

# TRANSFORMATIONS EN SOLUTION AQUEUSE



Walther Nernst

## PLAN DU COURS

---

### Chapitre 1 : L'oxydoréduction

#### **I Les réactions d'oxydoréduction**

#### **II Aspects thermodynamiques fondamentaux**

- 1) Piles et électrodes en circuit ouvert ; potentiométrie ; loi de Nernst
- 2) Fonctionnement d'une pile en circuit fermé
- 3) Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

#### **III Diagrammes de prédominance et d'existence**

- 1) Couple Ox/Red où Ox et Red sont des espèces dissoutes, frontière de prédominance
- 2) Couple Ox/Red où Ox ou Red est un corps pur condensé, frontière d'existence
- 3) Diagramme de stabilité d'un élément

*Capacités à maîtriser à l'issue de ce chapitre :*

Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.

Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique

- Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple
- Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrodes
- Déterminer la capacité électrique d'une pile
- Réaliser une pile et étudier son fonctionnement
- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires
- Prévoir qualitativement ou quantitativement la caractéristique thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples
- Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse

## Chapitre 2 : Réactions acido-basiques

### I Couples acido-basiques au sens de Brønsted

- 1) Le pH et sa mesure
- 2) Couples acide/base et échelle de  $pK_a$
- 3) Couples usuels

### II Diagrammes de prédominance et de distribution

## Chapitre 3 : Réactions de dissolution et de précipitation

### I Modélisation de la dissolution et condition de saturation

- 1) Cas des corps condensés moléculaires
- 2) Cas des gaz
- 3) Cas des solides ioniques ; définition du produit de solubilité
- 4) Cas des dissolutions avec transformation du soluté

### II Diagramme d'existence d'un solide ionique

### III Solubilité

- 1) Définitions
- 2) Solubilité simple
- 3) Solubilité de sels basiques, influence du pH
- 4) Solubilité des hydroxydes amphotères

*Capacités à maîtriser à l'issue des chapitres 2 et 3 :*

- Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation
- Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH) et des observations expérimentales
- Utiliser des tables pour extraire les données thermodynamiques pertinentes pour étudier un système en solution aqueuse
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations donc les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues

- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique
- Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution
- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires
- Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement)
- Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable
- Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couples(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation
- Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse. Illustrer un procédé de retraitement ou de recyclage ou de séparation en solution aqueuse

## Chapitre 4 : Diagrammes potentiel-pH

### I Lecture ou construction des diagrammes

- 1) Objectif et rappels
- 2) L'exemple du diagramme potentiel-pH du fer
- 3) Diagramme potentiel-pH du chrome, attribution des domaines
- 4) Construction du diagramme potentiel-pH du cuivre

### II Prévision de transformations à partir des diagrammes

- 1) Médimutation ou dismutation
- 2) Superposition de diagrammes d'éléments différents
- 3) Le diagramme potentiel-pH de l'eau

*Capacités à maîtriser à l'issue de ce chapitre :*

- Associer les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni à des espèces chimiques données
- Déterminer, par le calcul, la valeur de la pente d'une frontière d'un diagramme potentiel-pH
- Justifier la position d'une frontière verticale dans un diagramme potentiel-pH
- Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes potentiel-pH
- Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau
- Prévoir une éventuelle dismutation ou médimutation en fonction du pH du milieu
- Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques
- Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH

# DOCUMENTS

## Document 1 : Nombres d'oxydation

On convient que l'état d'oxydation d'un **atome** dans une espèce chimique peut être caractérisé par un « nombre d'oxydation » ou « degré d'oxydation », noté en chiffres romains et précédé de son signe.

Il s'agit d'un nombre entier représentant la charge que porte l'atome si on applique les règles suivantes :

- Dans tout corps simple, le nombre d'oxydation de chaque atome est zéro.
- Pour un ion monoatomique, isolé ou faisant partie d'un cristal ionique ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$  ...), le nombre d'oxydation est égal à la charge de l'ion.
- Dans une molécule, le nombre d'oxydation d'un atome est la charge restant sur l'atome **lorsque chaque paire d'électrons liants est attribuée à l'atome le plus électronégatif** des deux atomes participant à la liaison. Si les deux atomes sont identiques, on attribue un des électrons du doublet liant à chaque atome.

Comme les nombres d'oxydation consistent en une répartition arbitraire de la charge, la somme des nombres d'oxydation des atomes d'un ion polyatomique est égale à la charge de l'ion ; pour une molécule neutre, la somme est nulle.

L'oxygène et l'hydrogène sont des éléments particulièrement importants, car ils se rencontrent très couramment et car ce sont les constituants du solvant eau :

- **L'oxygène** est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique mis à part le fluor. Son ion le plus courant dans les solides ioniques est  $\text{O}^{2-}$  et, dans les molécules, on lui attribue en général les doublets de liaison, **son nombre d'oxydation est donc presque toujours de - II**.  
Il existe des exceptions : - le corps simple dioxygène, où le n.o. de l'oxygène est égal à 0 ;  
- les composés à liaisons F - O (très rares), où les électrons de liaison sont attribués au fluor. ; dans  $\text{F}_2\text{O}$ , le n.o. de l'oxygène est +II ;  
- les composés à liaisons O - O, appelés peroxydes, dont le représentant principal, à connaître, est le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le nombre d'oxydation de l'oxygène y est de -I.  
La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est couramment appelée **eau oxygénée**.
- **L'hydrogène** a une électronégativité inférieure à la plupart des non métaux. On convient donc que **dans toutes les molécules courantes** (eau, molécules organiques...), **le nombre d'oxydation de H est de +I**.  
Les autres n.o. de H se rencontrent dans le dihydrogène (n.o. de H égal à 0) et dans les composés à liaison hydrogène-métal. Ces derniers sont appelés les hydrures métalliques. Le nombre d'oxydation de H est alors de -I.

### À retenir :

Lorsqu'une espèce est oxydée, le nombre d'oxydation d'un de ses atomes croît.  
Lorsqu'une espèce est réduite, le nombre d'oxydation d'un de ses atomes diminue.

Une réaction est une réaction d'oxydoréduction s'il y a des atomes qui changent de nombre d'oxydation.

On parle de **couple d'oxydoréduction Ox/Red d'un élément chimique** lorsque les espèces Ox et Red contiennent un même élément chimique à des nombres d'oxydation différents.

L'espèce « Ox », appelée « l'oxydant » du couple, est celle ayant le n.o. le plus grand.  
L'espèce « Red », appelée « le réducteur » du couple, est celle ayant le n.o. le plus petit.

### Le nombre d'oxydation...

- le plus élevé que l'on peut rencontrer pour un atome correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence (H : +I ; S : +VI, Mn : +VII...);
- le plus bas que l'on peut rencontrer pour un atome correspond à un gain formel d'électrons qui complète la couche de valence à la configuration électronique du gaz noble suivant (H : -I ; O : -II ; F, Cl, Br, I : -I...).

### Méthode : Utilisation des nombres d'oxydation pour écrire les équations des réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse

#### 1) Méthode pour équilibrer une demi-équation électronique associée à un couple Ox/Red

##### Phase 1)

- déterminer quel élément change de nombre d'oxydation dans le couple Ox/Red ; équilibrer en atomes de cet élément ;
- en déduire le nombre d'électrons échangés (somme des  $\Delta(n. o.)$  pour tous les atomes de l'élément concerné) et les écrire du côté de l'oxydant

##### Phase 2) Équilibrer si nécessaire en atomes ne changeant pas de n.o.

- d'abord en atomes autres que H et O ;
- puis équilibrer **en charges** avec  $H^+_{(aq)}$  **ou bien**  $HO^-_{(aq)}$  (*mais jamais les deux à la fois !*) ;
- enfin, équilibrer **en atomes** O et H avec le solvant  $H_2O_{(l)}$

#### 2) Méthode pour équilibrer une réaction d'oxydoréduction entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre

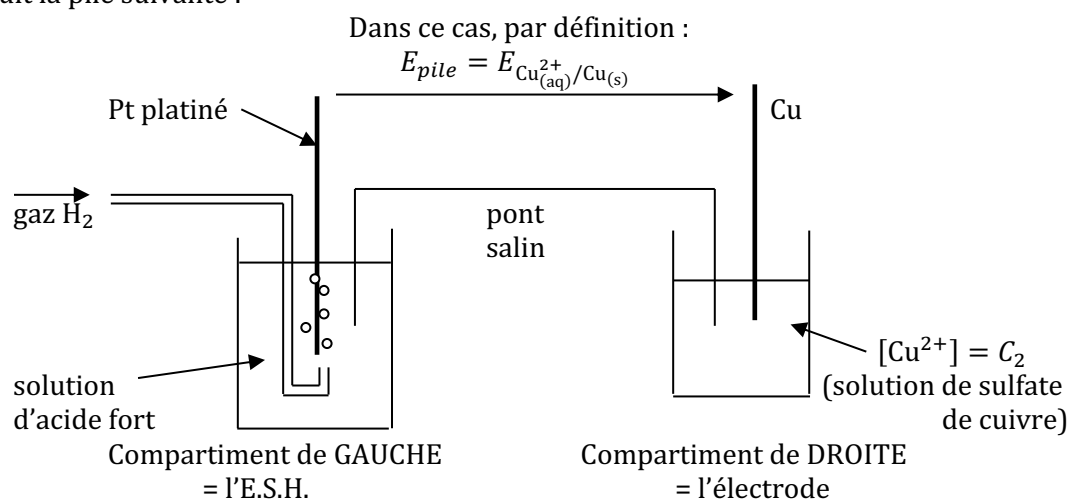
- Écrire les deux demi-équations électroniques des deux couples concernés avec la méthode ci-dessus ;
- Trouver une combinaison linéaire de ces deux demi-équations qui élimine les électrons (*les électrons n'existent pas en solution aqueuse*) ;
- Simplifier éventuellement l'équation obtenue (*en particulier, on rappelle qu'une même espèce ne doit jamais figurer plusieurs fois dans l'équation d'une réaction*).

## Document 2 : Le potentiel d'électrode en référence à l'E.S.H.

Par **définition**, la valeur du « potentiel d'une électrode » est la tension à vide de la pile constituée par cette électrode à droite et par **l'électrode standard à hydrogène** (E.S.H.) à gauche.

Ce potentiel d'électrode est noté  $E_X$ , où X permet d'identifier l'électrode en question (numéro, couple Ox/Red présent, etc...).

Par exemple, pour définir le potentiel de l'électrode cuivre/sulfate de cuivre de la pile Daniell, on construit la pile suivante :



L'E.S.H. est une électrode à hydrogène (platine platiné plongeant dans une solution acide au niveau duquel on fait barboter du dihydrogène ; le couple mis en jeu est  $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$ ) dans les **conditions standard**, c'est-à-dire :

- le dihydrogène est un gaz parfait sous pression standard  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  ;
- la solution d'acide est **idéale et molaire**, c'est à dire que sa concentration est de  $[\text{H}^+_{(aq)}] = c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et son activité vaut  $a_{\text{H}^+_{(aq)}} = 1$  (c'est-à-dire  $\text{pH} = 0,0$ ).

*Remarque :* On sait que de telles conditions standard sont purement théoriques et non réalisables en pratique  $\Rightarrow$  **l'E.S.H. n'existe pas dans la réalité** : on accède à son potentiel par des extrapolations à partir du comportement d'électrodes à hydrogène réelles.

En TP, on utilise d'autres électrodes de référence (au calomel, au chlorure d'argent...), dont le potentiel est connu par rapport à l'E.S.H.

**Couple  $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$**  (demi-équation électronique  $\text{H}^+_{(aq)} + e^- = \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$ ) :

Le potentiel d'électrode de l'E.S.H. elle-même est, par définition, la tension à vide de la pile où on place l'E.S.H. à la fois à droite et à gauche, il est donc nul.

Comme l'E.S.H. fait intervenir le couple  $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$  dans son état **standard**, on dit que le potentiel standard d'électrode du couple  $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$  est nul et on note :

$$E^\circ(\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}) = 0$$

Le couple  $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$  est ainsi choisi conventionnellement comme origine des potentiels standard.

## Document 3 : Potentiel standard $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$

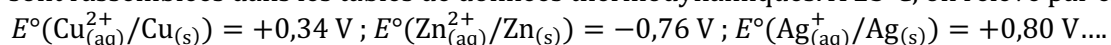
L'état **standard** est un état hypothétique où les corps condensés sont rigoureusement purs, les solutions sont idéales (activités des solutés rigoureusement égales à leur concentration,  $a_X = \frac{[X]}{c^\circ}$ ), les concentrations des solutés sont unitaires ( $[X] = c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), les gaz sont purs, parfaits et à la pression standard  $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ .

**Toutes les espèces physico-chimiques dans leur état standard ont une activité de 1.**

Soit un couple Ox/Red auquel on associe une demi-équation électronique.

On appelle **potentiel standard de ce couple, noté  $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$** , le potentiel d'électrode que l'on mesure lorsque toutes les espèces physico-chimiques apparaissant dans la demi-équation électronique sont dans leur état standard.

$E^\circ_{\text{Ox/Red}}$  est une grandeur caractéristique d'un couple et d'une demi-équation électronique. Les valeurs de  $E^\circ$  sont rassemblées dans les tables de données thermodynamiques. À 25°C, on relève par exemple :



Plus cette valeur est élevée, plus l'oxydant du couple est fort ; plus elle est basse, plus c'est le réducteur qui est fort. Les valeurs de  $E^\circ$  sont généralement comprises entre  $-1$  et  $+1 \text{ V}$  environ, mais on peut atteindre des valeurs de l'ordre de  $-2$  ou de  $+2 \text{ V}$  pour les meilleurs réducteurs ou les meilleurs oxydants respectivement.

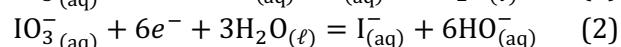
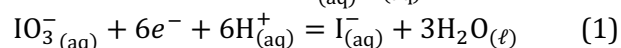
### Remarque :

Dans les exemples ci-dessus, on n'a pas précisé la demi-équation électronique associée car elle est évidente.

Par exemple, pour le couple  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ , la demi-équation ne peut être que :  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ .

Dans de nombreux cas, toutefois, plusieurs demi-équations électroniques peuvent être écrites pour un même couple, notamment lorsqu'on peut choisir d'équilibrer avec  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  ou bien avec  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ .

