

Chimie des Solutions et cinétique chimique

adele.renaud@univ-rennes.fr

- **CM : 20 h**
- **TD : 31 h en 2 groupes**
 - **Groupe A : A. Renaud**
 - **Groupe B : S. Chenu**
- **TP : 8h soit 4 × 2h de TP en 2 groupes (semaine du 11 mars)**

Chimie des Solutions et cinétique chimique

- **Chimie des Solutions**

- Chap. 1. Généralités

- Chap. 2. Réactions chimiques

- Chap. 3. Couple acide/base en solution

- Chap. 4. PH des Solutions acido-basiques

- Chap. 5. Titrages acido-basiques

- Chap. 6. Réactions de complexation en solutions aqueuses

- Chap. 7. Réactions de précipitation en solutions aqueuses

- Chap. 8. Réactions d'oxydoréduction

- **Cinétique chimique**

- Chap. 9. Cinétique chimique macroscopique

- Chap. 10. Mécanismes réactionnels

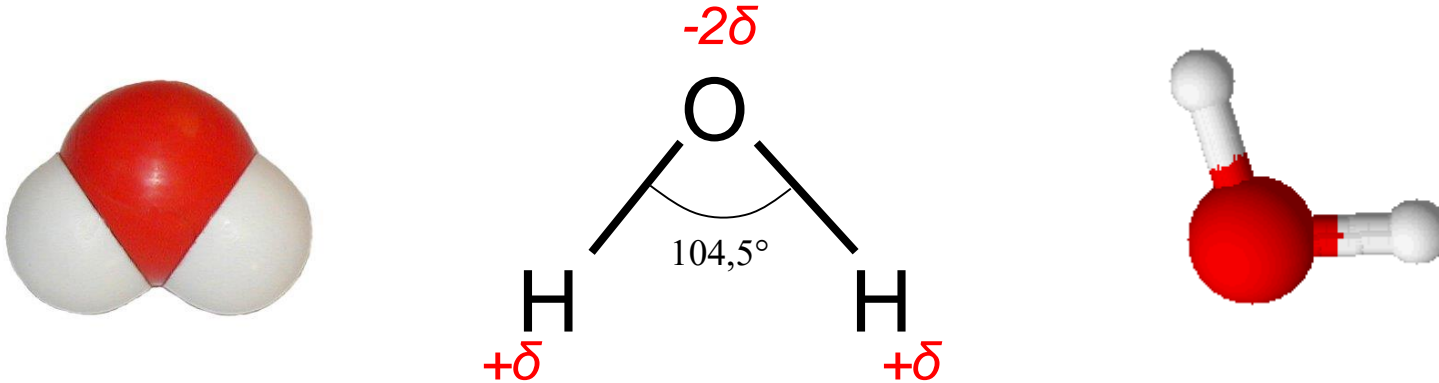


Chap. 1 - GENERALITES sur les SOLUTIONS AQUEUSES



I- L'eau et les solutions aqueuses

1. La molécule d'eau

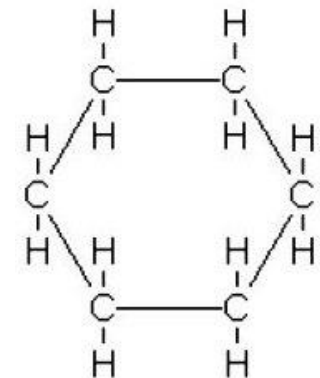


L'oxygène est plus avide d'électrons que l'hydrogène, on dit qu'il est plus électronégatif.

Csq: La molécule d'eau est polaire, il s'agit d'un dipôle.

L'eau est un solvant polaire.

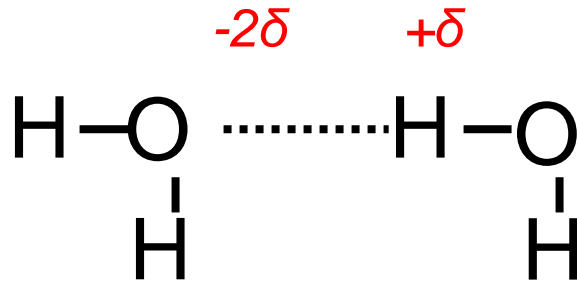
Le cyclohexane C_6H_{12} est un solvant apolaire.



