

mini manuel

Chimie générale Chimie des solutions

Cours + Exos

3^e édition

Élisabeth Bardez

Professeure des universités honoraire
au Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris)

DUNOD

© Dunod, 2008, 2014, 2021
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-082270-6

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

1	Solutions ioniques	3
1.1	Solutions : définitions et constitution	3
	a) Définitions	3
	b) Solvatation	4
1.2	Expressions de la composition d'une solution	5
	a) Fraction molaire, fraction massique, fraction volumique	5
	b) Pourcentages (ou compositions centésimales)	6
	c) Concentrations molaire et massique, molalité	7
1.3	Solutions réelles et solutions idéales, activité	8
	a) Solutions réelles	8
	b) Solutions idéales et solutions infiniment diluées	9
	c) Activité	9
1.4	Phénomènes régissant l'apparition d'ions en solution	11
	a) Substances susceptibles de se dissoudre sous forme d'ions	12
	b) Solvolysé et ionisation	12
	c) Dissociation des paires d'ions et dispersion des ions	13
	Encadré 1. Les paires d'ions dans l'arsenal de la matière vivante	14
1.5	Force des électrolytes	15
	a) Électrolyte fort, électrolyte faible	15
	b) Loi de dilution d'Ostwald	17
	Points clefs	18
	Exercices	19
	Solutions	20
2	L'eau, solvant des ions	24
2.1	La molécule d'eau et l'eau liquide pure	25
	a) La molécule d'eau isolée	25
	b) L'eau solide	26
	c) L'eau liquide	27

2.2 Hydratation des ions	31
a) Interactions ion-dipôle	31
b) Liaisons de coordination	32
c) Stabilité chimique des cations hydratés	33
d) L'ion H^+ et son hydratation	33
e) Enthalpie d'hydratation	35
f) Labilité des molécules d'eau d'hydratation	36
g) Cas des ions très peu polarisants	36
2.3 L'eau, solvant ionisant, dissociant et amphotère	37
a) Dissolution des cristaux ioniques par l'eau	37
b) Dissolution de substances à caractère acide ou basique	38
2.4 Aspects thermodynamiques de la dissolution des cristaux ioniques	39
a) Enthalpie de dissolution	39
b) Entropie et enthalpie libre de dissolution	41
2.5 Activité des ions en solution aqueuse	41
2.6 Noms et formules des ions et des composés ioniques	43
a) Tableaux des principaux ions	43
b) Formules et noms des composés ioniques	46
Points clefs	46
Exercices	47
Solutions	49
3 Acides et bases en solution aqueuse pH, K_A et pK_A	52
3.1 H_3O^+, OH^-, et auto-ionisation de l'eau	53
a) Auto-ionisation de l'eau liquide	53
b) H_3O^+ , OH^- dans l'eau : des ions ?	54
3.2 Acides et bases histoire, modèles et définitions	55
a) Histoire et vocabulaire	55
b) Théorie d'Arrhenius	56
c) Théorie de Brønsted-Lowry	57
3.3 Autoprotolyse de l'eau	61
a) De l'auto-ionisation à l'autoprotolyse	61
b) Produit ionique de l'eau	61
c) Rétrogradation de l'équilibre d'autoprotolyse	63

3.4 Concept de pH	65
a) Origine du concept de pH	65
b) Définition actuelle du pH	65
c) Validité de la formule approchée $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$	65
d) Échelle de pH en solution aqueuse	66
Encadré 2. Acides et bases au quotidien	
De la canette de boisson à l'odeur du poisson	67
3.5 Force des acides et des bases dans l'eau	68
a) Couple acide/base et réaction acide-base	68
b) Acides et bases forts. Nivellement par le solvant	69
c) Acides et bases faibles. K_A et $\text{p}K_A$	70
3.6 Prédominance et diagramme de distribution des espèces en fonction du pH	75
a) Répartition des espèces acido-basiques à un pH donné	75
b) Distribution en fonction du pH	76
Encadré 3. Acido-basicité de Lewis	80
Points clefs	80
Exercices	81
Solutions	84
4 pH des solutions d'acides et de bases	90
4.1 Méthode de résolution, conventions de langage et d'écriture	91
a) Méthodologie de calcul du pH	91
b) Conventions de langage et d'écriture	92
4.2 pH d'une solution d'un monoacide fort	94
a) Présentation générale	94
b) Acide fort à $c \geq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	94
c) Acide fort à $c < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	95
4.3 pH d'une solution d'une monobase forte	96
a) Présentation générale	96
b) Base d'Arrhenius : soude NaOH	96
c) Base de Brønsted : éthanolate de sodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	97
d) Solutions basiques : du calcul à la pratique	97

