

SOLUTIONS AQUEUSES

I. Réactions acide-base

Q.1.1 : Définir un *acide* selon BRØNSTED. Définir une base selon BRØNSTED. Donner des exemples.

Réponse : Selon BRØNSTED, un **acide** est une espèce capable de **céder** un proton H^+ et une **base** est une espèce capable de **capter** un proton H^+ .

Exemples : HO^- , NH_3 , $H_3C-MgBr$ sont des bases. NH_4^+ , H_3O^+ sont des acides.

Q.1.2 : Définir un *acide fort* et un *acide faible*. Donner des exemples.

Réponse : Un acide **fort** est un acide dont la réaction avec l'eau est **quantitative** ($pK_a < 0$ dans la pratique). **Conséquence :** L'acide fort ne peut pas exister dans l'eau.

Exemples : HCl , HNO_3 et H_2SO_4 sont des acides forts.

Un acide **faible** est un acide dont la réaction avec l'eau est **équilibrée**.

Exemples : CH_3CO_2H , HSO_4^- et H_2O sont des acides faibles.

Q.1.3 : Définir une *base forte* et une *base faible*. Donner des exemples.

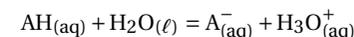
Réponse : Une base **forte** est une base dont la réaction avec l'eau est **quantitative** ($pK_a > 14$ dans la pratique). **Conséquence :** La base forte ne peut pas exister dans l'eau.

Exemple : HO^- est une base forte. Une base **faible** est une base dont la réaction avec l'eau est **équilibrée**.

Exemples : NH_3 et CH_3COO^- sont des bases faibles.

Q.1.4 : Définir (avec des mots!) la constante d'acidité (K_a) et le pK_a . Exprimer la constante d'acidité à l'aide de la relation de GULDBERG et WAAGE. Donner un exemple sur un couple acido-basique choisi.

Réponse : Soit un acide $AH_{(aq)}$. Sa réaction d'échange de proton avec l'eau s'écrit :



La **constante thermodynamique** de cet équilibre porte le nom de **constante d'acidité** et est notée usuellement K_a . D'après la relation de GULDBERG et WAAGE, elle s'écrit comme :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]c^\circ}$$

Le pK_a , valeur trouvée dans les tables à la température de 25 °C, est défini comme :

$$pK_a = -\log(K_a)$$

Exemple : pour le couple $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}$, la constante d'acidité s'écrit

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]c^\circ} = 10^{-pK_a}$$

Q.1.5 : Définir le pH de manière générale puis en solution aqueuse diluée.

Réponse : Par définition, $pH = -\log a(H^+_{(solvaté)})$. En solution aqueuse diluée :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$$

Puisque, à 25 °C, $\frac{[H_3O^+_{(aq)}][HO^-_{(aq)}]}{c^{\circ 2}} = 10^{-14}$, on a aussi : $pH = 14 + \log\left(\frac{[HO^-_{(aq)}]}{c^\circ}\right)$

Q.1.6 : Démontrer la relation d'HENDERSON en deux ou trois lignes maximum.

Réponse : En appliquant la fonction $-\log(\cdot)$ à la relation entre la constante d'acidité et les concentrations des espèces, il vient :

$$-\log(K_a) = -\log\left(\frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]}\right) - \log\left(\frac{[H_3O^+_{(aq)}]}{c^\circ}\right)$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)}$$

Cette relation fonctionne pour les acides faibles et les bases faibles.

Q.1.7 : Définir une *solution tampon*.

Réponse : Une **solution tampon** est une solution dont le **pH varie peu** sous l'effet d'un **ajout modéré de base ou d'acide** ainsi que sous l'effet d'une **dilution modérée**.

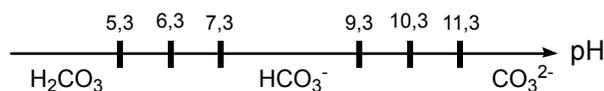
Q.1.8 : Définir un *ampholyte*. Donner des exemples.

Réponse : Un **ampholyte** (ou **espèce amphotère**) est une espèce à la fois acide et base au sens de BRØNSTED.

Exemples : l'eau H₂O, l'ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻ ou encore l'ion hydrogénosulfate HSO₄⁻ sont des ampholytes.

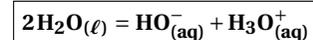
Q.1.9 : Soit l'ampholyte HCO₃⁻_(aq) (ion hydrogénocarbonate). Les deux pK_a valent 6,35 et 10,3. Donner l'allure du diagramme de prédominance pour cette espèce.