I- L'eau et les solutions aqueuses

2. L'eau liquide

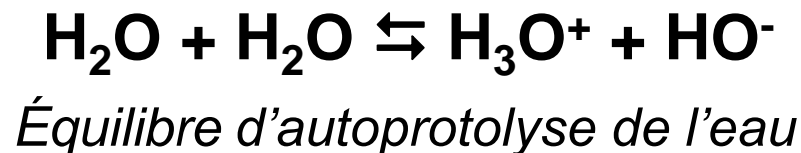
a) Existence de liaisons hydrogène



$$E_{\text{liaison H}} = 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
$$E_{\text{O-H}} = 460 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b) Autoprotolyse de l'eau

L'eau pure a une conductivité σ très faible, mais non nulle. Cela signifie qu'elle contient des ions.



2. L'eau liquide

Dans l'eau pure, $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$.

A comparer à la quantité de matière en eau dans 1 L d'eau ?

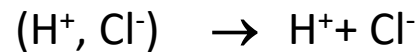


3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

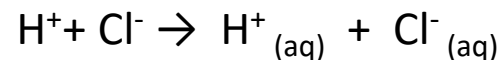
- Ionisation : formation de paires d'ions



- Dissociation : Séparation des charges dans l'eau



- Hydratation : Les ions sont entourés de molécules d'eau

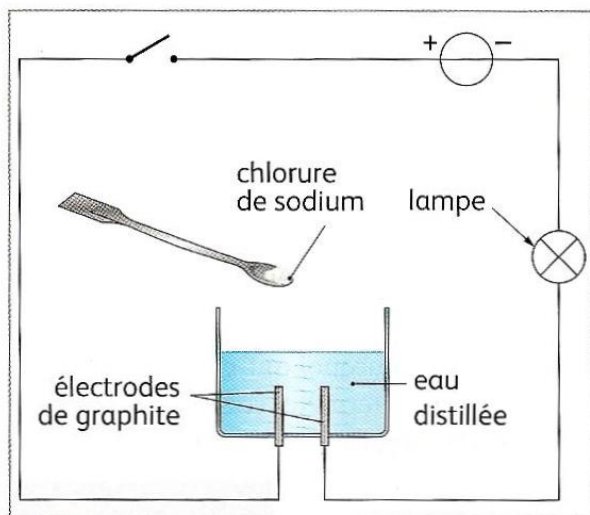


I- L'eau et les solutions aqueuses

3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

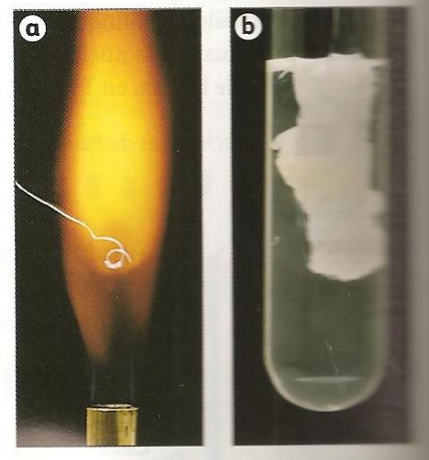
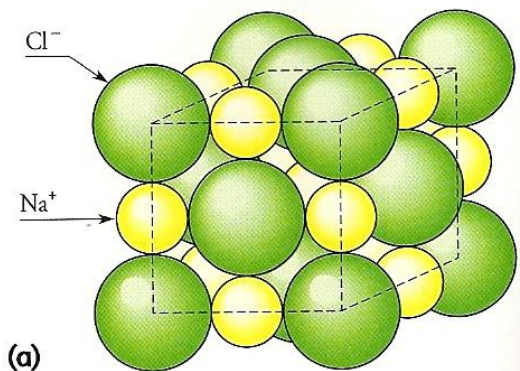
a) Dissolution d'un solide ionique dans l'eau

Exemple du chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$ (Nathan 1^{ère} S)



Expérience 1

- Réaliser le circuit électrique schématisé **figure 5**.
 - Fermer le circuit et observer la lampe.
 - Ajouter quelques spatules de chlorure de sodium et le dissoudre à l'aide d'un agitateur en verre.
 - Observer la lampe lors de la dissolution du sel.
 - Procéder ensuite aux deux tests suivants.
- **Test 1 :** tremper un fil de platine dans la solution puis porter le fil dans une flamme.
 - **Test 2 :** prélever quelques millilitres de la solution et les verser dans un tube à essais; y ajouter quelques gouttes de solution de nitrate d'argent.



