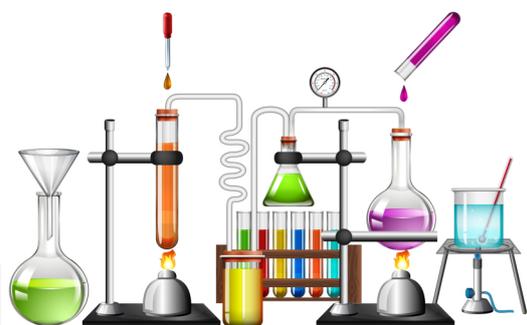


# TD chimie analytique



Dr MEZBOUR Samira

Université BADJI MOKHTAR  
ANNABA

Faculté des sciences

Département de chimie

samirachimiedz@gmail.com

1.0

Mars 2024

# Table des matières

<b>Objectifs</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>I - Travaux dirigé n° 2 (Le pH)</b>	<b>6</b>
1. Exercice : Test pré-requis .....	7
2. Série n° 2 (exercices) .....	8
3. Série n° 2 (solutions) .....	9
4. Exercice : Test de sortie .....	13
<b>Glossaire</b>	<b>15</b>
<b>Références</b>	<b>16</b>

# Objectifs

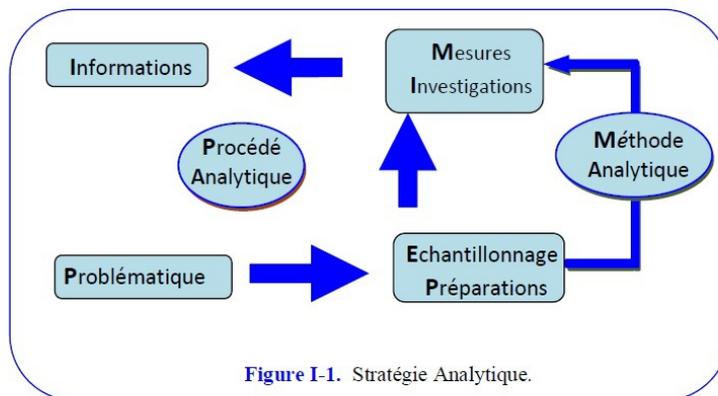
- Connaître la préparation des solutions
- Savoir les bases d'analyse des produits
- Faire l'identification et les caractéristiques des substances chimique en milieu aqueux

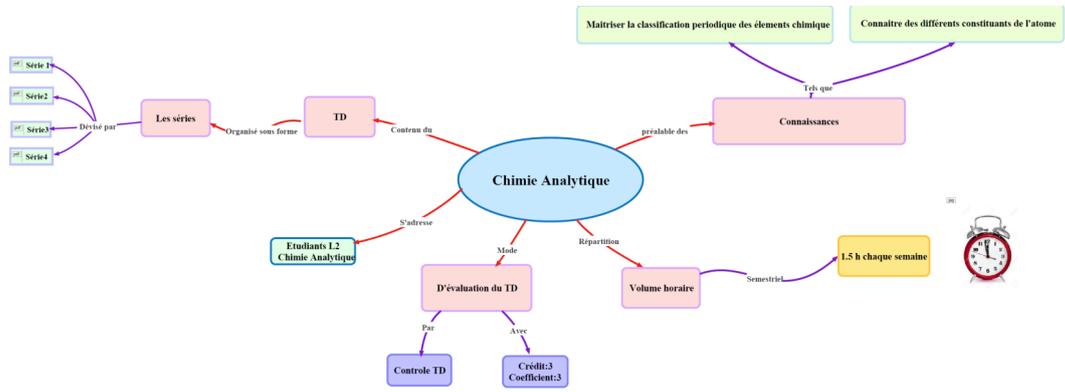
## ***Les objectifs spécifiques***

- Faire la différence entre la préparation des solutions à partir de la dissolution et la dilution
- Connaître la concentration, nombre de la mole, volume de la substance .....
- Connaître la préparation des solutions
- Définir le pH d'une solution aqueuse
- Identifier un couple acide-base, une transformation acide-base
- interpréter le domaine de prédominance d'un couple acide/base
- Déterminer le pKA d'un couple acido-basique

