des changements du pH dans l'intervalle de 6,1 à 7,7.

- Quand des produits acides de métabolisme entrent dans le sang :  
 **$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaH}_2\text{PO}_4$**

- Quand des produits alcalins de métabolisme entrent dans le sang :  
 **$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$**

Dans ce cas les produits sont excrétés par les foies.

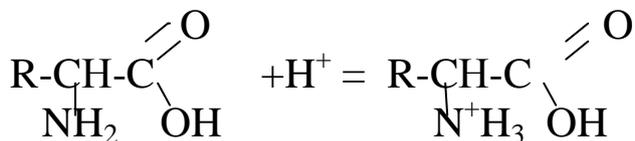
La solution tampon phosphatique est moins forte que la solution tampon hydrogénocarbonatique.

Ses pouvoir tampons d'après l'acide et d'après la base sont presque égales, pour cette raison la solution tampon phosphatique participe à la neutralisation des produits acides et basiques au même degré.

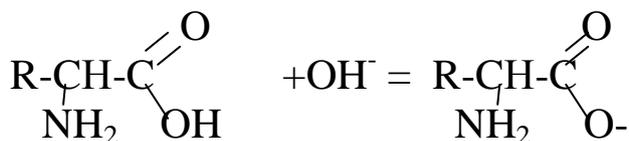
### 3. La solution tampon protéique

La solution tampon protéique est de moindre importance pour le maintien de l'équilibre acido-basique du plasma sanguin que les autres solutions tampons. Les protéines forment une solution tampon grâce à la présence des groupes acido-basiques à l'intérieur de la molécule. La solution tampon protéique du plasma sanguin est efficace dans l'intervalle de valeurs du pH 7,2-7,4.

- Quand des produits acides de métabolisme entrent dans le sang :



- Quand des produits alcalins de métabolisme entrent dans le sang :



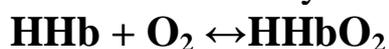
4. La solution tampon hémoglobinique (**HHb/ KHb**) est la solution tampon du sang la plus forte. Elle est 9 fois plus puissante que la solution tampon bicarbonatique, elle possède 75% du pouvoir tampon du sang.

La participation de l'hémoglobine dans la régulation du pH du sang est liée à son rôle dans le transfert de l'oxygène et du dioxyde de carbone.

- $\text{CO}_2$  et d'autres produits acides de métabolisme entrants dans le sang veineux :



En entrant dans les capillaires des poumons l'hémoglobine se transforme en oxy-hémoglobine ( $\text{HHbO}_2$ )



- L'oxy-hémoglobine réagit avec  $\text{KHCO}_3$ , en déplaçant  $\text{H}_2\text{CO}_3$   
 $\text{HHbO}_2 + \text{KHCO}_3 = \text{KHbO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$
- Dans les érythrocytes, en présence de carbo-anhydrase, il se réalise la réaction :  
 $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

### Exemples des exercices

**Exemple 1.** Calculez le pH de la solution tampon  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , si la concentration de chaque composant est égale à 0,2 g-éq/l ? Comment le pH de la solution va changer, si dans un litre de cette solution on ajoute 0,02 g-éq/l de l'acide chlorhydrique ?  
 $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.8 * 10^{-5}$

Résolution : La solution tampon se compose de la solution d'ammoniac et du sel de chlorure d'ammonium, c-à-d cette solution tampon est du 2<sup>ème</sup> type (basique). La formule de calcul du pH des solutions tampons de ce type est la suivante :

$$\text{pH} = 14 - \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{sel}}}$$

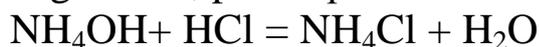
$$\text{pK} = -\log K = -\log 1.8 * 10^{-5} = 4.75$$

La concentration de chaque composant est égale à 0,2 g-éq/l, on calcule le pH de la solution tampon :

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,2}{0,2} = 14 - 4,75 + \lg 1 = 14 - 4,75 + 0 = 9.25$$

Réponse : pH = 9,25

On calcule le changement du pH de la solution tampon après l'addition de 0,02 g-éq/l de l'acide chlorhydrique. L'acide ajouté va réagir avec l'un des composants de la solution tampon, notamment avec la base ; la quantité de la base va diminuer, la quantité du sel va augmenter, parce qu'il va se former au cours de la réaction

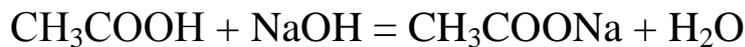


$$\text{pH}_1 = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,2 - 0,02}{0,2 + 0,02} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,18}{0,22} = 14 - 4,75 + \lg 0.81 = 9.34$$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH} - \text{pH}_1 = /9,25 - 9,34 / = 0,09$$

**Exemple 2.** Dans 20 ml de la solution de l'acide acétique à 0,2 M on a ajouté 5 ml de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,3 M. Calculez le pH de la solution reçue.  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Résolution : L'acide est en excès (20 ml \* 0,2 mol/l), l'alcali est en insuffisance (5 ml \* 0,3 mol/l), pour cette raison en cas de l'addition de la solution d'hydroxyde de sodium dans l'acide acétique, après la réaction entre eux :



L'acide va rester dans la solution (parce qu'il est en excès), l'alcali va être complètement dépensé en formant le sel en quantité équivalente à celle de l'alcali (5 ml \* 0,3 mol/l), la quantité du sel est égale à (5 ml \* 0,3 mol/l), de l'acide (20 ml \* 0,2 mol/l – 5 ml \* 0,3 mol/l), il se forme la solution tampon de type acide, qui se compose de l'acide faible et de son sel, la formule de calcul du pH de cette solution tampon est la suivante :

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{sel}}}{C_{\text{acide}}}$$

Ainsi 
$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{(5 * 0,3)}{(20 * 0,2 - 5 * 0,3)}$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{1,5}{2,5}$$

$$\text{pK} = -\log K = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75, \quad \text{pH} = 4,75 - 0,22 = 4,52$$

**Exemple 3.** En quelle proportion faut-il mélanger les solutions d'acide acétique et d'acétate de sodium à concentration molaire équivalente 0,02 mol/l pour obtenir 100 ml de la solution tampon à pH = 4,5 ?  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$

Résolution : La solution tampon se compose de l'acide et du sel, la formule de calcul du pH de la solution tampon donnée est la suivante :

$$C1/z_{\text{sel}} * V_s$$

$$pH = pK + \lg \frac{C_{1/z \text{ sel}}}{C_{1/z \text{ acide}} * V_a}$$

Puisque  $C_{1/z \text{ sel}} = C_{1/z \text{ acide}}$ , on peut abrégier la formule,

$$pK = -\log K = -\log 1.8 * 10^{-5} = 4.75$$

après les calculs on obtient

$$4,5 = 4,75 + \lg \frac{V_s}{V_a}$$

$$\lg \frac{V_s}{V_a} = -0,25$$

$$\frac{V_s}{V_a} = 10^{-0,25} = 0,56 \quad \text{ou} \quad \frac{V_s}{V_a} = \frac{0,56}{1}$$

Ainsi pour préparer la solution tampon à  $pH = 4,5$  il faut prendre 0,56 du sel et 1 portion de l'acide. Puisqu'il faut préparer 100 ml de la solution tampon on traduit les portions en ml. Totalement il y a 1,56 portions (0,56 + 1) cela fait 100 ml, on compose une proportion :

1,56 port	- 100 ml	
1 port	- x ml,	ainsi x = 64,10 ml (acide)
1,56 port	- 100 ml	
0,56	- x ml,	x = 35,89 ml (sel)

Ainsi, il faut prendre 64,10 ml de l'acide, 35,89 ml du sel pour préparer 100 ml de la solution tampon à  $pH = 4,5$

**Exemple 4.** Calculez le pouvoir tampon du sang d'après l'alcali, si pour le changement du  $pH$  de 7,4 à 8,0 dans 10 ml du sang il faut ajouter 4 ml de la solution d'alcali à 0,01 mol/l ?

Résolution. Le pouvoir tampon d'après l'alcali est calculé à l'aide de la formule :

$$B_{al} = \frac{C_{1/z \text{ al}} * V_{al}}{|pH - pH_1| * V_{s.t.}} = \frac{0,01 * 4}{|7,4 - 8|} = \frac{0,04}{0,6} = 0,0666 \text{ mol/l}$$

Réponse : 0,0666 mol/l

## Questions et exercices sur le thème :

### « Solutions tampons »

1. La définition de la notion de solution tampon. Classification des solutions tampons.
2. Les équations de Henderson-Hasselbach pour les solutions tampons des types 1 et 2.
3. Mécanisme d'action des solutions tampons (à l'exemple de la solution tampon acétique et de la solution tampon d'ammoniac), formule de calcul.
4. Pouvoir tampon.
5. Solutions tampons du sang. Mécanisme d'action.
6. Importance des solutions tampons.
7. Dans 15 ml de la solution d'acide formique on a ajouté 12 ml de la solution de formiate de potassium à 0,15 mol/l. Calculez le pH du mélange obtenu.  $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$
8. Calculez le pH de la solution tampon  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , si la concentration de chaque composant est égale à 0,3 g-ion/l.  $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$
9. Calculez le pH de la solution tampon qui se compose de 10 ml de la solution d'acide acétique à  $C_{1/2} = 0,25$  mol/l et 5 ml de la solution d'acétate de sodium à  $C_{1/2} = 0,1$  mol/l.  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .
10. Calculez le pH de la solution tampon acétique qui se compose de 10 ml de la solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et de 5 ml de la solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , si  $C_{1/2}$  des solutions initiales sont égales à 0,1 mol/l,  $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .
11. Quel est le volume de la solution de formiate de sodium (fraction massique 20%, densité 1,13g/ml) faut-il ajouter sans 100 ml de 0,1M  $\text{HCOOH}$  pour obtenir la solution à pH 4,20
12. En quelle proportion faut-il mélanger les solutions de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  à  $C_{1/2} = 0,1$  mol/l pour obtenir la solution tampon à pH=5? ( $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$ )
13. Comment le pH de la solution va changer, si elle se compose de 15 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à  $C_{1/2} = 0,06$  mol/l et de 20 ml de la solution de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  à la même concentration, si l'on y ajoute :
  - A) 5 ml de  $\text{HCl}$  à  $C_{1/2} = 0,1$  mol/l
  - B) 5 ml de  $\text{NaOH}$  à  $C_{1/2} = 0,1$  mol/l $pK = 4,75$

14. Calculez le pouvoir tampon de la solution qui se compose de 0,06 g -éq du sel, 0,02 g-éq de l'acide ( $pK=3,6$ ), si dans un litre de la solution tampon on a ajouté 50 ml de HCl à  $C_{1/2}=0,1$  mol/l?
15. Calculez le pouvoir tampon du sang d'après l'alcali, si pour changer le pH de 7,5 à 8,7 dans 10 ml du sang il faut ajouter 7 ml de la solution d'alcali à 0,01 mol/l ?
16. Combien de ml de la solution d'acétate de sodium à 2 mol/l faut-il ajouter dans 200 ml de la solution d'acide acétique à 1 mol/l pour que le pH soit égal à 4.  $K_{CH_3COOH}=1,8 * 10^{-5}$
17. Dans 20 ml de la solution de l'acide acétique à 0,2 mol/l on a ajouté 5 ml de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,3 mol/l. Calculez le pH de la solution reçue.  $K_{CH_3COOH}=1,8 * 10^{-5}$
18. On a mélangé 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique à 0,2 mol/l et 20 ml de la solution d'ammoniac à 0,3 mol/l. Calculez le pH de la solution reçue.  $K_{NH_4OH}=1,8 * 10^{-5}$
19. Calculez la concentration des hydrure-ions dans la solution tampon qui contient 0,01 mol/l de l'acide acétique et 0,1 mol/l d'acétate de sodium.
20. Calculez le pouvoir tampon d'après l'acide de la solution après l'addition dans 50 ml de cette solution de 2 ml d'acide chlorhydrique à concentration 0,8 mol/l si le pH change de 7,3 à 7,0.
21. On a mélangé 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique à 0,2 mol/l et 20 ml de la solution d'ammoniac à 0,3 mol/l. Calculez le pH de la solution reçue.  $K_{NH_4OH}=1,8 * 10^{-5}$

## CHAPITRE 6. ANALYSE VOLUMETRIQUE. PRINCIPES DE L'ANALYSE QUANTITATIVE

### 6.1 Méthode de neutralisation

**L'analyse titrimétrique (volumétrique)** est une méthode de l'analyse quantitative qui se base sur la mesure du volume précis du réactif (**T**) dépensé pour la réaction avec l'analyte (**X**), c-à-d c'est l'analyse qui se base sur le titrage.

#### *Notions-clés de l'analyse titrimétrique*

**Le titrage** est le processus qui consiste à l'addition graduelle de la solution à concentration précise et connue (**T**) dans un volume déterminé de l'analyte (**X**).

**Le titrant** - (solution titrante) est la solution du réactif dont la concentration précise est connue utilisée pour le titrage.

**L'analyte (la substance étudiée)** est une substance simple ou complexe dont la concentration est analysée.

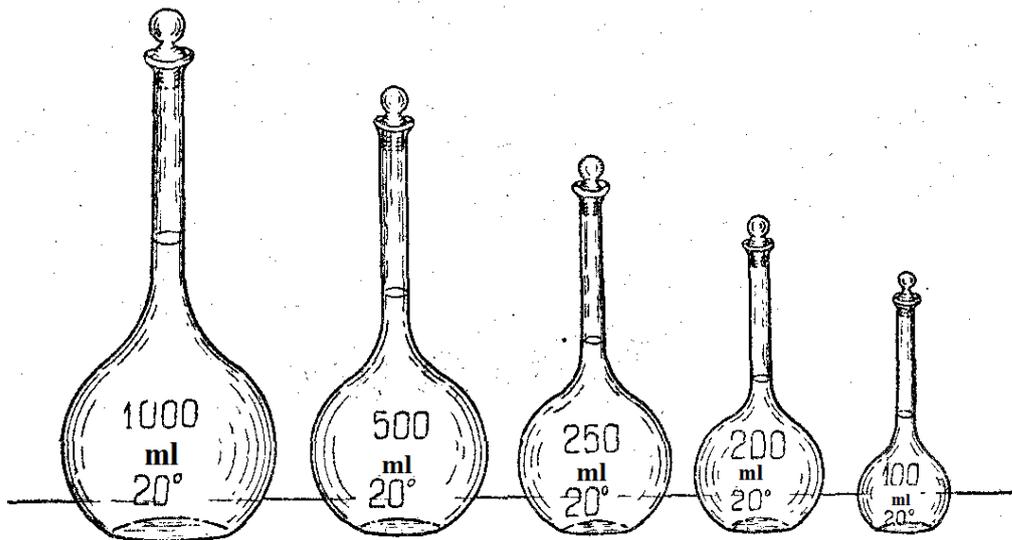
**Le titre** est le nombre de grammes du soluté dans 1 ml de la solution, c'est une des méthodes d'exprimer la concentration de la solution.