Par exemple, pour le couple  $\text{IO}_{3(\text{aq})}^-/\text{I}_{(\text{aq})}^-$ , il y a deux demi-équations électroniques possibles :



Ainsi, les potentiels standard associés à ces deux demi-équations sont différents :

$E^\circ_{(1)}$  est le potentiel standard lorsque  $\text{IO}_{3(\text{aq})}^-$ ,  $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  et  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  sont leur état standard, c'est-à-dire pour  $a_{\text{H}_{(\text{aq})}^+} = 1$  soit à  $\text{pH} = 0$ .

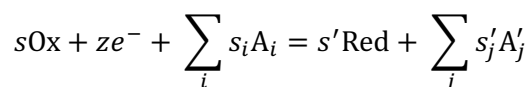
$E^\circ_{(2)}$  est le potentiel standard lorsque  $\text{IO}_{3(\text{aq})}^-$ ,  $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  et  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$  sont leur état standard, c'est-à-dire pour  $a_{\text{HO}_{(\text{aq})}^-} = 1$  soit à  $\text{pH} = 14$ .

**N.B. En l'absence de mention contraire, le potentiel standard d'un couple est toujours le potentiel standard à  $\text{pH} = 0$ , c'est-à-dire le potentiel standard de la demi-équation équilibrée avec  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ .**

Ainsi, la grandeur  $E^\circ_{\text{IO}_{3(\text{aq})}^-/\text{I}_{(\text{aq})}^-} = 1,09 \text{ V}$  que l'on trouve dans les tables est la grandeur  $E^\circ_{(1)}$ , associée à la demi-équation (1) équilibrée avec  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ , indépendamment des conditions dans lesquelles on l'utilisera (que le milieu soit acide ou basique).

## Document 4 : La loi de Nernst (1889)

Soit un couple Ox/Red quelconque situé à une électrode, associé à la demi-équation électronique :



...où les  $A_i$  ou  $A_j$  désignent les espèces ne changeant pas de n.o. (souvent  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  ou  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  qui apparaissent quand on équilibre la demi-équation).

Dans une **situation d'équilibre**, le potentiel que prend cette électrode à une température  $T$  s'exprime par rapport au potentiel standard associé à la demi-équation par la

loi de Nernst :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}^s \cdot \prod_i a_{A_i}^{s_i}}{a_{\text{Red}}^{s'} \cdot \prod_j a_{A'_j}^{s'_j}} \right)$$

$z$  : nombre d'électrons dans la demi-équation électronique

Rappels :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (constante des gaz parfaits)

$\mathcal{F} = \mathcal{N}_a \times e \approx 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  (constante de Faraday = charge d'une mole d'électrons)

**N.B.** Cette relation est une relation d'équilibre. En particulier, elle n'est applicable que si tous les constituants apparaissant dans la demi-équation sont bien présents.

### Utilisation habituelle de la loi à la température de 25°C

Lorsque  $T = 298 \text{ K}$ , on trouve  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,059 \text{ V} = 59 \text{ mV} = e^\circ$ .

On trouve alors l'**expression usuelle de la loi de Nernst à 25°C** (noter le passage au logarithme décimal) :

À 25°C :

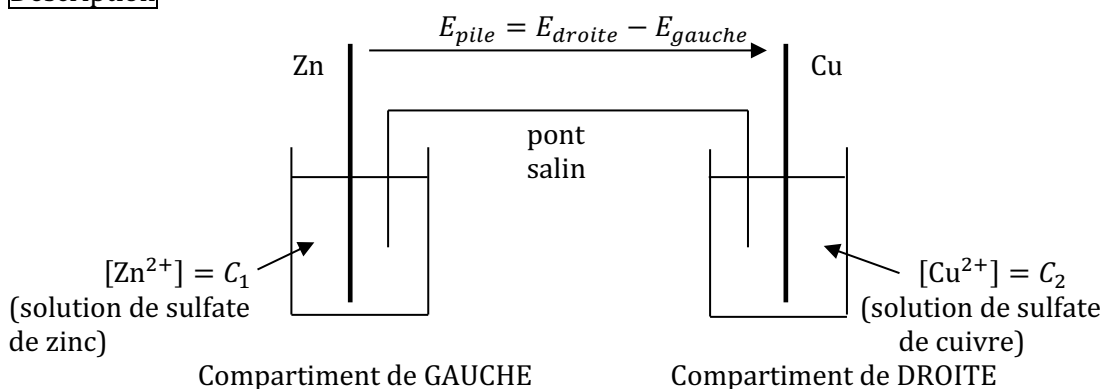
$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{e^\circ}{z} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^s \cdot \prod_i a_{A_i}^{s_i}}{a_{\text{Red}}^{s'} \cdot \prod_j a_{A'_j}^{s'_j}} \right)$$

avec  $e^\circ = 0,059 \text{ V}$  (souvent arrondi à 0,06 V selon précision requise)

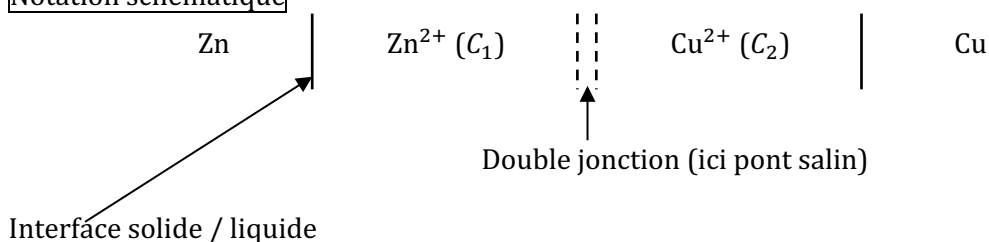


## Document 5 : La pile Daniell

### Description

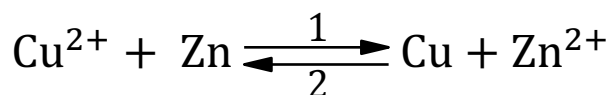
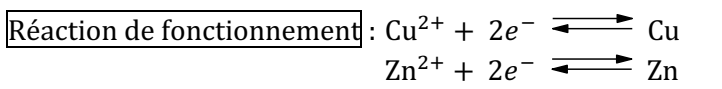


### Notation schématique



Tension à vide algébrique conventionnelle :  $E_{pile} = E_{droite} - E_{gauche}$

... où  $E_{droite}$  et  $E_{gauche}$  désignent respectivement les potentiels des électrodes de droite et de gauche de la pile en référence à l'E.S.H.



Polarités de la pile : Elles dépendent des couples mis en jeu et des concentrations dans les compartiments, c'est-à-dire des valeurs relatives des potentiels  $E_{droite}$  et  $E_{gauche}$ .

La polarité de la pile permet de déterminer quel sera le sens spontané d'évolution de la réaction de fonctionnement si on ferme le circuit extérieur. Le raisonnement est alors le suivant :

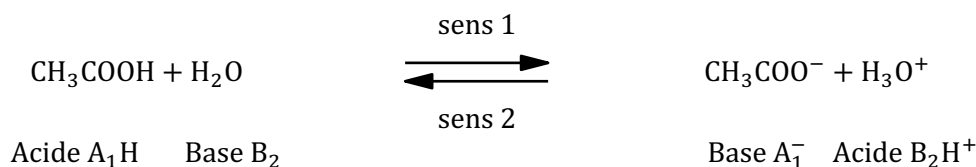
- Si  $E_{pile} > 0 \Leftrightarrow$  pôle + à droite, alors si on ferme le circuit extérieur, les électrons apparaissent à l'électrode de gauche (négative), circulent dans le circuit extérieur, et sont consommés à l'électrode de droite. Il y a donc **oxydation du zinc, qui est l'anode**, et **réduction du cuivre, qui est la cathode**. La réaction de fonctionnement évolue donc dans le **sens 1**.
- Si  $E_{pile} < 0 \Leftrightarrow$  pôle + à gauche, c'est le contraire. La réaction évolue dans le **sens 2**, le cuivre est **oxydé (anode)** et le zinc est **réduit (cathode)**.

## Document 6 : Rappels sur les couples acido-basiques au sens de Brønsted

### DÉFINITION D'UNE RÉACTION ACIDO-BASIQUE AU SENS DE BRØNSTED

Une réaction acido-basique au sens de Brønsted est une réaction où s'échange un proton  $H^+$  entre un **donneur de  $H^+$** , l'**acide** de Brønsted, et un **accepteur de  $H^+$** , la **base** de Brønsted.

Exemple : l'équilibre de dissociation de l'acide acétique (acide éthanoïque) dans l'eau.



Dans le sens 1, l'**acide** est l'acide acétique, puisqu'il **cède un proton à la base**  $H_2O$ .

Dans le sens 2, c'est  $H_3O^+$  l'**acide**, puisqu'il **cède un proton à la base** : l'ion acétate  $CH_3COO^-$ .

Une réaction acido-basique met ainsi en jeu **deux couples acide / base conjugués**, ici  $A_1H/A_1^-$  et  $B_2H^+/B_2$ .

### LE pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE

Le proton étant la particule échangée, la connaissance de sa concentration dans le milieu étudié est particulièrement importante.

Dans l'eau, le proton est fortement solvaté. Son absence de cortège électronique en fait un ion très particulier, difficilement dissociable de la « cage » de molécules d'eau qui l'entourent.

Il y a deux façons usuelles de modéliser le proton solvaté : soit simplement par la notation  $H_{(aq)}^+$ , soit en l'associant arbitrairement à l'une des molécules d'eau de la cage de solvation, **il est alors modélisé par l'ion oxonium  $H_3O_{(aq)}^+$** . Cette modélisation est très utilisée en acido-basicité, parce qu'elle permet de traiter le couple  $H_3O_{(aq)}^+/H_2O_{(l)}$  comme un couple acido-basique comme les autres.

#### Définition du pH

Pour caractériser cette concentration en « protons » dans le milieu, on utilise une échelle logarithmique inversée (au moyen de l'opérateur p, défini par  $px = -\log x$ , où log désigne le logarithme **décimal** ;  $x = 10^{-px}$ ).

Définition du pH :

$$\text{pH} = -\log a_{H_3O^+}$$

... où  $a_{H_3O^+}$  désigne l'activité des ions  $H_3O_{(aq)}^+$ . Dans le cas des solutions suffisamment diluées, l'activité peut être assimilée à la concentration, ou plus exactement  $a_{H_3O^+} \approx \frac{[H_3O^+]}{c^0}$ , avec  $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , constante appelée concentration unitaire.

On obtient alors la formule approchée :  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$ . Voir ci-après pour le domaine de validité de cette formule.

#### Mesure du pH

Le pH se mesure avec un **pH-mètre (voir son mode d'emploi en TP)**. Cet appareil est un voltmètre, qui mesure la différence de potentiel entre deux électrodes bien choisies : une électrode de référence et une électrode appelée « **électrode de verre** », possédant une membrane de verre, ayant la propriété de se polariser en fonction du pH de la solution dans laquelle on la plonge.

On retiendra qu'un pH-mètre usuel de laboratoire possède une précision approximative de  $\pm 0,05$  unités de pH. Par conséquent, on donne presque toujours le pH **avec un chiffre après la virgule**. Par exemple, on dit qu'une solution neutre a un pH de 7,0 (et non pas « 7 » ou « 7,00 »...).

### Validité de la formule approchée : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$

Si on s'en tient à la précision des pH-mètres usuels (un chiffre après la virgule), alors on constate expérimentalement que la formule  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$  est toujours vérifiée tant que la concentration globale en ions dans le milieu (plus précisément un paramètre appelé « force ionique ») ne dépasse pas environ  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pour les concentrations en ions plus élevées... on ne peut plus rien dire ! Une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a un pH de 1,1 (au lieu de 1,0 si on appliquait la formule  $\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$ , ce qui paraît proche), mais si on ajoute  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de chlorure de lithium ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), le pH chute à 0,4, et si on ajoute  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de chlorure de calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $2\text{Cl}^-$ ), il chute à  $-0,2$  !

Cet exemple révèle que l'activité d'un ion (ici  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) peut fortement différer de sa concentration dans les milieux concentrés, ce qui est dû aux interactions que les ions exercent entre eux. Cet effet dépend beaucoup de la concentration et de la nature des ions, et est très difficile à rationaliser.

En conclusion, pour simplifier, on admettra donc que la formule  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$  peut être utilisée raisonnablement pour des concentrations en ions (en particulier  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ ) inférieures à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans ces solutions diluées, le pH est compris entre 1,0 et 13,0.

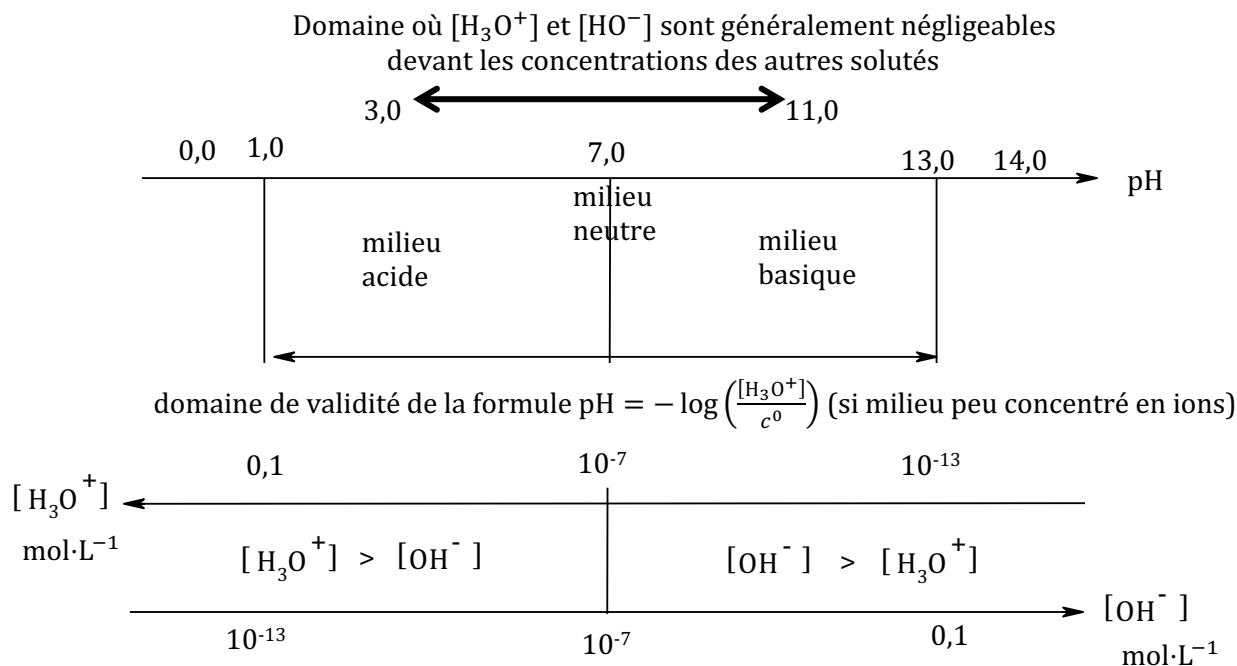
Pour les solutions plus concentrées, on ne peut plus dire grand-chose. Dans certains cas, la formule  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$  donne des résultats acceptables, dans d'autres elle est totalement erronée, parfois de plus d'une unité de pH !