# Introduction

La chimie analytique permet l'identification, la caractérisation et la quantification des espèces chimiques. Elle vise également la compréhension et le développement des processus mis en jeu et les méthodes appropriées à cette analyse. Un procès analytique s'articule sur deux volets, les méthodes et les principes, une méthode d'analyse est une large description des actes nécessaires pour bien analyser un échantillon. Le schéma suivi par une analyse repose sur un enchaînement méthodologique pour bien sélectionner une méthode analytique appropriée (Fig. I-1). Cependant, définir la problématique reste le premier point majeur de la procédure analytique, puis, établir un bon échantillonnage et des bonnes pratiques permet une fiabilité des résultats, de plus, l'échantillon doit être prélevé et traité de façon à ce que sa composition chimique ne change pas jusqu'à l'analyse.





-Connaître la préparation d'une solution  
 -Savoir les bases de l'analyse des produits  
 -Faire l'identification et les caractéristiques des substances chimiques en milieu aqueux



carte conceptuel

# I Travaux dirigé n°2 (Le pH)

## • Définition :

Un acide est une entité qui peut céder un ou plusieurs protons. Une base est une entité qui peut capter un ou plusieurs protons.

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

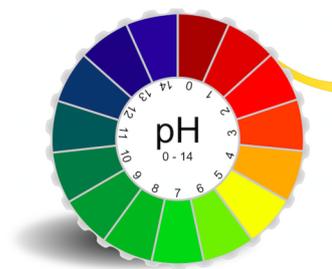
Donc un acide et une base sont dit conjugués s'ils se transforment l'un en l'autre en cédant/recevant respectivement un proton. Un acide et sa base conjuguée forment un couple acide-base.

- Force des acides et des bases

Un acide fort\* ou une base forte\*\* et un acide faible et base faible\*\*\*

- Notion de pH :

Une solution aqueuse peut être un acide ou une base ou neutre. Le pH est défini par la relation suivante :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  L'échelle de pH dans l'eau à 25°C



## Les objectifs spécifiques

- Définir le pH d'une solution aqueuse
- Identifier un couple acide-base, une transformation acide-base

- Définir et utiliser la constante d'acidité d'un couple acide-base
- interpréter le domaine de prédominance d'un couple acide/base
- Déterminer le pKA d'un couple acido-basique

***Pré-requis***

- Savoir calculer une concentration molaire ou massique
- Savoir équilibrer une réaction chimique

## **1. Exercice : Test pré-requis**

A 20°C, on dissout 164 g du nitrate de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), dont la masse volumique est 2,5 g.cm<sup>-3</sup> dans 434,4 mL d'eau pur. Déterminer la concentration de cette solution en g/L, mol/L,

## 2. Série n°2 (exercices)

### Exercice 01 :

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

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

### Exercice 02 :

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

### Exercice 03 :

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

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

### Exercice 04 :

Calculer le pH des solutions suivantes :

1. HCl à 0,02 mol/L.
2. NaCl à 0,1 mol/L.
3.  $\text{NH}_3$  à 0,51 g/L.
4.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  à 0,02 mol/L ( $pK_a = 4,17$ ).

### Exercice 05 :

Calculer le pH de la solution obtenue lorsque 40 mL de  $\text{NH}_3$  ( $pK_a = 9,2$ ) 0,1 mol/L sont :

1. dilué jusqu' à 60 mL avec l'eau distillé
2. mélangé avec 20 mL de HCl 0,25 mol/L
3. mélangé avec 20 mL de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2

### Exercice 06 :

Calculer le pH des mélanges suivants :

1. 50 mL de HCl à  $10^{-2}$  mol/L et 25 mL d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  à  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L.
2. 2,1 g de NaOH et 0,83 g de  $\text{Na}_2\text{O}$  (base forte) dans 100 mL d'eau pure.
3. 25 mL d'acide formique 0,1 mol/L ( $pK_a = 3,74$ ) et 50 mL d'acide acétique.
4. 10 mL de KOH  $10^{-1}$  mol/L et 10 mL d'ammoniaque  $10^{-1}$  mol/L.

