

RENÉ GABORIAUD

# Physico-Chimie des solutions

*Cours et problèmes corrigés*



Enseignement  
de la  
Chimie

MASSON 

2

2-540-3-1

*Enseignement de la Chimie*



# Physico-Chimie des solutions

Cours et problèmes corrigés

**René GABORIAUD**

*Professeur à l'université Paris VI*

**MASSON** 

*Paris Milan Barcelone*

# TABLE DES MATIERES

Avant-propos

XII

## CHAPITRE 1. Généralités sur les interactions moléculaires

1) Généralités	1
1a) <i>Remarques concernant les macromolécules</i>	2
2) Energie d'interaction	3
3) Divers types de forces attractives	4
3a) <i>Interactions entre ions</i>	4
3b) <i>Interactions entre ions et dipôles</i>	5
3b-1) Dipôles fixes	5
3b-2) Dipôles mobiles	5
3b-3) Dipôles induits	6
3c) <i>Interactions entre dipôles</i>	6
3c-1) Dipôles permanents fixe et mobile	6
3c-2) Dipôles permanents mobiles	6
3c-3) Dipôle permanent et dipôle induit	7
3c-4) Interactions entre dipôles instantanés	7
3d) <i>Interactions hydrophobes</i>	7
3e) <i>Bilan des interactions</i>	8
3e - 1) Introduction des forces de répulsion	8
3e - 2) Participation des diverses forces d'attraction	9
3e - 3) Cas des colloïdes	9
3f) <i>Exemples de liens entre deux squelettes hydrocarbonés</i>	10
4) Conséquences sur les divers états du corps pur	11
4a) <i>Gaz parfait</i>	11
4b) <i>Gaz comprimé</i>	11
4c) <i>Cas des liquides</i>	12
4d) <i>Fluides supercritiques</i>	14
4e) <i>Cas des solides</i>	14
5) Phénomènes de surface: tension superficielle	14
6) Phénomènes de contact	18
6a) <i>Adhésion, cohésion</i>	18
6b) <i>Angle de contact</i>	19
6c) <i>Angle de raccordement avec une paroi</i>	20
6d) <i>Phénomènes de capillarité</i>	20
7) Cas particulier des solutions	20

## CHAPITRE 2. Rappels de Thermodynamique

1) Notion de système. Postulat de l'équilibre macroscopique.	
Fonctions d'état	22
2) Importance de la fonction enthalpie libre (G)	24
3) Principes et définitions	25
3a) <i>Energie interne (U)</i>	25
3b) <i>Enthalpie (H)</i>	26
3c) <i>Entropie (S)</i>	26
3d) <i>Enthalpie libre (G)</i>	28
3e) <i>Illustration et commentaires</i>	29
4) Relations différentielles (transformations réversibles)	31
5) Expressions de l'enthalpie libre	31
5a) <i>Cas des corps purs solides ou liquides (phases condensées)</i>	32
5b) <i>Cas des corps purs gazeux</i>	32
5c) <i>Cas des mélanges de gaz</i>	33
5d) <i>Cas des solutions diluées</i>	33
5e) <i>Cas général</i>	34
6) Avancement. Loi d'action des masses	35
7) Relation de VAN'T HOFF	41
8) Notion de modèle	42

## CHAPITRE 3. Réactions Acide-Base en solutions aqueuses

1) Généralités	44
2) Utilisation des graphes logarithmiques: $\log_{10}(i) = f(\text{pH})$	44
2a) <i>Expression mathématique et construction du graphe</i>	45
2b) <i>Applications</i>	47
3) Niveau d'acidité de quelques monoacides	51
3a) <i>En chimie organique</i>	51
3b) <i>En chimie minérale</i>	52
4) Mélanges de plusieurs monoacides et monobases	52
4a) <i>Mélange de plusieurs acides</i>	52
4b) <i>Mélange de plusieurs bases</i>	54
4c) <i>Mélange de plusieurs espèces acide et basiques</i>	54
4d) <i>Application: dosage d'un mélange de plusieurs acides ou bases</i>	57
4e) <i>Généralisation</i>	62
5) Cas particulier des polyacides et polybases	63
6) Exemples de polyacides	67
6a) <i>En chimie minérale</i>	67
6b) <i>En chimie organique</i>	67

