

mini Manuel

de

chimie générale

Chimie des solutions

Cours + Exos

2^e édition

Elisabeth Bardez

Professeur des Universités honoraire
au Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris)

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2008, 2014
5 rue Laromiguière, 75005 Paris

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-071416-2

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, massique et molale	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) Solvolysse 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	23
2.1	La molécule d'eau et l'eau liquide pure	24
	a) La molécule d'eau isolée	24
	b) L'eau solide	25
	c) L'eau liquide	26

2.2 Hydratation des ions	30
a) Interactions ion-dipôle	30
b) Liaisons de coordination	31
c) Stabilité chimique des cations hydratés	32
d) L'ion H^+ et son hydratation	32
e) Enthalpie d'hydratation	34
f) Labilité des molécules d'eau d'hydratation	35
g) Cas des ions très peu polarisants	35
2.3 L'eau, solvant ionisant, dissociant et amphotère	36
a) Dissolution des cristaux ioniques par l'eau	36
b) Dissolution de substances à caractère acide ou basique	37
2.4 Aspects thermodynamiques de la dissolution des cristaux ioniques	38
a) Enthalpie de dissolution	38
b) Entropie et enthalpie libre de dissolution	40
2.5 Activité des ions en solution aqueuse	40
2.6 Noms et formules des ions et des composés ioniques	42
a) Tableaux des principaux ions	42
b) Formules et noms des composés ioniques	45
Points clefs	45
Exercices	46
Solutions	47
3 Acides et bases en solution aqueuse pH, K_A et pK_A	51
3.1 H_3O^+, OH^-, et auto-ionisation de l'eau	52
a) Auto-ionisation de l'eau liquide	52
b) H_3O^+ , OH^- dans l'eau : des ions ?	53
3.2 Acides et bases : histoire, modèles et définitions	54
a) Histoire et vocabulaire	54
b) Théorie d'Arrhenius	55
c) Théorie de Brønsted-Lowry	57
3.3 Autoprotolyse de l'eau	60
a) De l'auto-ionisation à l'autoprotolyse	60
b) Produit ionique de l'eau	60
c) Rétrogradation de l'équilibre d'autoprotolyse	62

3.4 Concept de pH	64
a) Origine du concept de pH	64
b) Définition actuelle du pH	64
c) Validité de la formule approchée $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$	64
d) Échelle de pH en solution aqueuse	65
Encadré 2. Acides et bases au quotidien	
De la canette de boisson à l'odeur du poisson	66
3.5 Force des acides et des bases dans l'eau	67
a) Couple acide/base et réaction acide-base	67
b) Acides et bases forts. Nivellement par le solvant	68
c) Acides et bases faibles. K_A et $\text{p}K_A$	69
3.6 Prédominance et diagramme de distribution des espèces en fonction du pH	74
a) Répartition des espèces acido-basiques à un pH donné	74
b) Distribution en fonction du pH	75
Encadré 3. Acido-basicité de Lewis	79
Points clefs	79
Exercices	80
Solutions	83
4 pH des solutions d'acides et de bases	89
4.1 Méthode de résolution, conventions de langage et d'écriture	90
a) Méthodologie du calcul de pH	90
b) Conventions de langage et d'écriture	91
4.2 pH d'une solution d'un monoacide fort	93
a) Présentation générale	93
b) Acide fort à $c \geq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	93
c) Acide fort à $c < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	94
4.3 pH d'une solution d'une monobase forte	95
a) Présentation générale	95
b) Base d'Arrhenius : soude NaOH	95
c) Base de Brønsted : éthanolate de sodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	96
d) Solutions basiques : du calcul à la pratique	96

4.4 pH d'une solution d'un monoacide faible	97
a) Présentation générale	97
b) Approximations et résolution	97
c) Comment prévoir l'importance de la dissociation de l'acide ?	98
d) Prise en compte de l'autoprotolyse de l'eau ($6,5 < \text{pH} < 7$)	100
4.5 pH d'une solution d'une monobase faible	101
a) Présentation générale	101
b) Approximations et résolution	102
c) Comment prévoir l'importance de la protonation de la base ?	103
4.6 pH de solutions de polyacides ou de polybases	104
a) Diacides et polyacides	104
b) Dibases et polybases	104
4.7 pH de mélanges d'acides (ou de mélanges de bases)	105
a) Mélange de deux monoacides forts	105
b) Mélange d'un monoacide fort et d'un monoacide faible	105
c) Mélange de deux acides faibles	106
Points clefs	107
Exercices	107
Solutions	109
5 Réactions acide-base – Dosages et Tampons	116
5.1 Constantes des équilibres acide-base	117
a) Définitions, symbolisme et convention	117
b) Équilibre résultant du mélange acide fort-base forte	118
c) Équilibre résultant du mélange acide fort-base faible	119
d) Équilibre résultant du mélange base forte-acide faible	119
e) Équilibre résultant du mélange acide faible-base faible	119
5.2 Réactions acide-base quantitatives et pH à l'équivalence. Sels	120
a) Acide fort – base forte	121
b) Acide fort – base faible	121
c) Base forte – acide faible	122

d) Acide faible – base faible	122
e) pH des solutions de sels	124

5.3 pH des solutions d'amphotères **124**

Encadré 4. Levure chimique et acido-basicité **126**

5.4 Dosages acido-basiques **127**

a) Généralités sur les dosages	127
b) Dosage d'un monoacide fort par une monobase forte	129
c) Dosage d'une monobase forte par un monoacide fort	131
d) Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte	132
e) Dosage des acidités successives d'un diacide	134