Remarque : on admet en général, *par commodité de calculs*, qu'une solution de  $\text{pH} = 0,0$  est une solution très concentrée en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (plusieurs  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), pour laquelle  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ .

De même, on admettra qu'une solution de  $\text{pH} = 14,0$  est une solution très concentrée en ions  $\text{HO}^-$  (plusieurs  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), pour laquelle  $a_{\text{HO}^-} = 1$ .

### Solutions acides, basiques ou neutres

Le schéma suivant résume les idées à avoir bien en tête lorsqu'on parle de pH :



On rappelle que, dans les solutions assez diluées, la concentration de  $\text{HO}^-$  se déduit de celle de  $\text{H}_3\text{O}^+$  par :  $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} c^{\text{o}2}$ , où  $K_e = 10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$  est appelé le **produit ionique de l'eau**.

## LA CONSTANTE D'ACIDITÉ $K_a$

Dans le paragraphe I on a défini un couple acide / base = donneur / accepteur de  $H^+$ .

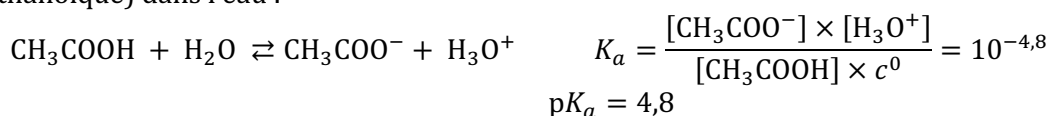
On appelle constante d'acidité du couple A/B, notée  $K_a$ , la constante d'équilibre de la réaction de l'acide du couple sur l'eau libérant  $H_3O^+$  avec un nombre stœchiométrique de 1.



Cette relation n'est valable que pour les solutions suffisamment diluées, dans lesquelles on peut remplacer l'activité des solutés par leur concentration  $a_A = \frac{[A]}{c^0}$  et l'activité de l'eau par 1.  $K_a$ , comme toute constante d'équilibre, est sans dimension.

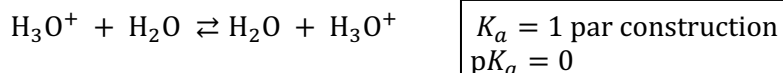
Exemples :

- Couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  ; on écrit l'équilibre de dissolution de l'acide acétique (acide éthanoïque) dans l'eau :

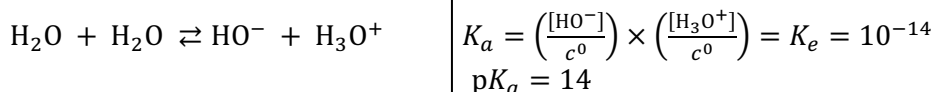


- Les couples de l'eau :

Couple  $H_3O^+/H_2O$  :



Couple  $H_2O/HO^-$  :



Ce dernier équilibre porte le nom d'**autoprotolyse de l'eau**.

Il a lieu car l'eau est un **ampholyte**, c'est-à-dire à la fois la base dans un couple ( $H_3O^+/H_2O$ ) et l'acide dans un autre ( $H_2O/HO^-$ ).

Ainsi,  $K_a$  est une **constante caractéristique de chaque couple A/B**. Elle ne dépend que de la température.

On préfère en général utiliser le  $pK_a = -\log K_a$  qui fait mieux ressortir l'ordre de grandeur de la constante.

Conséquences de cette définition :

- Un acide dissous dans l'eau conduit à la libération d'ions  $H_3O^+$ , donc s'il est seul introduit dans de l'eau pure, le pH de la solution obtenue à l'équilibre sera  $\leq 7,0$ .
- **Cette dissociation est d'autant plus avancée que  $K_a$  est grand, donc que  $pK_a$  est petit.**

On retiendra : **plus le  $pK_a$  d'un couple  $AH/A^-$  est petit, plus l'acide  $AH$  est fort.**

*Remarque : L'équilibre de la réaction de la base sur l'eau a pour constante d'équilibre la constante de basicité notée  $K_b$  :*



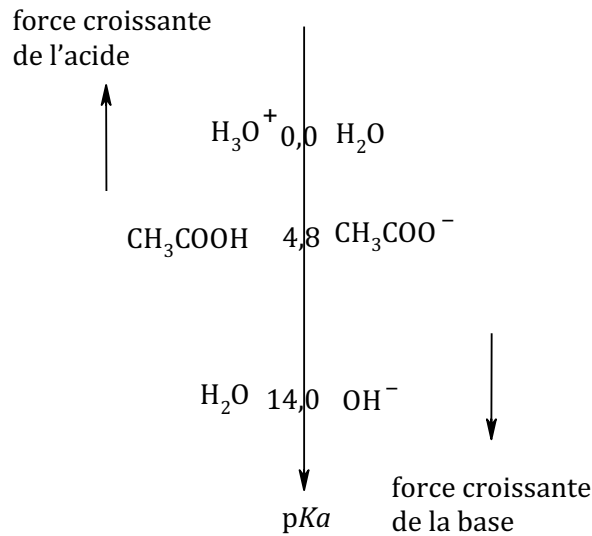
En multipliant numérateur et dénominateur par  $[H_3O^+]$ , on montre aisément  $K_b = \frac{K_e}{K_a}$ .  $K_b$  n'est donc pas une constante indépendante, elle varie en inverse de  $K_a$ .

Conséquences :

- Une base dissoute dans l'eau conduit à la libération d'ions  $HO^-$ , donc si elle est seule introduite dans de l'eau pure, le pH de la solution obtenue à l'équilibre sera  $\geq 7,0$ .
- Cette dissociation est d'autant plus avancée que  $K_b$  est grand, donc  $K_a$  est petit, donc que  $pK_a$  est grand.

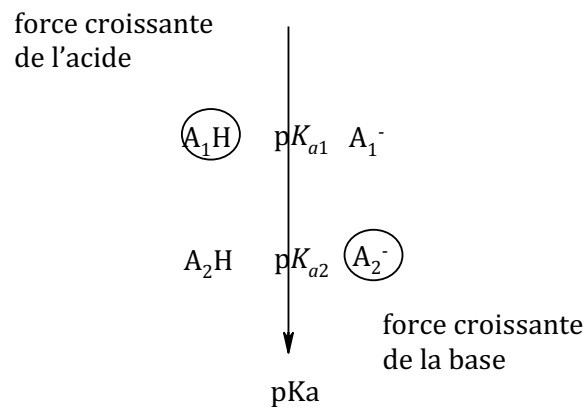
Retenir : **plus le  $pK_a$  d'un couple  $AH/A^-$  est élevé, plus la base  $A^-$  est forte.**

Ces considérations peuvent être résumées sur l'échelle suivante, qui permet de comparer la force relative des acides et des bases des couples en fonction de la valeur de leur  $pK_a$  :



### RÉACTION DE L'ACIDE D'UN COUPLE AVEC LA BASE D'UN AUTRE

Soient deux couples  $A_1H/A_1^-$  et  $A_2H/A_2^-$ , tels que l'acide  $A_1H$  est plus fort que  $A_2H$ . Cette situation est schématisée :



On considère la réaction acido-basique écrite dans le sens acide le plus fort avec base la plus forte (espèces entourées) :



En multipliant numérateur et dénominateur par  $[H_3O^+]$ , on montre aisément que  $K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$  ou bien

$$K^\circ = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

Remarque : l'équation de la réaction ci-dessus est la différence des équations des réactions  $A_1H + H_2O = A_1^- + H_3O^+$  et  $A_2H + H_2O = A_2^- + H_3O^+$ , c'est pourquoi la constante d'équilibre  $K^\circ$  est le quotient des constantes d'équilibre respectives  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ .

Conséquences fondamentales :

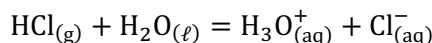
- $K^\circ > 1$  puisqu'on a choisi  $K_{a1} > K_{a2}$  (l'acide  $A_1H$  est plus fort). Ceci signifie que **le sens 1 de l'acide le plus fort avec la base la plus forte est le sens favorable** de l'équilibre ;
- $K^\circ$  augmente très vite avec l'écart des  $pK_a$  ; par exemple, pour des couples séparés de 4 unités de  $pK_a$ , on trouve  $K^\circ = 10^4$ . Dans ce cas, la réaction dans le sens 1 est quasi-totale ; c'est-à-dire que si on met en présence  $A_1H$  avec  $A_2^-$ , la réaction dans le sens 1 **induit la disparition quasi-totale de  $A_1H$  ou  $A_2^-$  (celui qui est en défaut...)**. En revanche,  $A_1^-$  et  $A_2H$  ne donnent pas entre eux de réaction notable, ces espèces peuvent cohabiter.

## Document 7 : Acides et bases usuels

### 1) Acides chlorhydrique et nitrique : monoacides forts

L'acide **chlorhydrique** est une solution aqueuse du gaz HCl appelé « chlorure d'hydrogène ». Ce gaz se dissout d'abord selon  $\text{HCl}_{(g)} = \text{HCl}_{(aq)}$ , mais comme  $\text{HCl}_{(aq)}$  est un acide fort, sa dissociation dans l'eau selon  $\text{HCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$  est quantitative.

Par conséquent, l'équation correcte modélisant la dissolution de  $\text{HCl}_{(g)}$  dans l'eau est :

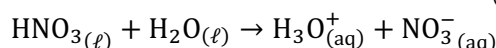


Par conséquent, une solution d'acide chlorhydrique dont on a dissous la concentration  $C$  de gaz HCl contient en réalité les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  à la même concentration :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = C$ .

Remarque : l'odeur « piquante » au-dessus d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique est due à la libération de gaz HCl par la solution, afin d'assurer l'équilibre de la réaction ci-dessus.

L'acide **nitrique** est une solution aqueuse du liquide pur du même nom, de formule  $\text{HNO}_3$ . Ce liquide se dissout d'abord selon  $\text{HNO}_{3(\ell)} = \text{HNO}_{3(aq)}$ , mais comme  $\text{HNO}_{3(aq)}$  est un acide fort, sa dissociation dans l'eau selon  $\text{HNO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$  est quantitative.

Par conséquent, l'équation correcte modélisant la dissolution de  $\text{HNO}_{3(\ell)}$  dans l'eau est :



Cette dissolution est totale ; le corps condensé pur  $\text{HNO}_{3(\ell)}$  disparaît au profit des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  (ion nitrate).

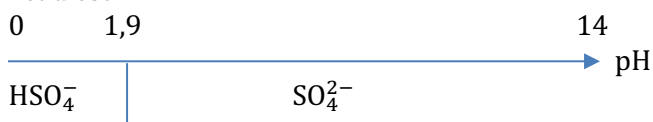
Par conséquent, une solution d'acide nitrique dont on a dissous la concentration  $C$  de  $\text{HNO}_3$  contient en réalité les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  à la même concentration :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] = C$ .

Remarque : L'acide nitrique concentré est encore plus corrosif que l'acide chlorhydrique car, outre le fait que c'est un acide fort, l'ion nitrate en milieu acide est également un très bon oxydant.

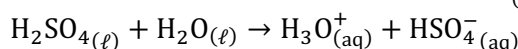
### 2) Acides sulfurique et phosphorique : polyacides

L'acide **sulfurique** est une solution aqueuse du liquide pur du même nom, de formule  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un **diacide**, dont la première acidité est forte (couple  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ ), et la deuxième acidité est faible (couple  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ , de  $\text{p}K_a = 1,9$ ).

Par conséquent, le diagramme de prédominance des différentes espèces de l'acide sulfurique dans l'eau est :



La dissolution du liquide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  commence par  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\ell)} = \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$ , mais comme  $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$  est un acide fort, sa dissociation dans l'eau selon  $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HSO}_4^-_{(aq)}$  est quantitative. Par conséquent, l'équation correcte modélisant la dissolution de  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\ell)}$  dans l'eau est :



Cette dissolution est totale ; le corps condensé pur  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\ell)}$  disparaît au profit des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HSO}_4^-$ .

Par conséquent, une solution d'acide sulfurique dont on a dissous la concentration  $C$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contient en réalité les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HSO}_4^-$  à la même concentration :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] = C$ .

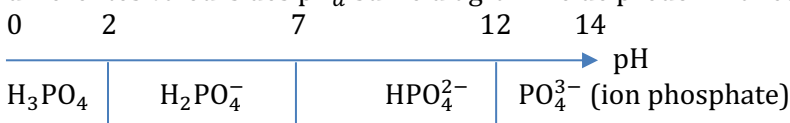
Note : ceci n'est vrai que pour les solutions concentrées. En effet, il faut que le pH après dissolution soit nettement inférieur à 1,9 pour que la seule espèce de l'acide sulfurique à prendre en compte soit  $\text{HSO}_4^-$  (voir diagramme de prédominance).

Dans le cas de solutions plus diluées, où le pH serait de l'ordre de 4 ou 5, par exemple, alors la dissolution conduit à l'espèce majoritaire  $\text{SO}_4^{2-}$  (ion sulfate). L'équation de dissolution correcte est alors :  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\ell)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ .

La solution de concentration  $C$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contient alors les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  aux concentrations respectives :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2C$  et  $[\text{SO}_4^{2-}] = C$ .

N.B. l'acide sulfurique est l'acide le plus courant dans le milieu industriel.

L'acide **phosphorique** est une solution aqueuse obtenue par dissolution du liquide de même nom, de formule  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , qui est un triacide, dont toutes les acidités sont faibles dans l'eau. On peut voir les différentes valeurs des  $\text{p}K_a$  sur le diagramme de prédominance suivant :



Ainsi, la dissolution de l'acide phosphorique, totale, est :  $\text{H}_3\text{PO}_{4(\ell)} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ .

Cette réaction est alors suivie de l'équilibre  $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})} = \text{H}_2\text{PO}_4^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ , peu avancé à forte concentration (pH bas,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  prédominant), beaucoup plus avancé à plus forte dilution.

### 3) Bases fortes : la soude et la potasse

On appelle **soude** la solution aqueuse du solide hydroxyde de sodium, de formule  $\text{NaOH}$ .