### Exercice 07:

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

### 3. Série n° 2 (solutions)

#### Exercice 1 :

##### 1. Détermination de pH:

- À 0°C

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

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

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

- À 50°C

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

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

- À 100°C

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

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

##### 2. Détermination de pK<sub>e</sub>:

$$\text{pK}_e = -\log K_e$$

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

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

A 100°C le  $pK_e = 12,31$

### 3. Détermination de pH (NaOH):



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

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

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

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

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

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

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

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

### Exercice 2 :

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

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

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

$$pK_a = 2,91$$

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

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

### Exercice 03 :

#### 1. Calcul de pH en utilisant les activités :

$$A = \gamma * C$$

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

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



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

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

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

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

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

**2. Calcul de pH en négligeant les activités :**

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

**Exercice 04:**

**1. HCl à 0,02 mol/L**



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

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

**2. NaCl à 0,1 mol/L**



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

**3.  $\text{NH}_3$  à 0,51 g/L**

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

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

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

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



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

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

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

**Exercice 05:**

**1. Une dilution :**

$$C_1V_1 = C_2V_2 \text{ donc } C_2 = C_1V_1/V_2$$

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



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

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



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

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

Le pH de la solution est le pH d'un acide fort, ou on peut comparer les concentrations de  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la première solution HCl et la deuxième solution  $\text{NH}_4^+$  pour savoir le caractère de mélange.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### Exercice 06:

##### 1. mélange de deux acides forts

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

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

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

##### 2. mélange de deux bases fortes

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

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

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

**3. mélange de deux acides faibles**

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

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

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

Pour déterminer le pH de mélange, on va comparer les concentrations de  $\text{OH}^-$ .

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

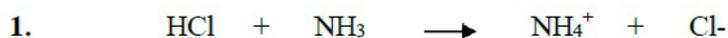
$$[\text{OH}^-]_1 = 0,1 \text{ mol/L. A.N } \text{pH} = 13$$



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

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

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

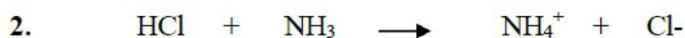
**Exercice 07 :**

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

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

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

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

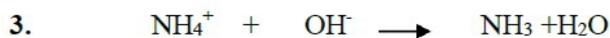


$$\text{T}_0 \quad 10^{-5} \quad 10^{-4} \quad 0 \quad 0$$

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

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

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



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

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

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

**4. Exercice : Test de sortie**

Calculer le pH des solutions suivantes :

1. HCl à 0,02 mol/L.

Exercice : Test de sortie

2. NaCl à 0,1 mol/L.

3. NH<sub>3</sub> à 0,51 g/L.

4. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa à 0,02 mol/L (pK<sub>a</sub>= 4,17)

# Glossaire

## **Acide fort et base forte**

C'est un acide ou base qui dissocié complètement

## **Acide ou base faible**

C'est un acide ou base qui dissocié partiellement

# Références

[1] C. Buess-Herman,  
J. Dauchot et T.  
Doneux; Chimie  
Analytique; De Boeck  
Supérieur; 2012.

[1] C. Buess-Herman, J. Dauchot et T. Doneux; Chimie Analytique; De Boeck Supérieur; 2012.

[2] A. Durupthy, J.  
Estienne, M. Giacino,  
A. Jaubert, C. Mesnil,  
C. Fournes, T. Zobirt ;  
Chimie 1er année PC;  
Hachette ; 2010.

[2] A. Durupthy, J. Estienne, M. Giacino, A. Jaubert, C. Mesnil, C. Fournes, T. Zobirt ; Chimie 1er année PC;  
Hachette ; 2010.

[3] B. Fosset, J.  
Baudin, F. Lahitête, V.  
Prévost ; Chimie 2eme  
édition PC ; Dunod;  
2006.

[3] B. Fosset, J. Baudin, F. Lahitête, V. Prévost ; Chimie 2eme édition PC ; Dunod; 2006.

[4] A. Durupthy, J.  
Estienne, M. Giacino,  
Alian Jaubert, C.  
Mesnil, C. Fournes, T.  
Zobirt ; Exercices  
Chimie PC ; Hachette;  
2009.

[4] A. Durupthy, J. Estienne, M. Giacino, Alian Jaubert, C. Mesnil, C. Fournes, T. Zobirt ; Exercices Chimie PC ;  
Hachette; 2009.

[5] B. Dubois ;  
Collection de Chimie  
1er cycle du concept à  
l'application; Ellipses;  
1997.

[5] B. Dubois ; Collection de Chimie 1er cycle du concept à l'application; Ellipses; 1997.