

# Chimie Analytique I: Chapitre 3

## La chimie en solution aqueuse

### 3.1 Définition: la concentration

La concentration exprime la quantité de substance par unité de volume

### 3.2 Expressions de concentration

- i) La molarité
- ii) La molalité
- iii) La normalité
- iv) Le pourcentage
- v) La fraction molaire

### 3.3 Les unités des expressions de concentration

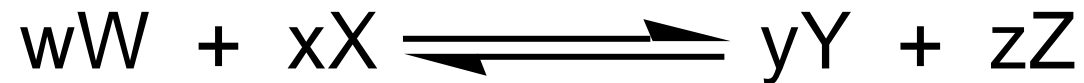
- i) La molarité [ ]:  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , M
- ii) La molalité:  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
- iii) La normalité N
- iv) Le pourcentage % pourcent
- v) La fraction molaire x sans unité

### 3.5 Exemples

- i) **Molarité:** quelle est la molarité d'une solution contenant 60 g de formaldéhyde dans 1.5 litre d'eau ?
- ii) Combien de ml d'une solution 5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  faudrait-il ajouter aux 5.21g de  $\text{BaCl}_2$  pour obtenir une réaction quantitative?
- iii) **Normalité:** quelle est la normalité
- a) d' une solution d'acide formique 1M
  - b) d' une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M
  - c) d' une solution  $\text{KMnO}_4$  1M
- iv) **Fraction molaire:** quelle est la fraction molaire
- a) du méthanol à 50%
  - b) De l' éthanol à 46%
- v) **Rapports de volume:** que signifie  $\text{NH}_3$  1:1

### 3.6 L 'équilibre chimique

Les concepts de réaction chimique et de stoechiométrie mènent au concept **d 'équilibre chimique**



Les MAJUSCULES représentent les molécules (atomes) qui sont mises en présence.

Les minuscules représentent les coefficients stoechiométriques nécessaires à équilibrer la réaction chimique.

L 'équilibre chimique est atteint lorsqu 'il y a autant de molécules  $wW + xX$  qui réagissent pour donner  $yY + zZ$  qu 'il y a de molécules  $yY + zZ$  qui réagissent pour donner  $wW + xX$

### 3.7 La constante d'équilibre K

Il est possible d'écrire quantitativement les facteurs qui influencent la position d'un équilibre chimique:

#### LA LOI D'ACTION DE MASSE

Cato Guldberg et Peter Waage (Norvège 1864)

$$K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x}$$

**K est appelé la constante d'équilibre**

### 3.7 La constante d'équilibre K

[Y] concentration molaire ou pression partielle

[X] corps pur ou solvant (si concentration constante)

p.ex. Si Z est un solvant la MWG devient

$$K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x} \qquad K = \frac{[Y]^y}{[W]^w [X]^x}$$

### 3.8 Remarques concernant K

a) Les unités de K dépendent de la réaction envisagée

b) Les grandeurs très variables de K favorisent l' utilisation d 'une échelle logarithmique

$$pK = -\log K$$

### 3.9 Constantes d'équilibres importantes en chimie

**TABLEAU 7-2** Équilibres et constantes d'équilibre importants en chimie analytique

Type d'équilibre	Nom et symbole de la constante d'équilibre	Exemple	Expression de la constante d'équilibre
Dissociation de l'eau	Produit ionique de l'eau, $K_e$	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
Équilibre hétérogène entre une substance faiblement soluble et ses ions dans une solution saturée	Produit de solubilité, $K_s$	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$
Dissociation d'un acide ou d'une base faible	Constante de dissociation, $K_a$ ou $K_b$	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$	$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ $K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$
Formation d'un ion complexe	Constante de complexation, $\beta_n$	$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4}$
Équilibre d'oxydo-réduction	$K$	$\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$
Équilibre de distribution entre des solvants non miscibles	Constante de distribution, $K_D$ ou coefficient de partage	$\text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{org})$	$K_D = \frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}}$

\*N.d.tr. : Les constantes de dissociation des acides et des bases sont aussi appelées respectivement "constante d'acidité" et "constante de basicité".



### 3.11 Les coefficients d'activité $a$

La loi d'action de masse (MWG) n'est valable que pour des solutions diluées ( $[Y] < 0.1M$ ).

Lorsque les solutions sont plus concentrées, on doit remplacer les concentrations  $[Y]$  par les activités  $a_Y$

$$a_Y = \gamma_Y [Y]$$

$\gamma_Y$  coefficient d'activité  
(sans unité)

$K$  = cst d'équilibre  
thermodynamique (activité)  
 $K'$  = cst d'équilibre  
thermodynamique  
(concentration)

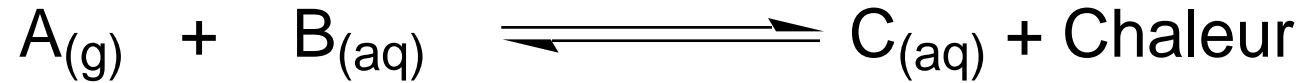
La loi d'action de masse devient:

$$K = \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_W^w a_X^x} = \frac{(\gamma_Y [Y])^y (\gamma_Z [Z])^z}{(\gamma_W [W])^w (\gamma_X [X])^x}$$

### 3.14 Le principe de Le Châtelier

**Définition:** le Principe de Le Châtelier (énoncé en 1884) stipule que la position d'un équilibre évolue toujours dans la direction qui s'oppose à la contrainte appliquée au système.

Ce principe fondamental en chimie permet de **prévoir dans quel sens une réaction tend à évoluer.**



Puisqu'un équilibre s'établit, la réaction n'est pas quantitative, le rendement de la réaction ne sera pas de 100%.



Un excès de B provoque un déplacement de l'équilibre vers C minimisant ainsi la contrainte appliquée sur le système



Le fait de chauffer cette réaction provoque un déplacement de l'équilibre vers la gauche.

Le fait d'augmenter la pression provoque un déplacement de l'équilibre vers la droite, de manière à diminuer le volume.

### 3.15 Exemple

Démontrer pourquoi  $[\text{H}_2\text{O}]$  n'apparaît pas dans les expressions des constantes d'équilibre en solution aqueuse.

Pour répondre à cette question

a) il faut déterminer la concentration molaire de l'eau en solution acide diluée (p.ex. 0.1M HCl) ?

b) montrer que cette concentration est constante quelle que soit la réaction envisagée.

## **3.16 Résumé**

**Concentration (Molarité)**

**Force ionique et activité**

**Equilibre chimique (K)**

**Loi d'action de masse**

**Equilibres importants en chimie**

**Principe de Le Châtelier**