**La pesée de l'analyte** est une petite quantité de la substance qu'on prend afin de l'analyser.

**La substance standard** est une substance qu'on utilise afin de mesurer la concentration précise de la solution titrante.

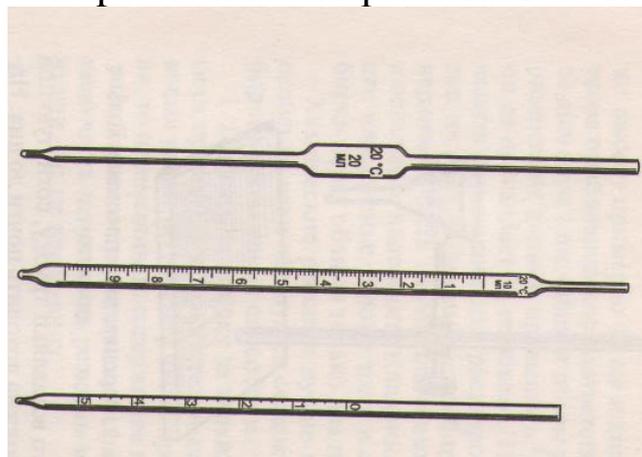
#### *Verrerie, utilisée pour le titrage*

1. **Les fioles jaugées** sont utilisées pour mesurer les volumes des solutions et pour préparer les solutions à concentration déterminée.



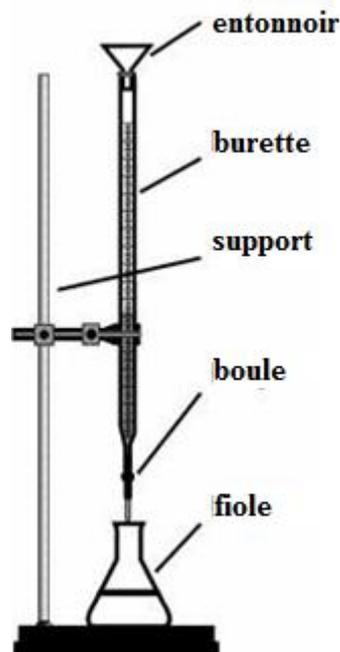
**Im. 4.**

2. **Les pipettes** sont utilisées pour mesurer de petits volumes des solutions et les transporter d'un récipient dans un autre.

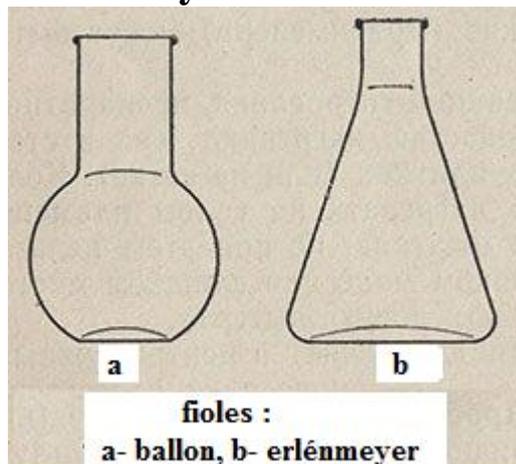


**Im. 5.**

3. **Les burettes** représentent des tubes cylindriques en verre, étroits et gradués. L'un des bouts de la burette est restreint, sur lui il y a un robinet en verre et un tube de caoutchouc qui est lié à un capillaire par lequel la solution se découle de la burette. Le tube de caoutchouc est pressé par un serrage métallique. Quand on presse sur le serrage par un puce et un index, le liquide se découle de la burette.



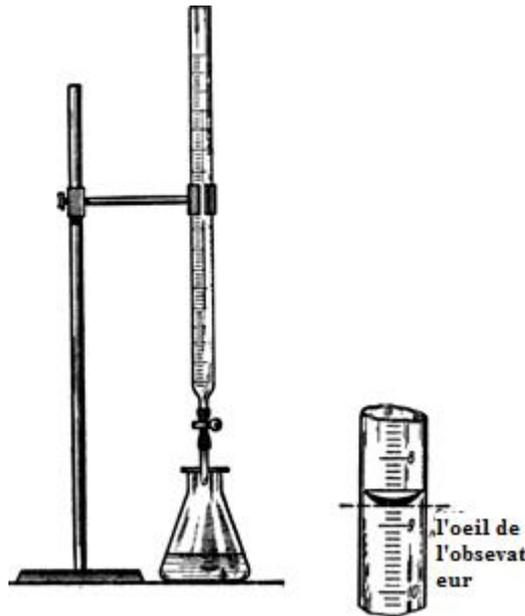
**Im. 6.** La fiole Erlenmeyer est une fiole où l'on fait le titrage.



**Im. 7**

***Principal de la méthode volumétrique***

Dans la solution de l'analyte (**X**), qui se trouve dans une fiole, on ajoute de la solution du réactif, qui se trouve dans une burette, graduellement, goutte par goutte, sa concentration est connue (titrant, solution titrante (**T**)).



**Im. 8. Installation du titrage**

On fait le titrage jusqu'au moment où la quantité du titrant (T) ne soit équivalente à celle de l'analyte (X).

$$\begin{aligned} \text{c-à-d } n_{1/z}(\mathbf{T}) &= n_{1/z}(\mathbf{X}) \\ C(1/z, \mathbf{T}) * V(\mathbf{T}) &= C(1/z, \mathbf{X}) * V(\mathbf{X}) \end{aligned}$$

*La loi des équivalents* est l'équation principale de l'analyse volumétrique

*« An point d'équivalence les produits des concentrations molaires équivalents  $C(1/z)$  et des volumes des solutions ( $V$ ) des réactifs sont égaux »*

Si l'on connaît la concentration précise et le volume précis du titrant (T), dépensé pour la réaction avec l'analyte (X), et si l'on connaît le volume précis de l'analyte (X) pris pour l'analyse, on peut calculer la concentration de l'analyte (X) :

$$C(1/z, \mathbf{X}) = \frac{C(1/z, \mathbf{T}) * V(\mathbf{T})}{V(\mathbf{X})} \text{ mol/l,}$$

$$\mathbf{T}(\mathbf{X}) = \frac{C(1/z, \mathbf{X}) * M(1/z, \mathbf{X})}{1000} \text{ g/ml}$$

$$m(X) = T(X) \cdot V \text{ f.j.}$$

On rapporte à la méthode de titrage acido-basique (neutralisation) toutes les analyses à la base desquelles est la réaction



Par cette méthode on peut faire l'analyse quantitative des alcalis, en utilisant la solution d'acide comme le titrant (acidimétrie) ou en utilisant la solution d'alcali, faire l'analyse quantitative des acides (alcalimétrie).

La valeur du pH au point d'équivalence (quand l'acide et l'alcali sont complètement neutralisés) dépend de la nature des réactifs.

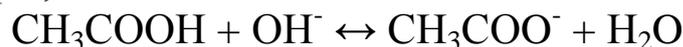
Par exemple, le titrage de l'acide fort (HCl) par la base forte (NaOH) se réalise suivant le schéma



Dans ce cas, au point d'équivalence la quantité de la base forte ajoutée est équivalente à celle de l'acide titré, c-à-d dans ce moment dans la solution il n'y a que du sel formé lors de la réaction (NaCl), il n'y a pas d'excès d'acide ou de base. Les sels des acides forts et des bases fortes ne sont pas hydrolysables, pour cette raison le milieu de leurs solutions est neutre (pH = 7).

Par conséquent, dans le cas examiné, au point d'équivalence le pH doit être égal à 7.

Mais si on remplace l'acide fort par un acide faible, par exemple l'acide acétique, la réaction suivante se réalise lors du titrage :



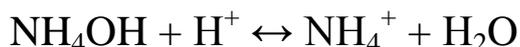
Au point d'équivalence, le sel  $CH_3COONa$  est présent dans la solution, l'hydrolyse de ce sel se réalise suivant le schéma



Dans ce cas la réaction qui se réalise lors du titrage est réversible, elle ne se réalise pas jusqu'à la fin. Une part de l'acide et de la base en état libre reste dans la solution. Au point d'équivalence les quantités de  $CH_3COOH$  et de  $NaOH$  libres sont équivalentes. Mais puisque l'acide acétique présent sous forme des molécules non-ionisées  $CH_3COOH$  donne peu d'ions  $H^+$ -dans la solution, l'hydroxyde de sodium qui dissocie presque complètement donne beaucoup plus d'ions  $OH^-$ .

Par conséquent, il faut terminer le titrage non au pH=7, comme dans le cas du titrage de HCl, mais au pH > 7.

De la même manière, lors du titrage des bases faibles par des acides forts, par exemple



Au point d'équivalence le milieu de la solution est conditionné par l'hydrolyse de  $\text{NH}_4^+$  qui amène à l'accumulation des ions  $\text{H}^+$ .

Par conséquent, dans ce cas le pH au point d'équivalence doit être inférieur à 7.

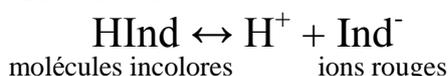
Le plus souvent les réactions de neutralisation ne sont pas accompagnées par le changement de coloration variable. Pour cette raison, afin de fixer le point d'équivalence il faut ajouter de l'indicateur dans la solution de l'analyte.

Dans la méthode de titrage acido-basique les indicateurs sont les substances dont la coloration change suivant les changements de la valeur du pH de la solution.

Le vrai choix de l'indicateur est d'une grande importance.

Les indicateurs acido-basiques représentent des bases ou des acides organiques faibles dont les molécules non-ionisées et les ions possèdent de différentes colorations.

L'indicateur – acide est désigné comme HInd, l'indicateur – base - IndOH. Le processus d'ionisation de la phénolphthaléine peut être représenté de la manière suivante :

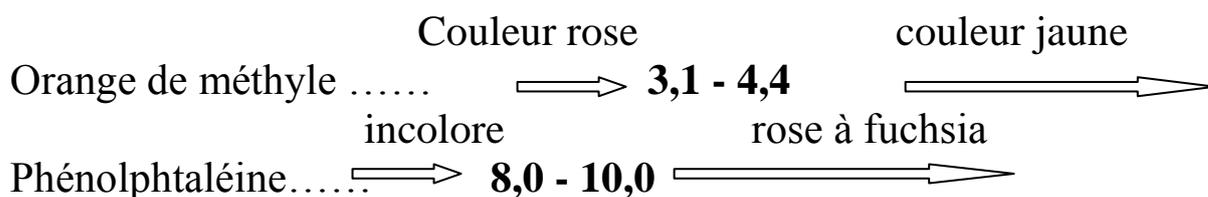


On peut déterminer le lien entre la coloration de l'indicateur et la valeur du pH de la solution en utilisant l'équation principale des indicateurs :

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{p. acide}}}{C_{\text{p. basique}}}$$

La couleur de l'indicateur change dans l'intervalle déterminé des valeurs du pH, appelé la zone de virage  $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$ .

La valeur du pH, à laquelle on termine le titrage avec l'indicateur donné est appelé le potentiel titrage et désigné comme pT.



Le potentiel titrage  $pT=4,0$  (orange de méthyle)  
 $pT=9,0$  (phénolphtaléine)

Pour choisir l'indicateur il faut savoir, comment le pH change au cours du titrage, au moment proche du point d'équivalence et la valeur du pH de la solution au point d'équivalence.

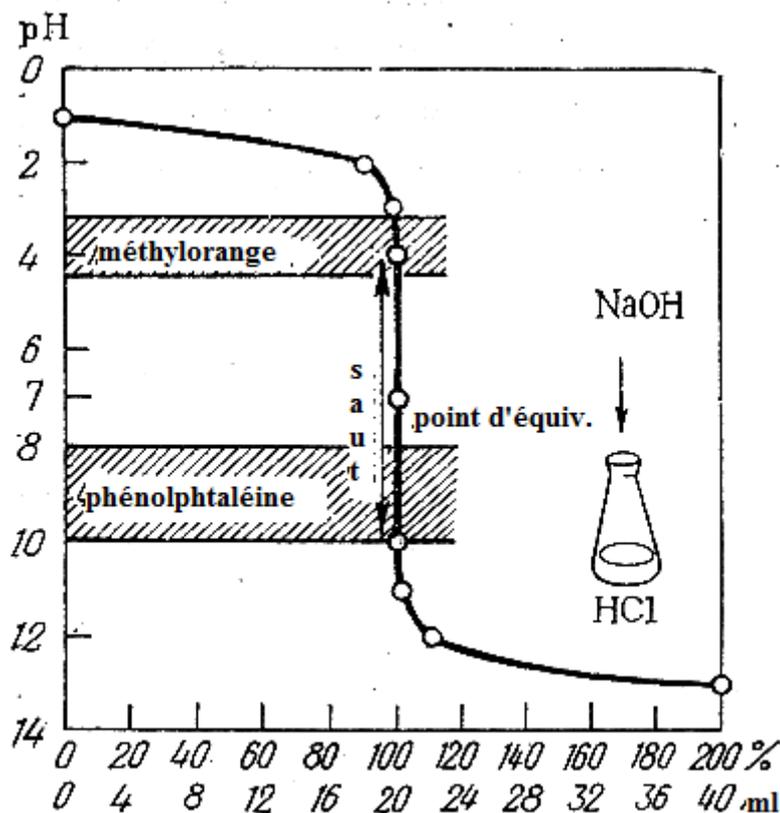
Les courbes de titrage est un graphique qui reflète les changements du pH de la solution lors de l'addition graduelle de cette solution dans une quantité déterminée de l'analyte.

