

TOUT EN FICHES

Danielle Baeyens-Volant
Pascal Laurent
Nathalie Warzée

EXERCICES ET MÉTHODES DE CHIMIE GÉNÉRALE : CHIMIE DES SOLUTIONS

LICENCE, SANTÉ, CAPES

DUNOD

Table des matières

	<i>Remerciements</i>	6
1	Les solutions	7
	QCM	39
	Vrai ou faux ?	57
	Exercices	64
	Schéma de synthèse : Les solutions	80
2	Les équilibres ioniques : réactions d'oxydo-réduction	81
	QCM	122
	Vrai ou Faux ?	145
	Exercices	153
	Schéma de synthèse : Les réactions d'oxydo-réduction	178
3	Les équilibres ioniques : réactions acido-basiques	179
	QCM	232
	Vrai ou faux ?	253
	Exercices	261
	Schéma de synthèse : Les réactions acido-basiques	285
	Schéma de synthèse : Les réactions acido-basiques	286
4	Les équilibres ioniques : réactions de précipitation et de complexation	287
	QCM	315
	Vrai ou Faux ?	339
	Exercices	346
	Schéma de synthèse : Les réactions de précipitation et de complexation	368
5	Tables de constantes	368
	<i>Index</i>	382

Comment utiliser

Les équilibres ioniques : réactions d'oxydo-réduction

2

4 chapitres
et leurs mots-clés

MOTS-CLÉS

- transfert d'électrons
- oxydation, réduction
- oxydant, réducteur
- couples rédox
- état/nombre d'oxydation
- dissolution
- cellule galvanique
- pile voltaïque
- courant électrique

- electrode
- potentiel électrique
- cathode, anode
- potentiel ionique/salini
- schéma d'une pile
- force électromotrice
- potentiel d'électrode
- Faraday
- electrode standard à hydrogène

- potentiel de Calvan
- potentiel standard de réduction
- loi de Nernst
- pile de concentration
- électrolyse
- accumulateur
- pile primaire/secondaire

Objectifs

- Aider à la maîtrise d'un chapitre souvent ressenti comme ardu par la plupart des étudiants.
- Revoir et intégrer une série de définitions et de notions qui, parfaitement assimilées, simplifient la difficulté de ce chapitre tant redouté.
- Apprendre à élaborer des schémas de piles et à calculer leur force électromotrice.
- Montrer que les forces électromotrices des piles galvaniques fournissent un moyen pratique d'estimer quantitativement la spontanéité qu'ont les réactions d'oxydo-réduction à se produire.

Retrouvez sur dunod.com des compléments d'information signalés dans l'ouvrage par @ (WWW).

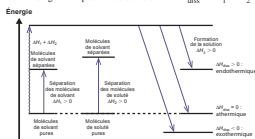
Des rappels de cours sous forme de fiches

Fiche 4

Mise en solution

Pour comprendre pourquoi certains composés se dissolvent et d'autres pas, deux grands facteurs sont à prendre en considération : la chaleur associée à la mise en solution et les interactions moléculaires qui s'exercent entre le solvant et les solutés.

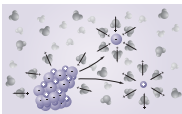
Pour qu'un soluté A puisse être mis en solution dans un solvant B, il faut rompre les interactions qui existent entre les molécules de soluté A ($A-A$, ΔH_1) et les interactions qui existent entre les molécules de solvant B ($B-B$, ΔH_2). Ensuite, des interactions soluté-solvant ($A-B$, ΔH_3) peuvent se former pour stabiliser le système. Le bilan de ces trois opérations peut correspondre à un processus endothermique, athermique ou exothermique comme le montre la figure ci-après. Nous avons donc : $\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$.



Si le solvant est aqueux, les interactions sont essentiellement des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogène. Les interactions entre molécules de soluté (A-A) sont, selon le cas, soit ioniques (NaCl), soit de type Van der Waals (CH_3OH), soit des ponts hydrogène (glucose).

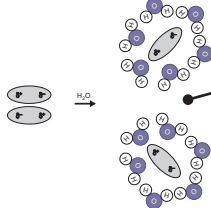
Interactions ioniques

Dans un sel comme NaCl, le solide cristallin est ionique. La maille est occupée par des ions (anions-cations) disposés en alternance dans les trois directions de l'espace et qui s'attirent par des forces de Coulomb. Introduits dans l'eau, les ions formés créent avec l'eau des interactions ion-dipôles capables de conduire à la dissolution de la structure cristalline. Les ions libérés s'hydratent, c'est-à-dire qu'ils s'entourent d'une couche de molécules d'eau, ce qui empêche leur recombinaison.



Interactions de Van der Waals

Si les interactions entre les molécules de soluté polaire (A-A) sont de type Van der Waals (Keesom, Debye et London) et/ou des ponts hydrogène, ces molécules vont également se solvater, ou plus précisément s'hydrater dans l'eau, c'est-à-dire s'entourer d'un certain nombre de molécules d'eau.



Lors de la mise en solution du soluté dans le solvant, les trois situations suivantes peuvent se rencontrer :

- Si les interactions A-A, B-B et A-B sont de même nature et de forces comparables, le soluté et le solvant se mélangent de façon athermique, sans demande d'énergie. La variation d'enthalpie de dissolution sera athermique ($\Delta H_{\text{diss}} = 0$). La solution obtenue est dite « idéale ». Cette situation se rencontre par exemple lorsqu'un soluté de type hydrocarbure (n-hexane, A-A) est introduit dans un solvant également de type hydrocarbure (n-octane, B-B). Les interactions sont de type London (forces de dispersion) dans tous les cas (A-A, B-B et A-B).
- Si les interactions A-B sont plus nombreuses que les interactions A-A ou B-B, la dissolution sera exothermique ($\Delta H_{\text{diss}} < 0$). Cette situation se rencontre lorsqu'un soluté polaire (CH_3OH) est introduit dans un solvant polaire (eau). Les interactions dans le méthanol et dans l'eau sont de type London, Debye, Keesom et ponts hydrogène. Néanmoins, les ponts hydrogène entre le soluté et le solvant se formeront plus facilement qu'entre deux molécules de soluté (A-A), l'eau étant une molécule plus petite et moins encombrante qu'une molécule de méthanol.
- Si les interactions A-B sont moins nombreuses que les interactions A-A ou B-B, la dissolution sera endothermique ($\Delta H_{\text{diss}} > 0$). Cette situation se rencontre lorsqu'un soluté apolaire (n-hexane) est introduit dans un solvant polaire (eau). Elle conduira à une séparation de phases.

