Cher étudiants,

Je ne sais pas, si mes collègues avant moi vous en parlez de la pandémie COVID19. Comme même je vais essayer de vous donner une petite idée sur cette maladie.

J’imagine que vous suivez ce grand événement à travers les médias national et international. A vrai dire et d’après les spécialistes (professeurs en médecine), le COVID19 est une maladie simple comme les autres maladies de rhumes saisonnière et ceci pour les sujets (gens) qui n’ont pas de maladies chroniques (diabète – l’hypertension- les maladies respiratoires cardiaques ect….). Pour ce type de sujets(gens) le taux de guérison se situe entre 90et 96% . Tans disque pour les gens qui ont des maladies chroniques, le COVID19 est extrêmement dangereuse. Dans cette catégorie de personne le taux de mortalité est très élevé, c’est pourquoi je vous conseille de faire trop attention surtout pour vos parents et surtout s’ils ont des maladies chroniques. Il faut respecter scrupuleusement les conseils que ne cesse de répéter les différents médias.

A bientôt Inchaallah

Que Dieu nous protège

Mes chers étudiants avant d’aller vers la suite du cours de titrage par précipitation, je voudrai revenir à la série d’exercice sur le chapitre précédent.Je voulais refaire la solution de ces exerces déjà considérés dans le but de bien comprendre les solutions, nous les avons fait un peu à la hâte.

**EX20 :** **1°-** On calcule la concentration de la potasse(KOH) d’après l’énoncé : C=m/M.V=2,8/56.4= 1,25.102-M , Dans ce cas il est facile de calculer le pH de la base forte KOH d’après la relation : pOH=- log(OH-)=-log0,0125=1,9 Donc pH= 14-1,9=12,1 **2°-** On prélève (on prend) 40ml de cette solution de concentration 0,0125M et les met dans 1Litre bien sur en ajoutant de l’eau distillée. Alors on calcule le nombre de moles dans le volume pris(40ml) de la solution précédente. Donc C=n/V, application numérique : n=40.10-3.0,0125=5.104-moles Maintenant on calcule la nouvelle concentration, C=n/V=5.104-/1,0=5.104-M Puis on calcule le pH de la nouvelle solution de KOH après dilution, pOH=-log5.104- =3,3, on a pH= 14-3,3=10,7

**EX21 :** **1°-** on a d’après l’énoncé une solution tampon. Lorsqu’on ajoute une solution de NaOH à l’acide faible benzoïque il se forme un sel de l’acide faible(C6H5COONa) comme le montre la réaction suivante : C6H5COOH + NaOH→C6H5COONa + H2O On calcule le nombre de moles de soude(NaOH) dans 20ml de solution, n=20.103-.1,0=2.102-moles et on a le nombre de moles de l’acide égale à 4.102-moles on calcule le nombre de moles de l’acide C6H5COOH qui reste non neutralisé : (4-2).102-=2.102-moles, il est bien connu que le nombre de moles de la base NaOH (2.102-moles) qui réagit avec l’acide benzoique ; il se forme la même quantité de sel c à d il se forme 2.102-moles, alors le pH de la solution tampon formée est calculée en appliquant la relation suivante : pH=pKa-log.nacide/nsel =4,2 lorsque le pH=pKa on a une demi neutralisation **2°-** On calcule la variation du pH de la solution tampon si le nombre de moles de l’acide et du sel varie d’un nombre de 10, alors on a pH= pKa+log.nsel/nacide×10=pKa+log10+log nsel/nacide donc pH=4,2+1+ log nsel/nacide =5,2+log nsel/nacide donc d’après cette relation le rapport du nombre de moles varie d’une unité de pH.

**EX22 :** On calcule dans ce cas aussi la concentration de l’acétate de sodium(CH3COONa), C=m/M.V=0,82/100.103-.82=0,1M, puis on a une solution tampon( CH3COOH+ CH3COONa), **1°-** le pH est calculé comme suit : pH=4,75-log0,1/0,1=4,75 on a une demi neutralisation, **2°-** On ajoute à la solution précédente 103- moles de NaOH, on doit calculer la variation du pH de la solution après l’ajout de NaOH en négligeant la variation du volume, on a la réaction qui se déroule représentée comme suite : CH3COOH + NaOH → CH3COONa + H2O à t=0 on a 102-moles de CH3COONa en solution, lorsqu’on ajoute 103-moles de NaOH à la solution, alors on a nacide=100.103- .0,1=(102- - 103-)moles=9.103-moles et le nombre de moles du sel qui se forme est égale à (102- + 103-)moles=11.10 3-moles le pH de solution égale à : 4,75-log9.103-/11.103-=4,83 le pH de la solution varie de manière très faible ( 4,83 – 4,75) = 0,8 puisque le pH de la solution au départ est égale à 4,75, l’utilité des solutions tampons, est qu’elles maintiennent le pH de la solution approximativement constant.