I- L'eau et les solutions aqueuses

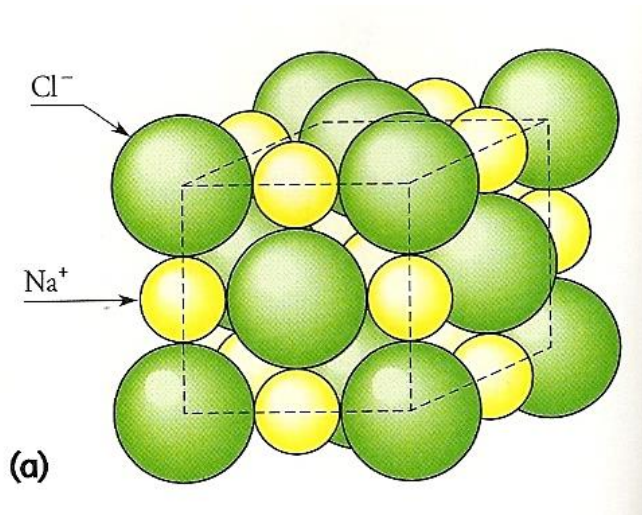
3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

a) Dissolution d'un solide ionique dans l'eau

La dissolution du chlorure de sodium dans l'eau fait intervenir 2 phénomènes :

1. La dissociation

Il y a dissociation du solide en ions, le cristal se disloque:



Le caractère dissociant de l'eau est lié à sa **permittivité électrique** relative très élevée : $\epsilon_r = 80$ à 20°C.



I- L'eau et les solutions aqueuses

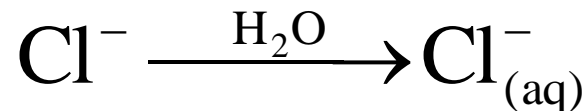
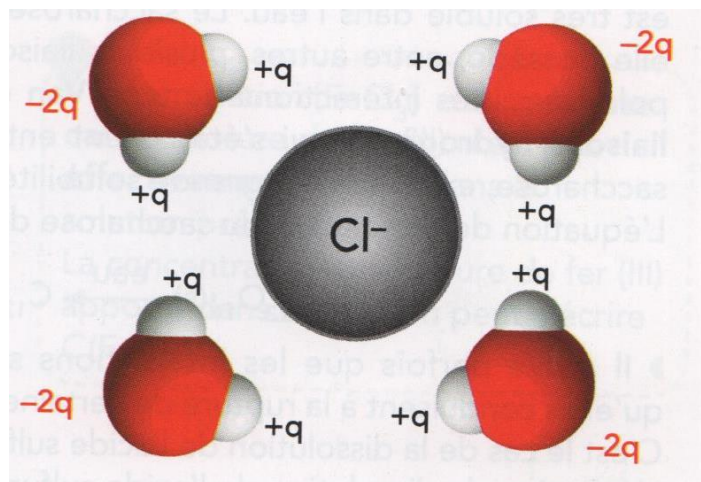
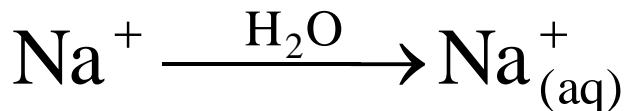
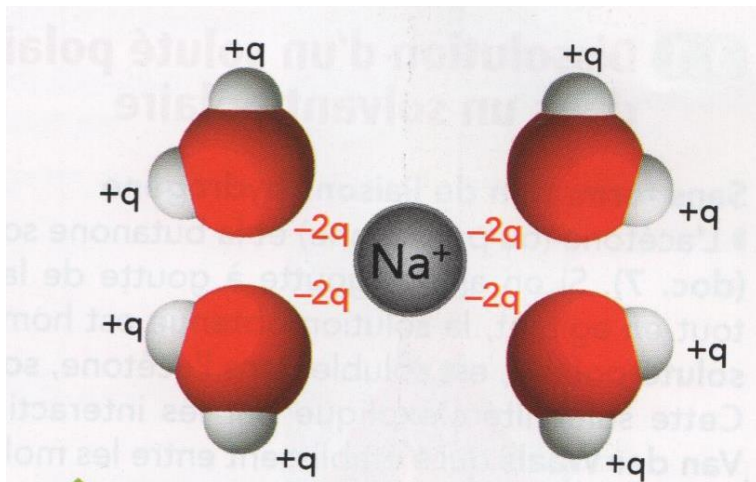
3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