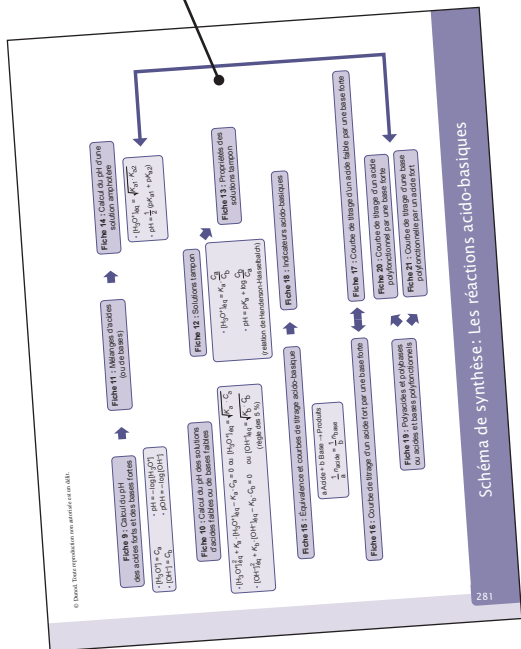
De nombreux schémas

cet ouvrage ?

Des questions Vrai/Faux

Des schémas de synthèse en fin de chapitre

Des QCM pour s'auto-évaluer



Entraînement

Vrai ou faux ?

- À 25 °C, une substance ionique insoluble est caractérisée par une solubilité nulle. ☐ Vrai ☐ Faux
- Une substance ionique insoluble, introduite dans 1 litre d'eau à une certaine température, forme toujours un précipité. ☐ Vrai ☐ Faux
- On appelle solubilité, la concentration en soluté (en mol·L⁻¹) qui peut être mesurée dans une solution à une température donnée. ☐ Vrai ☐ Faux

Entraînement

QCM

- L'azote peut avoir des nombres d'oxydation qui varient de -3 à +5. Laquelle des propositions suivantes est correcte ?
 - a. Le nombre d'oxydation de l'azote dans l'ion nitrate vaut +4.
 - b. Le nombre d'oxydation de l'azote dans l'hydrazine (N₂H₄) vaut -4.
 - c. Le nombre d'oxydation de l'azote dans le monoxyde de diazote vaut 0.
 - d. Le nombre d'oxydation de l'azote dans l'ion NO₂ vaut +5.
 - e. Le nombre d'oxydation de l'azote dans l'hydrazine (N₂H₄) vaut -1.
- Parmi les réactions suivantes en milieu aqueux, indiquez celles qui sont des réactions d'oxydo-réduction.
 - 1) $\text{PCl}_5 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_6$
 - 2) $\text{Cu} + 2 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + 2 \text{Ag}$
 - 3) $\text{CO}_2 + 2 \text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - 4) $\text{FeCl}_3 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 2 \text{NaCl}$
 - 5) $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- Parmi les transformations suivantes en milieu aqueux :
 - (1) $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; (2) $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{BrO}_2^-$; (3) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$;
 - (4) $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-}$; (5) $\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al(OH)}_2^+$
 - Laquelle (lesquelles) nécessitent un agent réducteur ?
- On fait réagir du nitrate d'hydrogène aqueux avec du sulfure d'hydrogène aqueux, pour former du monoxyde d'azote gazeux et du soufre solide. Au départ de deux moles de nitrate d'hydrogène :
 - a. Le coefficient stoechiométrique du monoxyde d'azote vaut 3.
 - b. Le coefficient stoechiométrique du sulfure d'hydrogène vaut 1.
 - c. On forme deux moles d'eau.
 - d. On forme deux moles de soufre.
 - e. Toutes ces propositions sont fausses.

Des exercices pour s'entraîner

Toutes les réponses commentées avec des conseils méthodologiques

Entraînement

Exercices

- Un technicien trouve au laboratoire une solution contenant des ions Ag^+ , Cd^{2+} , Sr^{2+} et Al^{3+} . Disposant de solutions aqueuses de H_2SO_4 , de H_2S , de Na_2CO_3 et d' HCl 0,10 mol·L⁻¹, imaginez une expérience qui lui permette de séparer ces quatre ions de manière quantitative.
- La saccharine est un édulcorant artificiel. Pour doser ce composé, une tablette contenant 20 comprimés est traitée par 20,0 mL d'une solution de nitrate d'argent 0,0818 mol·L⁻¹ selon la réaction :

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2\text{Na} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2\text{Ag} + \text{Na}^+$$

Après filtration du solide obtenu, le titrage du surnageant requiert 25,4 mL d'une solution de chromate de potassium 0,00342 mol·L⁻¹ pour précipiter totalement le chromate d'argent.
- Déterminez la masse de saccharine dans un comprimé ($M_{\text{saccharine}} = 205,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Une manière de doser le contenu en ions chlorure d'un échantillon est d'utiliser la méthode de Volhard. Dans une expérience basée sur ce dosage, une prise de 10,0 mL d'eau de ville est traitée par 40,0 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent 1,10 · 10⁻³ mol·L⁻¹. L'excès d'ions argent est alors titré exactement par 16,7 mL d'une solution étalon de thiocyanate de potassium 1,0 · 10⁻³ mol·L⁻¹ pour précipiter AgSCN . a) Vérifiez que la teneur en ions chlorure de l'eau de ville est compatible avec la directive européenne du 3 novembre 1998, qui fixe à 250 mg·L⁻¹ la teneur maximale en ions chlorure dans une eau potable. b) Quelle masse de thiocyanate de potassium devrait-on ajouter à la solution pour dissoudre totalement le précipité d' AgSCN forme ?
- Connaissant le produit de solubilité K_s des composés suivants à 25 °C, calculez leur solubilité dans l'eau pure, en mol·L⁻¹ et en g·L⁻¹ :

Nom du composé	K_s
Hydroxyde de scandium	2,22 · 10 ⁻³¹
Hydroxyde de beryllium	6,92 · 10 ⁻²²
Sulfate de lanthane(III)	7,71 · 10 ⁻¹⁹
Arséniate de cobalt(II)	6,80 · 10 ⁻²⁹
- On ajoute du chlorure de baryum solide à 500 mL d'une solution contenant des ions sulfate, des ions hydroxyde et des ions fluorure à 25 °C. Déterminez quel sera le précipité qui se formera le premier.
- Si 24,0 mg d'iode de cuivre(II) sont dissous dans 250 mL d'eau, quelle masse de CuI restera sous forme solide ?