**CHAPITRE 4. Réactions de Complexation en solution**

1) Généralités: Complexes d'un ion métallique	69
2) Classification des complexes	70
2a) Complexes simples	70
2b) Complexes mixtes	71
2c) Cas particulier: les aquacomplexes	71
2d) Chélates	73
2e) Extensions	74
3) Constantes de stabilité et de dissociation	75
4) Graphes $\log \{i\} / pL$	76
5) Classement des ions complexables par un même ligand	78
6) Stabilité des complexes intermédiaires	79
7) Acidité et complexation. Notion de constante conditionnelle	81
8) Complexes mixtes. Domaines de prédominance	84
9) Polycomplexes	87
10) Aspect cinétique de la complexation	90

**CHAPITRE 5. Equilibres de solubilité**

1) Généralités	91
2) Dissolution simple d'un soluté moléculaire	91
2a) Le produit à dissoudre est solide	91
2b) Le produit à dissoudre est un gaz	94
3) Dissolution et association	95
4) Dissolution d'une espèce ionisable	98
4a) Solubilité d'un acide faible	98
4b) Solubilité d'un sel. Effet d'ion commun	100
4c) Solubilité d'un sel. Complexation	101
4d) Solubilité d'un sel, influence du pH	101
5) Solubilité des sels en milieu aqueux	102
6) Précipitations simultanées. Séparations par précipitation	103
7) Dissolution d'un liquide	105
8) Equilibre de partage	106
8a) Principe	106
8b) Application: extraction	107

**CHAPITRE 6. Equilibres Electrochimiques. Piles**

1) Enthalpie libre électrochimique	110
1a) Système chimique	111
1b) Système électrochimique	111
1c) Production d'énergie électrique	112
2) Potentiel électrochimique	113

3) Réactions ioniques sans travail électrique	116
4) Réactions mettant en jeu un échange de charges entre phases	117
4a) <i>Potentiel de contact entre deux métaux</i>	117
4b) <i>Différence de potentiel entre un métal et une solution d'un sel de ce métal</i>	119
4c) <i>Différence de potentiel cristal-solution</i>	121
4d) <i>Chaînes de conducteurs métalliques</i>	122
5) Application: Electrodes Indicatrices	122
5a) <i>Electrodes indicatrices de cations (Premier Type)</i>	123
Cas particulier: électrode indicatrice de l'ion H <sup>+</sup>	123
5b) <i>Electrodes indicatrices d'anions (Deuxième Type)</i>	124
5c) <i>Electrodes Red-Ox (Troisième Type)</i>	125
6) Piles	126
6a) <i>Conventions</i>	127
6b) <i>Jonctions liquide-liquide</i>	127
6c) <i>Pont salin</i>	129
6d) <i>Utilisation pratique: Electrode de travail, Electrode de référence</i>	129
7) Piles sans déséquilibre interne	131
8) Potentiels d'électrodes	136
8a) <i>Définition</i>	136
8b) <i>Potentiels standard apparents</i>	138
9) Grandeurs Thermodynamiques des ions	139
10) Partage d'un électrolyte entre liquides non miscibles	140