a) Dissolution d'un solide ionique dans l'eau

2. L'hydratation des ions.

On appelle ainsi l'association entre le soluté et l'eau par différents types de liaisons.

Dans le cas d'un solide ionique, ce sont des interactions électrostatiques ion – molécules d'eau.



3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

a) Dissolution d'un solide ionique dans l'eau

BILAN

L'équation de la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau s'écrit :



Exercice : écrire l'équation de la dissolution du chlorure de cobalt $\text{CoCl}_{2(s)}$ dans l'eau.



I- L'eau et les solutions aqueuses

3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

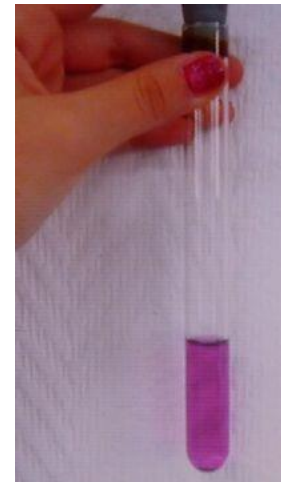
b) Dissolution d'une espèce moléculaire dans l'eau

Pour être soluble dans l'eau, une espèce moléculaire doit être POLAIRE

1^{er} exemple : le diiode solide $I_{2(s)}$

Le diiode, constitué de molécules I_2 , est très peu soluble dans l'eau car la molécule de diiode n'est pas polaire.

Mais le diiode est soluble dans des solvants apolaires comme le cyclohexane $C_6H_{12(l)}$: qui se ressemble s'assemble! 😊



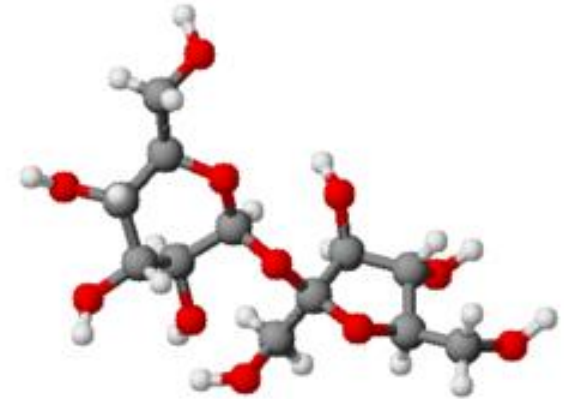
I- L'eau et les solutions aqueuses

3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

b) Dissolution d'une espèce moléculaire dans l'eau

2ème exemple : le sucre ou saccharose

La molécule de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ est polaire car les liaisons C-O et O-H sont polarisées.



En plus des interactions électrostatiques entre molécules polaires, dites forces de Van der Waals, dans le cas du saccharose, des liaisons hydrogène s'établissent entre les molécules de saccharose et les molécules d'eau, ce qui explique la grande solubilité du saccharose dans l'eau.