Réponses

- Considérons l'ionisation de l'acide formique et de l'ion méthylammonium et leurs K_a respectifs (voir table 6 des tables de constantes) :

$$\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \quad K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \quad K_a = 2,2 \cdot 10^{-11}$$

Si la première équation est inversée et additionnée à la seconde, l'équation bilan est :

$$\text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HCOOH(aq)} + \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq})$$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K_{\text{eq}} = \frac{1}{K_a(\text{HCOOH}) \cdot K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)}$

$$\rightarrow K_{\text{eq}} = \frac{1}{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 2,2 \cdot 10^{-11}} = 1,2 \cdot 10^7$$

→ L'équilibre sera déplacé vers la gauche.
- L'acide lactique est un monoacide organique. C'est donc un acide faible. Nous le noterons HA :

$$\text{HA(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$$

	$C_{\text{HA}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_{\text{A}^-} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_{\text{H}_3\text{O}^+} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
Départ	0,10	0	0
À l'équilibre	0,10 - x	x	x

x peut être calculé grâce au pourcentage de dissociation α :

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_{\text{HA}}} = 100\% \rightarrow \frac{x}{0,10} \cdot 100\% = 3,7\% \rightarrow x = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

	$C_{\text{HA}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_{\text{A}^-} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_{\text{H}_3\text{O}^+} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
À l'équilibre	0,10 - 3,7 · 10 ⁻³	3,7 · 10 ⁻³	3,7 · 10 ⁻³

Conseil méthodologique : Voir QCM 6.
- L'hydrogénophosphate de sodium peut réagir avec le sulfate de sodium selon l'équation (équilibre) ionique nette : $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HA}]} = \frac{3,7 \cdot 10^{-3} \cdot 3,7 \cdot 10^{-3}}{9,6 \cdot 10^{-2}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

Grâce à la table 6 des tables de constantes, comparons les K_a du HPO_4^{2-} et de HSO_4^- afin de déterminer quel acide est le plus fort : $K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 4,8 \cdot 10^{-13}$ et $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-2}$

HSO_4^- est l'acide le plus fort car, de ce fait, cédera préférentiellement un proton à PO_4^{3-} . L'équilibre est favorisé vers la gauche : $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$

Remerciements

Une des ambitions de notre approche pédagogique est de proposer une méthode d'apprentissage de la chimie plus simple que celle qui est enseignée traditionnellement, tout en étant aussi complète que possible. Ce parti pris de simplicité nous a conduits à limiter le contenu de nos fiches aux seules bases nécessaires pour notre propos.

Nous tenons à vivement remercier tous nos collègues enseignants, collaborateurs et amis qui ont relu d'un œil particulièrement critique et constructif certains chapitres de cet ouvrage :

- Monsieur François Dabeux, Solvay s.a., Belgique
- Madame Michèle Devleeschauwer: Athénée Royal d'Auderghem, Belgique
- Monsieur Marcel Mbiyangandu Kadiata : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique et Université de Lubumbashi et de Kinshasa, République Démocratique du Congo
- Madame Naouël Mostefaï : Haute Ecole Francisco Ferrer, Belgique
- Madame Béatrice Roy : Université de Montpellier II, France
- Madame Pauline Slosse : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique
- Monsieur Philippe Snauwaert : Université de Namur (UNamur), Belgique
- Madame Nicole Van Eerdewegh : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique
- Monsieur Thierry Visart de Bocarmé : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique
- Monsieur Johan Wouters : Université de Namur (UNamur), Belgique
- Monsieur Jean-Yves Winum : Université de Montpellier II, France



Nous attirons l'attention du lecteur que certaines notions nécessitent l'utilisation de principes déjà abordés dans les ouvrages de chimie générale ou organique :

- Baeyens-Volant D., Laurent P. & Warzée N. (2022), *Chimie générale (exercices et méthodes)*, Dunod, 416 p.
- Baeyens-Volant D., Laurent P. & Warzée N. (2024), *Chimie organique pour les sciences de la vie (exercices et méthodes)*, Dunod, 368 p.

Ces références sont indiquées clairement dans le texte par le sigle présent dans la marge.

Les solutions

MOTS-CLÉS

- solution
- soluté
- solvant
- mélange
- masse volumique
- densité
- électrolyte fort/faible
- composé
- non-électrolyte
- interactions moléculaires
- solubilité
- concentration molaire
- concentration massique
- concentration équivalente
- fraction molaire/massique
- molalité
- loi de Henry
- pression/tension de vapeur
- loi de Raoult
- relation tonométrique
- propriétés colligatives
- loi ébullioscopique
- loi cryoscopique
- pression osmotique
- loi de van't Hoff
- osmolarité
- taux de dissociation
- degré d'ionisation
- solution isotonique
- milieu hypotonique
- milieu hypertonique
- dialyse

Objectifs

- Assimiler les notions fondamentales sur la caractérisation et le comportement des solutions aqueuses (et autres) ainsi que sur leurs propriétés colligatives.
- Associer qualitativement les propriétés macroscopiques des solutions aux interactions intermoléculaires à l'échelle atomique.
- Découvrir et comprendre les systèmes dispersés, en relation avec leur omniprésence dans notre quotidien.

Solutions – définition

La plupart des processus chimiques, biologiques et biochimiques ont lieu en solution et, très souvent, en solution aqueuse. Aussi, avant de détailler ces processus qui regroupent des réactions acido-basiques, des réactions d'oxydo-réduction, des réactions de précipitation et de complexation, est-il nécessaire de définir ce qu'on désigne sous le terme de solution et de présenter quelques-unes des propriétés macroscopiques et microscopiques de ces dernières.

Bien que les solutions soient extrêmement répandues dans la nature, il est difficile d'en donner une définition précise qui montre clairement et brièvement en quoi elles diffèrent des mélanges.

Une **solution** est un mélange homogène de différentes substances (mélanges gaz-gaz, gaz-liquide, gaz-solide, liquide-liquide, solide-liquide ou solide-solide). Dans cet ouvrage, nous n'abordons que le cas des solutions liquides, qui résultent de la dissolution d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz dans un liquide. La substance dissoute est appelée **soluté**, alors que le liquide joue le rôle de **solvant**. Notez que, dans ce « mélange », les espèces ne sont pas chimiquement liées (pas de liaisons) mais sont physiquement liées (interactions intermoléculaires).

Une solution diluée est une solution qui contient moins de 1 % (en masse) de soluté.

Lorsque les proportions de soluté et de solvant sont voisines, il s'agit d'un **mélange** et pas d'une solution. Il n'y a cependant pas de démarcation nette entre mélange et solution.