## COURBES DE TITRAGES. CHOIX DE L'INDICATEUR

### 1. Titrage d'un acide fort par une base forte

(méthode d'alcalimétrie)  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

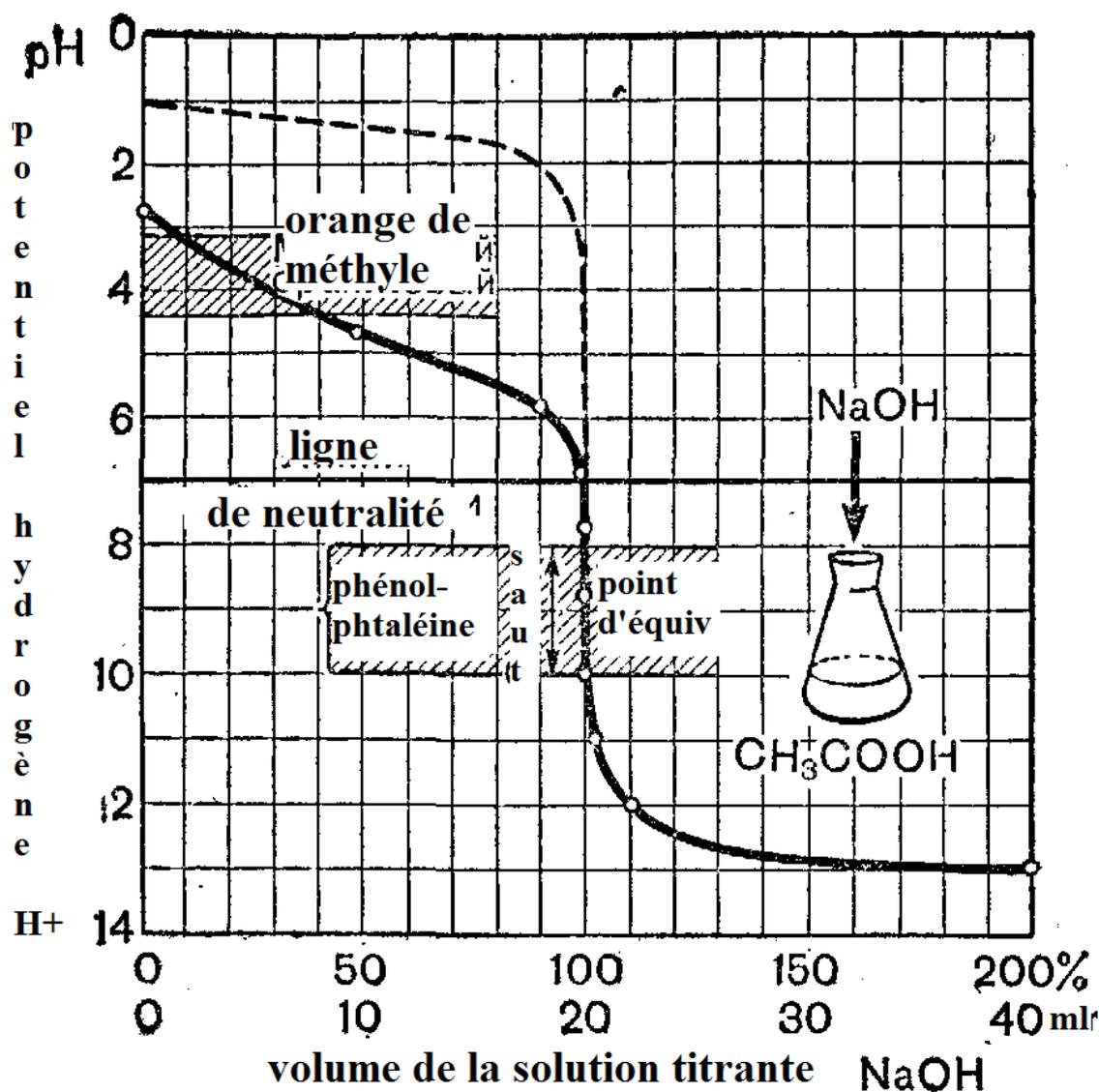
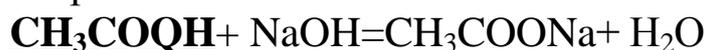
Selon le graphique, lors du titrage d'un acide fort par une base forte on observe un changement brusque de la valeur du pH (saut de titrage) de 4 à 10 .



Im. 9. Courbe de titrage d'un acide fort par une base forte

Le point d'équivalence est sur la ligne de neutralité. Selon l'im. 5, comme l'indicateur on peut utiliser la phénolphtaléine ou l'orange de méthyle, parce que les zones de virage des indicateurs se trouvent dans la région du saut de titrage. C'est la condition nécessaire à l'utilisation des indicateurs.

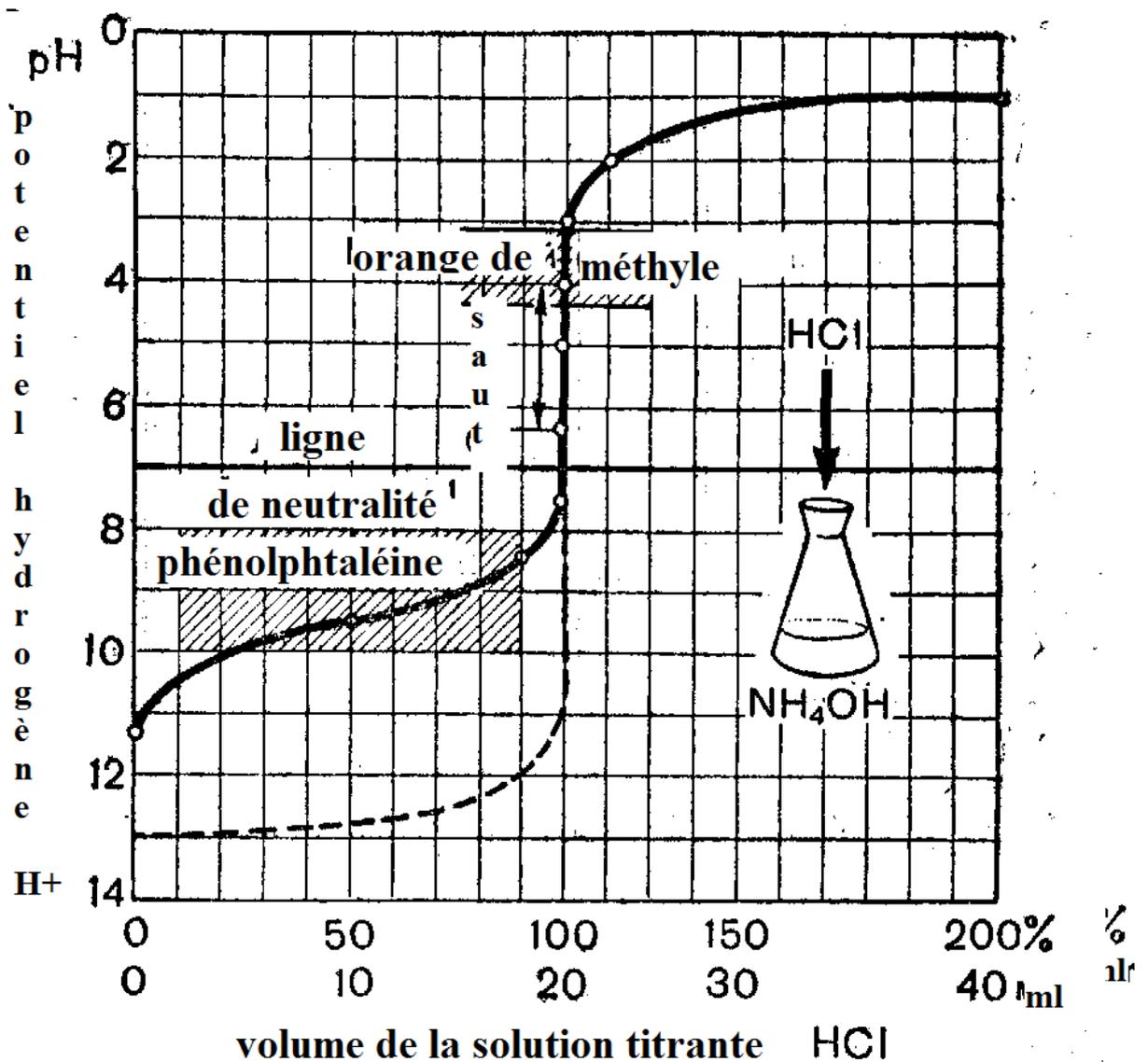
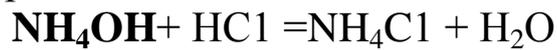
2. **Titration d'un acide faible par une base forte** (alcalimétrie) est représenté sur l'im. 6 :



Im. 10. Courbe de titrage d'un acide faible par un alcali

Selon l'image, comme l'indicateur on peut utiliser seulement la phénolphtaléine, parce que sa zone de virage (8-10) est dans la région du saut de titrage.

**3. Titrage d'une base faible par un acide fort (acidimétrie)**  
représenté sur l'im. 7



**Im. 11. Courbe de titrage d'une base faible par un acide fort**

Dans ce cas, pour fixer le point d'équivalence on peut utiliser seulement l'orange de méthyle, parce que sa zone de virage (3,1-4,4) est dans la région du saut de titrage.

Le principe du choix de l'indicateur : *Pour fixer le point d'équivalence on peut utiliser l'indicateur dont la zone de virage est la même que le saut de titrage ou se trouve dans la région du saut de titrage.*

### Exemples des exercices

**Exemple 1.** Quel est le volume de la solution d'acide nitrique à fraction massique 20% et à densité 1,12 g/ml qu'il faut prendre pour neutraliser 300 ml de la solution de KOH à fraction massique 40% à densité 1,29 g/ml ?

Résolution. On applique la loi des équivalents. D'abord on calcule la concentration molaire de la solution de KOH à 40% en utilisant la formule :

$$C(1/z \text{ KOH}) = \frac{\omega\% \cdot \rho \cdot 10}{M(1/z \text{ KOH})} = \frac{40\% * 1,29 * 10}{56} = 9,21 \text{ mol/l}$$

De la manière analogique on calcule la concentration molaire de la solution d'acide à 20% :

$$C(1/z \text{ HNO}_3) = \frac{\omega\% \cdot \rho \cdot 10}{M(1/z \text{ HNO}_3)} = \frac{20\% * 1,12 * 10}{63} = 3,56 \text{ mol/l}$$

Selon la loi des équivalents :

$$C(1/z \text{ KOH}) * V_{\text{KOH}} = C(1/z \text{ HNO}_3) * V_{\text{HNO}_3}$$

$$9,21 * 300 = 3,56 * V_{\text{HNO}_3} \quad \text{par conséquent} \quad V_{\text{HNO}_3} = 776,12 \text{ ml}$$

**Exemple 2.** Pour le titrage de 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique on a dépensé 20 ml de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,1n. Calculez la concentration normale et le titre de la solution d'acide chlorhydrique.

Résolution. Selon la loi des équivalents, au point d'équivalence lors du titrage de l'acide chlorhydrique par la solution d'hydroxyde de sodium, leurs quantités sont équivalentes, par conséquent :

$C(1/2 \text{ NaOH}) * V_{\text{NaOH}} = C(1/2 \text{ HCl}) * V_{\text{HCl}}$ , par conséquent

$$C(1/2 \text{ HCl}) = \frac{C(1/2 \text{ NaOH}) * V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{20 * 0,1}{10} = 0,2 \text{ mol/l}$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C(1/2 \text{ HCl}) * M(1/2 \text{ HCl})}{1000} = \frac{0,2 * 36,5}{1000} = 0,0073 \text{ g/ml}$$

**Exemple 3.** Pour le titrage de 20,00 ml du mélange des acides chlorhydrique et acétique avec l'orange de méthyle on a dépensé 10 ml de la solution d'hydroxyde de sodium à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l, avec la phénolphtaléine - 4,00 ml. Calculez la masse des acides chlorhydrique et acétique si le volume de la fiole jaugée est égale à 100 ml.

*Résolution :* Pour le titrage de l'acide acétique on peut utiliser seulement la phénolphtaléine (reg. Les courbes de titrage), par conséquent, on dépense 4ml de la solution de NaOH pour le titrage de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Ainsi pour le titrage de l'acide chlorhydrique on dépense 10 ml de la solution de NaOH. Puis on utilise la loi des équivalents :

$$C_{(1/2 \text{ NaOH})} * V_{\text{NaOH}} = C_{(1/2 \text{ CH}_3\text{COOH})} * V_{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$C_{(1/2 \text{ CH}_3\text{COOH})} = \frac{C_{(1/2 \text{ NaOH})} * V_{\text{NaOH}}(\phi/\phi)}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{0,1 * 4}{20} = 0,02 \text{ M}$$

$$T_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{C_{(1/2 \text{ CH}_3\text{COOH})} * M_{(1/2 \text{ CH}_3\text{COOH})}}{1000} = \frac{0,2 * 60}{1000} = 0,0012 \text{ g/ml}$$

$$m_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = T_{(\text{CH}_3\text{COOH})} * V_{\text{M.K.}} = 0,0012 * 100 = 0,12 \text{ g}$$

de la manière analogique l'acide chlorhydrique :

$$C_{(1/2 \text{ NaOH})} * V_{\text{NaOH}} = C_{(1/2 \text{ HCl})} * V_{(\text{HCl})}$$

$$C_{(1/2 \text{ HCl})} = \frac{C_{(1/2 \text{ NaOH})} * V_{\text{NaOH}}(M/o)}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,1 * 10}{20} = 0,05 \text{ M}$$

$$T_{(\text{HCl})} = \frac{C_{(1/z \text{ HCl})} * M_{(1/z \text{ HCl})}}{1000} = \frac{0,05 * 36,5}{1000} = 0,001825 \text{ g/ml}$$

$$m(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) * V \text{ fiole jaugée} = 0,001825 * 100 = 0,1825 \text{ g}$$

**Exemple 4.** Quelle est la pesée de la substance standard qu'il faut prendre pour préparer 200 ml de la substance standard utilisée dans l'acidimétrie à  $C_{1/z} = 0,15 \text{ mol/l}$

Résolution. Dans l'acidimétrie la substance standard est la solution de borax -  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 * 10\text{H}_2\text{O}$ . La masse molaire équivalente du borax est égale à :

$$M(1/z \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 * 10\text{H}_2\text{O}) = M/2 = 382/2 = 191 \text{ g/mol}$$

Selon la formule :

$$C(1/z) = \frac{m}{M(1/z) * V_{\text{solution}}}$$

$$m = C(1/z) * M(1/z \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 * 10\text{H}_2\text{O}) * V_{\text{solution}} =$$

$$= 0,15 \text{ mol/l} * 0,2 \text{ l} * 191 \text{ g/mol} = 5,73 \text{ g}$$

**Exemple 5.** Dans 25 ml de la solution d'ammoniac à 0,2n on a ajouté 25 ml de la solution d'acide chlorhydrique à 0,2n. Calculez le pH de la solution obtenue.

Résolution. Selon la loi des équivalents,  $C(1/z_{\text{NH}_4\text{OH}}) * V_{\text{NH}_4\text{OH}} = C(1/z_{\text{HCl}}) * V_{(\text{HCl})}$  on calcule :  $0,2 * 25 = 25 * 0,2$ , au point d'équivalence les substances ont réagi complètement, il se forme un sel. Le sel est hydrolysé :  $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ . Les ions  $\text{H}^+$  s'accumulent dans la solution, cela conditionne le milieu acide, c-à-d  $\text{pH} < 7$ .

**Exemple 6.** Calculez la concentration des hydroxyde-ions ; des hydrure-ions et le pOH de la solution, si le pH est égal à 3.

