

# mini Manuel

de

# Chimie générale

Chimie des solutions



Elisabeth Bardez

- L1/L2
- PCEM 1
- PH 1

**COURS  
+ EXOS**

DUNOD

# Table des matières

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Solutions ioniques</b>  | <b>3</b>  |
|          | <b>1.1 Solutions : définitions et constitution</b>                       | <b>3</b>  |
|          | a) Définitions   | 3         |
|          | b) Solvatation   | 4         |
|          | <b>1.2 Expressions de la composition d'une solution</b>                  | <b>5</b>  |
|          | a) Fraction molaire, fraction massique, fraction volumique               | 5         |
|          | b) Pourcentages (ou compositions centésimales)                           | 6         |
|          | c) Concentrations molaire et massique, molalité                          | 7         |
|          | <b>1.3 Solutions réelles et solutions idéales, activité</b>              | <b>8</b>  |
|          | a) Solutions réelles   | 8         |
|          | b) Solutions idéales et solutions infiniment diluées                     | 9         |
|          | c) Activité  | 9         |
|          | <b>1.4 Phénomènes régissant l'apparition d'ions en solution</b>          | <b>11</b> |
|          | a) Substances susceptibles de se dissoudre sous forme d'ions             | 12        |
|          | b) Solvolyse et ionisation   | 12        |
|          | c) Dissociation des paires d'ions et dispersion des ions                 | 13        |
|          | <b>Encadré 1. Les paires d'ions dans l'arsenal de la matière vivante</b> | <b>14</b> |
|          | <b>1.5 Force des électrolytes</b>  | <b>15</b> |
|          | a) Électrolyte fort, électrolyte faible                                  | 15        |
|          | b) Loi de dilution d'Ostwald   | 17        |
|          | <b>Points clefs</b>  | <b>18</b> |
|          | <b>Exercices</b>   | <b>19</b> |
|          | <b>Solutions</b>   | <b>20</b> |
| <b>2</b> | <b>L'eau, solvant des ions</b>   | <b>23</b> |
|          | <b>2.1 La molécule d'eau et l'eau liquide pure</b>                       | <b>24</b> |
|          | a) La molécule d'eau isolée  | 24        |
|          | b) L'eau solide  | 25        |
|          | c) L'eau liquide   | 26        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.2 Hydratation des ions</b>   | <b>30</b> |
| 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        |
| <b>2.3 Leau, solvant ionisant, dissociant et amphotère</b>  | <b>36</b> |
| a) Dissolution des cristaux ioniques par l'eau  | 36        |
| b) Dissolution de substances à caractère acide ou basique   | 37        |
| <b>2.4 Aspects thermodynamiques de la dissolution des cristaux ioniques</b>                         | <b>38</b> |
| a) Enthalpie de dissolution   | 38        |
| b) Entropie et enthalpie libre de dissolution   | 40        |
| <b>2.5 Activité des ions en solution aqueuse</b>  | <b>40</b> |
| <b>2.6 Noms et formules des ions et des composés ioniques</b>                                       | <b>42</b> |
| a) Tableaux des principaux ions   | 42        |
| b) Formules et noms des composés ioniques   | 45        |
| <b>Points clefs</b>   | <b>45</b> |
| <b>Exercices</b>  | <b>46</b> |
| <b>Solutions</b>  | <b>47</b> |
| <b>3 Acides et bases en solution aqueuse <math>pH</math>, <math>K_A</math> et <math>pK_A</math></b> | <b>51</b> |
| <b>3.1 <math>H_3O^+</math>, <math>OH^-</math>, et auto-ionisation de l'eau</b>                      | <b>52</b> |
| a) Auto-ionisation de l'eau liquide   | 52        |
| b) $H_3O^+$ , $OH^-$ dans l'eau : des ions ?  | 53        |
| <b>3.2 Acides et bases : histoire, modèles et définitions</b>                                       | <b>54</b> |
| a) Histoire et vocabulaire  | 54        |
| b) Théorie d'Arrhenius  | 55        |
| c) Théorie de Brønsted-Lowry  | 57        |
| <b>3.3 Autoprotolyse de l'eau</b>   | <b>60</b> |
| a) De l'auto-ionisation à l'autoprotolyse   | 60        |
| b) Produit ionique de l'eau   | 60        |
| c) Rétrogradation de l'équilibre d'autoprotolyse  | 62        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3.4 Concept de pH</b>   | <b>64</b> |
| a) Origine du concept de pH  | 64        |
| b) Définition actuelle du pH   | 64        |
| c) Validité de la formule approchée $pH = -\log_{10}[H_3O^+]$                      | 64        |
| d) Échelle de pH en solution aqueuse   | 65        |
| <b>Encadré 2. Acides et bases au quotidien</b>                                     | <b>66</b> |
| De la canette de boisson à l'odeur du poisson                                      | 66        |
| <b>3.5 Force des acides et des bases dans l'eau</b>                                | <b>67</b> |
| a) Couple acide/base et réaction acide-base  | 67        |
| b) Acides et bases forts. Nivèlement par le solvant                                | 68        |
| c) Acides et bases faibles. $K_A$ et $pK_A$  | 69        |
| <b>3.6 Prédominance et diagramme de distribution des espèces en fonction du pH</b> | <b>74</b> |
| a) Répartition des espèces acido-basiques à un pH donné                            | 74        |
| b) Distribution en fonction du pH  | 75        |
| <b>Encadré 3. Acido-basicité de Lewis</b>  | <b>79</b> |
| <b>Points clefs</b>  | <b>79</b> |
| <b>Exercices</b>   | <b>80</b> |
| <b>Solutions</b>   | <b>83</b> |
| <b>4 pH des solutions d'acides et de bases</b>                                     | <b>89</b> |
| <b>4.1 Méthode de résolution, conventions de langage et d'écriture</b>             | <b>90</b> |
| a) Methodologie du calcul de pH  | 90        |
| b) Conventions de langage et d'écriture  | 91        |
| <b>4.2 pH d'une solution d'un monoacide fort</b>                                   | <b>93</b> |
| 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        |
| <b>4.3 pH d'une solution d'une monobase forte</b>                                  | <b>95</b> |
| a) Présentation générale   | 95        |
| b) Base d'Arrhenius : soude NaOH   | 95        |
| c) Base de Brønsted : éthanolate de sodium $C_2H_5ONa$                             | 96        |
| d) Solutions basiques : du calcul à la pratique                                    | 96        |