Solvants

Il existe différents types de solvant qui peuvent être classés selon leur polarité. Se distinguent ainsi les **solvants polaires** et les **solvants non polaires** ou **apolaires**.



Parmi les solvants polaires, se distinguent les **solvants polaires protiques** (**solvants protogènes**) qui possèdent un moment dipolaire non nul et un (ou plusieurs) atome(s) d'hydrogène susceptible(s) de former des **ponts hydrogène** [exemples : eau, méthanol (CH_3OH), éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)]. Quant aux **solvants polaires aprotiques**, ils possèdent également un moment dipolaire non nul mais sont dénués d'atomes d'hydrogène susceptibles de former des ponts hydrogène [exemples : acétonitrile (CH_3CN), diméthylsulfoxyde ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), tétrahydrofurane ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)].

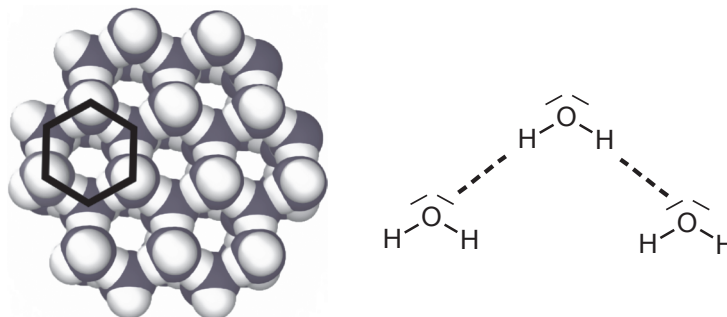
Les **solvants apolaires aprotiques** possèdent un moment dipolaire permanent nul. Il s'agit par exemple des hydrocarbures linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques comme les alcanes, les alcènes, les arènes ou le tétrachlorure de carbone. Il n'existe pas de solvants apolaires protiques.

Dans ce chapitre, nous aborderons essentiellement les réactions en solution aqueuse. L'eau est en effet un solvant « universel » capable de dissoudre une quantité impressionnante de solutés, aussi bien ioniques, moléculaires que covalents. L'eau est essentielle à la vie animale et végétale. Elle est le principal constituant du corps humain (65 % en masse) et couvre les trois quarts de la surface du globe.

L'eau jouit de propriétés assez exceptionnelles. Celles-ci résultent, d'une part, de la polarité de la molécule et, d'autre part, de sa capacité à pouvoir former des **liaisons**

hydrogène entre ses molécules. Dans l'eau, les atomes d'hydrogène, moins électronégatifs, sont pauvres en électrons et portent en conséquence une charge partielle positive δ^+ . L'atome d'oxygène plus électronégatif est, quant à lui, plus riche en électrons et est porteur d'une charge partielle négative $2\delta^-$. La charge de l'atome d'oxygène doit être deux fois plus grande puisqu'elle doit compenser les deux fractions de charges positives des deux atomes d'hydrogène.

Il s'établit, dans l'eau, des interactions entre un atome d'hydrogène δ^+ et un doublet non liant d'un atome d'oxygène d'une molécule voisine. Ces interactions intermoléculaires créent, à l'état solide, une structure tétraédrique parfaitement organisée qui assure au solide une texture « lacunaire et aérée » qui rend la glace plus légère que l'eau liquide et lui permet de flotter.



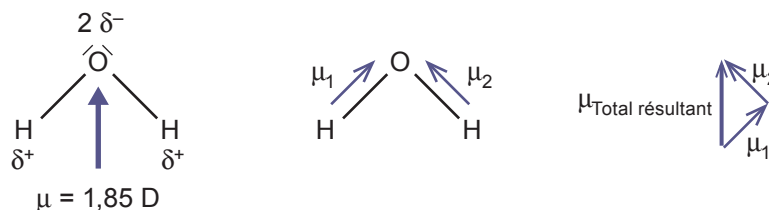
Les traits pleins représentent des liaisons covalentes et les traits pointillés les ponts hydrogène. Chaque atome d'oxygène hybridé sp^3 possède deux doublets non liants.

L'eau peut également, à l'état liquide, établir des ponts hydrogène avec d'autres molécules, facilitant de la sorte leur mise en solution (*exemple* : eau-glucose). Le pont hydrogène est une interaction faiblement énergétique (quelques kilojoules) par rapport à une liaison covalente (plusieurs centaines de kilojoules).

Pour comprendre l'importance de l'eau dans le monde animal et le monde végétal, nous allons rappeler quelques propriétés remarquables de cette molécule, soit comme corps pur, soit dans son rôle de solvant.

Polarité

L'eau est une molécule composée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène liés par une liaison covalente polarisée. C'est une molécule coudée qui possède un dipôle permanent résultant de la polarisation des liaisons entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène qui ne se partagent pas équitablement les électrons.



Les molécules d'eau sont des molécules polaires qui exercent entre elles, outre les interactions de London, essentiellement des interactions électrostatiques de Keesom (interactions dipôle permanent-dipôle permanent). Rappelons que les interactions entre les doublets non liants de l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène δ^+ de molécules

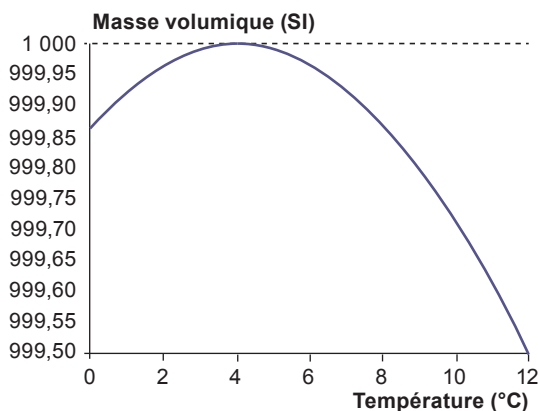
voisines sont des interactions particulières qui portent le nom de **liaisons** ou **ponts hydrogène**. Comme, à l'état liquide, ces interactions se forment et se rompent en permanence, la structure de l'eau n'est pas figée. Elle a une structure dite dynamique.

Masse volumique – densité

Pour les solutions aqueuses, la densité et la masse volumique sont étroitement liées :

$$d_{\text{solution}} = \frac{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{solution}}}{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{eau à } 4\text{ }^{\circ}\text{C}}}$$

Contrairement aux autres liquides, l'eau affiche un maximum de densité à l'état liquide. C'est en effet à 4 °C que l'eau présente une densité maximale. À 0 °C, au moment de la fusion de la glace, une partie des ponts hydrogène (environ 15 %) est détruite. Comme ces ponts servaient à maintenir la structure tétraédrique « aérée » de la glace, celle-ci s'effondre et les molécules peuvent dès lors occuper, pour une même masse, un volume plus petit. En conséquence, la masse volumique augmente. Elle est égale à 1,00 à la température de 4 °C.