L'équation de dissolution, totale, est :  $\text{NaOH}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

Par conséquent, une solution de soude dont on a dissous la concentration  $C$  de  $\text{NaOH}$  contient en réalité les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  à la même concentration  $[\text{Na}^+] = [\text{HO}^-] = C$ .

On appelle potasse la solution aqueuse du solide hydroxyde de potassium, de formule  $\text{KOH}$ .

L'équation de dissolution, totale, est :  $\text{KOH}_{(\text{s})} \rightarrow \text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

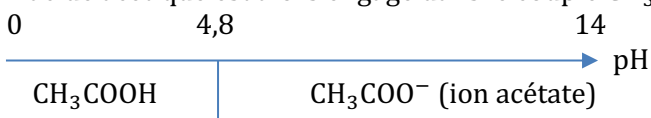
Par conséquent, une solution de potasse dont on a dissous la concentration  $C$  de  $\text{KOH}$  contient en réalité les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{HO}^-$  à la même concentration  $[\text{K}^+] = [\text{HO}^-] = C$ .

### 4) L'acide acétique

Vous devez connaître la formule de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (c'est un acide carboxylique).

Ce liquide pur se dissout totalement dans l'eau selon :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ .

L'acide acétique est alors engagé dans le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , de  $\text{p}K_a = 4,8$ .

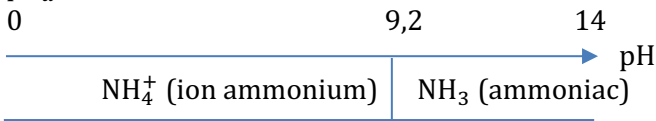


N.B. Le vinaigre est une solution aqueuse acide, contenant essentiellement de l'acide acétique.

Sa dissociation  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  y est peu avancée aux concentrations usuelles.

## 5) L'ammoniaque

L'**ammoniaque** est la solution aqueuse obtenue par dissolution dans l'eau du gaz ammoniac  $\text{NH}_3(\text{g})$ . Le gaz se dissout selon  $\text{NH}_3(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{aq})$ , l'ammoniac étant alors engagé dans le couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , de  $\text{p}K_a = 9,2$ .



N.B. L'ammoniaque est une solution aqueuse basique, contenant essentiellement de l'ammoniac. Sa réaction sur l'eau  $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$  y est peu avancée aux concentrations usuelles.

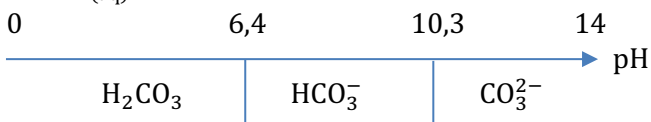
## 6) Le dioxyde de carbone en solution aqueuse

Le dioxyde de carbone est peu soluble dans l'eau sous sa forme moléculaire  $\text{CO}_2$  (molécule linéaire apolaire).

Dissous dans l'eau, il a tendance à s'hydrater en acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Les différents équilibres sont :  $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$  et  $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ .

$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  est un diacide, dont on trouve les  $\text{p}K_a$  dans le diagramme suivant :



À savoir :

- L'eau de pluie est naturellement acide, à cause de la dissolution partielle du gaz  $\text{CO}_2$ , puis de l'équilibre peu avancé :  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  ;
- Le pH du sang est d'environ 7,3 ; le dioxyde de carbone hydraté y est donc majoritairement sous forme  $\text{HCO}_3^-$ , qui est l'ion couramment appelé **ion bicarbonate** (ou hydrogénocarbonate, nom officiel), et un peu sous forme  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ;
- Le bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  est un solide ionique très soluble dans l'eau. La solution obtenue contient  $\text{Na}^+(\text{aq})$  et  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ , est légèrement basique, et est utilisée couramment pour neutraliser sans danger les solutions acides (avec dégagement de  $\text{CO}_2$ ...).
- Le carbonate de calcium (calcaire, tartre...), est un solide ionique très peu soluble dans l'eau, de formule  $\text{CaCO}_3$ , contenant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonate).



## Document 8 : Diagrammes de distribution (a) et de prédominance (b) d'espèces acido-basiques

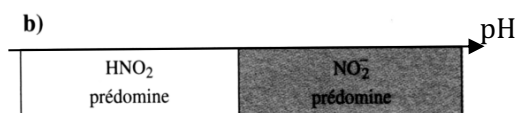
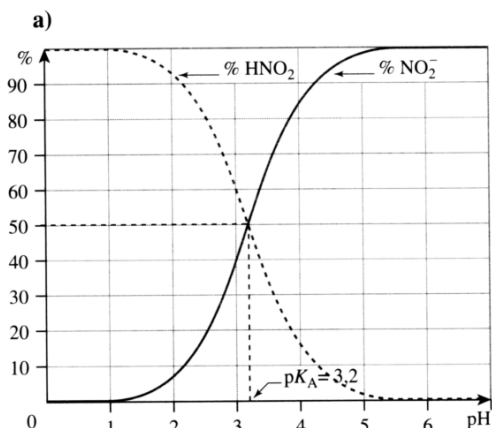


Diagramme de distribution des espèces (a) et diagramme de prédominance (b) pour le couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  de  $\text{p}K_A = 3,2$ .

Soit une solution obtenue en dissolvant, **entre autres**, le monoacide HA de constante  $K_A$  à la concentration  $c$ . Le pH de la solution dépend de l'ensemble des espèces présentes dans la solution ; il constitue la variable.

L'acide HA introduit se répartit entre les espèces HA et  $\text{A}^-$ .  
Donc, quelle que soit la valeur du pH de la solution :

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Notons  $h$ , la concentration en ion hydronium :

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

L'équation des courbes de répartition s'obtient comme suit :

$$\%[\text{HA}] = \frac{[\text{HA}]}{c} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}}$$

Le rapport des concentrations des deux espèces du couple ne dépend que du pH d'après :

$$K_A = \frac{h[\text{A}^-]}{[\text{HA}]c^\circ}$$

donc :

$$\%[\text{HA}] = \frac{1}{1 + \frac{K_A}{h} \frac{c^\circ}{c}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}$$

De même :

$$\%[\text{A}^-] = \frac{1}{1 + \frac{h}{K_A} \frac{c^\circ}{c}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_A - \text{pH}}}$$

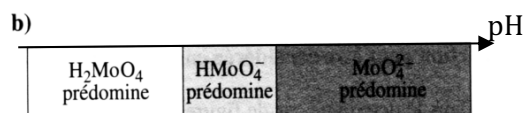
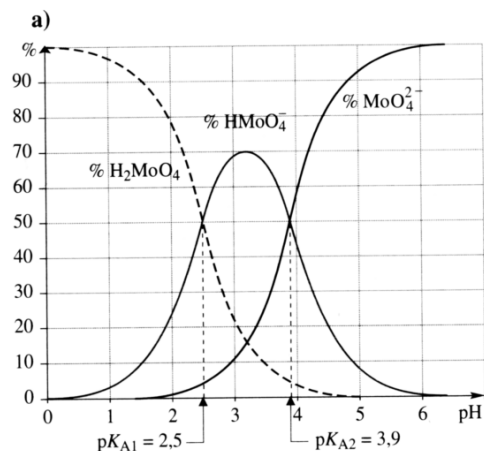


Diagramme de distribution des espèces (a) et diagramme de prédominance (b) pour l'acide molybdique  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  de  $\text{p}K_{A1} = 2,5$  et  $\text{p}K_{A2} = 3,9$ .

Pour un diacide  $\text{H}_2\text{A}$  de constante d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  à la concentration  $c$  :

L'équation des courbes de répartition s'obtient de la même façon que pour le monoacide :

$$\begin{aligned} \%[\text{H}_2\text{A}] &= \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]}} \end{aligned}$$

Les rapports de concentrations ne dépendent que du pH :

$$K_{A1} = \frac{h[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]c^\circ} \text{ et } K_{A2} = \frac{h[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]c^\circ}$$

On trouve le rapport entre  $[\text{A}^{2-}]$  et  $[\text{H}_2\text{A}]$  en multipliant ces deux dernières égalités :

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{h^2}{c^{\circ 2}} \cdot \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} \text{ donc } \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{h^2} c^{\circ 2}$$

On obtient donc :

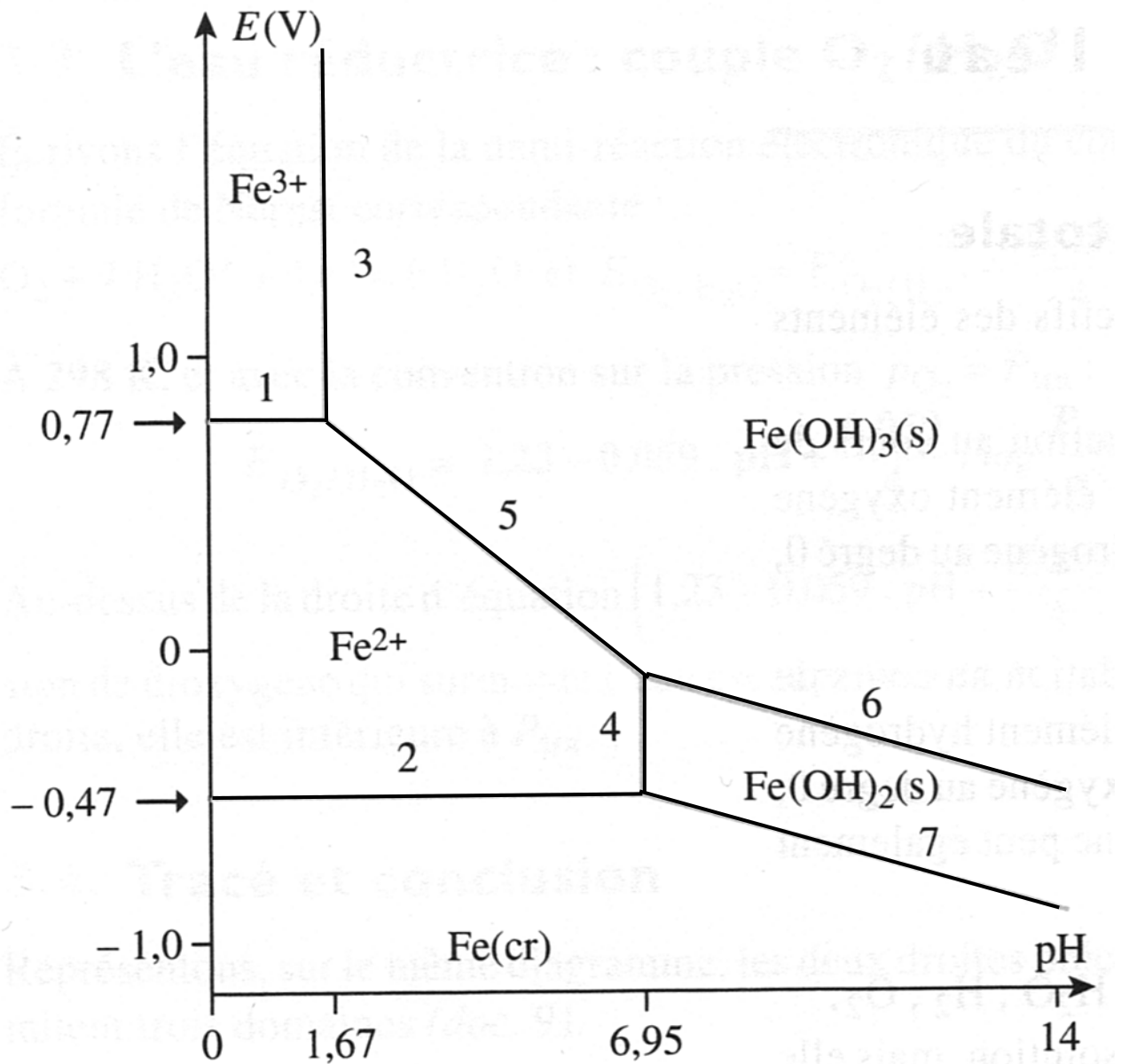
$$\begin{aligned} \%[\text{H}_2\text{A}] &= \frac{1}{1 + \frac{K_{A1}}{h} \frac{c^\circ}{c} + \frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{h^2} \frac{c^{\circ 2}}{c^2}} \\ &= \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}} + 10^{2\text{pH} - \text{p}K_{A1} - \text{p}K_{A2}}} \end{aligned}$$

De même :

$$\begin{aligned} \%[\text{HA}^-] &= \frac{1}{10^{\text{p}K_{A1} - \text{pH}} + 1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}}} \\ \%[\text{A}^{2-}] &= \frac{1}{10^{\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2} - 2\text{pH}} + 10^{\text{p}K_{A2} - \text{pH}} + 1} \end{aligned}$$

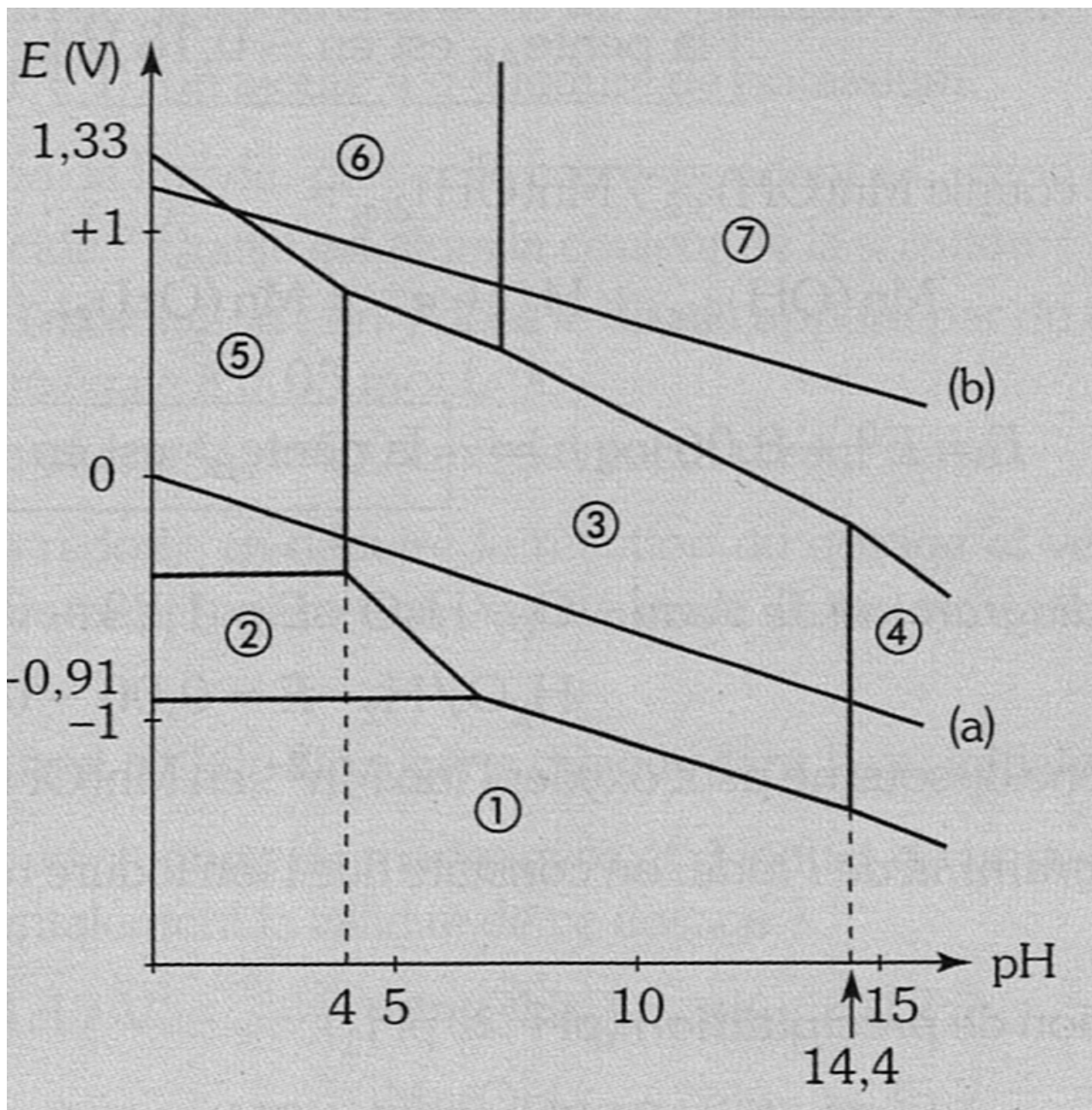
**Capacité numérique :** Vous devez être capable de tracer les courbes de distribution ci-dessus en utilisant le module matplotlib.pyplot de Python.