**EX23 : 1°-** On calcule la concentration du lactate de sodium **A**(CH3CHOH-COONa), CLactNa=224/112.0,1=2.102-M Le lactate de Na en solution aqueuse a un comportement de base faible c à d c’est un sel qui subit l’hydrolyse et donne un milieu faiblement basique, comme le montre la réaction suivante : CH3CHOH-COO- + Na+ + H2O→ CH3CHOH-COOH + Na+ + OH- le pH best calculé selon la relation : pH= 7 + 1/2pKa + 1/2logCsel =8,05 **2°-** la solution **B** obtenue contient : nLactNa=2.102-.50.103- =103-moles et nacide.Lact=5.103-.200.103- =103-moles la solution **B** constitue un mélange tampon, le pH est calculé comme suit : 3,8 + log0,001/0,001=3,8 ce pH correspond au point de demi neutralisation **3°-** L’acide chlorhydrique est un acide fort réagit avec le lactate de sodium est représenté par la réaction suivante : CH3CHOH-COONa + HCl → CH3CHOH-COOH + NaCl On calcule le volume nécessaire de HCl pour neutraliser le lactate de Na : (CV)LactNa=(CV)HCl → VHCl=(CV)LactNa/CHCl=100.2.102-/2 = 1ml Le pH de la solution après neutralisation du lactate de Na est calculé comme suit : pH = 1/2pKa - logCsel = 1,9 + 1/2log2.102-= 2,75 **4°-** On calcule le rapport des espèces acido-basiques des acides lactique et pyruvique à pH égal à7. a) On pour l’acide lactique : CH3CHOH-COOH → CH3CHOH-COO- + H+ Ka=[CH3CHOH-COO-][H+]/[ CH3CHOH-COOH] alors à pH=7 on a [CH3CHOH-COO-]/[ CH3CHOH-COOH]=Ka/[H+] = 103,8-/107-

Ka=[CH3CHOH-COO-][H+]/[ CH3CHOH-COOH] alors à pH=7 on a [CH3CO-COO-]/[ CH3CO-COOH]=Ka/[H+] = 102,5-/107-

**Je vous donne cette série relative à la méthode de titrage par précipitation. Il y a deux exercices résolus, pour le reste je vous demande d’essayer de les résoudre.**

**EX1 :** On mélange deux volumes égaux de solution 10-3M de Ag NO3et de NaCl

Est –ce qu'il se forme un précipité?

Quelle conclusion qu'on peut tirer?

On donne le KsAgNO3 =1,6.10-10

**Solution :** Puisqu’on mélange deux volumes égaux de solution Ag NO3et de NaCl de même concentration, le volume totale de la solution augmente de deux fois et par conséquent la concentration des deux solutions diminue de deux fois, c à d CAg+=CNa+= 10-3/2=5.10-4M , la réaction de précipitation s’effectue selon la réaction suivante : Ag NO3+ de NaCl → **↓**AgCl + NaNO3

KsAgCl=[Ag+].[Cl-], si on désigne par S la solubilité de AgCl, on peut écrire :KsAgCl=S2 on remplace à la place S sa valeur et on calcule le produit des concentrations des ions [Ag+] . [Cl]-=5.10-4.510-4=2,510-7 , si on compare cette valeur avec le produit de solubilité (KsAgCl=1,6.10-10), on constate que le produit des concentration est supérieur au KsAgCl . Donc le précipité de AgCl se forme.

**Ex2** : On introduit initialement dans 500mL d’eau 2,0.10-3mol d’ions Ag+ et 1,0.10-5mol d’ions CrO4--. Le produit de solubilité de Ag2CrO4solid est égal à 1,3.10-12 à 25°C.

Le précipité se forme-t-il ? Conclusion.