## CHAPITRE 7. Equilibres Rédox en solution

1) Généralités. Nombres d'oxydation	142
1a) <i>Notion de nombre d'oxydation en chimie organique</i>	144
2) Exemples de couplages avec d'autres équilibres	149
2a) <i>Couplage oxydo-réduction / acidité</i>	149
2b) <i>Couplage oxydo-réduction / complexation</i>	149
2c) <i>Couplage oxydo-réduction / précipitation</i>	150
3) Comparaison de systèmes oxydants ou réducteurs	150
4) Potentiels Red-Ox	152
4a) <i>Graphes concentration-potentiel</i>	153
4a - 1) <i>Diagramme élémentaire</i>	153
4a - 2) <i>Autres représentations: exemple de l'iode</i>	154
4a - 3) <i>Cas particulier d'une phase solide: exemple des métaux</i>	155
4a - 4) <i>Cas particulier des phases gazeuses</i>	155
4b) <i>Graphes Potentiel - pH</i>	156
4b - 1) <i>Diagrammes de prédominance simples</i>	156
4b - 2) <i>Exemple d'application: emploi d'un système Red-Ox comme indicateur de pH</i>	157
4b - 3) <i>Conséquences de l'acidité des formes oxydée ou réduite</i>	158
4b - 4) <i>Règles applicables lorsque l'activité d'un constituant est fixe</i>	160
4b - 4.1) <i>Cas du solvant</i>	160
4b - 4.2) <i>Cas d'une phase solide</i>	161
4b - 4.3) <i>Cas d'une phase gazeuse</i>	162

4c) Graphes Potentiel - pL	163
4d) Potentiels standard apparents $\Pi^{\circ}$ (potentiels conditionnels)	165
5) Stabilité des espèces intermédiaires	166
5a) Diagramme de Frost	166
5b) Intervention d'une phase solide: exemples du cuivre (I) et du mercure (I)	168
6) Formation d'espèces condensées	169
7) Limitation par le solvant; électrolyse de l'eau	169
7a) Potentiel rédox de l'eau pure	172
7b) Action de l'eau sur les métaux	173
8) Remarques sur la cinétique des réactions d'oxydo-réduction	173
9) Dosages par oxydoréduction	175

## CHAPITRE 8. Propriétés des solutions diluées

### Interactions ioniques en solutions diluées

1) Généralités	177
2) Grandeurs standard en solutions diluées: modèle du solvant perturbé	180
3) Cas particulier des solutés ioniques: modèle de DEBYE et HUCKEL	183
3a) Exposé du problème	183
3b) Notion de force ionique	184
3c) Formule de DEBYE et HUCKEL	185
3d) Exemples d'application	186
3e) Utilisation des termes de concentration	187
3f) Utilisation d'un électrolyte support	190
3f - 1) Constantes d'équilibre apparentes $K'$ (ou $K_{app}$ )	190
3f - 2) Potentiels standard apparents $E^{\circ}$	191
3g) Vérifications expérimentales	192
3h) Application à la détermination des grandeurs standard	192
3i) Influence de la température et du solvant	192
4) Influence des solutés sur le potentiel chimique du solvant	193
5) Cryoscopie	195
6) Ebullioscopie	198
7) Pression osmotique	200
7a) Définition	200
7b) Mise en évidence	201
7c) Conséquences et applications	202
7c.1) Ultrafiltration	202
7c.2) Equilibre osmotique	203
7c.3) Application à la détermination de masses molaires	204
8) Pression de vapeur du solvant	205