## Document 9 : Diagramme potentiel-pH du fer



Concentration de tracé :  $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

## Document 10 : Diagramme potentiel-pH du chrome



Espèces du chrome à considérer :

Solutés :  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Solides :  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

*Remarque* : Les droites (a) et (b) correspondent aux frontières du diagramme potentiel-pH de l'eau, que l'on a superposé au diagramme potentiel-pH du chrome.

# EXERCICES

---

Pour tous les exercices qui nécessitent l'application de la loi de Nernst, on donne la valeur de la constante de Nernst :  $e^{\circ} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$  à 25°C

## Chapitre 1

### 1 NOMBRES D'OXYDATION

Pour chacune des entités suivantes, établir la représentation de Lewis, donner la géométrie par la méthode VSEPR et déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes :

$\text{ClO}_4^-$  ;  $\text{Cl}_2\text{O}$  ;  $\text{SO}_3^{2-}$  ;  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ;  $\text{MnO}_4^-$  ;  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  (où un atome d'oxygène assure la liaison entre deux atomes de manganèse).

Déterminer si les couples suivants sont des couples acido-basiques ou d'oxydoréduction :  $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2\text{O}$  ;  $\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_3^{2-}$  ;  $\text{Mn}_2\text{O}_7/\text{MnO}_4^-$ . Pour chaque couple, écrire une demi-équation correspondant montrant l'échange d'électron(s) et/ou de proton(s).

### 2 RÉACTIONS REDOX EN MILIEU ACIDE

*Il s'agit d'équilibrer des équations chimiques d'oxydoréduction en utilisant la particule  $\text{H}^+$  s'il est nécessaire d'équilibrer en hydrogène (1). Les équations chimiques obtenues permettront de réaliser des bilans de matière en milieu aqueux acide, c'est-à-dire lorsque  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) est consommé ou produit dans des concentrations usuelles d'espèces majoritaires.*

Équilibrer les équations chimiques des réactions suivantes, qui se produisent en milieu acide :

- 1)  $\text{HBrO} + \text{Br}^- = \text{Br}_2$
- 2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{MnO}_4^- = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Mn}^{2+}$
- 3)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- = \text{Cr}^{3+} + \text{I}_3^-$
- 4)  $\text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_3^- + \text{O}_2$
- 5)  $\text{HNO}_2 + \text{I}^- = \text{NO} + \text{I}_3^-$
- 6)  $\text{HgS} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- = \text{HgCl}_2 + \text{NO} + \text{S}$

Parmi ces réactions, trouver celle que l'on appelle une dismutation, et celle que l'on appelle une médiaturation.

### 3 RÉACTIONS REDOX EN MILIEU BASIQUE

*Cette fois, on demande d'utiliser la particule  $\text{HO}^-$  pour équilibrer. Les équations chimiques obtenues permettront de réaliser des bilans de matière en milieu aqueux basique, c'est-à-dire lorsque  $\text{HO}^-$  est consommé ou produit dans des concentrations usuelles d'espèces majoritaires.*

Équilibrer les équations chimiques des réactions suivantes, qui se produisent en milieu basique :

- 1)  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Pb}^{2+} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Pb}$
- 2)  $[\text{CuT}_2]^{2-} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{T}^{2-} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ , où  $\text{T}^{2-}$  représente l'ion tartrate
- 3)  $\text{BrO}_3^- + \text{F}_2 = \text{BrO}_4^- + \text{F}^-$
- 4)  $\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 = \text{MnO}_4^{2-}$
- 5)  $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{AsO}_3^- = \text{I}^- + \text{HAsO}_4^{2-}$
- 6)  $\text{ClO}_2 + \text{C} + \text{Ca}^{2+} = \text{ClO}_2^- + \text{CaCO}_3$

Parmi ces réactions, trouver celle que l'on appelle une dismutation, et celle que l'on appelle une médiaturation.

## 4 ÉTUDE D'UNE PILE

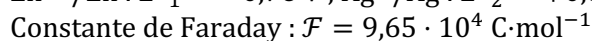
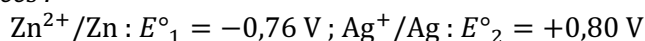
On considère la pile schématisée par :



avec  $c = 0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $c' = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solutions de nitrate d'argent et de nitrate de zinc respectivement). Le compartiment de gauche a un volume  $V = 100 \text{ mL}$  ; celui de droite  $V' = 250 \text{ mL}$ .

- 1) Déterminer la tension à vide de cette pile et ses polarités.
- 2) Écrire la réaction de fonctionnement qui se produit lorsqu'on ferme le circuit extérieur. Dans quel sens cette réaction se produit-elle ? Quelle est l'anode ? la cathode ? Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.
- 3) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est totalement usée, sachant que du métal zinc est toujours présent. Quelle quantité d'électricité la pile a-t-elle débitée pendant son fonctionnement (c'est-à-dire : quelle était la *capacité électrique* de la pile) ?

Données :



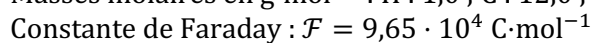
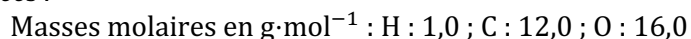
## 5 ÉTUDE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE AU MÉTHANOL

On constitue une pile en solution aqueuse dans laquelle le méthanol liquide est dissous dans l'eau. Il est oxydé en dioxyde de carbone gazeux à l'une des électrodes, tandis que le dioxygène gazeux est réduit en eau à l'autre. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Les deux électrodes sont séparées par une membrane poreuse, que l'on supposera imperméable au méthanol mais perméable à l'acide sulfurique.

- 1) Proposer un matériau pour les électrodes. Justifier.
- 2) Faire un dessin de cette pile en plaçant le compartiment contenant le méthanol à gauche. Justifier, vues les données, la polarité des électrodes. Donner le nom des électrodes et le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
- 3) Donner une représentation conventionnelle de cette pile.
- 4) Lorsque la pile débite, écrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode, ainsi que la réaction d'oxydoréduction globale de fonctionnement.
- 5) Donner l'expression littérale du potentiel de chaque électrode.  
*Les gaz seront supposés parfaits et les solutions suffisamment diluées.*
- 6) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile en fonction des potentiels standard des couples (relation à démontrer).
- 7) La pile débite un courant de 50 mA pendant 2 heures. Quelle masse de méthanol a été consommée ?
- 8) Un des problèmes techniques actuels est l'oxydation incomplète du méthanol en acide méthanoïque. Écrire cette demi-réaction d'oxydoréduction. Comment modifie-t-elle la quantité d'électricité produite par une quantité donnée de méthanol consommée ?
- 9) Un second problème est le passage du méthanol à travers la membrane qui sépare les deux compartiments de la pile. En quoi ce passage est-il gênant ?

Données :



L'acide sulfurique dissous sera modélisé comme constitué des ions  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  et  $\text{HSO}^-_{4(\text{aq})}$ .

## 6 MÉDIAMUTATION DU MANGANÈSE EN MILIEU ACIDE

- 1) Calculer les potentiels des frontières de stabilité des espèces stables du manganèse à pH=0. S'agit-il de frontières d'existence ou de prédominance ? Tracer le diagramme.
- 2) On mélange  $V_1 = 10,0$  mL de solution de sulfate de manganèse et  $V_2 = 10,0$  mL de solution de permanganate de potassium toutes deux à  $C_1 = C_2 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à pH=0.

Données :

$$E^\circ_1(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V} ; E^\circ_2(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V} ; M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## 7 LE MERCURE ET SES IONS EN SOLUTION AQUEUSE ACIDE

En solution aqueuse acide, (on prendra pH = 0 pour simplifier), on peut rencontrer deux ions du mercure, correspondant aux nombres d'oxydation +I et +II, respectivement l'ion mercurieux, qui est un ion dimère de formule  $\text{Hg}_2^{2+}$ , et l'ion mercurique, monoatomique,  $\text{Hg}^{2+}$ .

On donne les potentiels standard :

$$\text{Couple } \text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(\ell)} : E^\circ_1 = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{Couple } \text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} : E^\circ_2 = 0,91 \text{ V}$$

$$\text{Couple } \text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O} : E^\circ_3 = 1,23 \text{ V}$$

- 1) Tracer le diagramme de stabilité du mercure et de ses ions, en prenant une concentration de tracé de  $C_{tra} = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Préciser la nature des frontières, prédominance ou existence. La convention de frontière choisie pour la prédominance est l'égalité de concentration en atomes dans chaque espèce du couple.
- 2) Tracer le diagramme de stabilité de l'eau à pH = 0 par rapport au gaz  $\text{O}_2$ , en prenant comme frontière une pression de dégagement de  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  pour  $\text{O}_2$ .
- 3) Dédurre des diagrammes précédents pourquoi il est difficile de conserver une solution acide d'ions mercurieux au laboratoire.
- 4) Une solution (S), de pH = 0 et de concentration initiale  $C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en ions mercurieux a été partiellement oxydée par le dioxygène de l'air. Elle contient maintenant  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'ions mercuriques. Afin de régénérer les ions mercurieux, on ajoute quelques gouttes de mercure liquide et on agite longuement jusqu'à équilibre, en l'absence d'air.
  - a) Écrire l'équation de la réaction qui se produit, la qualifier en terme d'oxydoréduction, et calculer sa constante d'équilibre.
  - b) Déterminer l'état final du système, sachant que du mercure est toujours présent à l'équilibre. L'ajout de mercure est-il un bon moyen pour remédier au problème de conservation des solutions d'ions mercurieux ?

## 8 TITRAGE SUIVI PAR POTENTIOMÉTRIE

On veut titrer, en milieu très acide,  $V_0 = 100$  mL de solution de sulfate de fer (II) de concentration  $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  par une solution de peroxydisulfate de potassium  $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_8)$  de même concentration. Soit  $V$  le volume versé.

- 1) Déterminer les nombres d'oxydation des atomes dans les espèces intervenant dans ce titrage, sachant que :
  - l'édifice  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est symétrique et que la liaison entre les deux atomes de soufre s'y fait par un pont peroxy  $\text{O} - \text{O}$  ;
  - dans l'édifice  $\text{SO}_4^{2-}$ , l'atome de soufre est central.
- 2) Écrire la réaction support de titrage, calculer sa constante d'équilibre et conclure.
- 3) Faire un schéma annoté du montage envisagé. Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.
- 4) Quel est le volume équivalent  $V_E$  ?

- 5) Établir la relation entre le potentiel  $E$  et le volume  $V$  avant et après l'équivalence. Tracer l'allure de  $E = f(V)$  après avoir déterminé les volumes  $V_1$  et  $V_2$  pour lesquels le potentiel des couples présents vaut respectivement  $E_1^0$  et  $E_2^0$ .
- 6) Parmi les indicateurs redox proposés ci-après, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage ci-dessus ?

indicateur	Couleurs (Ox, Red)	$E^0/V$
Diphénylamine	violet, incolore	0,76
Acide N-phénylanthranilique	rouge, incolore	0,89
Orthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,06
5-nitroorthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,25

Données :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ_1 = 0,77 \text{ V} ; E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = E^\circ_2 = 2,01 \text{ V}$$

## 9 ÉTALONNAGE D'UNE SOLUTION D'IONS PERMANGANATE

Alerté par la présence d'un dépôt foncé ( $\text{MnO}_{2(s)}$ ) sur les parois d'une bouteille contenant une solution de permanganate de potassium (dont la concentration initiale était de  $0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), on désire vérifier la concentration de cette solution.

Protocole : On introduit à 298 K une masse  $m_0 = 127 \text{ mg}$  d'oxalate de sodium ( $2\text{Na}^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) dans 25 mL d'une solution aqueuse acide puis une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) ( $\text{MnCl}_2$ ). L'ensemble est titré par la solution de permanganate de potassium, dont on note  $c_0$  la concentration. On mesure, à la goutte près, un volume  $v_{\text{éq}} = 18,7 \text{ mL}$  à l'équivalence. Lors de cette réaction, aucune formation de solide ( $\text{MnO}_{2(s)}$ ) n'est observée.

- 1) Écrire l'équation de la réaction support de titrage et calculer sa constante d'équilibre.
- 2) Comment l'équivalence est-elle repérée ?
- 3) Le protocole indique que l'on a ajouté une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) (dont la quantité n'est pas maîtrisée). Quel est son rôle ?
- 4) La mesure de  $m_0$  est réalisée sur une balance, dont la précision est de  $\pm 1 \text{ mg}$ . La burette utilisée est de classe AS et affiche une tolérance de  $\pm 0,03 \text{ mL}$ . Ses graduations sont espacées de  $0,1 \text{ mL}$ . Calculer la concentration  $c_0$ , accompagnée de son incertitude.