Résolution. Le pH potentiel hydrogène est calculé à l'aide de la formule :  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , par conséquent  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3}$   
 pOH – potentiel hydroxyle, on le calcule à l'aide de la formule :  
 $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$  la somme  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . Par conséquent, si l'on connaît le pH de la solution, on peut calculer  $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 3 = 11$ ,  
 $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-11}$

**Questions et exercices sur le thème :**  
**« Méthode de neutralisation. Alcalimétrie. Acidimétrie »**

1. Le principal de la méthode de neutralisation. La loi des équivalents
2. Les solutions titrantes et les solutions standard
3. Les courbes de titrage de la méthode de neutralisation
4. La détermination du pH au point d'équivalence.
5. La théorie ionique des indicateurs. La zone de virage des indicateurs, le potentiel titrage des indicateurs. Le principe du choix des indicateurs
6. La détermination de la masse d'hydroxyde de sodium dans la solution. Les solutions titrante et standard, le choix des indicateurs. La détermination du pH au point d'équivalence
7. La détermination de la masse des acides chlorhydrique et acétique en cas de leur présence dans la même solution. Les solutions titrante et standard, le choix des indicateurs. La détermination du pH au point d'équivalence
8. Dans 2,5 ml de la solution d'acide acétique à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l on a ajouté 25,00 ml de la solution d'hydroxyde de sodium à concentration molaire équivalente 0,2 mol/l. Quel est le milieu de la solution obtenue ?
9. Pour le titrage de 20,00 ml du mélange des acides chlorhydrique et acétique avec l'orange de méthyle on a dépensé 10 ml d'hydroxyde de sodium à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l, avec la phénolphthaléine - 4,00 ml. Calculez la masse des acides chlorhydrique et acétique, si le volume de la fiole jaugée 100 ml.
10. Lors du titrage d'un acide par une base le pH au point d'équivalence est égal à 9. Quelle est la nature du sel formé ?
11. Dans 20,00 ml de la solution d'acide chlorhydrique à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l on a ajouté 20,00 ml de la solution d'hydroxyde de sodium à la même concentration. Quel est le milieu de la solution obtenue ?
12. Combien de ml de la solution d'acide chlorhydrique à 20% (densité 1,098 g/ml) faut-il prendre pour préparer 5 litres de la solution à 0,1n.
13. Calculez la concentration des acides chlorhydrique et acétique, si pour le titrage de 10 ml de la solution avec l'orange de méthyle on a

dépensé 8,2 ml et avec la ph/ph 14,6 ml de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,1n (on fait le titrage à partir du zéro sur la burette)

14. Calculez la concentration molaire équivalente de la solution d'hydroxyde de potassium, si pour la neutralisation de 100 ml de cette solution on dépense 15 ml de la solution d'acide sulfurique à  $\omega = 66,6\%$  et à densité 1,5 g/ml.

16. Pour le titrage de 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique on dépense 20 ml de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,1n. Calculez la concentration normale de la solution d'acide chlorhydrique et son titre.

17. Calculez la concentration des acides chlorhydrique et acétique, si pour le titrage de 10 ml de cette solution avec l'orange de méthyle on dépense 8,2 ml et avec la ph/ph 14,6 de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,1n (on fait le titrage à partir du zéro sur la burette)

18. Dans 25 ml de la solution d'ammoniac à 0,2n on a ajouté 25 ml de la solution d'acide chlorhydrique à 0,2n. Calculez le pH de la solution obtenue

19. Calculez le titre de la solution  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , si 20 ml de cette solution neutralise 18 ml de la solution d'acide sulfurique à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l.

20. Pour la neutralisation de 20 ml de la solution d'acide chlorhydrique à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l on a dépensé 8 ml de la solution d'hydroxyde de sodium. Calculez la masse d'hydroxyde de sodium dans un litre de cette solution.

21. Lors de la détermination de la concentration d'hydroxyde de potassium par la méthode de neutralisation, lors du titrage de 10 ml de l'échantillon on a dépensé 12,82 ml de la solution d'acide chlorhydrique à 0,1004n. Calculez la normalité, la masse et le titre de KOH dans 250 ml de la solution

22. Combien de ml de la solution d'acide chlorhydrique à 2n faut-il prendre pour préparer 400 ml de la solution à pH=1

23. Combien de grammes d'hydroxyde de potassium sont contenus dans 600 ml de la solution à 12% et à densité 1,10 g/ml

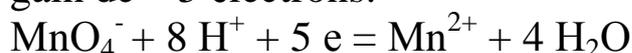
24. Combien de ml de la solution d'hydroxyde de sodium à 40% et à densité 1,40 g/ml faut-il prendre pour préparer 2 litres de la solution à 0,001n

## 6.2 Méthode de permanganatométrie

**La permanganatométrie** est une méthode de l'analyse quantitative des substances (en utilisant la solution titrante — solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$ ).

**Principal de la méthode.** Le permanganate de potassium est un oxydant fort de la couleur rose-violette. Suivant le milieu de la solution, les propriétés oxydantes du permanganate-ion se manifestent de façons différentes.

**Dans le milieu acide** ( $\text{pH} < 7$ )  $\text{MnO}_4^-$  (couleur violette) se réduit jusqu'à  $\text{Mn}^{2+}$  (ions incolores), la réaction se réalise avec le gain de 5 électrons.



La masse molaire équivalente du permanganate de potassium est égale à :

$$M(1/z, \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158/5 = 31.61 \text{ g/mol}$$

**Dans le milieu neutre** le permanganate-ion se réduit jusqu'au dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  (précipité marron), en gagnant 3 électrons.



La masse molaire équivalente du permanganate de potassium est égale à :

$$M(1/z, \text{KMnO}_4) = 1/3 M(\text{KMnO}_4) = 158/3 = 52,68 \text{ г/мол}$$

**Dans le milieu basique** les ions  $\text{MnO}_4^-$  se réduisent jusqu'aux manganate-ions  $\text{MnO}_4^{2-}$  (couleur verte) en gagnant 1 électron.



La masse molaire équivalente du permanganate de potassium est égale à :

$$M(1/z, \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) = 158,034 \text{ g/mol}$$

### ***Conditions du titrage permanganatométrique***

1) ***L'influence du pH.*** On fait le titrage permanganatométrique dans le milieu acide. On crée le milieu acide en ajoutant de l'acide sulfurique.

- On ne peut pas utiliser l'acide nitrique parce qu'il est un oxydant fort, il peut oxyder l'analyte.
- On ne peut pas utiliser l'acide chlorhydrique parce que les chlorure-ions sont oxydés par les chlorure-ions jusqu'au dichlore :  

$$2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$$

2) ***L'influence de la température.*** Le plus souvent on fait l'analyse permanganatométrique à température normale (exclusion – réaction du permanganate-ion avec l'acide oxalique qu'on fait avec le réchauffement).

3) ***La fixation du point de la fin du titrage.*** D'habitude lors du titrage permanganatométrique on n'utilise pas d'indicateur, parce que la solution titrante - la solution de permanganate de potassium est de la couleur rose-violette.

Au point d'équivalence l'addition d'une goutte excessive de la solution titrante amène à la coloration de l'analyte en rose. Pour cette raison en permanaganatométrie on utilise le titrage sans indicateur. On termine le titrage quand une goutte de la solution titrante fait la solution rose pale si cette coloration ne disparaît pendant 30 secondes.

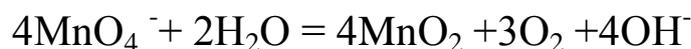
4) ***Description du titrage.*** D'habitude en permanagnatométrie, dans la solution de l'analyte on ajoute de la solution titrante lentement, goutte par goutte pourqu'il n'y aie pas d'excès de l'oxydant – du permanganate-ion, dans la solution et que des processus secondaires ne se réalisent pas.

***La solution titrante de la méthode.*** La solution titrante est la solution aqueuse de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ,) le plus souvent— à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l.

Le permanganate de potassium cristallin contient toujours une certaine quantité de  $\text{MnO}_2$  et d'autres produits de décomposition parmi les additions.

A part cela le permanganate de potassium entre en réaction d'oxydo-réduction avec les substances organiques qui tombent l'eau distillée.

Les solutions aqueuses de permanganate de potassium sont instables à cause de la faculté des permanganate-ions d'oxyder l'eau suivant le schéma



La décomposition des permanganate-ions est accélérée en cas de la disposition à la lumière et au réchauffement, en résultat le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  est sédimenté sur les bords du récipient en formant une membrane foncée.

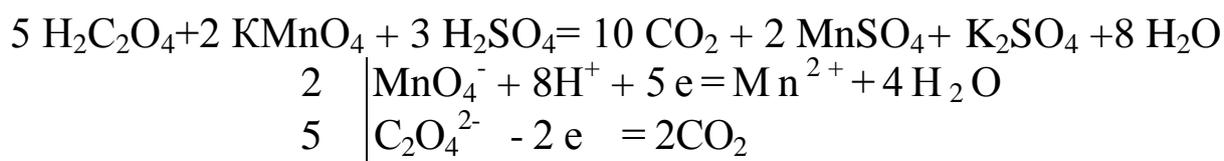
La solution standard de permanganate de potassium ne peut pas être préparée à partir de la pesée précise. Pour faire la solution titrante d'abord on prépare une solution de permanganate de potassium à concentration approximative, par exemple, en diluant une solution à plus grande concentration.

Le premier temps après la préparation, la concentration de la solution de permanganate de potassium diminue un peu. Pour cette raison on laisse la solution de permanganate de potassium préparée dans une place sombre pendant 7-10 jours. Pendant ce temps il se passe l'oxydation des réducteurs dont la présence dans l'eau distillée ne peut pas être exclue (la poussière, les traces des composés organiques etc.). Puis on fait le filtrage et l'étalonnement de la solution.

### **Etalonnement de la solution de $\text{KMnO}_4$**

Pour l'étalonnement de la solution de  $\text{KMnO}_4$  préparée on utilise l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Pour préparer la solution d'acide oxalique on prend le volume précis de cette solution (10.00 ml), on y ajoute de l'acide sulfurique pour créer le milieu acide et on fait le titrage par la solution de  $\text{KMnO}_4$  préparée.



A température normale la réaction se réalise lentement, pour cette raison on réchauffe la solution jusqu'à 70-80°C.

On fait le titrage de la solution chaude lentement, goutte par goutte. Les premières gouttes de permanganate de potassium deviennent incolores très lentement, même dans la solution chaude. Au cours du titrage la concentration des ions  $Mn^{2+}$  augmente (catalyseur de la réaction) et la vitesse de la réaction augmente, la réaction se réalise vite.

Si l'on ajoute une grande quantité de la solution titrante, une réaction secondaire peut se réaliser en résultat de laquelle il se forme le précipité marron  $MnO_2$ .

$$C(1/z KMnO_4) = \frac{C(1/z C_2H_2O_4) * V(C_2H_2O_4)}{V(KMnO_4)}$$

$$T(KMnO_4) = \frac{C(1/z KMnO_4) * M 1/z KMnO_4}{1000}$$

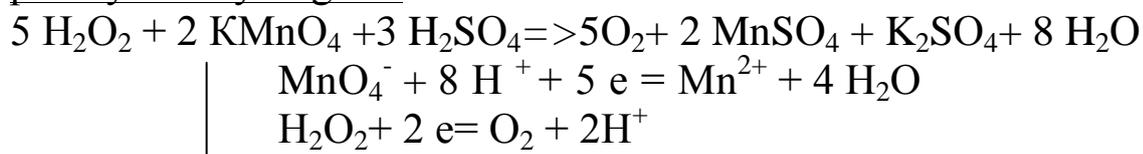
$$M(1/z, KMnO_4) = M / 5 = 31.6 \text{ g/mol}$$

On conserve la solution titrante de permanganate de potassium dans une place sombre ou dans un flacon en verre sombre ; parce que la lumière accélère la décomposition de  $KMnO_4$ .

### Application de la permanganatométrie

La méthode de la permanganatométrie est largement utilisée en médecine et en pharmacie pour l'analyse des médicaments et, par exemple, pour l'analyse de calcium dans les liquides.

- Par la méthode du titrage direct on fait l'analyse quantitative du peroxyde d'hydrogène.



$$n(1/z \text{H}_2\text{O}_2) = n(1/z \text{KMnO}_4),$$

$$C(1/z \text{KMnO}_4) * V(\text{KMnO}_4) = C(1/z \text{H}_2\text{O}_2) * V(\text{H}_2\text{O}_2)$$

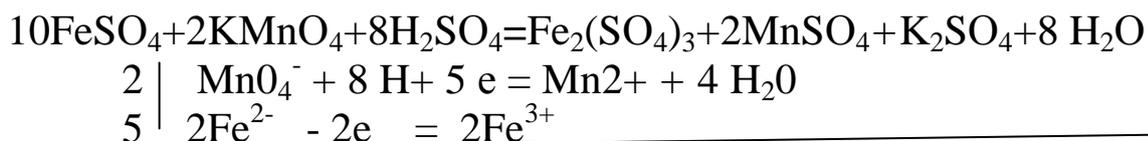
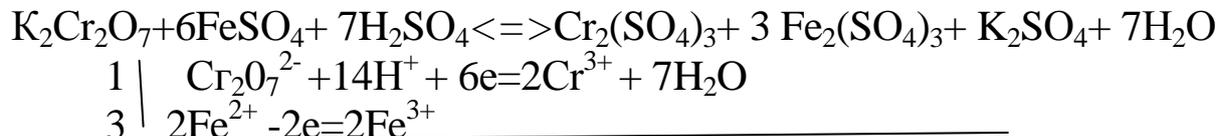
$$C(1/z \text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(1/z \text{KMnO}_4) * V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

$$T(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(1/z \text{H}_2\text{O}_2) * M(1/z \text{H}_2\text{O}_2)}{1000}$$

$$M(1/z, \text{H}_2\text{O}_2) = M / 2 = 17,01 \text{ g/mol}$$

$$m = T(\text{H}_2\text{O}_2) * V_{f.j.}$$

- Par la méthode du titrage inverse on fait l'analyse quantitative du dichromate de potassium



$$n(1/z \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/z \text{FeSO}_4) = n(1/z \text{KMnO}_4),$$

$$C(1/z(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) = \frac{[C(1/z, \text{FeSO}_4) * V(\text{FeSO}_4) - C(1/z, \text{KMnO}_4) * V(\text{KMnO}_4)]}{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$$

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{C(1/z(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) * M(1/z, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} \text{ (g/ml)}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) * V(\text{F.J.}) \quad (\text{G})$$

ИЛИ

$$C(1/z, \text{KMnO}_4) * (V_{\text{KMnO}_4(\text{excès})} - V_{\text{KMnO}_4(\text{reste})})$$

$$C(1/z, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{\text{-----}}{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$$

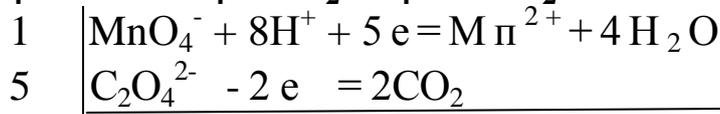
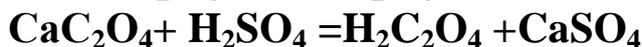
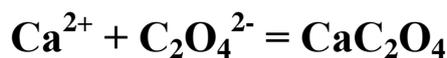
$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{C(1/z, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) * M(1/z, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} \quad (\text{g/ml})$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) * V(\text{F.J.}) \quad (\text{G})$$

$$M(1/z, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6)$$

• Par la méthode du titrage de substitution on fait l'analyse quantitative des ions de calcium dans des liquides biologiques.