## CHAPITRE 9. Exemples simples de Systèmes en Déséquilibre Physique

1) Généralités	207
2) Généralités sur les transferts de matière isothermes	208
3) Diffusion. Dialyse	210
4) Conductivité électrique	212
4a) Définition de la conductivité	213
4b) Expressions de la conductivité	214
4c) Vérification expérimentale	216
4d) Electrolytes incomplètement dissociés	218
4e) Mobilités ioniques	219
4f) Mobilités et Diffusion	221
4g) Dosages conductimétriques	222
4g - 1) Dosage d'une solution d'acide fort par une base forte	222
4g - 2) Dosage d'une solution d'acide faible	224
4g - 3) Dosages par précipitation	225
4h) Electrophorèse	226
5) Diffusion d'un électrolyte. Potentiel de diffusion	228
6) Potentiels de membrane	231
6a) Généralités	231
6b) Diffusion libre. Potentiel d'équilibre. Equilibre de DONNAN	233
6c) Diffusion restreinte. Etat stationnaire	234
6d) Electrodes sélectives	236
6d - 1) Electrodes de verre	236
6d - 2) Electrodes à membrane liquide	239
6d - 3) Electrodes à membrane plastique	240
7) Autres exemples de systèmes en déséquilibre	241
7a) Déséquilibre thermique	241
7b) Déséquilibre de pression	241
7c) Mouvements dus à la gravité	242
7d) Electrolyse	242
7d - 1) Phénomène de HITTORF	242
7d - 2) Notion de surtension	247
7d - 3) Détermination des réactions qui se produisent aux électrodes	250

## CHAPITRE 10. Problèmes et solutions

Présentation	259
Problème P1 (texte). Polyacidité	261
Problème P2 (texte). Dosage de l'ion $Mg^{2+}$ par le noir ériochrome T	265
Problème P3 (texte). Etude de complexes mixtes de l'ion $Ni^{2+}$	268
Problème P4 (texte). Courbes de titrage des acides gras	272
Problème P5 (texte). Oxalates métalliques: complexation et précipitation	275

Problème P6 (texte). Etude de l'ion phosphate et des polyphosphates	278
Problème P7 (texte). Etude de quelques propriétés des ions issus du cuivre, en solution	283
Problème P8 (texte). Réactions d'oxydo-réduction	286
Problème P1 (corrigé)	289
Problème P2 (corrigé)	294
Problème P3 (corrigé)	298
Problème P4 (corrigé)	302
Problème P5 (corrigé)	306
Problème P6 (corrigé)	312
Problème P7 (corrigé)	316
Problème P8 (corrigé)	322
Liste des principaux symboles utilisés	326
Index alphabétique	328

RENÉ GABORIAUD

# Physico-Chimie des solutions

## *Cours et problèmes corrigés*

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de licence de chimie, chimie-physique et sciences physiques. Il sera également utilisé avec profit par ceux qui préparent le Capes de sciences physiques. Il apporte aussi un ensemble de notions utiles aux étudiants de deuxième année de Deug ou de classes préparatoires aux grandes écoles, notamment ceux qui se destinent à des spécialisations de biologie ou de biochimie.

L'auteur traite des grandes familles de réactions que sont les réactions acide-base, oxydant-réducteur, les réactions de complexation, de dissolution, et leurs conséquences électrochimiques, ainsi que des concepts de tension superficielle, de liaisons hydrophobes, de potentiels de membrane, d'électrodes sélectives, de pression osmique, d'électrophorèse, etc. Il s'attache à montrer que l'on peut comprendre et discuter la plupart des problèmes complexes qui associent ces diverses connaissances et se posent fréquemment en chimie des solutions, en utilisant des moyens simples et des méthodes aisément accessibles. La nécessité de tenir compte des influences mutuelles de diverses réactions qui se produisent simultanément est illustrée par plusieurs problèmes traités à la fin de l'ouvrage.

De nombreux exemples illustrent les notions exposées. Des problèmes corrigés placés en fin d'ouvrage permettent à l'étudiant d'effectuer une synthèse des connaissances acquises, mais ils peuvent également être utilisés sous forme fractionnée pour se familiariser, à la fin de chaque chapitre, avec l'application des concepts et le maniement des raisonnements à mettre en œuvre.

*René Gaboriaud est professeur à l'université Paris VI, où il enseigne en Deug, en Licence ainsi qu'à la préparation au Capes dont il est le responsable pour la chimie. De 1972 à 1993, il a été professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP). Depuis de nombreuses années, il intervient comme examinateur d'écrit et d'oral au concours « Chimie Centre » ou à l'École normale supérieure de Cachan.*



Enseignement  
de la  
Chimie