Bilan

L'équation de la dissolution du saccharose dans l'eau s'écrit :

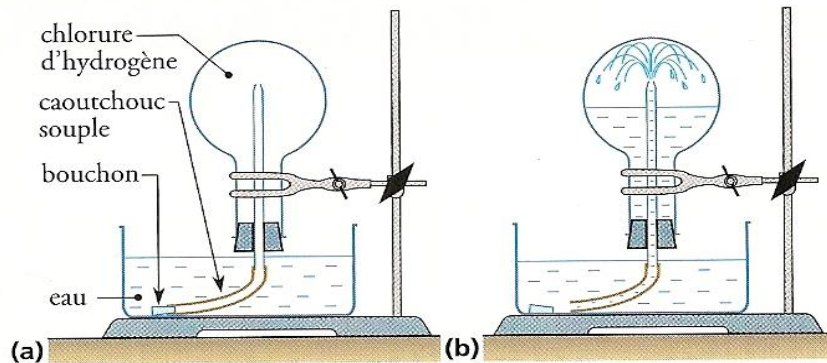


I- L'eau et les solutions aqueuses

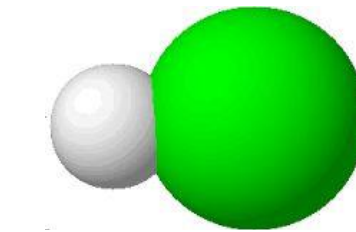
3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

b) Dissolution d'une espèce moléculaire dans l'eau

3^{ème} exemple : dissolution du gaz chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$ dans l'eau



Doc. 9 Expérience du jet d'eau.



La molécule HCl

Cl^-



H^+ \Leftarrow



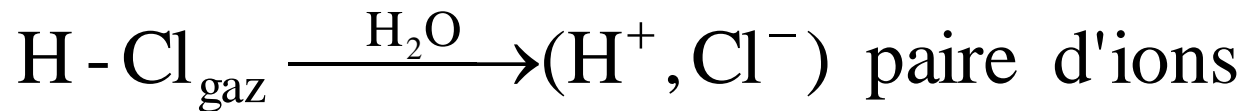
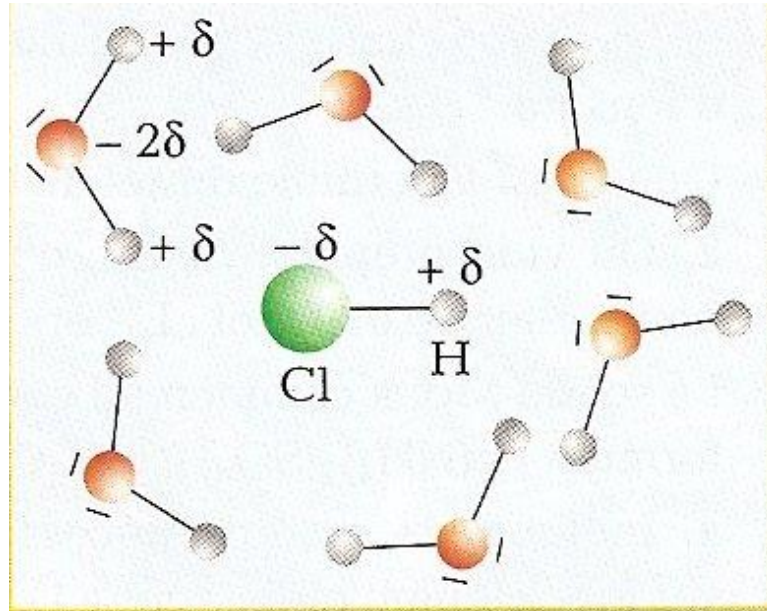
Doc. 10 Mise en évidence des ions présents dans la solution de chlorure d'hydrogène.

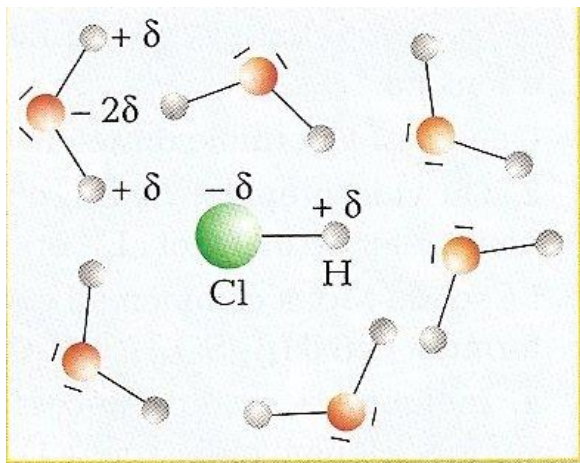
I- L'eau et les solutions aqueuses

3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

b) Dissolution d'une espèce moléculaire dans l'eau

Certaines molécules peuvent se décomposer par ionisation.
Ex : HCl dans l'eau.