Capacité calorifique

La **capacité calorifique molaire** particulièrement élevée de l'eau résulte de la structure organisée de l'eau liquide. Il existe en effet, à l'état liquide, des agrégats de molécules reliées entre elles par des ponts hydrogène.

Ces ponts hydrogène contribuent à l'augmentation du nombre de degrés de liberté de mouvements des molécules (vibrations des liaisons covalentes + vibrations des ponts hydrogène). Les molécules sont dès lors capables de dissiper une plus grande quantité d'énergie.



Rappelons que les capacités calorifiques molaires ont été définies précédemment comme les dérivées partielles des fonctions d'état U (énergie interne) et H (enthalpie) par rapport à la température :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

C_V est la capacité calorifique molaire définie à volume constant.

C_p est la capacité calorifique molaire définie à pression constante.

Pour les liquides : $C_p \approx C_v$ (pas d'effet de la pression sur les liquides).

La capacité calorifique molaire de l'eau est d'environ $75,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Elle est de $32,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour $\text{Na}(l)$ et de $28,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour $\text{Hg}(l)$. Elle est également beaucoup plus élevée que dans l'eau solide ($37,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et dans la vapeur d'eau ($33,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) au moment où tous les ponts hydrogène ont été détruits.

Constante diélectrique

Un paramètre intéressant qui caractérise l'eau est sa constante diélectrique, grandeur qui reflète la polarisabilité électrique du milieu. Plus la constante diélectrique d'un solvant liquide (l'eau en particulier) est élevée, plus sa capacité à dissocier un composé ionique est importante.

La **constante diélectrique** ϵ_r de l'eau vaut 78,5 à 25 °C. Elle peut être définie en se référant à la loi de Coulomb qui stipule que deux particules chargées, q_1 et q_2 , séparées par une distance r dans un milieu liquide, exercent une force d'attraction (q_1 et q_2 de signes opposés) ou de répulsion (q_1 et q_2 de mêmes signes) qui se calcule d'après la relation :

$$F = \frac{k \cdot q_1 \cdot q_2}{\epsilon_r \cdot r^2}$$

k est une constante de proportionnalité.

Cela signifie qu'en solution aqueuse, les forces d'attractions qui s'exercent entre ions de signes contraires sont réduites d'un facteur égal à la valeur de la constante diélectrique et du carré de la distance.

N.B. : Les liquides caractérisés par des constantes diélectriques faibles ($\epsilon_r < 3$) sont de médiocres solvants pour les composés ioniques. L'acétone (CH_3COCH_3) est un liquide caractérisé par une constante diélectrique de 21, l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) de 24 et le méthanol (CH_3OH) de 33. Ces solvants, moins efficaces que l'eau, sont néanmoins capables de dissoudre en partie les composés ioniques.

Points de fusion et d'ébullition

L'eau possède des points de fusion et d'ébullition élevés (0 et 100 °C, sous 1 atm) par rapport à d'autres composés de masse molaire voisine.

	$M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	$T_{\text{cong}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{\text{éb}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	Type d'interactions
CH_4	16,05	-182	-164	London
NH_3	17,04	-78	-33	London – Keesom – Debye et ponts hydrogène
H_2O	18,02	0	100	London – Keesom – Debye et ponts hydrogène (plus énergétiques)

Ces valeurs sont le reflet des interactions plus importantes entre les molécules d'eau qu'entre les molécules de CH_4 ou de NH_3 . Au point de fusion, lorsque l'eau passe de l'état solide à l'état liquide, à température et pression constantes, une certaine quantité d'énergie est absorbée sous forme de chaleur sans que cela n'élève la température du système. L'énergie communiquée au milieu sert à augmenter l'entropie (désordre du système) en rompant une partie des ponts hydrogène ($\pm 15 \%$). Cette énergie est aussi appelée chaleur latente de fusion. De même, à la température d'ébullition de l'eau, la quantité d'énergie nécessaire à la transformation de l'eau liquide en vapeur d'eau, aussi appelée

chaleur latente d'ébullition, ne sert pas à augmenter la température du liquide mais bien à désorganiser davantage le système en rompant les ponts hydrogène restants ($\pm 85 \%$). Ces changements d'état sont des phénomènes endothermiques. À la température du changement de phase, la **variation d'enthalpie standard de fusion de l'eau** est égale à $6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la **variation d'enthalpie standard de vaporisation de l'eau** vaut $40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

N.B. : La variation d'enthalpie standard de vaporisation de l'eau vaut $44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C .

Remarque

La formation de la glace met en jeu une importante quantité de chaleur. Cela explique pourquoi la neige se forme lentement en hiver et fond lentement au printemps.

Fiche 3

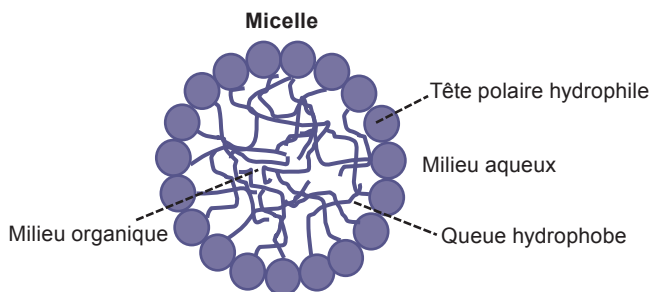
Solutés

En phase aqueuse, les solutés peuvent être classés en différentes catégories selon le comportement qu'ils adoptent dans l'eau :

Se distinguent ainsi :

- les **composés polaires** (ioniques ou non) qui peuvent être des électrolytes forts, faibles ou des non-électrolytes ;
- les **composés non polaires** qui ne se dissolvent pas dans la phase liquide aqueuse et sont donc insolubles ;
- les **composés** au comportement « dual », appelés **amphiphiles**. Ces composés possèdent une partie polaire ou ionique et une partie non polaire au sein de la même molécule. Leur solubilité est limitée et ils cherchent à s'associer dans l'eau de manière à satisfaire leurs deux pôles opposés. Ces composés s'organisent en **micelles** en solution aqueuse et sont dits lyotropes (terme propre aux cristaux liquides).