Données à 298 K :

$$\text{Couple } \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} : E^\circ_1 = 1,51 \text{ V} ; \text{couple } \text{CO}_{2(g)}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : E^\circ_2 = -0,49 \text{ V}$$

$$\text{Masse molaire de } \text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4) : M = 133,999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## Chapitre 2

### 10 L'ACIDE ACÉTIQUE EN SOLUTION AQUEUSE

L'acide acétique pur est aussi connu sous le nom d'acide acétique glacial. C'est un des plus simples acides carboxyliques, sa formule semi-développée est  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Son acidité vient de sa capacité à perdre le proton de sa fonction carboxylique, le transformant ainsi en ion acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ; l'équation de cette réaction en solution aqueuse a pour constante d'équilibre  $K_a = 10^{-4,8}$ . Cette constante étant inférieure à 1, l'acide acétique est qualifié d'acide faible dans l'eau.

L'acide acétique pur est un liquide très faiblement conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. Il est naturellement présent dans le vinaigre, il lui donne son goût acide et son odeur piquante (détectable à partir de 1 ppm).

C'est un antiseptique et un désinfectant.

L'acide acétique est corrosif et ses vapeurs sont irritantes pour le nez et les yeux.

On donne :

Densité de l'acide acétique :  $d = 1,05$

Masse molaire de l'acide acétique :  $M = 60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1) On constitue une solution aqueuse (S1) de la manière suivante : dans une fiole jaugée de  $V_0 = 500 \text{ mL}$  est introduit un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  d'acide acétique glacial (pur). On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée, en agitant régulièrement. On obtient une solution limpide. Une analyse rapide à l'aide de papier pH montre que le pH de la solution ainsi constituée est compris entre 2 et 3.

- Déterminer la concentration apportée en acide acétique dans la solution (S1).
- Écrire l'équation chimique de dissolution de l'acide acétique. Cette réaction est rigoureusement totale, à quoi le voit-on ?
- La solution ainsi préparée possède une très légère odeur de vinaigre. Expliquer pourquoi. Montrer que ce phénomène peut avoir des conséquences sur la concentration de la solution. On négligera ce phénomène dans la suite du problème.
- Écrire l'équation chimique de constante d'équilibre  $K_a$ . On admettra qu'il s'agit de la seule réaction significative à prendre en compte.
- Montrer que le résultat fourni par le papier pH permet d'estimer un ordre de grandeur de l'avancement volumique de la réaction précédente à l'équilibre.
- En déduire, par le calcul le plus simple possible, la concentration de toutes les espèces en solution et donner la valeur du pH de la solution (S1) avec un chiffre après la virgule.

2) À la solution précédente est ajouté un volume  $V_b = 100 \text{ mL}$  d'une solution de soude (de concentration  $C_b = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Après agitation, on obtient une solution (S2).

- Écrire un mode opératoire pour indiquer à un apprenti technicien comment préparer le volume  $V_b = 100 \text{ mL}$  de la solution de soude. On suppose qu'on dispose de pastilles d'hydroxyde de sodium pur au laboratoire.
- Quelle est la nouvelle concentration apportée d'acide acétique dans la solution ?
- Quelle est la nature et la concentration des ions apportés par l'hydroxyde de sodium ?
- Écrire l'équation chimique de la réaction acido-basique entre la soude et l'acide acétique.
- Déterminer l'état final du système, la transformation chimique étant modélisée par l'unique réaction précédente, dont la constante d'équilibre vaut :  $K^\circ = 10^{+9,2}$
- La solution (S2) est qualifiée de solution tampon. Quelles sont les propriétés d'une telle solution ?

## 11 DIAGRAMME DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE CITRIQUE

L'acide citrique de formule  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  est un triacide, que l'on notera  $\text{H}_3\text{A}$ . Son diagramme de répartition en fonction du pH est donné ci-après. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.

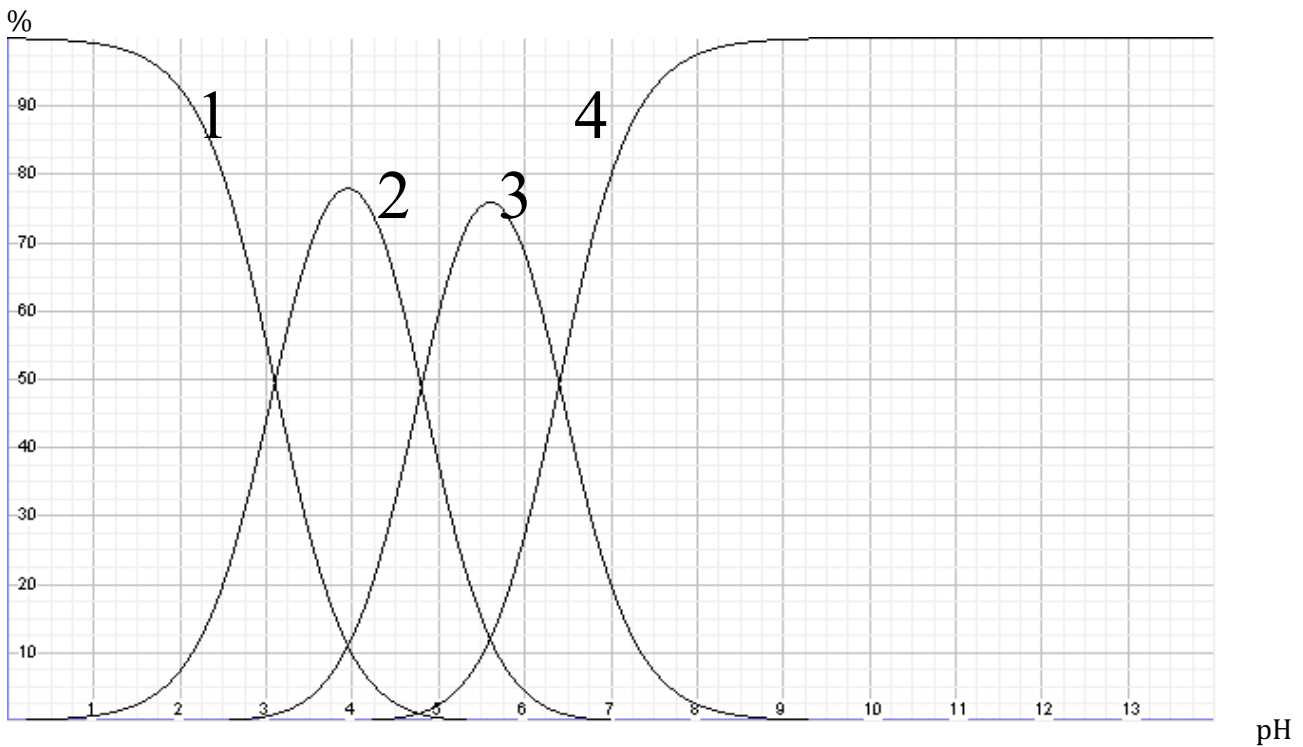
- Identifier chacune des courbes.
- En déduire les constantes  $\text{p}K_{a_i}$  et  $K_{a_i}$  relatives aux trois couples mis en jeu ( $i = 1,2,3$ ).
- On prépare  $V_0 = 250 \text{ mL}$  de solution en dissolvant dans de l'eau distillée  $m_0 = 1,05 \text{ g}$  d'acide citrique monohydraté  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La solution est agitée jusqu'à atteindre son état d'équilibre. On notera (S) cette solution à l'équilibre.

On introduit dans (S) quelques gouttes d'hélianthine. Une coloration rose apparaît, ce qui montre que le pH de la solution est inférieur à 3,1.

- Calculer la concentration apportée  $C_0$  en acide citrique.
- D'après le diagramme de distribution, quelles sont les formes acido-basiques de l'acide citrique dont la concentration est négligeable dans (S) ?
- Écrire l'équation de la réaction responsable du fait que la solution (S) soit acide.
- Déterminer par le calcul la concentration des espèces non négligeables dans (S), leur pourcentage, ainsi que le pH de la solution. Vérifier graphiquement.
- Déterminer alors la concentration des espèces minoritaires et vérifier qu'on avait bien raison de les négliger.

Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0





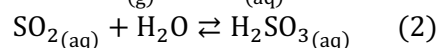
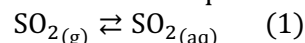
## 12 PLUIES ACIDES

L'eau de pluie est naturellement acide (pH voisin de 6), en raison du dioxyde de carbone qu'elle dissout. Cette acidification est très nettement augmentée dans les zones à forte activité industrielle. La pollution par les oxydes de soufre constitue l'une des hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène.

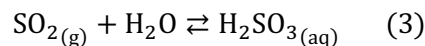
Pour modéliser l'effet de  $\text{SO}_2$  sur l'acidité de l'eau, on place de l'eau initialement pure dans un récipient à l'intérieur duquel est maintenue une pression constante de dioxyde de soufre gazeux égale à  $8,0 \cdot 10^{-8}$  bar.

$\text{SO}_2$  sera considéré comme un gaz parfait. La température est de  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Le dioxyde de soufre se dissout et s'hydrate selon les équilibres suivants :



Pour la commodité des calculs, on considère comme négligeable la concentration de  $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ , les équations (1) et (2) sont alors regroupées et l'équation (3) résultante est caractérisée par sa constante thermodynamique  $K_3 = 1,25$  :



1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du soufre intervenant dans la solution aqueuse.

Données :

$$\text{p}K_1 = \text{p}K_a(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,8 ; \text{p}K_2 = \text{p}K_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$$

2) Sachant que la solution à l'équilibre est plus acide que l'eau de pluie naturelle, quelle espèce du diagramme de prédominance précédent est assurément en concentration négligeable ?

3) En déduire l'équation chimique responsable majoritairement de l'acidification de l'eau à partir de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

4) Déterminer à partir de l'équilibre (3) la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  à l'équilibre. Calculer alors le pH de la solution aqueuse.

5) Vérifier l'hypothèse formulée au 2).

## 13 PRÉVISION D'UNE RÉACTION

On introduit 1,00 mmol de sulfure d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  dans une fiole jaugée de 100 mL, et on complète on trait de jauge en agitant régulièrement, pour que la dissolution soit complète et la solution homogène.

Les  $\text{p}K_a$  des couples intervenant dans cet exercice sont  $\text{p}K_1 = 9,2$  pour le couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  et  $\text{p}K_2 = 13,0$  pour le couple  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ .

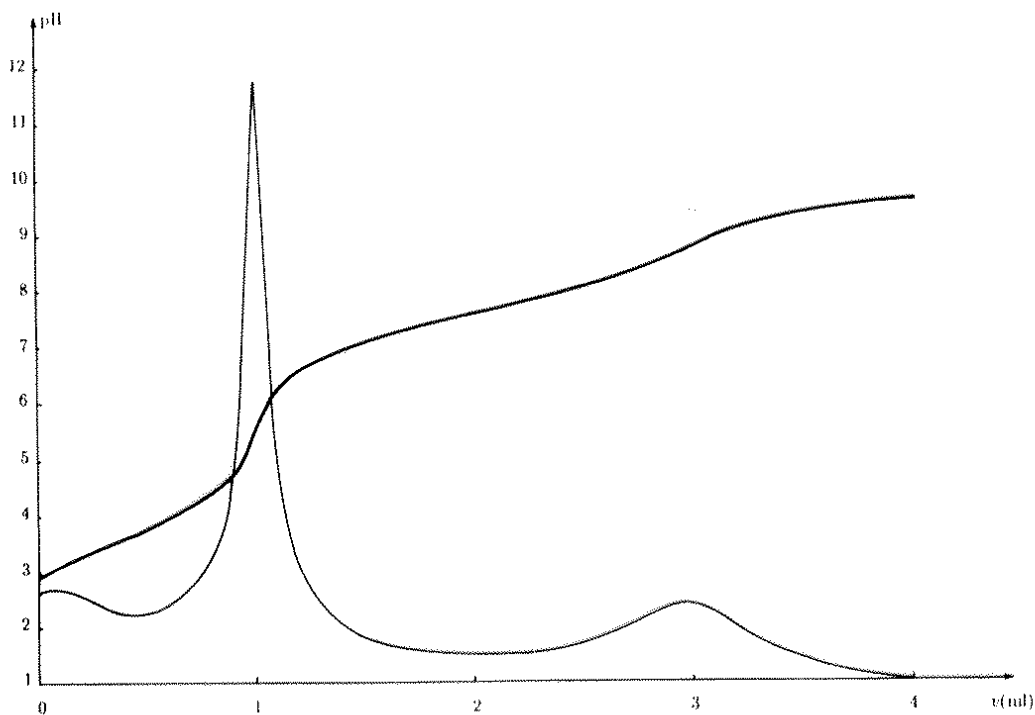
En s'appuyant sur un diagramme de prédominance pour raisonner, déterminer la composition d'équilibre de la solution aqueuse obtenue, ainsi que son pH prévisible.

On constate qu'en fait, quelle que soit la capacité de la fiole jaugée utilisée, la solution obtenue par dissolution de la même quantité de sulfure d'ammonium a toujours le même pH ! Comment peut-on expliquer ce phénomène ?

## 14 TITRAGE D'ACIDES FAIBLES PAR UNE BASE FAIBLE

On titre  $V_0 = 10,0$  mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide formique (HCOOH) en concentration initiale  $C_1$  et de l'acide hypochloreux (HClO) en concentration initiale  $C_2$ , par du phénolate de sodium (PhONa) en solution aqueuse, à la concentration  $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On donne ci-dessous la courbe de titrage  $\text{pH} = f(v)$ , où  $v$  est le volume (en mL) de solution de phénolate de sodium versé. De plus, on a représenté  $\text{pH}' = \frac{d\text{pH}}{dv}$  sur le même graphique.

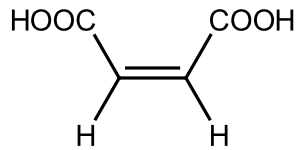


Le  $\text{p}K_a$  de l'acide hypochloreux est déterminé par ailleurs et vaut :  $\text{p}K_2 = 7,5$ .

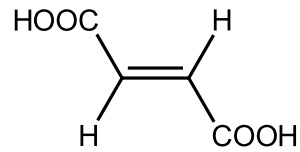
- 1) Écrire les réactions support de titrage. S'agit-il de titrages successifs ou simultanés ?
- 2) Déterminer  $C_1$  et  $C_2$  ainsi que le  $\text{p}K_a = \text{p}K_1$  du couple acide formique/formiate.
- 3) Déterminer le  $\text{p}K_a = \text{p}K$  du couple phénol/phénolate, en utilisant la valeur du pH mesurée en fin de titrage.
- 4) La courbe de titrage ci-dessus est en fait issue d'une simulation informatique. Pour quelle raison ce dosage serait-il très peu précis en pratique pour déterminer  $C_1$  et  $C_2$  ?