**Solution :** On calcule tout d’abord la concentration des ions Ag+ et CrO4—en mol/L. CAg+= 2.10-3/0,5= 4.10-3mol/L pour CCrO4--=1.10-5/0,5=2.10-5mol/L, on a Ag2CrO4↔2Ag+ + CrO4-- et KsAg2CrO4=[ Ag+]2.[CrO4--]on calcule le produit des concentrations des ions Ag+ et CrO4-- =(2.4.10-3)2.2.10-5=1,28.10-6, si on compare le produit des concentrations des ions Ag+ et CrO4--au produit de solubilité(KsAg2CrO4=1,3.10-12) on constate pour ce cas aussi que le produit des concentration est supérieur au produit de solubilité. Donc le précipité de Ag2CrO4 se forme.

**EX3:** Calculer le produit de solubilité (KsAg2CrO4**)** de chromate d'argent. Sachant qu'à 25°C, sa solution saturée contient 4,8.10-2gr de ce sel par litre.

**EX4:** D'après le KsPb3(PO4)2  qui est égal à 1,5.10-32 .

Calculer la solubilité de ce sel en gramme par litre et trouver les concentrations des ions Pb++ et PO4--- dans la solution saturée?

**EX5**: On mélange 100ml d'une solution de Pb(NO3) à 3.10-2M avec 200ml de solution de KI à 610-2M . Est- ce qu'il se forme un précipité?

Quelle conclusion qu'on peut tirer?

On donne le KsPbI2 =8,7.10-9

**EX6 :** A une solution contenant les ions chlorure Cl- et iodure I- à la même concentration Co=1,0.10-3mol/L, on ajoute progressivement une solution de nitrate d’argent (Ag+ + NO3-). On donne les pKsAgCl =9,8 et pKsAgI =16,1. Déterminer l’ordre d’apparition des deux précipités.

**EX7:** Calculer la concentration maximale de nitrate de baryum Ba(NO3) possible dans une solution de chromate de potassium K2CrO4 à 7,5.10-4M.

On suppose que la dissociation de Ba(NO3) et K2CrO4 est complète, ces deux substances étant très solubles par rapport à BaCrO4. On donne le KsBaCrO4 =2,4.10-10

**EX8:** Calculer la nouvelle solubilité de l'iodate de baryum Ba(IO3)2 dans une solution 0,03M de Ba(NO3) de façon approchée. Sachant qu'à 25°C la concentration de la solution saturée Ba(IO3)2 est égale à 0,0008M.

**EX9:** Un litre de solution contenant 20mg de Ag+ et 20 mg de Pb++ a été traité par une solution de chromate de potassium K2CrO4.

Quel est le précipité qui se forme le premier?

On donne le KsAg2CrO4=1,3.10-12 KsPbCrO4 =1,8.10-14

4°-**Titrage volumétrique par précipitation**

Nous avons déjà considéré pendant le cours précédent les points relatif aux phénomènes de dissolution-saturation et sursaturation-les cas de précipitation et les conditions de précipitation des composés extrêmement peu soluble. Comme vous savez la méthode de titrage par précipitation est basée sur la fixation de l’ion à doser sous forme de composé insoluble. On termine le titrage lorsqu’il n y’a plus d’ions de l’élément à titrer libre en solution et dans ce cas la réaction inverse doit être très faible, c'est-à-dire la réaction de dissolution de l’ion à doser. C’est pourquoi je vais essayer de vous expliquer dans ce qui suit les paramètres qui influent sur la solubilité.