Exemple : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ avec $n \geq 12$ – acide gras



Remarque

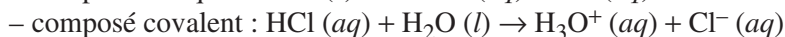
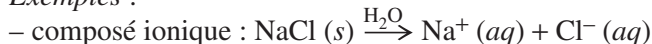
Certains composés non polaires, comme le benzène (C_6H_6) et l'éthoxyéthane (éther diéthylique, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), sont néanmoins partiellement solubles dans l'eau.

Électrolytes forts

Les **électrolytes forts** sont des composés ioniques ou covalents qui existent exclusivement sous forme d'ions en solution aqueuse.

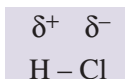
Les solutions d'électrolytes forts sont conductrices de l'électricité.

Exemples :

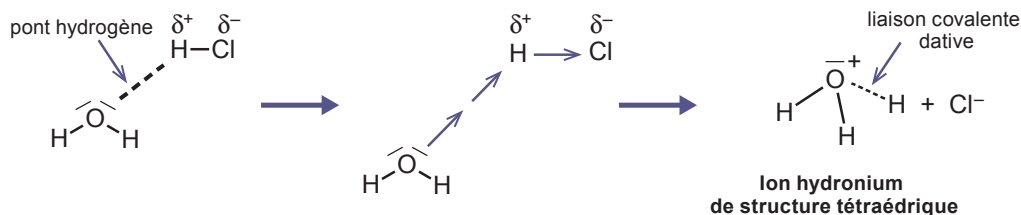


N.B. : Dans le cas des composés covalents (comme HCl), la réaction n'est pas considérée comme une dissociation (processus physique) mais plutôt comme un transfert de proton (processus chimique).

Notons que, dans le cas du chlorure d'hydrogène HCl, le composé possède, à l'état gazeux, une structure covalente polarisée :



En solution, il existe dès lors une attraction importante entre l'atome d'hydrogène δ^+ du chlorure d'hydrogène et un doublet non liant de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau voisine avec formation d'un pont hydrogène. Le doublet non liant de l'atome d'oxygène de l'eau (base de Lewis) va attirer l'atome d'hydrogène d'HCl (acide de Lewis) pour former une nouvelle liaison avec une molécule d'eau et former un ion hydronium H_3O^+ .

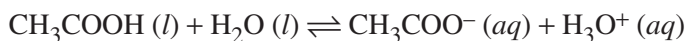


Électrolytes faibles

En phase aqueuse, les **électrolytes faibles** ne sont que partiellement dissociés. Ils existent sous forme d'un mélange de formes ioniques et de formes moléculaires en équilibre.

Les solutions d'électrolytes faibles sont de mauvais conducteurs de l'électricité.

Exemples : NH_3 , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$...

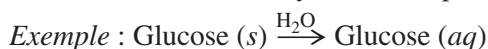


Les réactions de $\text{HCl}(aq)$ et de $\text{CH}_3\text{COOH}(aq)$ avec l'eau sont appelées réactions d'ionisation.

Non-électrolytes

Une substance qui existe exclusivement sous forme moléculaire en solution aqueuse est dite **non-électrolyte**. L'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) et le glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) sont deux substances non-électrolytes.

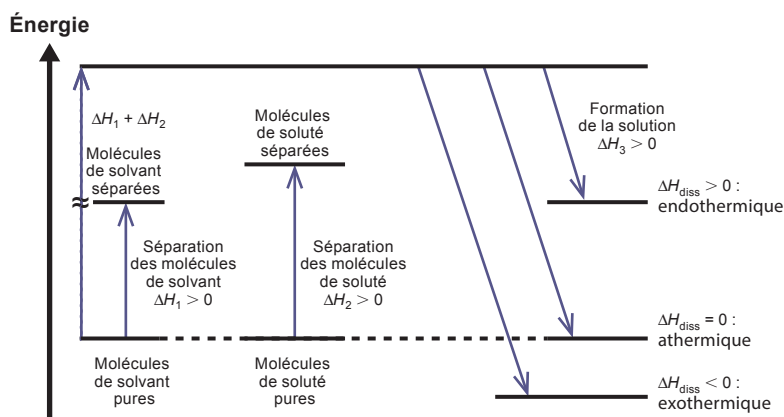
Les solutions de non-électrolytes ne sont pas conductrices de l'électricité.



Mise en solution

Pour comprendre pourquoi certains composés se dissolvent et d'autres pas, deux grandeurs sont à prendre en considération : la chaleur associée à la mise en solution (ΔH) et les **interactions moléculaires** qui s'exercent entre le solvant et les solutés.

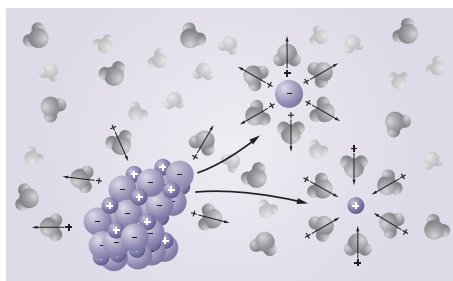
Pour qu'un soluté A puisse être mis en solution dans un solvant B, il faut rompre les interactions qui existent entre les molécules de soluté A ($A-A$, ΔH_2) et les interactions qui existent entre les molécules de solvant B ($B-B$, ΔH_1). Ensuite, des interactions soluté-solvant ($A-B$, ΔH_3) peuvent se former pour stabiliser le système. Le bilan de ces trois opérations peut correspondre à un processus endothermique, athermique ou exothermique comme le montre la figure ci-après. Nous avons donc : $\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$.



Si le solvant est aqueux, les interactions sont essentiellement des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogène. Les interactions entre molécules de soluté ($A-A$) sont, selon le cas, soit ioniques (NaCl), soit de type Van der Waals (CH_3OH), soit des ponts hydrogène (glucose).

Interactions ioniques

Dans un sel comme NaCl , le solide cristallin est ionique. La maille cristalline est occupée par des ions (anions-cations) disposés en alternance dans les trois directions de l'espace et qui s'attirent par des forces de Coulomb. Introduits dans l'eau, les ions formés créent avec l'eau des interactions ions-dipôles capables de conduire à la dislocation de la structure cristalline. Les ions libérés s'hydratent, c'est-à-dire qu'ils s'entourent d'une couche de molécules d'eau, ce qui empêche leur recombinaison.