|                     |   |            |
|---------------------|---|------------|
| <b>4.4</b>          | <b>pH d'une solution d'un monoacide faible</b>                        | <b>97</b>  |
| 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        |
| <b>4.5</b>          | <b>pH d'une solution d'une monobase faible</b>                        | <b>101</b> |
| a)                  | Présentation générale   | 101        |
| b)                  | Approximations et résolution  | 102        |
| c)                  | Comment prévoir l'importance de la protonation de la base ?           | 103        |
| <b>4.6</b>          | <b>pH de solutions de polyacides ou de polybases</b>                  | <b>104</b> |
| a)                  | Diacides et polyacides  | 104        |
| b)                  | Dibases et polybases  | 104        |
| <b>Encadré 4.</b>   | La potasse, une base née des cendres                                  | 105        |
| <b>4.7</b>          | <b>pH de mélanges d'acides (ou de mélanges de bases)</b>              | <b>106</b> |
| 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        |
| <b>Points clefs</b> |   | 108        |
| <b>Exercices</b>    |   | 108        |
| <b>Solutions</b>    |   | 110        |
| <b>5</b>            | <b>Réactions acide-base – Dosages et Tampons</b>                      | <b>116</b> |
| <b>5.1</b>          | <b>Constantes des équilibres acide-base</b>                           | <b>117</b> |
| 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        |
| <b>5.2</b>          | <b>Réactions acide-base quantitatives et pH à l'équivalence. Sels</b> | <b>120</b> |
| 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        |
| <b>5.3</b>          | <b>pH des solutions d'amphotères</b>                        | <b>124</b> |
| <b>Encadré 5.</b>   | Levure chimique et acido-basicité                           | 126        |
| <b>5.4</b>          | <b>Dosages acido-basiques</b>                               | <b>127</b> |
| 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        |
| <b>5.5</b>          | <b>Solutions tampons</b>                                    | <b>137</b> |
| 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        |
| <b>Encadré 6.</b>   | Réactions acide-base : de la thermodynamique à la cinétique | 142        |
| <b>Points clefs</b> |   | 143        |
| <b>Exercices</b>    |   | 144        |
| <b>Solutions</b>    |   | 147        |
| <b>6</b>            | <b>Complexation Solubilité des composés ioniques</b>        | <b>156</b> |
| <b>6.1</b>          | <b>Complexes</b>  | <b>157</b> |
| a)                  | Présentation générale                                       | 157        |
| b)                  | Nomenclature  | 158        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>6.2 Équilibres de complexation</b>                          | <b>160</b> |
| a) Constantes globales d'équilibre                             | 160        |
| b) Constantes successives d'équilibre                          | 162        |
| <b>6.3 Équilibre de solubilité</b>                             | <b>162</b> |
| a) Solution saturée et équilibre de solubilité                 | 162        |
| b) Solubilité  | 163        |
| c) Distinction entre composés solubles et composés insolubles  | 164        |
| <b>6.4 Composés très peu solubles</b>                          | <b>164</b> |
| a) Produit de solubilité                                       | 164        |
| b) Déplacement de l'équilibre de solubilité                    | 168        |
| <b>6.5 Hydroxydes métalliques</b>                              | <b>170</b> |
| a) Considérations générales                                    | 170        |
| b) Hydroxydes non amphotères                                   | 171        |
| c) Hydroxydes amphotères                                       | 172        |
| <b>Encadré 7. Le calcium fait des complexes</b>                | <b>173</b> |
| <b>Points clefs</b>  | <b>174</b> |
| <b>Exercices</b>   | <b>175</b> |
| <b>Solutions</b>   | <b>178</b> |
| <b>7 Oxydoréduction – États d'oxydation et réactions redox</b> | <b>185</b> |
| <b>7.1 Oxydants, réducteurs, couples redox</b>                 | <b>186</b> |
| a) Oxydation du fer par le dichlore                            | 186        |
| b) Oxydant, réducteur, couple redox                            | 186        |
| c) Réactions d'oxydoréduction                                  | 187        |
| <b>7.2 Nombres d'oxydation</b>                                 | <b>188</b> |
| a) Définition, symbole   | 188        |
| b) Attribution du nombre d'oxydation                           | 189        |
| c) Éléments non métalliques à degrés d'oxydations multiples    | 190        |
| d) Nombre d'oxydation et structure                             | 190        |
| <b>7.3 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction</b>         | <b>192</b> |
| a) Oxydation, réduction, et nombre d'oxydation                 | 192        |
| b) Équilibrer une réaction redox en utilisant les n. o.        | 193        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Encadré 8. Acidithiobacillus ferrooxidans : une bactérie qui oxyde, précipite, et dépollue... entre pH 1 et 3</b> | <b>194</b> |
| <b>Points clefs</b>  | <b>196</b> |
| <b>Exercices</b>   | <b>197</b> |
| <b>Solutions</b>   | <b>198</b> |
| <b>8 Thermodynamique redox et potentiels d'électrode</b>   | <b>202</b> |
| <b>8.1 Enthalpie libre d'une réaction redox</b>  | <b>203</b> |
| a) Oxydation du zinc par les ions $\text{Cu}^{2+}$   | 203        |
| b) Enthalpie libre et constante d'équilibre d'une réaction redox   | 204        |
| <b>8.2 De la réaction redox directe à la pile</b>  | <b>205</b> |
| a) Comment se produit l'oxydation du zinc par les ions $\text{Cu}^{2+}$ ?  | 205        |
| b) Constitution et fonctionnement d'une pile. Principes généraux   | 205        |
| c) Pile Daniell  | 207        |
| <b>8.3 Fem, fem standard et constante d'équilibre d'une réaction redox</b>   | <b>210</b> |
| a) Fem d'une pile et enthalpie libre de la réaction redox associée   | 210        |
| b) Constante d'équilibre d'une réaction de pile  | 211        |
| <b>8.4 Potentiels individuels d'électrode et formule de Nernst</b>   | <b>212</b> |
| a) Électrode standard à hydrogène  | 213        |
| b) Potentiels standards d'électrode  | 213        |
| c) Potentiels de Nernst  | 214        |
| <b>8.5 Prédiction des réactions d'oxydoréduction</b>   | <b>216</b> |
| a) Échelle des potentiels d'électrode standards  | 216        |
| b) Réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement favorables   | 218        |
| <b>8.6 Stabilité de l'eau solvant vis-à-vis de l'oxydoréduction</b>  | <b>219</b> |
| a) Systèmes oxydoréducteurs de l'eau   | 219        |
| b) Diagramme potentiel – pH de l'eau   | 221        |
| <b>Points clefs</b>  | <b>222</b> |
| <b>Exercices</b>   | <b>223</b> |
| <b>Solutions</b>   | <b>227</b> |
| <b>Annexes</b>   | <b>235</b> |
| <b>Index</b>   | <b>239</b> |