# 15 TITRAGE DES ACIDES MALÉIQUE ET FUMARIQUE

Les acides maléique (noté  $\text{MalH}_2$ ) et fumarique (noté  $\text{FumH}_2$ ) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréo-isomères l'un de l'autre :



acide maléique



acide fumarique

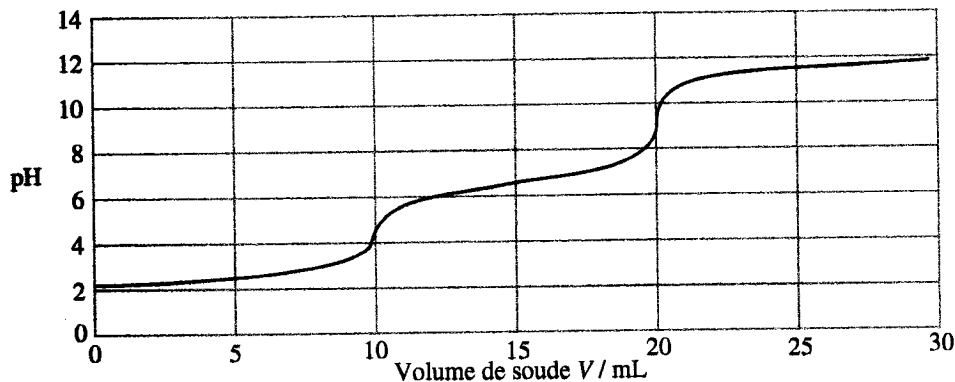
L'acide maléique est utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters insaturés et de copolymères acrylomaléiques intervenant dans la formulation de certains détergents.

L'acide fumarique est un composé présent naturellement dans certains fruits et légumes, utilisé par exemple comme additif alimentaire (E297) en tant qu'acidifiant et aussi pour la synthèse de polyesters insaturés.

## Titration de l'acide maléique seul

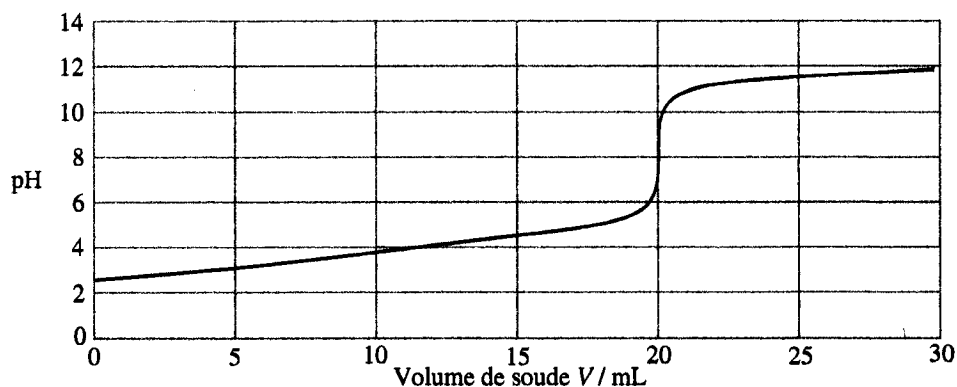
Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique  $\text{MalH}_2$  de concentration  $c_0$  inconnue à l'aide de soude de concentration  $c = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un becher contenant initialement un volume d'essai  $V_0 = 100 \text{ mL}$  d'acide maléique est représentée ci-dessous.

- 1) Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration  $c_0$ .
- 2) Évaluer très simplement  $\text{p}K_{a_2}$  (couple  $\text{MalH}^-/\text{Mal}^{2-}$ ) à l'aide de cette courbe.
- 3) On donne :  $\text{p}K_{a_1} = 1,8$  pour le couple  $\text{MalH}_2/\text{MalH}^-$ . Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle de  $\text{p}K_{a_2}$  ?



## Titration de l'acide fumarique seul

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique  $\text{FumH}_2$  est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est donnée ci-dessous :



4) Interpréter cette courbe de titrage. Les valeurs des  $pK_a$  successifs de l'acide fumarique sont :  $pK_{a_1}' = 3,0$  et  $pK_{a_2}' = 4,5$ .

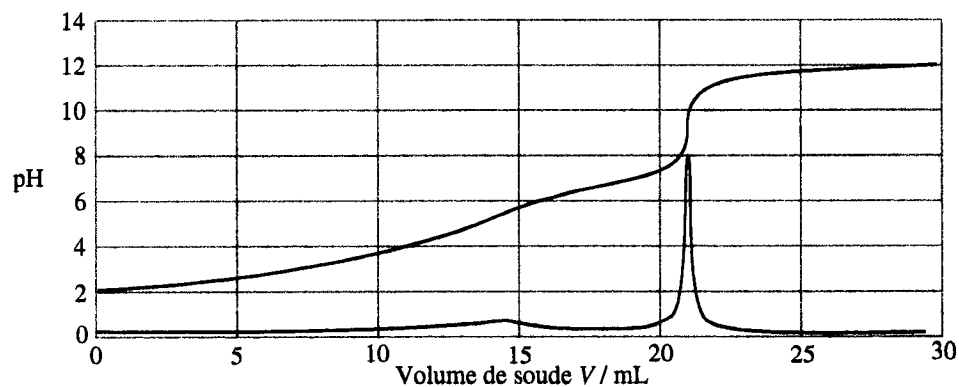
### Titration d'un mélange d'acides maléique et fumarique

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration  $c_M$  et d'acide fumarique de concentration  $c_F$  est donnée ci-dessous. La dérivée de la courbe simulée  $pH = f(V)$  est aussi tracée ; elle présente un léger maximum local pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL.

Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de  $V_0' = 50,0$  mL et d'une solution de soude de concentration  $c = 0,100$  mol·L<sup>-1</sup>.

5) Déterminer les valeurs des concentrations molaires  $c_M$  et  $c_F$  en justifiant la méthode mise en œuvre.

6) Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer expérimentalement  $c_M$  et  $c_F$  ? Justifier.



## Chapitre 3

### 16 PRÉCIPITATION DE CHLORURE DE PLOMB ?

On mélange deux solutions, l'une de nitrate de plomb, l'autre de chlorure de sodium, de telle sorte que les concentrations apportées dans le mélange soient :

- 1)  $C_{Pb^{2+}} = 0,01$  mol · L<sup>-1</sup> et  $C_{Cl^-} = 0,20$  mol · L<sup>-1</sup> ;
- 2)  $C_{Pb^{2+}} = 0,05$  mol · L<sup>-1</sup> et  $C_{Cl^-} = 0,03$  mol · L<sup>-1</sup> ;
- 3)  $C_{Pb^{2+}} = 0,002$  mol · L<sup>-1</sup> et  $C_{Cl^-} = 0,001$  mol · L<sup>-1</sup>.

Sachant que le produit de solubilité du chlorure de plomb vaut  $K_s = 1,2 \cdot 10^{-5}$ , déterminer l'état final pour chacun des trois cas (solution limpide ou présence d'un précipité, concentration des ions).

### 17 COMPÉTITION ENTRE PRÉCIPITÉS

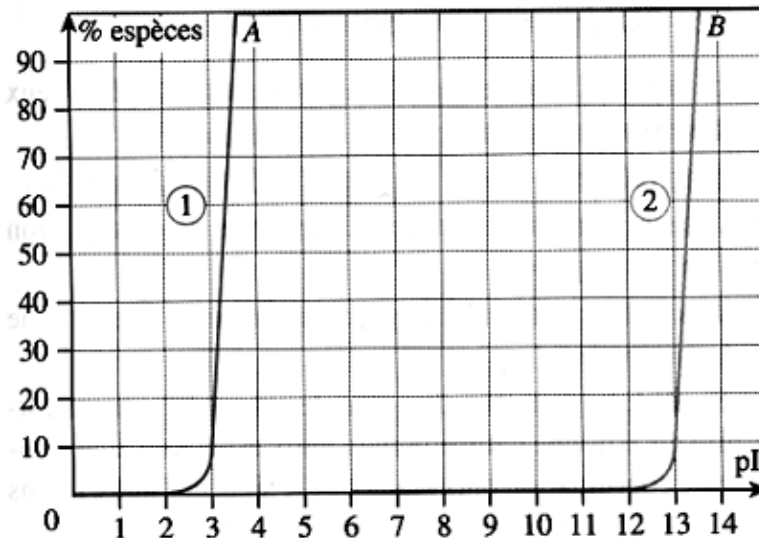
*L'allure du diagramme avec ses points anguleux A et B est caractéristique du phénomène de rupture d'équilibre qu'est l'apparition ou la disparition d'un précipité.*

En présence d'ions iodure, les ions  $Pb^{2+}$  donnent un précipité jaune et les ions  $Hg^{2+}$  un précipité rouge-orangé.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution contenant des ions  $Hg^{2+}$  dans un tube à essais contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

- 1) Que peut-on conclure de cette dernière observation ? Écrire l'équation de la réaction (R) qui modélise le phénomène.

- 2) Le document ci-après correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , toutes deux à  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de  $\text{pI} = -\log[\text{I}^-]$ .
- Identifier les deux courbes tracées (bien noter que les courbes 1 et 2 sont strictement égales à 100% à droite des points A et B respectivement).
  - Que représentent les points anguleux ? En déduire les produits de solubilité de  $\text{PbI}_2$  et  $\text{HgI}_2$ .
  - Déterminer la constante d'équilibre de la réaction (R).



## 18 QUELQUES CALCULS DE SOLUBILITÉ

- Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure de plomb dans l'eau pure.
- Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure de plomb dans une solution de chlorure de sodium de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Calculer la solubilité de l'acétate d'argent dans une solution tamponnée à  $\text{pH} = 10,0$  et dans une solution tamponnée à  $\text{pH} = 3,0$  ; puis représenter l'évolution de la solubilité en fonction du  $\text{pH}$ .

Données :  $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$  ;  $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,2 \cdot 10^{-5}$   
 $\text{p}K_s(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2,7$  ;  $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

## 19 LE ZINC (II) EN SOLUTION AQUEUSE

*Cet exercice est un grand classique. Connaître le comportement d'un cation métallique en solution aqueuse est essentiel en hydrométallurgie, afin de connaître le pH à choisir selon que l'on veut l'avoir en solution (pour une électrolyse ultérieure conduisant à l'obtention du métal) ou au contraire le précipiter, s'il s'agit d'une impureté à éliminer.*

On considère un grand becher contenant 1,00 L d'une solution limpide, initialement à  $\text{pH}=0,0$  et contenant une quantité  $n = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ .

On place les électrodes d'un pH-mètre dans la solution, puis on ajoute progressivement, sous agitation, de la soude avec une burette (on suppose la soude suffisamment concentrée pour qu'on puisse négliger la variation de volume).

À partir d'une certaine quantité de soude ajoutée, on observe l'apparition d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Au fur et à mesure qu'on ajoute de la soude, la quantité de précipité devient, dans un premier temps, de plus en plus importante, puis le précipité se redissout progressivement.

La solution redevient limpide en milieu nettement basique.

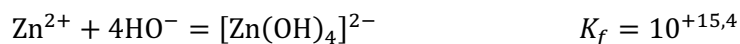
Interpréter les phénomènes observés et simuler la courbe  $\log s = f(\text{pH})$ , où  $s$  est la concentration totale en zinc dissous dans la solution.

Données :

- Le zinc(II) peut ici être se trouver dissous en solution sous deux formes : l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  libre et un ion appelé ion **zincate**, noté  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . On a donc en tout point :  $s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

- En milieu suffisamment acide, la concentration en ion zincate est négligeable.

Lorsque le milieu est suffisamment basique, l'ion zincate peut se former de manière quantitative, selon la réaction :



- On donne le produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc :  $\text{p}K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 16,4$ .

Ce solide ionique est qualifié d'hydroxyde amphotère.

## 20 TITRAGE D'UNE SOLUTION D'IONS CHLORURE PAR LA MÉTHODE DE MOHR

Exemple d'utilisation d'un précipité en tant qu'indicateur coloré.

On introduit dans un becher un volume  $V_0 = 40,0$  mL d'une solution de chlorure de sodium de concentration  $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Afin de vérifier la valeur de  $C_0$ , cette solution est titrée par une solution de nitrate d'argent, de concentration  $C_1 = 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

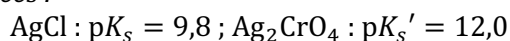
On considérera pour simplifier que la dilution est négligeable, c'est-à-dire que l'on considère le volume apporté à la burette assez faible pour considérer que le volume dans le becher reste voisin de  $V_0 = 40,0$  mL.

- 1) Écrire la réaction support de titrage.
- 2) Sachant qu'une goutte délivrée par une burette a environ un volume d'1/20<sup>ème</sup> de millilitre, la réaction de titrage débute-t-elle dès la première goutte de nitrate d'argent versé (vérifier la condition de saturation en AgCl) ?
- 3) Calculer le volume équivalent  $V_e$ .

Afin de détecter expérimentalement cette équivalence, on ajoute dans la solution avant le titrage quelques gouttes de solution incolore de chromate de sodium  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

- 4) Sachant que les ions chromate sont susceptibles de donner avec les ions  $\text{Ag}^+$  un précipité rouge vif de chromate d'argent, calculer la concentration  $C_2$  en ions chromate à apporter dans la solution initiale pour que l'apparition du précipité rouge se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de détecter celle-ci avec précision.
- 5) En quoi la précision du titrage serait-elle affectée si on introduisait au début du titrage une concentration  $10 \times C_2$  de chromate de sodium ? une concentration  $C_2/10$  ? Commenter.