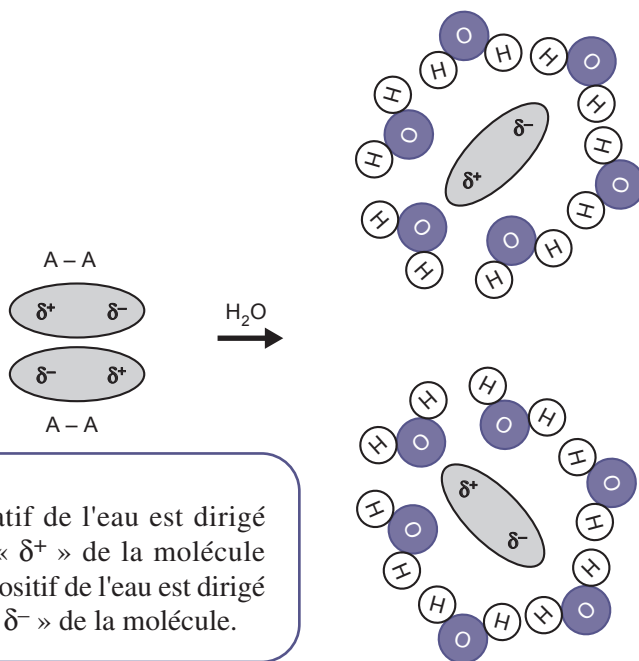


Remarque

L'eau est un liquide organisé. Les nombreux ponts hydrogène, qui subsistent dans le liquide après la fusion, permettent aux dipôles individuels de chaque molécule de s'organiser (s'aligner) dans les agrégats formés, de manière à créer un « macrodipôle » capable de dissocier un solide cristallin.

Interactions de Van der Waals

Si les interactions entre les molécules de soluté polaire (A–A) sont de type Van der Waals (Keesom, Debye et London) et/ou des ponts hydrogène, ces molécules vont également se solvater, ou plus précisément s'hydrater dans l'eau, c'est-à-dire s'entourer d'un certain nombre de molécules d'eau.



Remarque

Le pôle négatif de l'eau est dirigé vers la partie « δ^+ » de la molécule A–A. Le pôle positif de l'eau est dirigé vers la partie « δ^- » de la molécule.

Lors de la mise en solution du soluté dans le solvant, les trois situations suivantes peuvent se rencontrer :

- Si les interactions A–A, B–B et A–B sont de même nature et de forces comparables, le soluté et le solvant se mélangeront de façon aléatoire, sans demande d'énergie. La variation d'enthalpie de dissolution est athermique ($\Delta H_{\text{diss}} = 0$). La solution obtenue est dite « idéale ». Cette situation se rencontre par exemple lorsqu'un soluté de type hydrocarbure (*n*-hexane, A–A) est introduit dans un solvant également de type hydrocarbure (*n*-octane, B–B). Les interactions sont de type London (forces de dispersion) dans tous les cas (A–A, B–B et A–B).

- Si les interactions A–B sont plus nombreuses que les interactions A–A ou B–B, la dissolution est exothermique ($\Delta H_{\text{diss}} < 0$).

Cette situation se rencontre lorsqu'un soluté polaire (CH_3OH) est introduit dans un solvant polaire (eau). Les interactions dans le méthanol et dans l'eau sont de type London, Debye, Keesom et ponts hydrogène. Néanmoins, les ponts hydrogène entre le soluté et le solvant se forment plus facilement qu'entre deux molécules de soluté (A–A), l'eau étant une molécule plus petite et moins encombrante qu'une molécule de méthanol.

- Si les interactions A–B sont moins nombreuses que les interactions A–A ou B–B, la dissolution est endothermique ($\Delta H_{\text{diss}} > 0$).

Cette situation se rencontre lorsqu'un soluté apolaire (*n*-hexane) est introduit dans un solvant polaire (eau). Elle conduit à une séparation de phases.

Pouvoir de solvation

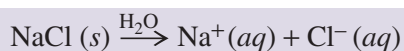
Cas des solutés solides

Quand du chlorure de sodium (NaCl) solide est dissous dans l'eau, tous les éléments formés (ions) sont uniformément dispersés au sein de la solution. Celle-ci est homogène pour autant que la concentration en NaCl dissous ne dépasse pas sa solubilité ($357 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C).

Si NaCl(s) est le soluté et l'eau le solvant :

La **dissolution des solides ioniques** dans l'eau se déroule en trois étapes : 1) dissociation du solide en ions, 2) solvation des ions par les molécules du solvant, 3) dispersion des ions dans le solvant.

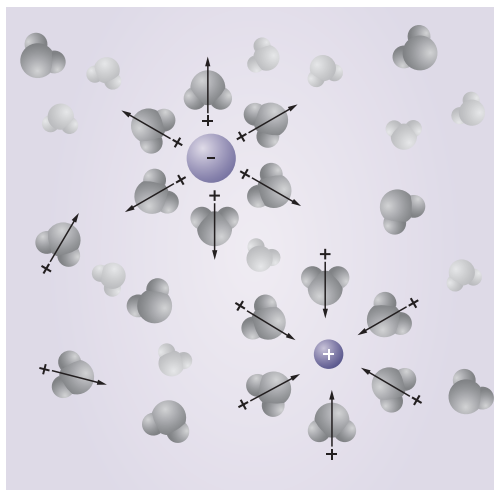
La dissolution se représente par l'équation suivante :



Dans ce cas précis, il s'agit d'une dissociation.

La nature du solvant est indiquée sur la flèche.

Les ions formés, $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$, qui se détachent du cristal sont, à la suite d'interactions électrostatiques ions-dipôles, entourés par une couche de molécules d'eau, qui les protège d'une recombinaison éventuelle : ils sont **solvatés** (on peut préciser dans ce cas hydratés par des molécules d'eau).



La formation d'un ion solvaté est un processus exothermique, qui stabilise le système en lui faisant perdre de l'énergie.

La dissolution d'un soluté solide peut se représenter comme le résultat de deux étapes hypothétiques :



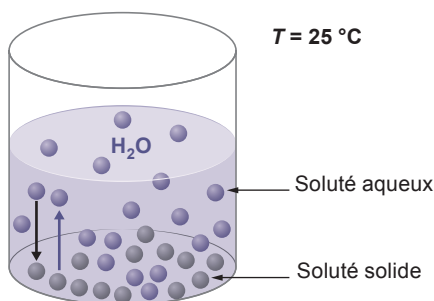
Le solide, une fois sous forme liquide, peut former, avec le solvant, une **solution idéale** qui n'implique aucun changement d'énergie. Si au contraire, la dissolution implique,

quant à elle, une absorption d'énergie ΔH_{diss} qui dépend de l'importance des forces d'attractions entre les molécules du soluté, il y a compétition entre la recherche d'une **entropie maximale** qui favorise la dissolution et la recherche d'une **énergie minimale** contrecarrant celle-ci. La solubilité du soluté est donc limitée et il se forme une solution qui représente le meilleur compromis entre une entropie portée au maximum et une énergie réduite au minimum.