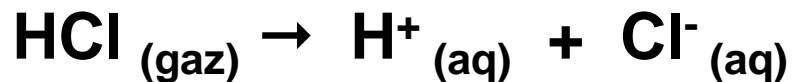
Sous l'action des molécules d'eau, les molécules HCl se coupent en 2 ions.

La mise en solution du chlorure d'hydrogène fait intervenir 3 phénomènes:

- **Ionisation :** $\text{HCl}_{(\text{gaz})} \rightarrow (\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ paire d'ions dans l'eau
- **Dissociation par l'eau des paires d'ions:** $(\text{H}^+, \text{Cl}^-) \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- **Hydratation des ions:** $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

BILAN

L'équation de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau s'écrit:



I- L'eau et les solutions aqueuses

3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

c) La dissolution dans l'eau : synthèse

- Cas d'un soluté ionique comme NaCl_(s)

dissociation en ions + hydratation des ions



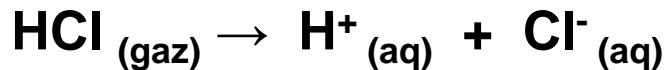
- Cas d'un soluté moléculaire comme le saccharose

dispersion des molécules par hydratation des molécules



- Cas d'un soluté moléculaire comme HCl_(g)

ionisation + dissociation en ions + hydratation des ions



I- L'eau et les solutions aqueuses

3. Les étapes de la DISSOLUTION dans l'eau d'un soluté

c) La dissolution dans l'eau : synthèse

Remarques :

- $H^+_{(aq)}$ s'écrit plutôt $H_3O^+_{(aq)}$
- Pour un soluté moléculaire, l'ionisation, si elle a lieu, peut n'être que PARTIELLE!
- Certains solides ioniques ne se dissolvent que très partiellement dans l'eau

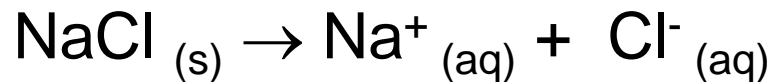
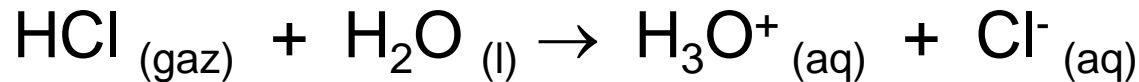
I- L'eau et les solutions aqueuses

4. Electrolytes forts et électrolytes faibles

Toute substance qui se dissout dans l'eau en donnant des ions est appelée **électrolyte**.

a) Electrolytes Forts

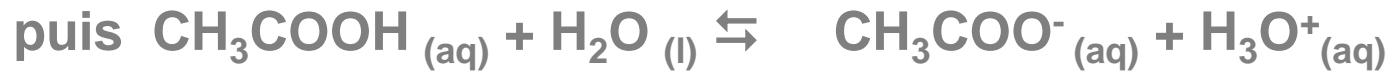
Ils sont totalement sous forme d'ions dans l'eau ($\text{NaCl}_{(s)}$, $\text{HCl}_{(\text{gaz})}$, $\text{NaOH}_{(s)}$.)



I- L'eau et les solutions aqueuses

4. Electrolytes forts et électrolytes faibles

b) Electrolytes Faibles



➤ **Notion de coefficient d'ionisation α :**

$$\alpha = \frac{\text{quantité dissociée ou ionisée}}{\text{quantité initiale}}$$

$$0 < \alpha < 1$$

II- Concentration molaire d'un soluté en solution aqueuse

Concentration molaire d'un soluté :

$$C = \frac{n}{V} \quad C \text{ en mol.L}^{-1}$$

Équation de la dilution :

$$C_f \cdot V_f = C_i \cdot V_i$$

C_f : Concentration solution finale (fille) ; V_f : Volume solution finale

C_i : Concentration solution initiale (mère) ; V_i : Volume prélevé initial

Concentration massique ou titre massique d'un soluté :

$$T_m = \frac{m}{V} \quad T_m \text{ en g.L}^{-1}$$

$$\text{relation} \quad : \quad T_m = C \cdot M$$

C : Concentration molaire (mol.L⁻¹) ; M : masse molaire (g.mol⁻¹)

Ex. 1 : On dissout 1g de sel de cuisine dans 250 mL d'eau. Calculer la concentration massique de la solution en sodium.

