

mini Manuel

de

Chimie générale

Chimie des solutions



Elisabeth Bardez

- L1/L2
- PCEM 1
- PH 1

**Cours
+ EXOS**

DUNOD

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) Solvolyse 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
Encadré 4. La potasse, une base née des cendres	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	110
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 5. 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 6. 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 7. Le calcium fait des complexes	173
Points clefs	174
Exercices	175
Solutions	178
7 Oxydoréduction – États d'oxydation et réactions redox	185
7.1 Oxydants, réducteurs, couples redox	186
a) Oxydation du fer par le dichlore	186
b) Oxydant, réducteur, couple redox	186
c) Réactions d'oxydoréduction	187
7.2 Nombres d'oxydation	188
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
7.3 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	192
a) Oxydation, réduction, et nombre d'oxydation	192
b) Équilibrer une réaction redox en utilisant les n. o.	193

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