La quantité de soluté solide qui peut être introduite en solution dépend entre autres de la nature du soluté.

Exemple

La quantité de $\text{NaCl}(s)$ qui peut être introduite dans 1 L d'eau à 20 °C est de 357 g et celle de $\text{KCl}(s)$ est de 344 g. Ces concentrations correspondent, à une température choisie, à la quantité maximale de sel qui peut être introduite dans un volume donné d'eau avant que ne se dépose un solide au fond du récipient. Au moment où le solide apparaît et sédimente, la solution est **saturée**.



À la saturation, un **équilibre dynamique** s'installe entre le solide et le liquide. À l'échelle moléculaire, cela signifie que la vitesse de passage du soluté de l'état solide dans la phase aqueuse est égale à la vitesse du processus inverse.

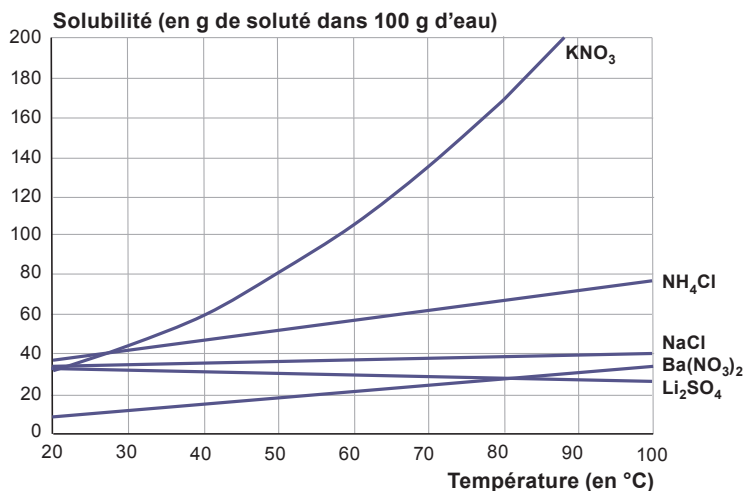
Lorsqu'on est à saturation, la **solubilité** est définie comme la quantité maximale d'une substance qu'il est possible de dissoudre dans un volume donné de solvant, à une température qui doit être précisée car, dans la plupart des cas, la solubilité d'un composé en dépend.

La solubilité s d'un composé $A(\text{solide})$ dans un solvant est donc sa concentration à l'équilibre :



$$s = [A]_{\text{éq}}$$

La figure ci-dessous montre l'influence de la température sur la solubilité de divers sels solides dans l'eau.



Par convention, un composé est dit « entièrement soluble » si sa solubilité est supérieure à 0,1 mole par litre de solution.

Un composé sera dit « peu soluble » si sa solubilité est inférieure à 0,1 mole par litre de solution. Le terme « insoluble » sera utilisé pour des composés très peu solubles, qui ont une solubilité inférieure à $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Table 2

En général, on peut prédire les solubilités des composés ioniques en faisant appel à quelques règles simples.

Exemples

Si on considère en phase aqueuse, à 25 °C, les solides suivants :

- NaCl : règles 2 et 3 : le composé est soluble ;
- AgCl : exception à la règle 3 : le composé est insoluble ;
- AgNO₃ : règle 1 : le composé est soluble ;
- Li₂CO₃ : règles 2 et 5 : comme la règle 2 prime, le composé est soluble.

À l'équilibre, la solubilité, exprimée en grammes par litre de solvant, est appelée **concentration massique** ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). Néanmoins, la **concentration molaire** (ou **molarité**) est la grandeur de concentration la plus usitée en chimie.

La **concentration molaire**, représentée par le symbole C , est définie comme étant le nombre de moles d'un soluté *par litre de solution* ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La concentration molaire à l'équilibre est notée à l'aide de crochets ([]) encadrant la formule chimique du composé.

Exemple :

- concentration initiale en NaCl : C_{NaCl} ;
- concentration à l'équilibre en NaCl : $[\text{NaCl}]$.

N.B. : La définition de la concentration fait intervenir le volume de *solution* et non celui du solvant.

Exemple

Le sulfate d'hydrogène commercial (anciennement appelé acide sulfurique) est mis en vente sous forme d'une solution qui contient 96,7 % en masse d'acide (donc 3,3 % d'eau). Pour connaître la concentration molaire d'une telle solution, il faut nécessairement connaître la masse volumique de celle-ci.

Première méthode :

La masse volumique de H_2SO_4 vaut $1,83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

→ La masse de 1 litre de solution vaut 1 830 g.

Dans cette solution, il y a seulement 96,7 % de H_2SO_4 soit :

$$0,967 \times 1\,830 \text{ g} = 1\,769,6 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Comme la masse molaire de l'acide H_2SO_4 est de $98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\text{Nombre de moles de } \text{H}_2\text{SO}_4 = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{1\,769,6 \text{ g}}{98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18,04 \text{ mol}$$

$$\text{Concentration molaire de } \text{H}_2\text{SO}_4 = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 18,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Deuxième méthode :

Par définition, la concentration molaire exprime le nombre de moles de soluté par litre de

$$\text{solution : } C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{solution}}}$$

$$\text{Or, } n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \rightarrow C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{1}{V_{\text{solution}}}$$

Comme la masse de sulfate d'hydrogène peut être trouvée grâce au pourcentage en masse d'acide dans la solution ($w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) :

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{solution}} \cdot w_{\text{H}_2\text{SO}_4} \rightarrow C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{solution}} \cdot w_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{1}{V_{\text{solution}}}$$

$$\text{c'est-à-dire } C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{solution}} \cdot \frac{w_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

$$\text{Dans notre exemple, } C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1\,830 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{0,967}{98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme le volume d'une solution dépend de la température, la concentration en dépend également. C'est un désavantage que les fractions molaires ou massiques ne présentent pas.

La **fraction molaire** du soluté (x_1) ou du solvant (x_2) est le rapport entre le nombre de moles de ce composant et le nombre total de moles de tous les composants de la solution.

Pour un nombre arbitraire (i) de composants, nous aurons :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

Il est toujours vrai que la somme de toutes les fractions molaires est égale à 1 :

$$x_1 + x_2 + \dots + x_i = 1$$

La fraction molaire est un nombre compris entre 0 et 1.