4.4 pH d'une solution d'un monoacide faible	98
a) Présentation générale	98
b) Approximations et résolution	98
c) Comment prévoir l'importance de la dissociation de l'acide ?	99
d) Prise en compte de l'autoprotolyse de l'eau ($6,5 < \text{pH} < 7$)	101
4.5 pH d'une solution d'une monobase faible	102
a) Présentation générale	102
b) Approximations et résolution	103
c) Comment prévoir l'importance de la protonation de la base ?	104
4.6 pH de solutions de polyacides ou de polybases	105
a) Diacides et polyacides	105
b) Dibases et polybases	105
4.7 pH de mélanges d'acides (ou de mélanges de bases)	106
a) Mélange de deux monoacides forts	106
b) Mélange d'un monoacide fort et d'un monoacide faible	106
c) Mélange de deux acides faibles	107
Points clefs	108
Exercices	108
Solutions	111

5 Réactions acide-base – Dosages et Tampons **119**

5.1 Constantes des équilibres acide-base	120
a) Définitions, symbolisme et convention	120
b) Équilibre résultant du mélange acide fort-base forte	121
c) Équilibre résultant du mélange acide fort-base faible	122
d) Équilibre résultant du mélange base forte-acide faible	122
e) Équilibre résultant du mélange acide faible-base faible	122
5.2 Réactions acide-base quantitatives et pH à l'équivalence. Sels	123
a) Acide fort – base forte	124
b) Acide fort – base faible	124
c) Base forte – acide faible	125

d) Acide faible – base faible	125
e) pH des solutions de sels	127

5.3 pH des solutions d'amphotères **127**

Encadré 4. Levure chimique et acido-basicité **129**

5.4 Dosages acido-basiques **130**

a) Généralités sur les dosages	130
b) Dosage d'un monoacide fort par une monobase forte	132
c) Dosage d'une monobase forte par un monoacide fort	134
d) Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte	135
e) Dosage des acidités successives d'un diacide	137

5.5 Solutions tampons **139**

a) Définitions	139
b) Constitution d'un système tampon	140
c) Pouvoir tampon	141
d) Résistance aux ajouts « modérés » d'acide ou de base	142
e) Réalisation d'une solution tampon	142
f) Pseudo-tampons	144

Encadré 5. L'acidification des océans : un processus inexorable ? **145**

Points clefs **147**

Exercices **148**

Solutions **151**

6 Complexation Solubilité des composés ioniques **161**

6.1 Complexes **162**

a) Présentation générale	162
b) Nomenclature	163

6.2 Équilibres de complexation **165**

a) Constantes globales d'équilibre	165
b) Constantes successives d'équilibre	167

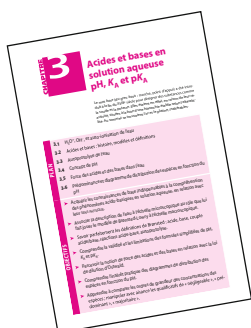
Encadré 6. Le calcium fait des complexes **167**

6.3 Équilibre de solubilité	168
a) Solution saturée et équilibre de solubilité	168
b) Solubilité	169
c) Distinction entre composés solubles et composés insolubles	170
6.4 Composés très peu solubles	170
a) Produit de solubilité	170
b) Déplacement de l'équilibre de solubilité	173
6.5 Hydroxydes métalliques	176
a) Considérations générales	176
b) Hydroxydes non amphotères	177
c) Hydroxydes amphotères	177
Encadré 7. Acidification des océans et biocalcification : coquilles et squelettes en danger	179
Encadré 8. Les éléphants et le vinaigre	181
Points clefs	183
Exercices	184
Solutions	187
7 Oxydoréduction – États d'oxydation et réactions redox	195
7.1 Oxydants, réducteurs, couples redox	196
a) Oxydation du fer par le dichlore	196
b) Oxydant, réducteur, couple redox	196
c) Réactions d'oxydoréduction	197
7.2 Nombres d'oxydation	198
a) Définition, symbole	198
b) Attribution du nombre d'oxydation	199
c) Éléments non métalliques à degrés d'oxydation multiples	200
d) Nombre d'oxydation et structure	200
7.3 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	202
a) Oxydation, réduction, et nombre d'oxydation	202
b) Équilibrer une réaction redox en utilisant les n. o.	203
Points clefs	204
Exercices	205
Solutions	207