Dans la solution de l'analyte on ajoute de la solution d'oxalate d'ammonium (à pH = 3,5-4,5). Il se forme le précipité cristallin blanc d'oxalate de calcium. Puis dans le précipité on ajoute de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, il se forme l'acide oxalique. On réchauffe la solution jusqu'à 70-80°C et fait le titrage apr la solution de permanganate.



$$n(1/z \text{Ca}^{2+}) = n(1/z \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(1/z \text{KMnO}_4),$$

par conséquent

$$n(1/z \text{Ca}^{2+}) = n(1/z \text{KMnO}_4),$$

$$C(1/z \text{KMnO}_4) * V(\text{KMnO}_4) = C(1/z \text{Ca}^{2+}) * V(\text{Ca}^{2+})$$

$$C(1/z \text{Ca}^{2+}) = \frac{C(1/z \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{Ca}^{2+})}$$

$$T(\text{Ca}^{2+}) = \frac{C(1/z \text{Ca}^{2+}) \cdot M(1/z \text{Ca}^{2+})}{1000}$$

$$M(1/z, \text{Ca}^{2+}) = M / 2 = 20.02 \text{ g/mol}$$

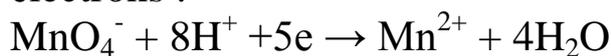
$$m = T(\text{Ca}^{2+}) \cdot V \cdot j$$

### Exemples des exercices

**Exemple 1.** Combien de grammes du permanganate de potassium sont contenus dans 50 ml de la solution de permanganate de potassium à concentration molaire équivalente 0,04 mol/l (la solution est préparée dans le milieu acide) ?

Résolution.

Dans le milieu acide le permanganate de potassium puisqu'il est un oxydant fort, se réduit jusqu'aux ions de manganèse (II), en gagnant 5 électrons :



Par conséquent  $M(1/z \text{KMnO}_4) = M \text{KMnO}_4 / 5 = 158 / 5 = 31,6 \text{ g/mol}$

Selon la formule :

$$C(1/z) = \frac{n(1/z \text{KMnO}_4)}{V(p)} = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(1/z \text{KMnO}_4) \cdot V(s)},$$

$$m(\text{KMnO}_4) = C(1/z \text{KMnO}_4) \cdot M(1/z \text{KMnO}_4) \cdot V(s)$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 0,04 \cdot 31,6 \cdot 0,05 = 0,0632 \text{ g}$$

**Exemple 2.** Calculez, combien de grammes de l'acide oxalique sont contenus dans 250 ml de la solution, si pour le titrage de 25 ml de cette solution on a dépensé 21,35 ml de la solution de permanganate de potassium à concentration molaire équivalente 0,05316 mol/l ?

### Résolution.

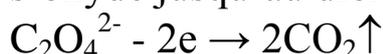
Selon la loi des équivalents, au point d'équivalence, lors du titrage de l'acide oxalique par la solution de permanganate de potassium, leurs quantités sont équivalentes, par conséquent :

$$C(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = C(1/2 \text{KMnO}_4) \cdot V \text{KMnO}_4,$$

$$C(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{C(1/2 \text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{21.35 \cdot 0,05316}{25} = 0.04539 \text{ M}$$

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{C(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000} = \frac{0,04539 \cdot 63}{1000} = 0,002859 \text{ g/ml}$$

Dans la réaction redox l'acide oxalique, qui est un réducteur, s'oxyde jusqu'au dioxyde de carbone, en cédant 2 électrons :



Par conséquent :

$$M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = M \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 2 = 126 / 2 = 63 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{fiolle jaugée}) = 0,002859 \cdot 250 = 0,71 \text{ g}$$

**Exemple 3.** Calculez la concentration molaire équivalente de la solution de nitrite de sodium, qui contient 13,8 g du sel dans 200 ml de la solution. Quel est le volume de la solution de permanganate de potassium à concentration molaire équivalente 0,5 mol/l faut-il prendre pour faire le titrage de 10 ml de la solution de nitrite de sodium initiale ?

### Résolution.

Lors de la réaction il se réalise la transformation :  $\text{NaNO}_2 \Rightarrow \text{NaNO}_3$ ,

c-à-d  $\text{N}^{+3} - 2e \Rightarrow \text{N}^{+5}$   $M(1/2 \text{NaNO}_2) = 69 : 2 = 34,5 \text{ g/mol}$

$$\frac{m(\text{NaNO}_2)}{13,8}$$

$$C(1/2 \text{NaNO}_2) = \frac{m(\text{NaNO}_2)}{M(1/2 \text{NaNO}_2) \cdot V} = \frac{13,8}{34,5 \cdot 0,2} = 2 \text{ mol/l}$$

On calcule le volume de la solution de permanganate de potassium :

Selon la loi des équivalents :

$$C(1/2 \text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2) = C(1/2 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

$$2 \cdot 10 = 0,5 \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

$$V(\text{KMnO}_4) = 40 \text{ ml}$$

## Questions et exercices sur le thème :

### « Permanganatométrie »

1. Le principe de la méthode de permanganatométrie, les solutions titrante et standard, leur préparation.
2. Pourquoi est-ce qu'on fait le titrage permanganatométrique sans indicateur ?
3. Les réactions d'oxydo-réduction du permanganate de potassium dans les milieux acide, basique et neutre.
4. Détermination de la concentration molaire équivalente et du titre du permanganate de potassium à l'aide de l'acide oxalique. Chimisme, formules de calcul, méthode de titrage.
5. Détermination de la masse de peroxyde d'hydrogène. Chimisme, formules de calcul, méthode de titrage.
6. Détermination de la masse de dichromate de potassium. Chimisme, formules de calcul, méthode de titrage.
7. Détermination de la masse de  $\text{Ca}^{2+}$ . Chimisme, formules de calcul, méthode de titrage.
8. Pour le titrage de 20 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène on a dépensé 30 ml de la solution de permanganate de potassium à concentration molaire équivalente 0,02 mol/l. Calculez le titre de la solution de peroxyde d'hydrogène.
9. Calculez la masse de calcium dans le sang, en mg par 100 ml du sérum, si pour son analyse par la méthode permanganatométrique on a dépensé 0,5 ml du sérum, pour le titrage de l'acide oxalique dégagé on a dépensé 0,30 ml de permanganate de potassium à la concentration molaire équivalente 0,01 mol/l.
10. Pour le titrage de 10 ml du sulfate de fer (II) on a dépensé 20 ml de la solution de permanganate de potassium à concentration molaire équivalente 0,02 mol/l. Calculez la masse du sulfate de fer (II), si le volume de la fiole jaugée est 200 ml.
11. Combien de grammes de permanganate de potassium sont contenus dans 50 ml de la solution de permanganate de potassium à 0,04n (milieu acide) ?
12. Calculez la concentration molaire équivalente à 10% (densité 1), qui réagit comme un oxydant dans le milieu acide.
13. Calculez, combien de grammes de l'acide oxalique sont contenus dans 250 ml de la solution, si pour le titrage de 25 ml de cette

solution on a dépensé 21,35 ml de la solution de permanganate de potassium à 0,05316n.

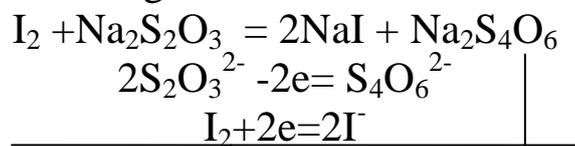
### 6.3 Méthode d'iodométrie

**Principe de la méthode.** La méthode se base sur les réactions d'oxydo-réduction liées à la réduction de  $I_2$  jusqu'à  $I^-$  ou à l'oxydation de  $I^-$  jusqu'à  $I_2$



**La solution titrante de d'iode.** La solution titrante est la solution d'iode dans la solution d'iodure de potassium généralement à concentration molaire équivalente  $C(1/z) = 0,1$  ou  $0,01$  mol/l.

Le diiode est insoluble dans l'eau, pour cette raison on dissout la pesée de diiode dans l'excès de la solution d'iodure de potassium, puis on dilue la solution avec de l'eau et on mesure la concentration de la solution obtenue à l'aide de la solution standard de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  par le titrage direct.



$$C(1/z I_2) = \frac{C(1/z Na_2S_2O_3) * V(Na_2S_4O_6)}{V(I_2)}$$

$$T(I_2) = \frac{C(1/z I_2) * M 1/z I_2}{1000}$$

$$M(1/z, I_2) = M / 2 = 126,9047 \text{ g/mol}$$

Comme l'indicateur on utilise la solution d'amidon tout de suite après sa préparation qu'on ajoute au début du titrage, on fait le titrage jusqu'à la coloration bleue stable après une goutte de la solution de diiode.

### ***Conditions du titrage***

- 1) On fait le titrage par la solution de diiode au froid pour que le diiode ne s'évapore pas. A part cela, à l'élévation de la température, l'amidon utilisé comme l'indicateur, devient moins sensible.
- 2) Pour que la réaction se réalise complètement, on fait le titrage en présence des substances qui lient les produits de la réactions en complexes.
- 3) On fait le titrage iodométrique dans les solutions à milieu faiblement acide, neutre ou *très faiblement basique* à  $\text{pH} < 8$
- 4) On prend l'excès de KI, cela contribue à la dissolution du diiode (parce que le diiode est insoluble dans l'eau), et à l'accélération de la réaction entre  $\text{I}^-$  et l'oxydant.
- 5) La vitesse de la réaction entre  $\text{I}^-$  et l'oxydant est petite, on laisse le mélange de réactifs dans une place sombre pendant 5-10 minutes.
- 6) On laisse le mélange de réactifs dans une place sombre, parce que dans les solutions acides la lumière accélère la réaction secondaire d'oxydation de  $\text{I}^-$  jusqu'au diiode par l'oxygène de l'air.

### ***Détermination de la fin du titrage***

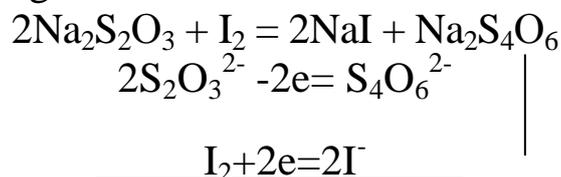
1) ***Méthode sans indicateur.*** La solution de diiode est de la couleur jaune foncé. Lors du titrage iodométrique des solutions incolores, au point d'équivalence après moins qu'une goutte de la solution de diiode à 0,1 mol/l on observe la coloration jaune – on l'utilise pour déterminer la fin du titrage.

Pour mieux fixer le point de la fin du titrage, dans la solution d'analyte on ajoute quelques gouttes de chloroforme. Lors de l'agitation de la solution, l'iode se transforme en phase organique, en se colorant en violet, dans ce cas les gouttes du liquide organique sont de la couleur violette.

2) ***Méthode avec l'indicateur.*** Comme l'indicateur on utilise la solution d'amidon (à 1%) tout de suite après sa préparation, qui se colore en violet en présence d'iode. On fait le titrage jusqu'à la coloration bleue stable.

## *Application du titrage*

**Détermination de la concentration et du titre de thiosulfate de sodium** – par le titrage direct



$$C(1/z \text{I}_2) * V(\text{I}_2) = C(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$C(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C(1/z \text{I}_2) * V(\text{I}_2)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * M(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000}$$

$$M(1/z, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 5\text{H}_2\text{O}) = M / 1 = 248.2 \text{ g/mol}$$

### **La solution titrante – thiosulfate de sodium**

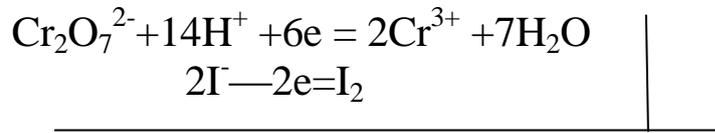
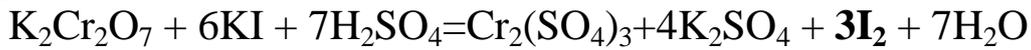
La deuxième solution titrante est la solution de thiosulfate de sodium ; le plus souvent à concentration 0,1; 0,02; 0,01 mol/l.

On ne peut pas préparer les solutions de thiosulfate de sodium avec la pesée précise, parce que le thiosulfate de sodium est un cristo-hydrate  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 5\text{H}_2\text{O}$ , instable lors de la conservation, il se déshydrate partiellement lors de la conservation.

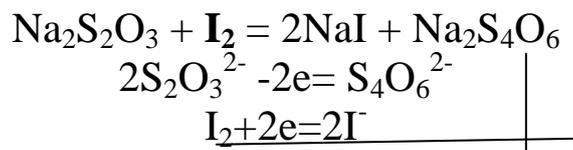
Pour cette raison d'abord on prépare la solution à concentration approximative de thiosulfate de sodium, on la conserve dans des flacons étroitement fermés, dans 7-10 jours, s'il se forme le précipité, on filtre la solution ou on la déverse, puis on mesure la concentration.

Dans une petite portion de la solution (10 ml) de dichromate de potassium, préparée avec la pesée précise, on ajoute l'excès de la solution d'iodure de potassium, de la solution de l'acide et on la

laisse dans une place sombre pour un certain temps. Pendant ce temps il se réalise la réaction :



Le diiode, dégagé en quantité équivalente à celle de dichromate de potassium qui a réagi, on fait le titrage par la solution standard de thiosulfate de sodium.



$$n(1/z)\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = n(1/z) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = n(1/z) \text{I}_2$$

$$C(1/z \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) * V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{C(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * M 1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1000}$$

$$M(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 5\text{H}_2\text{O})}{1} = \frac{248,128}{1} = 248 \text{ g/mol}$$

### *L'indicateur de la méthode*

Comme l'indicateur on utilise la solution d'amidon à 1% tout de suite après la préparation, qu'on ajoute dans la solution de **l'analyte à la fin du titrage**, quand la plus grande part de l'iode est déjà titrée par la solution de thiosulfate de sodium et la solution de l'analyte est de la couleur jaune-verte. Après l'addition de l'amidon, la solution

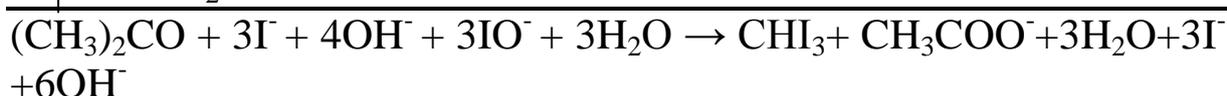
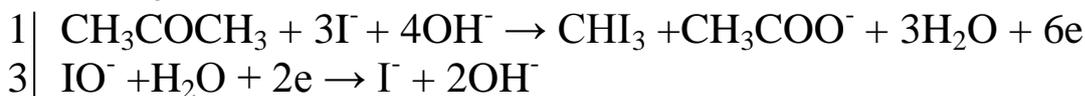
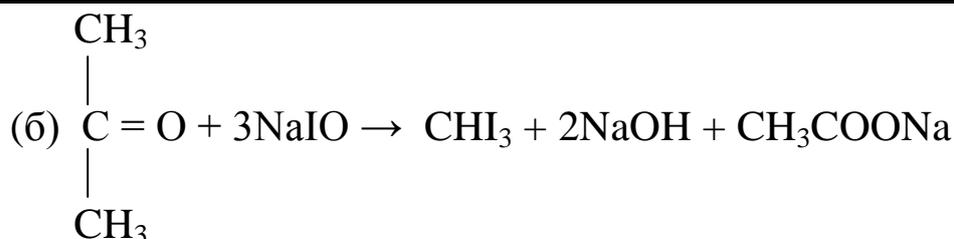
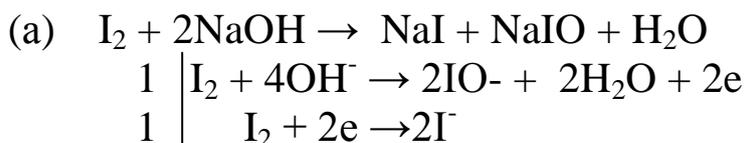
est bleue ; on fait le titrage jusqu'à la disparition de la coloration bleue.