# MINI MANUEL

Elisabeth BARDEZ

## Mini Manuel de Chimie générale Chimie des solutions

**Comment aller à l'essentiel, comprendre les méthodes et les démarches avant de les mettre en application ?**

Conçus pour faciliter aussi bien l'apprentissage que la révision, les Mini Manuels proposent **un cours concis et richement illustré** pour vous accompagner jusqu'à l'examen. Des **exemples sous forme d'encarts, des mises en garde et des méthodes** pour éviter les pièges et connaître les astuces, enfin **des exercices, QCM ou QROC tous corrigés** complètent le cours.

Ce Mini Manuel de Chimie générale présente l'essentiel à comprendre et à savoir en chimie des solutions pour tout étudiant en L1/L2 de Sciences de la Matière ou Sciences de la Vie et de la Terre, en PCEM 1 et en PH 1. L'auteur met l'accent sur le sens physique des concepts et des calculs et a le souci constant d'articuler les notions fondamentales avec les préoccupations de la vie d'aujourd'hui (environnement, énergie, santé, recherche...).

### Contenu :

- Solutions ioniques
- L'eau solvant
- Acides et bases
- pH des solutions
- Dosages et tampons
- Complexations - solubilité des composés ioniques
- Oxydoréduction
- Thermodynamique redox et potentiels d'électrodes

### Elisabeth Bardez

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

### Public :

- ◆ L1/L2 Sciences de la Matière et Sciences de la Vie
- ◆ PCEM1
- ◆ PH1



9 782100 518579

6661433

ISBN 978-2-10-051857-9

[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