4- 4-Paramètres qui influent sur la solubilité 4-4-1- In fluence de la nature du solvant et du soluté sur la solubilité : Un soluté ionique ou polaire se dissout bien dans un solvant polaire, dans ce cas la constante diélectrique est grande ( constante diélectrique de l’eau ζ=84).Un soluté non polaire se dissout bien dans un solvant non polaire dans ce cas la constante diélectrique est faible (voir le cours des électrolytes). 4-4-2- Influence de la température : Dans la majorité des cas, la solubilité augmente avec la température. L’influence de la température dépend du signe de l’énergie de dissolution du sel. Si ∆H > 0 la dissolution est favorisée par une augmentation de la température et si ∆H< 0 la dissolution est favorisée par une absorption de chaleur. 4-4-2- Influence des ions communs : Si nous avons saturée de AgCl qui contient 1,25.10-5mol/L à25°C. On ajoute à cette solution le réactif NaCl à 0,1mol/L ; c'est-à-dire, on ajoute l’ion Cl- appelé ion commun puisqu’il est déjà présent dans la solution. Une solution saturée de AgCl implique l’équilibre suivant : AgCl ↔ Ag+ + Cl- La présence des ions communs qui proviennent de la dissociation de l’électrolyte NaCl fixent les ions Ag+ sous forme de AgCl et déplace l’équilibre à gauche. De l’équilibre précédent on a : [Ag+]=[Cl-] et on peut écrire : KsAgCl=[Ag+].[Cl-] de cette dernière relation, on peut calculer la nouvelle solubilité en présence de l’ion commun. Si on désigne par S’ la nouvelle solubilité. Alors on écrit : KSAgCl=(S’+ 0,1)S Puisque S’ est très petit (faible) par rapport à 0,1M, alors on négliger S’ devant 0,1 et on écrit : KSAgCl= 0,1. S’ ce qui donne S’= 1,56.10-10/0,1=1,56.10-9mol/L. On constater d’après cette valeur de la nouvelle solubilité (1,56.10-9M), quelle a diminué de S/S’= 1,25.10-5/1,56.10-10=8012 fois. 4-4-3- Influence du sel qui ne constitue pas un ion commun : les électrolytes forts (NaNO3, KNO3) en solution aqueuse se dissocient complètement, leurs présence avec un composé peu soluble (PbSO4) accroissent la solubilité du composé PbSO4 lorsqu’ils entrent en contact en solution. En présence de ces électrolytes la force ionique devient importante c’est à dire elle augmente et par conséquent on doit tenir compte des forces qui s’exercent entre les ions. Pour cela, on met à la place des concentrations du compos é PbSO4 leurs activités. Alors on a: PbSO4 ↔Pb++ + SO4-2, on écrit KsPbSO4=[Pb++].[SO4-2], on met à la place concentration les activités : On aura : KsPbSO4 ↔ aPb++ .aSO4-2 On aussi : aX=[X]γX on peut écrire : KsPbSO4=[SO4-2] γSO4. [Pb++]γPb++ On en déduit les produits des concentrations comme suit : KsPbSO4=[SO4-2]. [Pb++]= KsPbSO4/ γSO4-2.γPb++  D’après cette équation la constante KSPbSO4 invariable, par contre les coefficients diminuent lorsque la force ionique augmente dans la solution, ce qui conduit inévitablement à l’augmentation de la concentration des ions Pb++ et SO4-2. 4-4-4- Influence du pH(milieu) de la solution sur la solubilité : On peut séparer un ion dans une solution contenant d’autres ions, en ajoutant un précipitant (réactif) qui forme avec l’ion recherché un composé peu soluble. Si plusieurs sels sont susceptibles de précipités. O n procède à une précipitation sélective. Un exemple remarquable et celui de l’influence du pH. 4-4-4-1- Solubilité des hydroxydes : Les hydroxydes métalliques ont pour formules générale Me(OH)n et peuvent être des bases fortes ou faibles. Certaines hydroxydes sont très peu solubles dans l’eau, citons par exemple les cas Fe(OH)2 et Fe(OH)3. On a les produits de solubilités de KFe(OH)3=1,11.10-36 et KFe(OH)2=1,64.10-14. La solubilité dépend de la concentration des ions OH- présent dans la solution à l’équilibre. Cela veut dire que le pH modifie la solubilité de solution. **Exemple1 :** Etudions l’hydroxyde ferrique [Fe(OH)3] en fonction du pH. Si bon prend une solution contenant 1,0mol/L de Fe+++. Voyons pour quelles valeurs de pH la précipitation de Fe(OH)3 commencera. On a l’équilibre de Fe(OH)3 donné par la réaction suivante : Fe(OH)3 ↔Fe+++ + 3OH- on peut écrire : KsFe(OH)3=[Fe+++].[OH-]3 et on a [Fe+++]=1,0mol/L Donc on aura OH**-**=(1,11.10-36)1/3≈ 10-12mol/L donc pOH=-log10-12=12 le pH=14-12=2 Le pH =2, c’est le début de la précipitation du composé Fe(OH)3.

D’autre part, on essaye de calculer le pH pour lequel Fe(OH)2 commence à se former ( précipité). **Exemple2** : Si on prend la concentration de [Fe++]= 1,0mol/L, On a Fe(OH)2↔ Fe++ + 2OH- Donc , Ks Fe(OH)2=[Fe++].[OH-]2=1,64.10-14 ce qui donne : [Fe++]=(1,64.10-14)1/2=7,7.10-8mol/L où pOH =-log7,7.10-8=6,9 Donc pH=7,1 Remarque : En comparant ces deux valeur de pH(pH=2, pH=7,1) pour lesquels les deux composés (Fe(OH)2 et Fe(OH)3) commencent à précipités. On peut constater que la différence de pH permet de les séparer s’ils sont tous les deux dans la même solution.