Données :

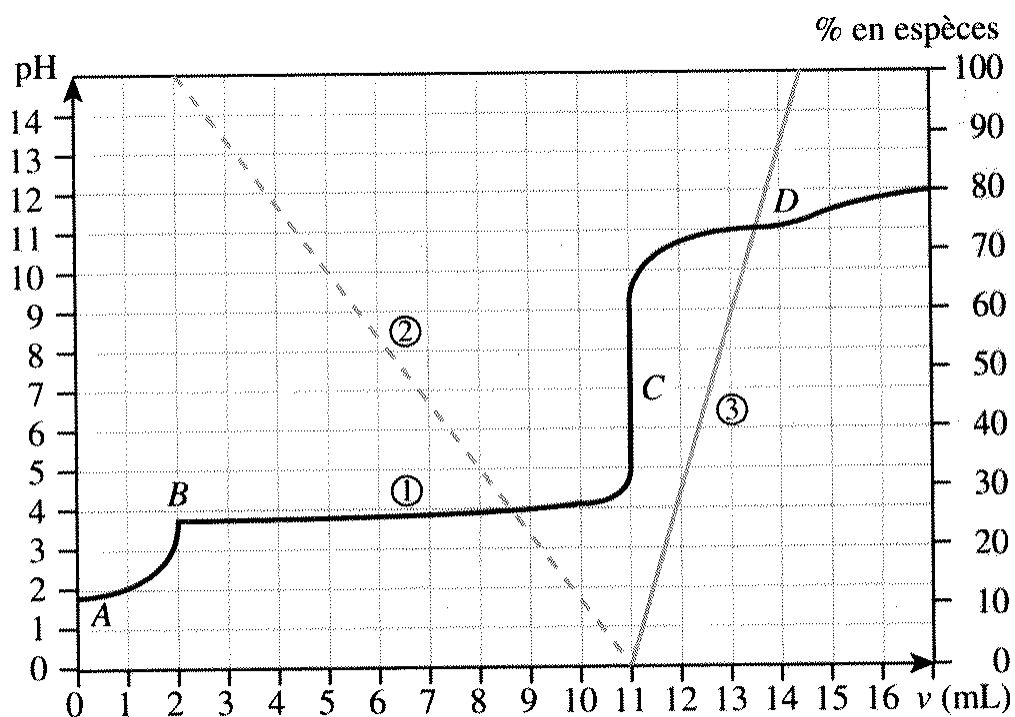


## 21 TITRAGE D'UNE SOLUTION ACIDIFIÉE D'ALUMINIUM (III)

Le document ci-après donne les graphes obtenus par simulation du titrage de  $V_0 = 10,0$  mL d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration  $C_1$  et du chlorure d'aluminium à la concentration  $C_2$  par une solution de soude à  $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les courbes tracées représentent  $\text{pH} = f(V)$  et le pourcentage de chacune des espèces en solution contenant l'élément aluminium, c'est à dire  $\text{Al}^{3+}$  et  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (ion aluminate).

- 1) Identifier chacune des courbes.  
Pour chacune des portions AB, BC et CD, écrire l'équation chimique de la réaction support de titrage qui se produit.
- 2) En déduire  $C_1$  et  $C_2$ .
- 3) Déterminer  $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)$ .



## Chapitre 4

### 22 LE ZIRCONIUM EN SOLUTION AQUEUSE

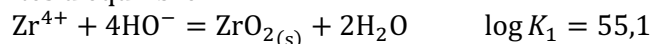
On demande dans cet exercice de tracer le diagramme potentiel-pH du zirconium en solution aqueuse et de l'utiliser pour discuter de la stabilité du métal au contact de l'eau.

Comme on s'intéresse au phénomène de corrosion du métal, on prendra pour concentration de tracé une valeur très faible :  $C_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Données :

$$E^\circ(\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}) = -1,44 \text{ V}$$

Constantes d'équilibre :



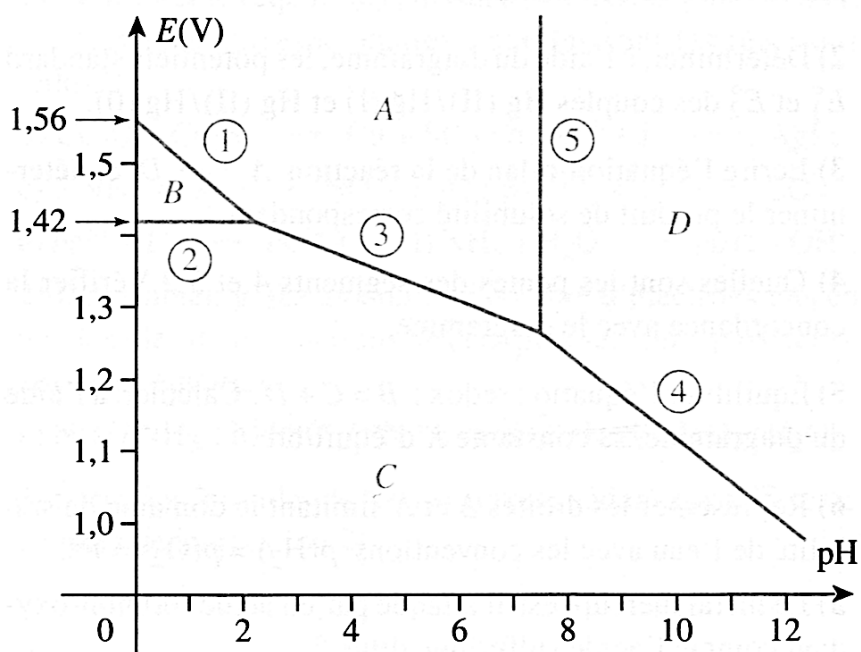
### 23 LECTURE DU DIAGRAMME $E = f(\text{pH})$ DE L'ÉLÉMENT CHLORE

Le document ci-dessous représente le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore à 25°C.

Il est établi avec les conventions suivantes :

- concentration de tracé :  $C_{tra} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- convention de frontière de prédominance : « égalité en atomes » ;

On ne considérera que les quatre espèces suivantes du chlore dissoutes en solution et on omettra l'indice « aq » :  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$  et  $\text{Cl}^-$



- 1) Identifier chacun des domaines repérés de A à D.
- 2) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standard  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$  des couples A/B et B/C. En déduire celui du couple A/C.
- 3) Écrire l'équation caractérisant le couple A/D et déterminer la constante d'équilibre correspondante.
- 4) Quelles sont les pentes des segments 1, 3 et 4 ? Vérifier la concordance avec le diagramme.
- 5) Équilibrer l'équation  $B = A + C$  et calculer sa constante d'équilibre  $K^\circ$  à l'aide des potentiels standard adaptés.
- 6) L'eau de Javel est un mélange équimolaire de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Quel est son pH pour  $c_{tra} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (dû à la réaction peu avancée de la base hypochlorite sur l'eau) ? En déduire le potentiel de la solution.
- 7) Il est fortement déconseillé d'acidifier de l'eau de javel (il est inscrit sur les bouteilles de ne pas les mélanger avec des détartrants qui contiennent, entre autres, de l'acide chlorhydrique). Justifier cette prescription en décrivant ce qui se passerait lors de l'ajout d'un excès d'acide fort.
- 8) Quand on ajoute de l'eau de javel à une solution de sulfate de fer (II) fraîchement préparée, on observe l'apparition d'un précipité brun. Interpréter cette observation en superposant les diagrammes  $E - \text{pH}$  des éléments fer et chlore. Écrire l'équation de la réaction.  
Le diagramme potentiel-pH du fer est donné dans la partie « documents » de ce polycopié.

## 24 DIAGRAMME POTENTIEL-PH DE L'URANIUM

Le diagramme potentiel-pH de l'uranium à 298 K pour une concentration des espèces en solution de  $c_T = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  tient compte des espèces :  $\text{U}_{(s)}$  ;  $\text{U}_{(aq)}^{3+}$  ;  $\text{U}_{(aq)}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}_{(aq)}$  ;  $\text{U}(\text{OH})_{3(s)}$  ;  $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}$ .

Les droites en pointillés délimitent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Données :

$$E^\circ(\text{U}_{(aq)}^{4+}/\text{U}_{(s)}) = -1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{U}_{(aq)}^{4+}/\text{U}_{(aq)}^{3+}) = -0,61 \text{ V}$$

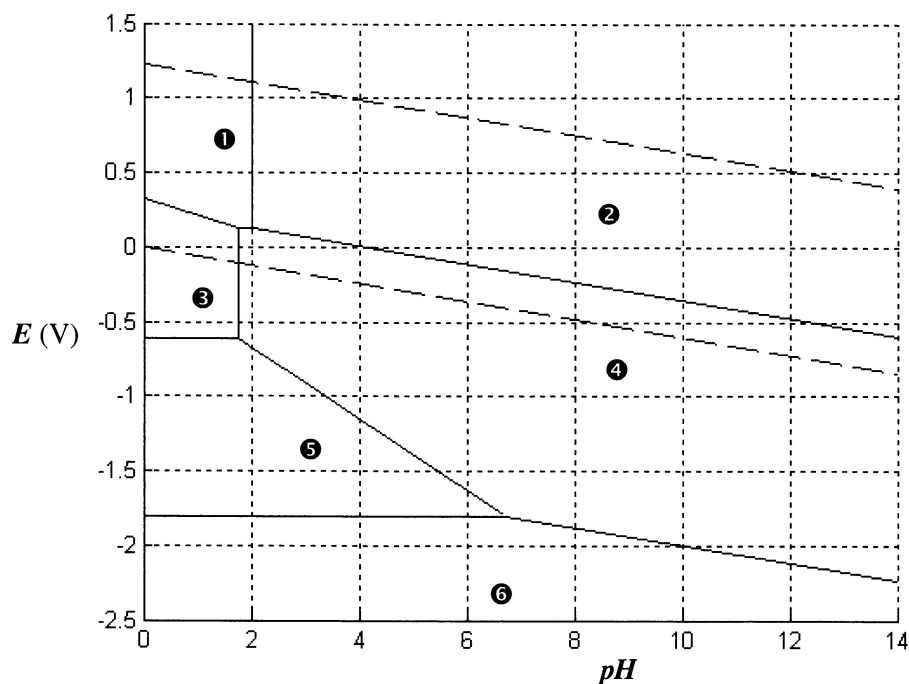
$$E^\circ(\text{UO}_2^{2+}_{(aq)}/\text{U}_{(aq)}^{4+}) = +0,33 \text{ V}$$

$$\text{p}K_{s1}(\text{U}(\text{OH})_{3(s)}) = 18,5$$

$$\text{p}K_{s2}(\text{U}(\text{OH})_{4(s)}) = 49,0$$

$$\text{p}K_{s3}(\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}) = 24,0$$



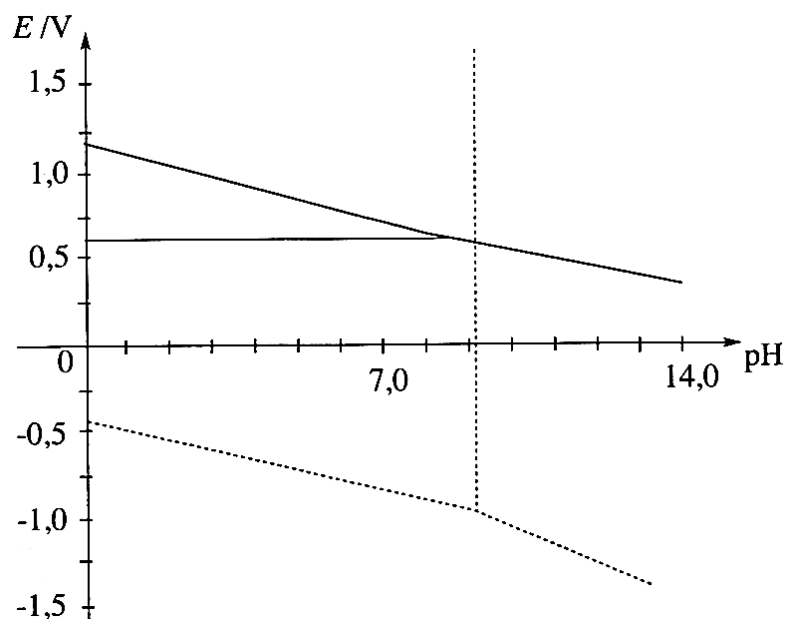


- 1) Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité.
- 2) Calculer le potentiel standard du couple  $U_{(aq)}^{3+}/U_{(s)}$  ; retrouver ce résultat sur le diagramme.
- 3) Calculer le pH de la frontière verticale entre les domaines 1 et 2.
- 4) Déterminer les pentes des frontières 4/6 et 1/4.
- 5) L'uranium est-il stable en solution aqueuse ? Sinon, en quoi doit-il en principe se transformer, selon le pH de la solution ?
- 6) On ajoute de la soude à une solution initialement acide de  $U_{(aq)}^{4+}$  ; que se passe-t-il ?
- 7) On ajoute de la soude à une solution initialement acide de  $U_{(aq)}^{3+}$  ; que se passe-t-il ?

## 25 TITRAGE DE L'ION BOROXYDRURE

Le borohydure de sodium  $NaBH_4$  a été découvert par Schlessinger en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate  $B(OCH_3)_3$  et l'hydruure de sodium  $NaH$  vers  $260^\circ C$ . Depuis sa découverte, le borohydruure de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur. Sa réactivité plus faible que l'aluminohydruure de lithium  $LiAlH_4$  le rend plus commode d'emploi. On peut doser en retour les ions  $BH_4^-$  par iodométrie. Nous allons ici vérifier la pureté d'un produit commercial de borohydruure de sodium. Le protocole est le suivant : on ajoute lentement 0,189 g de borohydruure de sodium dans 80,0 mL de soude  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  contenant 10,0 mmol d'iodate de potassium  $KIO_3$ . Après 10 minutes de réaction, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète au trait de jauge avec de la soude  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On prélève 10,0 mL de cette solution, on étend avec 50,0 mL d'eau distillée. On ajoute 1,0 g d'iodure de potassium (KI, excès), puis on acidifie à  $pH = 1$  avec  $HCl \text{ } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le diiode apparu est dosé par les ions thiosulfate de concentration  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  jusqu'à décoloration de la solution. On trouve un volume équivalent de 21,0 mL.

- 1) La figure ci-dessous donne la superposition des diagrammes potentiel-pH pour les espèces de l'iode d'une part et celles du bore d'autre part. Indiquer dans chaque domaine les espèces prédominantes. Le diagramme relatif au bore fait intervenir les espèces  $BH_4^-$ ,  $H_3BO_3$  et  $B(OH)_4^-$ . Le diagramme relatif à l'iode fait intervenir les espèces  $I_{2(aq)}$ ,  $IO_3^-$  et  $I^-$ .



- 2) Écrire les équations des trois réactions intervenant dans le protocole. Expliquer l'ajout d'ions iodure et le passage en milieu acide pour obtenir le diiode.
- 3) Calculer la quantité de matière en borohydrure dans la prise d'essai. Quelle est la pureté du borohydrure commercial ?

Données :

Masse molaire de  $\text{NaBH}_4$  :  $M = 37,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard à 298 K et à  $\text{pH} = 0$  :

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : E^\circ_1 = +0,09 \text{ V}$

$\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^- : E^\circ_2 = +0,62 \text{ V}$

$\text{IO}_3^-/\text{I}_{2(\text{aq})} : E^\circ_3 = +1,19 \text{ V}$