8	Thermodynamique redox et potentiels d'électrode	211
8.1	Enthalpie libre d'une réaction redox	212
a)	Oxydation du zinc par les ions Cu^{2+}	212
b)	Enthalpie libre et constante d'équilibre d'une réaction redox	213
8.2	De la réaction redox directe à la pile	214
a)	Comment se produit l'oxydation du zinc par les ions Cu^{2+} ?	214
b)	Constitution et fonctionnement d'une pile. Principes généraux	214
c)	Pile Daniell	216
8.3	Fem, fem standard et constante d'équilibre d'une réaction redox	219
a)	Fem d'une pile et enthalpie libre de la réaction redox associée	219
b)	Constante d'équilibre d'une réaction de pile	220
8.4	Potentiels individuels d'électrode et formule de Nernst	221
a)	Électrode standard à hydrogène	222
b)	Potentiels standards d'électrode	222
c)	Potentiels de Nernst	223
8.5	Prévision des réactions d'oxydoréduction	227
a)	Échelle des potentiels d'électrode standards	227
b)	Réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement favorables	229
8.6	Stabilité de l'eau solvant vis-à-vis de l'oxydoréduction	231
a)	Systèmes oxydoréducteurs de l'eau	231
b)	Diagramme potentiel – pH de l'eau	232
	Encadré 9. L'aventure de l'électrode de verre et du pH-mètre	225
	Encadré 10. La photosynthèse, un modèle de récupération de l'énergie solaire au service du vivant	233
	Points clefs	236
	Exercices	237
	Solutions	243
	Annexes	255
	Index	259

Comment utiliser le Mini-Manuel ?

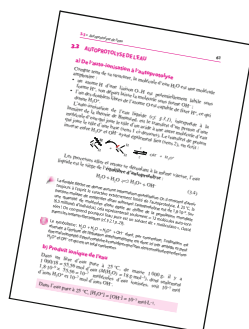
La page d'entrée de chapitre



Elle donne le plan du cours, ainsi qu'un rappel des objectifs pédagogiques du chapitre.

Le cours

Le cours, concis et structuré, expose les notions importantes du programme.



Les rubriques



Une erreur à éviter



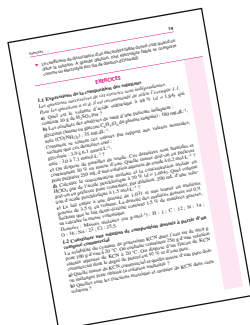
Un peu de méthode



Un exemple pour comprendre



Les points clés à retenir



Les exercices

Ils sont proposés en fin de chapitre, avec leur solution, pour se tester tout au long de l'année.



Solutions ioniques

PLAN

- 1.1 Solutions : définitions et constitution
- 1.2 Expressions de la composition d'une solution
- 1.3 Solutions réelles et solutions idéales, activité
- 1.4 Phénomènes régissant l'apparition d'ions en solution
- 1.5 Force d'un électrolyte

OBJECTIFS

- Comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la dissolution d'une espèce chimique dans un solvant, ainsi que les processus spécifiques à la constitution des solutions ioniques.
- Savoir calculer la composition d'une solution et savoir convertir une unité de composition en une autre.
- Percevoir les différences entre solutions réelles et solutions idéales. Comprendre la nécessité d'introduire le concept d'activité.
- Associer la notion de force d'un électrolyte au déplacement de l'équilibre de dissociation de cet électrolyte en ses ions.
- Prendre conscience de l'importance de la loi de dilution d'Ostwald.

1.1 SOLUTIONS : DÉFINITIONS ET CONSTITUTION

a) Définitions

Une **solution** est un **mélange homogène** de deux ou plusieurs constituants. Le constituant majoritaire est appelé **solvant**. Le ou les composé(s) minoritaire(s) sont appelés **soluté(s)**. Le solvant disperse les molécules ou les ions du soluté.