### *Application de l'iodométrie*

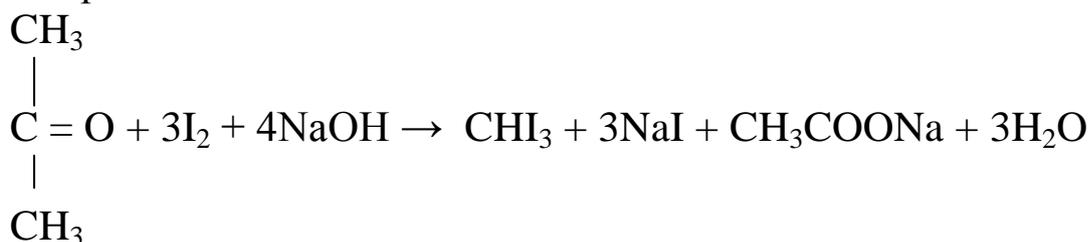
#### Détermination de la masse d'acétone

#### Réactions chimiques qui sont à la base de la détermination :

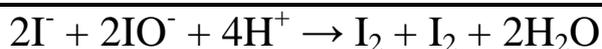
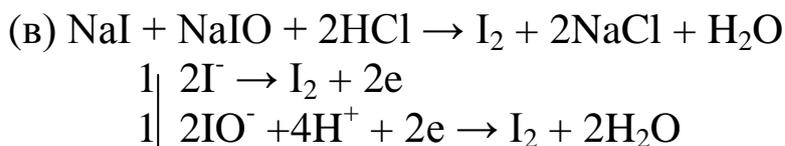
1. Réactions dans le milieu basique :

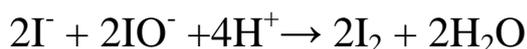


L'équation sommaire :

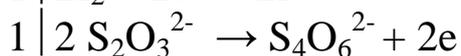
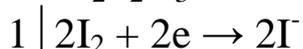
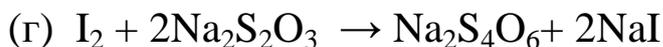
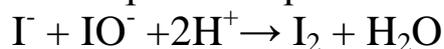


2. Réactions dans le milieu acide :





On simplifie l'équation :



**Solution standard** : solution de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

**Solution titrante** : solution de thiosulfate de sodium  $\text{C}(1/2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 5\text{H}_2\text{O})$

**Indicateur**: amidon

**Méthode de titrage** : méthode de titrage inverse

**Formules de calcul** :

$$\text{C}(1/2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * (\text{V}_2 - \text{V}_1) \text{ bur.}$$

$$\text{C}(1/2 \text{ ac.}) = \frac{\text{C}(1/2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * (\text{V}_2 - \text{V}_1) \text{ bur.}}{\text{V}(\text{ac.})} \quad \text{mol/l}$$

Où:  $\text{V}_2$  – volume de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , dépensé pour le titrage de 10 ml de l'iode (expérience de contrôle);

$\text{V}_1$  – volume de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , dépensé pour le titrage du reste de l'iode.

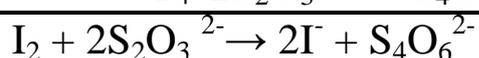
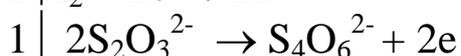
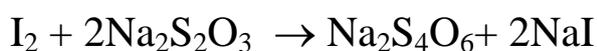
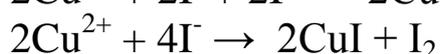
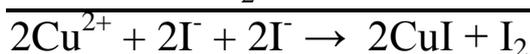
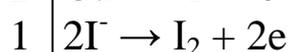
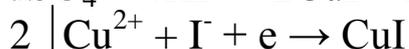
$$\text{T}(\text{ac.}) = \frac{\text{C}(1/2 \text{ ac.}) * \text{M}(1/2 \text{ ac.})}{1000} \quad \text{g/ml ;}$$

$$\text{M}(1/2 \text{ acétone}) = \frac{\text{M}}{6} = 9,66 \text{ g/mol}$$

$$\text{m}(\text{ac.}) = \text{T}(\text{ac.}) * \text{V}(\text{fiolle jaugée}) \quad \text{g}$$

## Détermination de la masse de cuivre (Cu<sup>2+</sup>) dans la solution de couperose cuivrique

Réactions chimiques qui sont à la base de la détermination :



**Solution standard** : solution de dichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

**Solution titrante** : solution de tiosulfate de sodium C(1/z Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \* 5H<sub>2</sub>O)

**Indicateur**: amidon

**Méthode de titrage** : méthode de substitution

$$C(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * V \text{ bur.}$$

$$C(1/z \text{Cu}^{2+}) = \frac{\text{C}(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * V \text{ bur.}}{V(\text{Cu}^{2+})} \quad \text{mol/l}$$

$$T(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C(1/z \text{Cu}^{2+}) * M(1/z \text{Cu}^{2+})}{1000} \quad \text{g/ml}$$

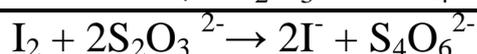
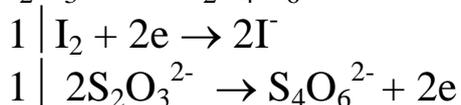
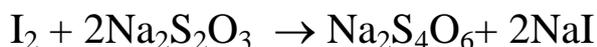
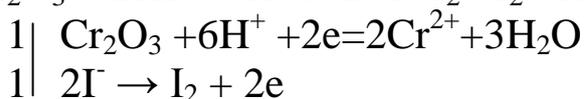
$$m(\text{Cu}^{2+}) = T(\text{Cu}^{2+}) * V(\text{fiolle jaugée}) \quad \text{g}$$

$$M(1/z \text{Cu}^{2+}) = M/1 \quad \text{g/mol}$$

## Exemples des exercices

**Exemple 1.** On a dissout la pesée 0,3382 g d'oxyde de chrome dans l'eau, on a ajouté d'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique. On a fait le titrage du diiode dégagé par 35,62 ml de la solution de thiosulfate de sodium. Le titre de cette solution est égal à 0,02510 g/ml. Calculez la fraction massique d'oxyde de chrome.

Résolution. On écrit l'équation de la réaction :



Si l'on connaît le titre de la solution de thiosulfate de sodium, on peut calculer sa concentration à l'aide de la formule :

$$C(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * M(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{\text{-----}}{1000} \quad ; \text{ par conséquent}$$

$$C(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * 1000}{M(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0,02510 * 1000}{248} = 0,1012\text{M}$$

On calcule le nombre d'équivalents de thiosulfate de sodium, équivalent à la quantité d'oxyde de chrome (parce qu'on utilise le titrage de substitution)

$$n_{1/z}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * V = 0,1012 * 0,03562(1) = 0,003605 \text{ mol}$$

$$n_{1/z}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n_{1/z}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0,003605 \text{ mol}$$

on calcule la masse d'oxyde chrome (III):

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = n_{1/z}(\text{Cr}_2\text{O}_3) * M(1/z \text{Cr}_2\text{O}_3) = 0,003605 * (152/2) = 0,27398 \text{ g}$$

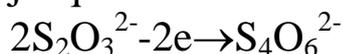
on calcule la fraction massique d'oxyde de chrome (III) :

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{\text{pur}}}{\text{-----}} = \frac{0,27398\text{g}}{\text{-----}} * 100\% = 81,01\%$$

m (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) éch. 0,3382g

**Exemple 2.** Calculez la pesée de thiosulfate de sodium nécessaire à la préparation d'un litre de la solution à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l

Résolution. Le thiosulfate de sodium, qui est un réducteur, s'oxyde jusqu'aux tetrathionate-ions, 2 molécules cèdent 2 électrons :



Par conséquent :

$$M(1/z Na_2S_2O_3 * 5H_2O) = \frac{M(Na_2S_2O_3 * 5H_2O)}{1} = \frac{248,128}{1} = 248 \text{ g/mol}$$

Puis selon la formule :

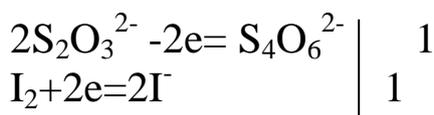
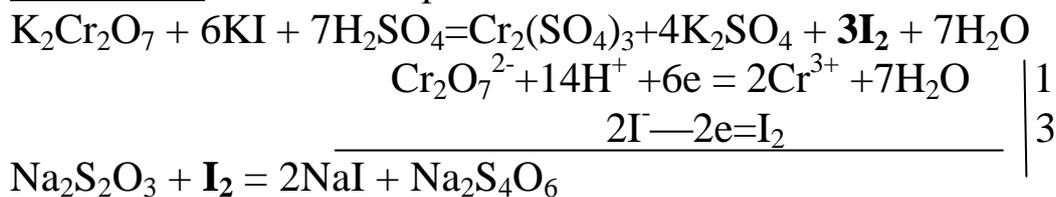
$$C(1/z) = \frac{n(1/z)}{V(s)} = \frac{m(Na_2S_2O_3)}{M(1/z Na_2S_2O_3) \cdot V(s)}$$

$$m(Na_2S_2O_3) = C(1/z Na_2S_2O_3) * M(1/z Na_2S_2O_3) * V(s)$$

$$m(Na_2S_2O_3) = 0,1 * 248 * 1 = 24,8 \text{ g}$$

**Exemple 3.** On a dissout la pesée de dichromate de potassium de 1,200 g dans une fiole jaugée à 250 ml, dans 25 ml de cette solution on a ajouté de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique. Le diode dégagé a été titré par 22,86 ml de la solution de thiosulfate de sodium. Calculez la concentration molaire équivalente de la solution de thiosulfate de sodium.

Résolution. On écrit l'équation de la réaction :



On calcule la concentration de dichromate de potassium :

$$C(1/z K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{M(1/z K_2Cr_2O_7) * V} = \frac{1,200}{49 * 0,250} = 0,9796 \text{ mol/l}$$

$$M(1/zK_2Cr_2O_7)=294/6=49 \text{ g/mol}$$

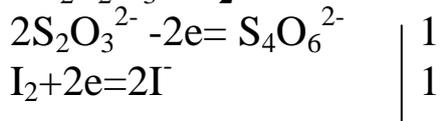
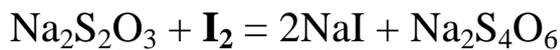
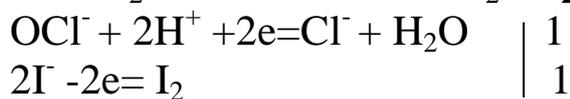
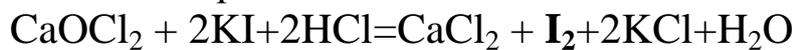
Selon la loi des équivalents:

$$C_{(1/z Na_2S_2O_3)} = \frac{C_{(1/z K_2Cr_2O_7)} * V_{(K_2Cr_2O_7)}}{V_{(Na_2S_2O_3)}} = \frac{0,09796 * 25}{22,86} = 0,1071 \text{ mol/l}$$

**Exemple 4.** Pour le titrage du diiode degage on a dépensé 41,7 ml de la solution de thiosulfate de sodium à concentration molaire équivalente 0,02 mol/l. Calculez la masse de chlore actif dans le chlorure de chaux.

Résolution.

On écrit l'équation de la réaction :



C'est le titrage de substitution,

$$n(1/z) Na_2S_2O_3 = n(1/z) I_2 = n(1/z) CaOCl_2$$

par conséquent :

$$n(1/z) Na_2S_2O_3 = n(1/z) CaOCl_2$$

On calcule la quantité de thiosulfate de sodium :

$$n(1/z) Na_2S_2O_3 = 41,7 * 10^{-3} * 0,02 = 0,000834 \text{ mol} = n(1/z) CaOCl_2$$

la masse du chlore actif est égal à :

$$m = n(1/z) * M(1/zCl_2) = 0,000834 * 35,5 = 0,029607 \text{ g}$$

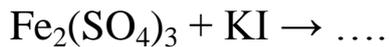
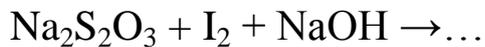
**Questions et exercices sur le thème :**  
**« Iodométrie »**

1. Le principe de la méthode d'iodométrie. Les solutions titrante et standard, leur préparation et utilisation.
2. Conditions de l'analyse iodométrique.
3. Détermination du titre de la solution de thiosulfate de sodium. Chimisme, formules de calcul, méthode de titrage.
4. Détermination de la masse d'acétate dans la solution. Chimisme, formules de calcul, méthode de titrage.
5. Détermination de la masse de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) dans la solution. Chimisme, formules de calcul, méthode de titrage.
6. L'application des méthodes d'iodométrie dans l'analyse clinique et dans l'hygiène.
7. Calculez la concentration molaire équivalente et le titre de la solution de thiosulfate de sodium, si pour le titrage du diiode dégagé dans la réaction de 10 ml de la solution de dichromate de potassium à concentration molaire équivalente 0,02 mol/l avec l'excès d'iodure de potassium on a dépensé 18,02 ml de la solution de thiosulfate de sodium.
8. Pour le titrage du diiode dégagé on a dépensé 34 ml de la solution de thiosulfate de sodium à concentration molaire équivalente 0,01 mol/l. Calculez la masse du chlore actif dans le chlorure de chaux.
9. Dans 10 ml de la solution de couperose cuivrique on a ajouté l'excès d'iodure de potassium. Pour le titrage du diiode dégagé on a dépensé 12,00 ml de la solution de thiosulfate de sodium à concentration molaire équivalente 0,02 mol/l. Calculez la masse de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), si le volume de la fiole jaugée est 100 ml.
10. Calculez la pesée de thiosulfate de sodium nécessaire à la préparation de 1,5 litre de la solution à concentration 0,22 mol/l
11. Dans 25 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène on a ajouté de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique, on a fait le titrage de 25 ml à 0,1N par la solution de thiosulfate de sodium. Calculez la masse de peroxyde d'hydrogène, si la fiole jaugée est 250 ml.
12. On a dissout la pesée de 1,300 g de dichromate de potassium dans une fiole jaugée à 250 ml, dans 25 ml de cette solution on a ajouté de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique. Le diiode dégagé a été titré par 24,85 ml la solution de thiosulfate de sodium. Calculez la

concentration molaire équivalente et le titre de la solution de thiosulfate de sodium.