Réponse : Le diagramme de prédominance fait apparaître les deux pK_a.



Q.1.10 : Écrire la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Comment s'appelle sa constante thermodynamique d'équilibre? Que vaut-elle à 298 K?

Réponse : L'autoprotolyse de l'eau s'écrit :

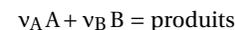


Sa constante thermodynamique d'équilibre est appelée **produit ionique de l'eau** et vaut 10^{-14} à 25 °C :

$$\boxed{K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]}{c^{\circ 2}} = 10^{-14} \text{ (à } 25^\circ \text{C)}}$$

Q.1.11 : Définir un *titrage direct*.

Réponse : Le titrage direct du réactif A est réalisé en ajoutant progressivement le réactif titrant B, qui le consomme. La réaction de titrage s'écrit (v_i désigne un coefficient stœchiométrique) :

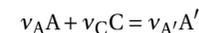


Q.1.12 : Définir l'*équivalence* d'un titrage.

Réponse : L'**équivalence** est atteinte lorsque les réactifs ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques**.

Q.1.13 : Définir un *titrage indirect*.

Réponse : Le réactif A, que l'on veut titrer, est **préalablement transformé quantitativement** en A'. On ajoute pour cela un réactif C en **excès non contrôlé**.

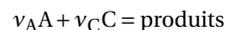


On réalise ensuite le **titrage du réactif formé A'**. La réaction de titrage s'écrit :

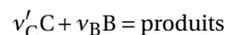


Q.I.14 : Définir un *titrage en retour*.

Réponse : Le réactif A, que l'on veut titrer, est **préalablement transformé quantitativement**. On ajoute pour cela un réactif C en **excès contrôlé**.



On réalise ensuite le titrage du **réactif en excès** C en solution. On ajoute progressivement le réactif titrant B. La réaction de titrage s'écrit :

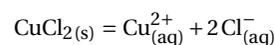


II. Réaction de dissolution ou de précipitation

Q.II.1 : Définir (avec des mots!) le *produit de solubilité* (K_s) et le pK_s . Exprimer le produit de solubilité à l'aide de la relation de GULDBERG et WAAGE. Donner un exemple sur un solide choisi.

Réponse : La **constante de solubilité** (ou **produit de solubilité**) d'un solide dans un solvant, notée K_s , est la **constante thermodynamique d'équilibre** de la réaction de **dissolution** du solide dans le solvant considéré. Elle ne dépend **QUE** de la température.

Exemple : pour le solide $\text{CuCl}_2(s)$, la réaction de dissolution s'écrit



donc le produit de solubilité s'écrit $K_s = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{c^{\circ 3}}$.

Q.II.2 : Soit l'équilibre {solide = espèces en solutions} de constante thermodynamique d'équilibre K_s . Définir le *critère de solubilité*.

Réponse : Le **critère de solubilité** consiste en la comparaison de Q_r et K_s .

$Q < K_s$	$Q \geq K_s$
La réaction de dissolution est totale : le solide n'existe pas .	Le solide se forme, les solutés sont consommés. Q diminue jusqu'à l'équilibre
La solution contient des solutés dans l'état final mais elle n'est pas saturée .	où $Q = K_s$. La solution est saturée à l'état final.

Q.II.3 : Définir (avec des mots!) la *solubilité* d'un solide dans l'eau.

Réponse : La **solubilité** est la quantité de matière **maximale** d'un solide **que l'on peut dissoudre** dans un litre de solvant. Elle est notée s et s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q.II.4 : Définir une *solution saturée*. Expliquer comment préparer une solution saturée.

Réponse : Une solution est dite **saturée** lorsque le seuil de solubilité est dépassé : le solide ne se dissout plus.

Q.II.5 : Lister les paramètres qui peuvent influencer la solubilité.

Réponse : La valeur de la solubilité peut être influencée par la **température**, ou par un **effet d'ion commun** (présence initiale d'un ion constitutif du solide dans la solution).

III. Réaction d'oxydo-réduction

Q.III.1 : Définir une *oxydation* et une *réduction*.

Réponse : Une **oxydation** est une **perte** d'électron. Une **réduction** est un **gain** d'électron.

Q.III.2 : Définir une *espèce oxydante* et une *espèce réductrice*.

Réponse : Une **espèce oxydante** est une espèce capable de **gagner** un ou plusieurs électrons. Une **espèce réductrice** est une espèce capable de **céder** un ou plusieurs électrons.

Mnémotechnie : rEducteur = pErD et oxydAnt = gAgne.

Q.III.3 : Définir le *nombre d'oxydation* d'un atome au sein d'une espèce chimique.