5.5 Solutions tampons **137**

a) Définitions	137
b) Constitution d'un système tampon	137
c) Pouvoir tampon	139
d) Résistance aux ajouts « modérés » d'acide ou de base	140
e) Réalisation d'une solution tampon	140
f) Pseudo-tampons	141

Encadré 5. Réactions acide-base : de la thermodynamique à la cinétique **142**

Points clefs **143**

Exercices **144**

Solutions **147**

6 Complexation Solubilité des composés ioniques **156**

6.1 Complexes **157**

a) Présentation générale	157
b) Nomenclature	158

6.2 Équilibres de complexation **160**

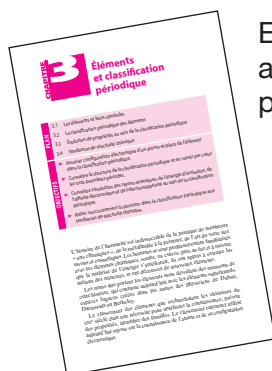
a) Constantes globales d'équilibre	160
b) Constantes successives d'équilibre	162

6.3 Équilibre de solubilité	162
a) Solution saturée et équilibre de solubilité	162
b) Solubilité	163
c) Distinction entre composés solubles et composés insolubles	164
6.4 Composés très peu solubles	164
a) Produit de solubilité	164
b) Déplacement de l'équilibre de solubilité	168
6.5 Hydroxydes métalliques	170
a) Considérations générales	170
b) Hydroxydes non amphotères	171
c) Hydroxydes amphotères	172
Encadré 6. Le calcium fait des complexes	173
Encadré 7. Les éléphants et le vinaigre	174
Points clefs	176
Exercices	177
Solutions	180
7 Oxydoréduction – États d'oxydation et réactions redox	187
7.1 Oxydants, réducteurs, couples redox	188
a) Oxydation du fer par le dichlore	188
b) Oxydant, réducteur, couple redox	188
c) Réactions d'oxydoréduction	189
7.2 Nombres d'oxydation	190
a) Définition, symbole	190
b) Attribution du nombre d'oxydation	191
c) Éléments non métalliques à degrés d'oxydations multiples	192
d) Nombre d'oxydation et structure	192
7.3 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	194
a) Oxydation, réduction, et nombre d'oxydation	194
b) Équilibrer une réaction redox en utilisant les n. o.	195
Points clefs	196
Exercices	197
Solutions	199

8	Thermodynamique redox et potentiels d'électrode	203
8.1	Enthalpie libre d'une réaction redox	204
a)	Oxydation du zinc par les ions Cu^{2+}	204
b)	Enthalpie libre et constante d'équilibre d'une réaction redox	205
8.2	De la réaction redox directe à la pile	206
a)	Comment se produit l'oxydation du zinc par les ions Cu^{2+} ?	206
b)	Constitution et fonctionnement d'une pile. Principes généraux	206
c)	Pile Daniell	208
8.3	Fem, fem standard et constante d'équilibre d'une réaction redox	211
a)	Fem d'une pile et enthalpie libre de la réaction redox associée	211
b)	Constante d'équilibre d'une réaction de pile	212
8.4	Potentiels individuels d'électrode et formule de Nernst	213
a)	Électrode standard à hydrogène	214
b)	Potentiels standards d'électrode	214
c)	Potentiels de Nernst	215
8.5	Prévision des réactions d'oxydoréduction	217
a)	Échelle des potentiels d'électrode standards	217
b)	Réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement favorables	219
8.6	Stabilité de l'eau solvant vis-à-vis de l'oxydoréduction	220
a)	Systèmes oxydoréducteurs de l'eau	220
b)	Diagramme potentiel – pH de l'eau	222
	Encadré 8. L'aventure de l'électrode de verre et du pH-mètre	223
	Points clefs	225
	Exercices	226
	Solutions	230
	Annexes	237
	Index	241

Comment utiliser le Mini-Manuel ?

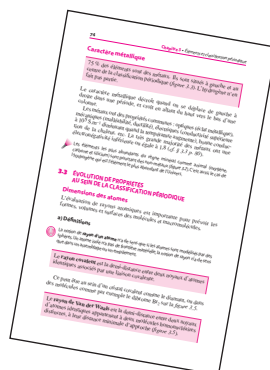
La page d'entrée de chapitre



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



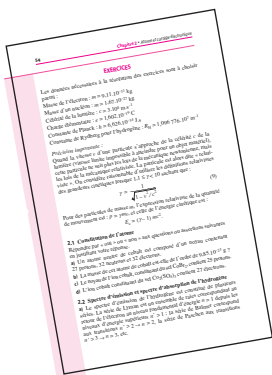
Un peu de méthode



Un exemple pour comprendre



Les points clés à retenir



Les exercices, QCM ou QROC

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