18. On a dissout la pesée de 0,7340 g de sulfite de sodium dans l'eau. Dans 20 ml de cette solution on a ajouté 50 ml de la solution d'iode à concentration molaire équivalente 0,1 mol/l. On a fait le titrage de l'excès d'iode par la solution de thiosulfate de sodium. Pour le titrage on a dépensé 21,2 ml de la solution à titre égal à 0,01574 g/ml. Calculez la fraction massique de sulfite de sodium.

19. Ecrivez les équations des réactions suivantes :

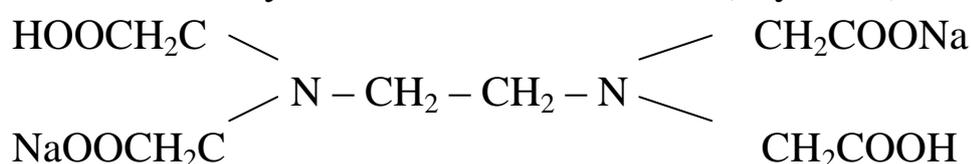


## 6.4 COMPLEXONOMETRIE

### ANALYSE COMPLEXNOMETRIQUE DE LA DURETE DE L'EAU

La méthode complexométrique se base sur les réactions de la formation des complexes des cations des métaux avec des réactifs organiques appelés **complexones**.

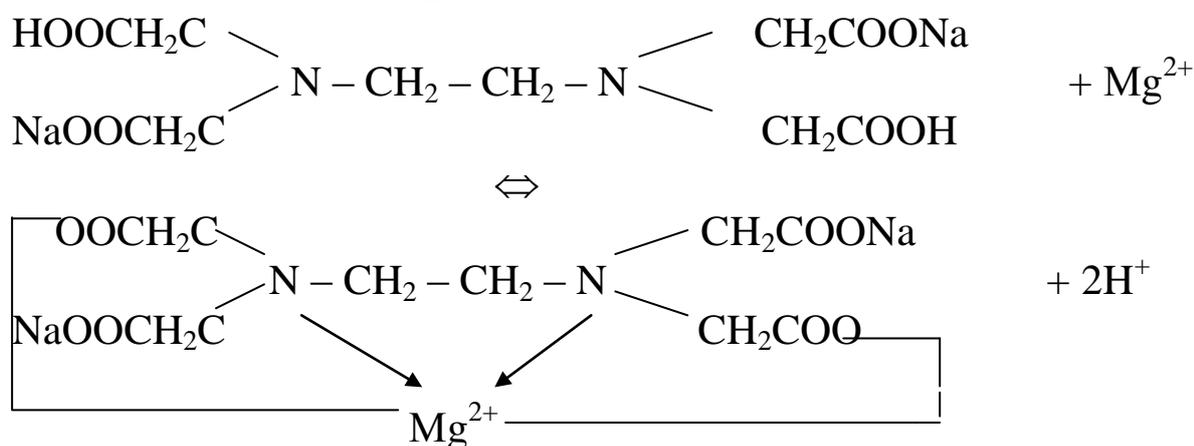
Parmi les complexones, le plus fréquent est le complexone III ou le sel de disodium et de l'acide éthylène diamine tétraacétique, ou EDTA - éthylène diamine tétraacétate (Trylon B).



Dans la chimie analytique ce composé est utilisé comme un réactif titrant à concentration molaire 0,1 ou 0,05 mol/l, pour cette raison on appelle cette méthode de l'analyse quantitative - **complexonométrie** ou trylonométrie.

EDTA (Trylon B) – est une substance micro-cristalline blanche, exposé à l'air il est instable, il est soluble dans l'eau. Par conséquent on prépare la solution titrante par la dissolution d'une pesée d'EDTA dans un volume déterminé de l'eau.

Pour la standardisation de la solution d'EDTA on utilise les substances standard -  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .



## Formules de calcul :

$$n(1/z) \text{ Mg}^{2+} = n(1/z) \text{ Trylon B}$$

$$C(1/z \text{ Trylon B}) = \frac{C(1/z) \text{ Mg}^{2+} * V(\text{Ca}^{2+})}{V \text{ Trylon B}} \quad \text{mol/l}$$

$$T(\text{Trylon B}) \text{ g/ml} = \frac{C(1/z \text{ Trylon B}) * M(1/z \text{ Trylon B})}{1000}$$

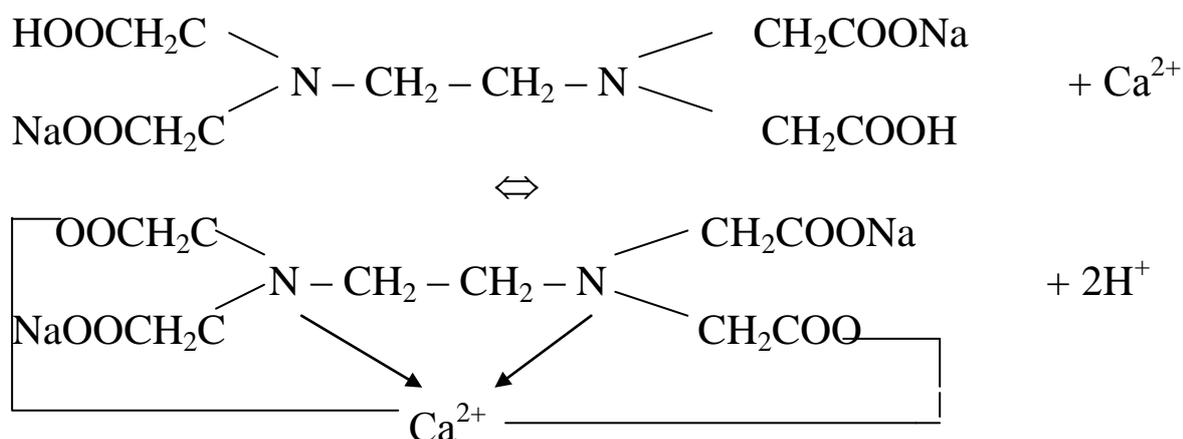
$$M(1/z \text{ Trylon B}) = M(\text{Trylon B})/2 = 336/2 = 168 \text{ g/mol}$$

## Conditions du titrage complexométrique

1. **pH de la solution >7** Pour maintenir une certaine valeur du pH on utilise des solutions tampons. Le plus souvent on utilise la solution tampon d'ammoniac  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ , à valeur de  $\text{pH} = 9.5-10.0$ .
2. On utilise des indicateurs spéciaux – **métallo-indicateurs** pour fixer le point d'équivalence. Ce sont des colorants organiques capables de changer leur coloration de façon réversible lors de la formation des complexes avec les cations des métaux à coloration intense.

### Application de la méthode complexométrique

#### Analyse des cations calcium dans les liquides biologiques



### Formules de calcul :

$$n(1/z) \text{ Ca}^{2+} = n(1/z) \text{ Trylon B}$$

$$C(1/z \text{ Ca}^{2+}) = \frac{C(1/z \text{ Trylon B}) * V \text{ Trylon B}}{V(\text{Ca}^{2+})} \quad \text{mol/l}$$

$$T(\text{Ca}^{2+}) = \frac{C(1/z \text{ Ca}^{2+}) * M(1/z \text{ Ca}^{2+})}{1000} \quad \text{g/ml}$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = T(\text{Ca}^{2+}) * V(\text{fiolle jaugée}) \quad \text{g}$$

### DURETE DE L'EAU

En passant à travers les roches et les sols, l'eau naturelle s'enrichit en sels de calcium et de magnésium, elle devient dure.

Si dans l'eau il y a des ions des métaux, qui forment des sels insolubles des acides gras avec le savon, la formation de la mousse lors de la blanchisserie du linge et du lavage des mains est troublée, en résultat il apparait une sensation de dureté. D'où vient la notion de la « dureté » de l'eau.

Lors de la blanchisserie du linge dans l'eau dure, on dépense plus de savon, le tissu absorbe les sels, il jaunit et devient usé. Les sels insolubles de calcium et de magnésium sont sédimentés sur les bords des chaudières et de la tuyauterie. Dans l'eau dure les légumes sont portés à l'ébullition pendant plus longtemps.

La dureté de l'eau est conditionnée principalement par la présence des sels de calcium et de magnésium solubles. Ces sels - hydrogénocarbonates  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  et  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , sulfates  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  et chlorures  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ .

On distingue les duretés temporaire et permanente.

**La dureté temporaire** est conditionnée par la présence des hydrogénocarbonates de Ca et de Mg dans l'eau (on l'appelle aussi *hydrogénocarbonatique ou éliminable*).

**La dureté temporaire** est conditionnée par la présence des chlorures et des sulfates de Ca et de Mg.

La dureté sommaire de l'eau est appelée **la dureté totale**.

La dureté de l'eau est exprimé en mmol ions Жесткость  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  dans 1 l ou 1 kg de l'eau (mol/l).

$$D(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(1/z\text{Tr B}) * V(\text{Tr B}) * 1000}{V(\text{H}_2\text{O})} \text{ (mol/l)}$$

**D'après la valeur de la dureté on distingue l'eau :**

1. douce – à dureté totale inférieure à 2 mmol/l
2. de la dureté moyenne - 2- 6 mmol/l
3. dure - 6 - 10 mmol/l
4. très dure – supérieure à 10 mmol/l

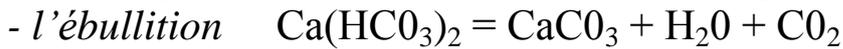
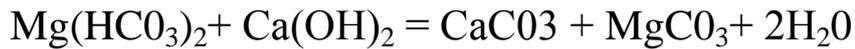
Parmi les méthodes pratiques de l'élimination de la dureté de l'eau naturelle on distingue les méthodes chimiques et physiques. Dans le premier cas on ajoute des réactifs d'origine organique ou minérale dans l'eau pour diminuer la dureté de l'eau.

Au plan général les méthodes chimiques de l'élimination de la dureté se basent sur les réactions chimiques en résultat desquelles les cations de calcium et de magnésium forment des composés insolubles (précipités).

- Si l'eau ne possède que la dureté temporaire, pour son élimination on utilise :

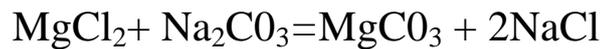
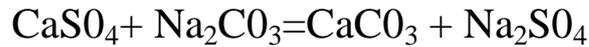
- *la méthode de chaux éteinte*, on ajoute de la chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans l'eau en quantité suffisante pour la sédimentation des  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  et  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  qu'elle contient.





- Si l'eau possède les duretés temporaire et permanente, on utilise :

- *la méthode de chaux et de soude.* La chaux précipite les hydrogénocarbonates, la soude précipite les chlorures et les sulfates :

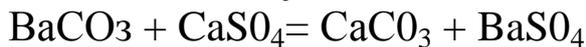


- Si l'eau ne possède que la dureté permanente, on utilise :

- *la méthode de soude*

- *la méthode d'échange ionique* – qui se base sur le filtrage de l'eau à l'aide de la couche des substances spéciales – les résines d'échange ionique (les ionites).

- *la méthode de baryte* – l'eau est filtré par une couche de carbonate de baryum haché, en résultat il se réalise les réactions :



### Exemples des exercices

**Exemple 1.** Calculez la dureté de l'eau, si dans 500 l de l'eau il y a 202,5 g de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

*Résolution.* Dans un litre de l'eau il y a  $202,5 : 500 = 0,405$  g  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , cela fait  $0,405 : 81 = 0,005$  mmol/l [81 g/mol – masse équivalente de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ]. Par conséquent, la dureté de l'eau est 5 mmol.

**Exemple 2.** Combien de grammes de  $\text{CaSO}_4$  sont contenus dans un litre de l'eau, si la dureté conditionnée par la présence de ce sel est égale à 4 mmol ?

*Résolution.* La masse molaire de  $\text{CaSO}_4$  est 136,14 g/mol; la masse molaire équivalente est égale à  $136,14 : 2 = 68,07$  g/mol. Dans un litre de l'eau à dureté 4 mmol il y a  $4 \cdot 1000 = 4000$  mmol, ou  $4000 \cdot 68,07 = 272\,280$  mg = 272,280 g de  $\text{CaSO}_4$ .

**Questions et exercices sur le thème :**  
**« Compléxonométrie »**

1. Le principe de la méthode compléxonométrique. Les solutions titrante et standard, les indicateurs.
2. Quelles propriétés les indicateurs utilisés en compléxonométrie possèdent-ils ?
3. La détermination des cations des métaux dans la solution par la méthode compléxonométrique.
4. La dureté de l'eau. Les types de la dureté, les méthodes de son élimination.
5. L'analyse de la dureté de l'eau par la méthode compléxonométrique, le chimisme et les formules de calcul.
6. L'application de la méthode en médecine.
7. Calculez combien de grammes de trylon B il faut prendre pour préparer 250 ml de la solution à 0,05n.
8. Calculez la concentration normale du zirconium dans la solution, si pour le titrage de 20,00 ml de cette solution avec le noir ériochrome T jusqu'à la coloration bleue on a dépensé 10,15 ml de la solution de trylon B à 0, mol/l.
9. Pour le titrage de 10 ml de la solution d'un sel de calcium avec le noir ériochrome T on a dépensé 7,50 ml de la solution de complexone III à concentration molaire équivalente 0,02 mol/l. Calculez la masse du calcium si le volume de la fiole jaugée est 100 ml.
10. Pour le titrage de 50 ml de l'eau avec le noir ériochrome T on a dépensé 18 ml de la solution de complexone III à concentration molaire équivalente 0,05 mol/l. Calculez la dureté de l'eau.
11. Calculez la dureté totale de l'eau en mol/l, si pour le titrage 50 ml de l'eau on dépense 15,16 ml de la solution d'EDTA à concentration molaire équivalente 0,02 mol/l.
12. Lors de l'analyse de la dureté temporaire de l'eau par la méthode compléxonométrique, pour le titrage de 50 ml de l'eau on a dépensé 6,02 ml de la solution de trylon B à 0,02n. Calculez la dureté de l'eau, écrivez l'équation de la réaction qui est à la base de l'analyse .

## Chapitre 7. COLLOÏDES

Les dispersoïdes – sont des systèmes dont les composants sont répartis l'un dans l'autre de la manière régulière. Dans tout dispersoïde on distingue le milieu de dispersion - la phase continue dans laquelle des particules sont réparties, et la phase de dispersion – l'ensemble de ces particules.

D'après la taille de la phase de dispersion on distingue les dispersoïdes suivants :

1. De basse dispersion – la taille des particules de la phase de dispersion est inférieure à  $10^{-7}$  m.
2. Solutions colloïdales (sols) - la taille des particules de la phase de dispersion est  $10^{-7} - 10^{-9}$  m.
3. Solutions vraies - la taille des particules est inférieure à 1 mmcm (millimicron)

D'après l'intensité de l'interaction de la phase de dispersion et du milieu de dispersion, on distingue les colloïdes *lyophobe* et *lyophile*.