Réponse : Le **nombre d'oxydation** d'un atome dans une entité caractérise l'**état d'oxydation** de cet atome dans l'entité considérée. Il s'agit d'un entier ou demi-entier relatif. Plus le degré d'oxydation est **élevé**, plus l'espèce est dans un état **oxydé**.

Q.III.4 : Définir une *dismutation* et une *médiamutation*.

Réponse :

Une **dismutation** est la réaction d'un ampholyte sur lui-même.

Une **médiamutation** est la réaction inverse de la dismutation.

Q.III.5 : Donner les deux demi-équations rédox correspondant aux deux couples de l'eau.

Réponse :

- Lorsque l'eau est le **réducteur** : $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$
- Lorsque l'eau est l'**oxydant** : $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

Q.III.6 : Écrire la relation de NERNST dans le cas général. Comment se simplifie-t-elle à 298 K?

Exemples : appliquer cette relation au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ainsi qu'au couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$.

Réponse :

Dans le cas général :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} \quad \text{en volts}$$

On a l'habitude de travailler à 25 °C et d'utiliser un **logarithme décimal**. Dans ce cas, la relation de Nernst s'écrit :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} \quad \text{où } \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

Exemples :

- Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

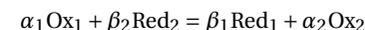
- Couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \right)$$

Q.III.7 : Soit une réaction rédox entre un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2 (impliqués dans deux couples rédox respectifs Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 de potentiels standard respectifs E_1° et E_2°). Comment s'écrit, de manière générale, la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction?

Réponse :

Soit la réaction :



Si on note $E_1^\circ = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ$ et $E_2^\circ = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ$, la constante d'équilibre de la réaction vaut :

$$K^\circ = 10^{n \times \frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,06}}$$

où n est le **nombre d'électrons échangés**.

Q.III.8 : Définir une *anode* et une *cathode*.

Réponse :

Une **anode** est une électrode siège d'une **oxydation**.

Une **cathode** est une électrode siège d'une **réduction**.

IV. Diagrammes potentiel-pH

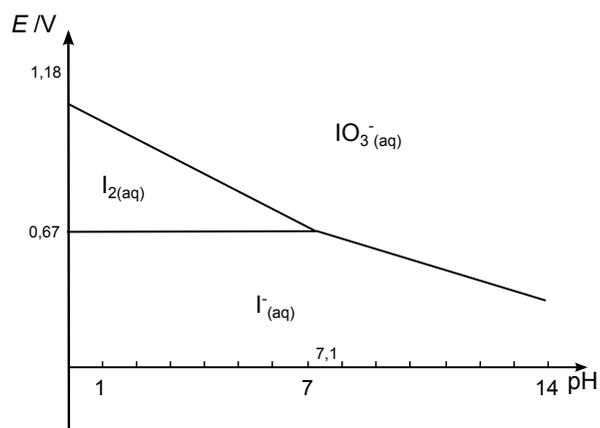
Q.IV.1 : Dans un diagramme E -pH, que sépare une frontière verticale? une frontière horizontale?

Réponse : Dans un diagramme E -pH, une frontière **verticale** sépare deux espèces impliquées dans un même couple **acide-base**.

Une frontière **horizontale** sépare deux espèces impliquées dans un même couple **rédox**.

Q.IV.2 : Dans un diagramme E -pH, comment repère-t-on une dismutation? Représenter la situation sur un schéma de diagramme E -pH.

Réponse : Une dismutation (ou une médiamutation, selon le sens de lecture) est repérée dans un diagramme E -pH grâce à un point de concours (un point triple).



Q.IV.3 : Pour un diagramme E -pH tracé sous une pression partielle en $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ de 1 bar, établir les équations relative au droites des couples de l'eau.

Réponse :



La relation de NERNST s'écrit :

$$E = E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p_{\text{H}_2} c^{\circ 4}} \right)$$

$$E = 1,23 - 0,06\text{pH}$$



La relation de NERNST s'écrit :

$$E = E_{\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})}^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p_{\text{H}_2} [\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2} c^{\circ 2}} \right)$$

$$E = -0,06\text{pH}$$

Q.IV.4 : Comment repérer sur un diagramme E -pH si deux espèces peuvent cohabiter (ou « sont stables entre elles »)? Même question pour deux espèces qui réagissent (ou « ne sont pas stables entre elles »).

Réponse : Dans un diagramme E -pH, si les **domaines** de deux espèces ont une **zone commune**, elles peuvent cohabiter. Si leurs **domaines** sont totalement disjoints, elle réagissent quantitativement.