Dans les solutions lyophiles l'interaction des particules de la phase de dispersion et des molécules du milieu de dispersion est plus forte que dans les solutions lyophobes.

### Méthodes de la production des colloïdes :

1. *Méthodes de dispersion*, se basent sur le parcellement, ou sur la dispersion de grandes particules d'une substance jusqu'aux tailles colloïdes par la désintégration mécanique ou par la pulvérisation électrique.

2. *Méthodes de condensation*, se basent sur l'agrégation des molécules ou des ions en particules plus grandes.

### Purification des solutions colloïdales

**Le filtrage** – le passage des particules colloïdales à travers les pores du filtre. Les particules plus grandes ne peuvent pas passer à travers le filtre.

**La dialyse** – le passage des particules colloïdales à travers une membrane semi-perméable. Les molécules et les ions de petite taille peuvent passer à travers la membrane, les particules colloïdales ne le peuvent pas.

**L'électro-dialyse** – on la fait à l'aide de l'électro-dialysateur. Quand les électrodes sont attachées à une source de courant continu, les

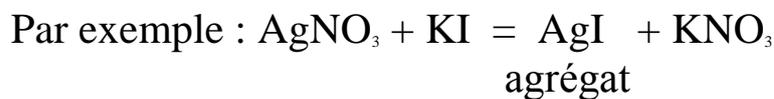
cations contenus dans la cendre se déplacent vers la cathode, les anions – vers l’anode.

**L’ultra-filtrage** - est la séparation de la phase dispersée du milieu de dispersion par le filtrage, sous l’action de la pression, à travers les membranes semi-perméables qui ne laissent passer que les molécules et les ions de petite taille.

***Mécanisme de la formation de la particule colloïdale***

*La micelle* – est une particule colloïdale structurale. Les conditions de la formation de la micelle sont :

a) la formation d’un composé hyposoluble en résultat de la réaction, *m* molécules de ce dernier forment ***l’agrégat*** de la particule colloïdale.

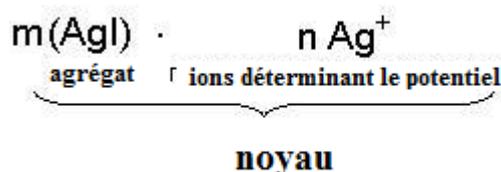


b) la présence d’un **stabilisateur**– d’un électrolyte qui donne des ions adsorbés par la surface du composé hypo-soluble.

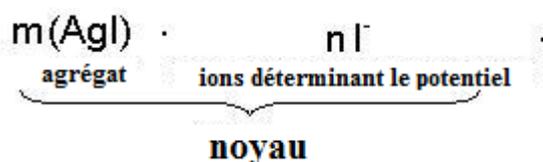
Selon le principe de Paneth- Fajans, *l’ion qui fait partie du réseau cristallin de l’adsorbant s’adsorbe mieux sur l’absorbant.*

Les ions adsorbés qui composent le réseau cristallin du composé hypo-soluble, sont appelés les ions déterminant le potentiel, parce que la charge de ces ions est la même que la charge de la particule.

D’habitude le stabilisateur est un composé en excès. Si dans la réaction donnée le sel  $AgNO_3$  est excès, il est stabilisateur. L’ion adsorbé dans ce cas est l’ion d’argent.



En cas de l’excès du sel KI, le stabilisateur KI est l’iodure-ion, qui est partiellement adsorbé par la surface de AgI :





*La stabilité agrégative* est conditionnée par le fait qu'à la surface des particules colloïdales l'adsorption des ions (molécules) de l'extérieur se passe.

La substance qui s'adsorbe sur les noyaux des particules et qui contribue à l'augmentation de la stabilité des colloïdes, est appelée le stabilisateur. En cas du stabilisateur ionique, les couches électriques doubles se forment autour des noyaux, qui empêchent leur union. En cas de stabilisateur moléculaire, les membranes (couches) de solvation se forment sur les molécules adsorbées grâce aux forces d'attraction moléculaire, à partir des molécules du milieu de dispersion qui empêche l'union des particules.

### *Destruction des colloïdes*

Le grandissement des particules colloïdales qui amène à la diminution du degré de dispersion de la substance dispersée, est appelé la coagulation. La coagulation, ou l'adhésion des particules, amène à la sédimentation de grands agrégats sous forme du précipité.

En pratique on ajoute de l'électrolyte dans le sol pour provoquer la coagulation, dans ce cas les forces de répulsion entre les particules de la phase de dispersion diminuent, en résultat leur grandissement est impossible.

A la fin du dernier siècle, Schulze et Hardy ont formulé deux principes de la coagulation par les électrolytes :

1. Seulement l'ion qui a la charge opposée à la charge de la particule colloïdale, c-à-d dont la charge est la même que celle du contre-ion, a l'effet coagulant ;
2. A l'élévation de la charge de l'ion coagulant, l'effet coagulant de l'ion augmente.

La concentration minimale de l'électrolyte dans la solution qui cause la coagulation est appelée **le seuil de coagulation**. La coagulation apparaît lors du mélange de deux sols à charges opposées des particules. Ce phénomène est appelé la coagulation mutuelle.

### *Propriétés optiques des solutions colloïdales*

Si l'on observe le trajet d'un rayon qui traverse une solution colloïdale absolument transparente du côté, sur le fond sombre, le rayon devient visible. Cet effet optique est appelé le cône de Tyndall. Il est conditionné par la dispersion de la lumière par les particules de

la phase de dispersion de la solution colloïdale. Grâce au phénomène de Tyndall on peut différencier les solutions colloïdales et vraies qui sont optiquement « vides ».

### Exemples des exercices

**Exemple 1.** Ecrivez la formule de la micelle du chlorure d'argent produite dans la réaction du chlorure de calcium et de l'excès de nitrate d'argent.

Résolution. Dans ce cas la structure de la micelle :  $\{m[\text{AgCl}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}_x\text{NO}_3^-$  Les ions déterminants le potentiel sont  $n\text{Ag}^+$ , parce que le nitrate d'argent est en excès, les ions d'argent sont contenus dans l'agrégat de chlorure d'argent. Les nitrate-ions  $\text{NO}_3^-$  sont des contre-ions à cause de l'excès de nitrate d'argent. La charge de la particule (entre les crochets) est positive. Si le chlorure de calcium était en excès, la formule de la micelle serait :  $\{m[\text{AgCl}]2n\text{Cl}^-(n-x)\text{Ca}^{2+}\}_x\text{Ca}^{2+}$  la charge de la particule est négative.

**Exemple 2.** Lors de l'électrophorèse les particules du sol de chlorure d'argent produit par le mélange des volumes égaux des solutions de chlorure de sodium et de nitrate d'argent à 0,005 mol/l, se déplacent vers la cathode (-). Quel est le diapason des valeurs de la concentration de la solution de chlorure de sodium ?

Résolution. Selon les résultats de l'électrophorèse, on peut faire la conclusion que la granule de la micelle est positivement chargée. La formule de la micelle :  $\{m[\text{AgCl}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} *x\text{NO}_3^-$   
Pour que la micelle se forme, le chlorure de sodium doit être en insuffisance. Puisque les volumes des solutions sont égaux, la concentration de NaCl doit être inférieure à celle de  $\text{AgNO}_3$ , c-à-d inférieure à 0,005M

**Exemple 3.** Le sol de AgCl est produit par le mélange des volumes égaux de la solution de KCl à 0,085M et de la solution de  $\text{AgNO}_3$  à 0,12M. Lequel des électrolytes :  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , NaCl possède l'effet coagulant minimal ?

Résolution. Puisque les volumes des solutions sont égaux, les quantités des réactifs dépendent de leur concentration, par conséquent

la solution de  $\text{AgNO}_3$  est en excès. La structure de la micelle :  $\{m[\text{AgCl}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} * x\text{NO}_3^-$

La granule est chargée positivement. Selon le principe de Schulze-Hardy : « Les ions à charge opposée à celle de la granule peuvent causer la coagulation. Plus grande est la charge de l'ion-coagulant, plus fort est l'effet coagulant ». Par conséquent les anions des électrolytes suivants peuvent causer la coagulation :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{Cl}^-$

$\text{NaCl}$  a l'effet coagulant minimal (charge de l'anion minimale).

**Exemple 4.** Les seuils de coagulation du sol par les électrolytes  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaBr}$  sont égaux à 50,0; 0,8; 49,0 mmol/l respectivement. Lequel des ions possède le plus fort effet coagulant ?

*Résolution.* La grandeur inverse au seuil de coagulation est appelé l'effet coagulant :  $\gamma = 1/C$ , par conséquent

$$\gamma(\text{KNO}_3) = 1/50 = 0,02 \text{ l/mmol}$$

$$\gamma(\text{MgCl}_2) = 1/0,8 = 1,25 \text{ l/mmol}$$

$$\gamma(\text{NaBr}) = 1/49 = 0,0204 \text{ l/mmol}$$

Par conséquent  $\text{MgCl}_2$  possède l'effet coagulant le plus faible.

**Exemple 5.** Quel est le volume minimal de la solution de sulfure d'ammonium à 0,001 M qu'il faut ajouter dans 15 ml de la solution de chlorure de manganèse (II) à pour produire le sol aux particules positivement chargées ?

*Résolution.* En cas de l'excès de la solution de sulfure d'ammonium il se forme le sol suivant :  $\{m[\text{MnS}]n\text{S}^{2-}2(n-x)\text{NH}_4^+\}^{2x-} * 2x\text{NH}_4^+$

En cas de l'excès de la solution de chlorure de manganèse il se forme le sol suivant :  $\{m[\text{MnS}]n\text{Mn}^{2+}2(n-x)\text{Cl}^-\}^{2x+} * 2x\text{Cl}^-$

Pour cette raison, pour produire le sol aux particules positivement chargées il faut que la solution de chlorure de manganèse soit en excès. On calcule le volume de la solution de sulfure d'ammonium auquel leurs quantités sont égales :

$$C_{((\text{NH}_4)_2\text{S})} * V_{((\text{NH}_4)_2\text{S})} = C_{(\text{MgCl}_2)} * V_{(\text{MgCl}_2)}$$

$$0,001 * V_{((\text{NH}_4)_2\text{S})} = 15 * 0,003$$

$V_{((\text{NH}_4)_2\text{S})} = 45 \text{ ml}$ , par conséquent, le volume de sulfure d'ammonium doit être inférieure à 45 ml, dans ce cas le chlorure de manganèse est en excès, il se forme le sol à granule positivement chargée.

**Questions et exercices sur le thème:  
« Dispersoïdes »**

1. Notion de « dispersoïde », contenu des dispersoïdes
2. Classification des dispersoïdes
3. Propriétés des solutions et des suspensions
4. Classification des solutions colloïdales
5. Méthodes de production des colloïdes lyophobes
6. Purification des solutions colloïdales
7. Structure de la micelle
8. Stabilité des solutions colloïdales. Coagulation
9. Propriétés des solutions colloïdales
10. Exercices :
11. On a mélangé 10 ml de la solution de  $\text{AgNO}_3$  à  $C=0,1$  mol/l et 5 ml de la solution de  $\text{KCl}$  à la même concentration. Ecrivez la structure de la micelle.
12. Le sol d'hydroxyde de magnésium est produit par le mélange de 0,01 litre de  $\text{NaOH}$  à 0,15M et de 0,01 litre de  $\text{MgCl}_2$  à 0,1 M. Ecrivez la structure de la micelle.
13. Le sol d'hydroxyde de magnésium est produit par le mélange de 0,01 litre de  $\text{NaOH}$  à 0,1 M et de 0,01 litre de  $\text{MgCl}_2$  à 0,15M. Ecrivez la structure de la micelle.
14. On a mélangé 20 ml de  $\text{KI}$  à  $C=0,2$  mol/l et 40 ml de  $\text{AgNO}_3$  à  $C=0,05$  mol/l. Ecrivez la structure de la micelle.
15. Quel est le volume de  $\text{AgNO}_3$  à 0,001M qu'il faut ajouter dans 10 ml de  $\text{FeCl}_3$  à 0,002M pour obtenir des particules du sol de chlorure d'argent qui dans le champ électrique se déplacent vers la cathode ?
16. Quel est le volume de  $\text{FeCl}_3$  à 0,001M qu'il faut ajouter dans 10 ml de  $\text{AgNO}_3$  à 0,002M pour obtenir des particules du sol de chlorure d'argent qui dans le champ électrique se déplacent vers l'anode ?
17. Le sol d'hydroxyde de cuivre est produit par le mélange de 0,01 litre de  $\text{NaOH}$  à 0,05M et de 0,5 litre de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à 0,01M. Quel est le signe de la charge des particules colloïdales ?

## Bibliographie

1. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник для бакалавров / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бобкова. – 19-е изд., перераб. и доп. – М.: ЮРАЙТ, 2013. – 898 с.
2. Литвинова Т.Н. Общая химия : Задачи с медико-биологической направленностью / Т.Н. Литвинова. — Ростов н/Д. : Феникс, 2014. — 319с.
3. Общая химия. Биологическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для бакалавров / под ред. Ю.А. Ершова. – 9-е изд., стереотип. – М.: Юрайт, 2011. – 560 с.
4. Электронная библиотека медицинского вуза "Консультант студента". – Режим доступа: ([www.studmedlib.ru/extra](http://www.studmedlib.ru/extra)).

## Sommaire

Introduction		3
Chapitre 1. Théorie des solutions. Méthodes d'expression de la concentration		4
Questions et exercices pour l'auto-contrôle des étudiants sur le thème : « Méthodes d'expression de la concentration des solutions »		18
Chapitre 2. Electrolytes. Equilibres dans les solutions aqueuses des électrolytes		20
Questions et exercices pour l'auto-contrôle des étudiants sur le thème : « Réactions chimiques. Equilibres dans les solutions des électrolytes »		30
Chapitre 3. Propriétés colligatives des solutions		32

Questions et exercices sur le thème : « Propriétés colligatives des solutions »		41
Chapitre 4. Dissociation de l'eau. Hydrolyse des sels Produit ionique de l'eau		44
Questions et exercices sur le thème : « Potentiel hydrogène. Hydrolyse des sels »		51
Chapitre 5. Solutions tampons		53
Questions et exercices sur le thème : « Solutions tampons »		65
Chapitre 6. Analyse volumétrique. Principes de l'analyse quantitative. 6.1 Méthode de neutralisation.		67
Questions et exercices sur le thème : « Méthode de neutralisation. Alcalimétrie. Acidimétrie»		79
6.2 Permanganatométrie		81
Questions et exercices sur le thème : «Permanganatométrie»		89
6.3 Méthode d'iodométrie		90
Questions et exercices sur le thème : « Iodométrie »		100
6.4 Complexonométrie. Analyse complexonométrique de la dureté de l'eau		102
Questions et exercices sur le thème : « Compléxonométrie »		107
Chapitre 7. Colloïdes		108
Questions et exercices sur le thème : « Dispersoïdes »		114
Sommaire		115