$M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol}$

$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$

Ex. 2 : Calculer la concentration molaire et massique d'une solution d'acide ascorbique, appelé aussi vitamine C, obtenue par dissolution d'un comprimé de 500 mg dans 100 mL d'eau. $M(\text{vitC}) = 180 \text{ g/mol}$

Ex. 3 :

1- On veut réaliser une solution de sulfate de Zinc de concentration $C = 0,100 \text{ mol/L}$.

a) Quelle masse de sulfate de Zinc $\text{ZnSO}_{4(s)}$ faut-il peser pour préparer 500 mL de cette solution? $M(\text{ZnSO}_4) = 161,4 \text{ g/mol}$

b) Ecrire l'équation de la dissolution du sulfate de Zinc dans l'eau, cette réaction est totale. Exprimer la concentration des espèces en solution.

2- Reprendre les questions précédentes dans le cas d'une solution de nitrate d'aluminium de même concentration. $M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 213 \text{ g/mol}$

Ex. 4 :

On prépare une solution S d'iodure de potassium $\text{KI}_{(s)}$ de concentration massique $T_m = 8,40 \text{ g/L}$.

- 1- Décrire le mode opératoire pour préparer un volume $V = 250 \text{ mL}$ de cette solution.
- 2- Quelle est la concentration molaire en KI de cette solution? ($M(\text{KI}) = 166 \text{ g/mol}$)
- 3- Le KI est un électrolyte fort dans l'eau. Ecrire l'équation de la mise en solution. Exprimer les concentrations des espèces en solution.

A l'aide de S on souhaite préparer un volume $V' = 100 \text{ mL}$ d'une solution S' de KI de Concentration molaire $C' = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

- 4- Décrire le mode opératoire.
- 5- Quelle masse d'iodure de potassium aurait-il fallu dissoudre pour préparer directement cette solution?

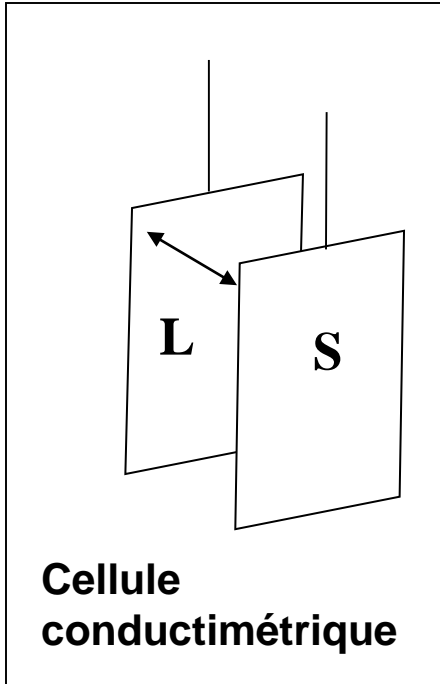
III- Conductivité d'une solution ionique



Doc. 3 Caractéristiques géométriques de la cellule.

III- Conductivité d'une solution ionique

1. La conductance G d'une portion de solution ionique



$$G = \frac{S}{L} \sigma \quad \text{en Siemens}$$

Surface des plaques

Conductivité de la solution en S.m^{-1}

Distance entre les plaques

$$G = k \sigma \quad k \text{ cte de cellule}$$

III- Conductivité d'une solution ionique

2. La conductivité σ d'une solution ionique

Elle ne dépend que de la solution : nature des ions, concentration et température. Elle se mesure en S.m^{-1} .

3. Conductivité ionique molaire

σ conductivité de la solution en S.m^{-1}

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$$

λ_i conductivité ionique molaire de l'ion i en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$[X_i]$ concentration molaire de l'ion i en mol.m^{-3}

Question : exprimer la conductivité d'une solution de chlorure de magnésium en fonction des ions qui la composent

III- Conductivité d'une solution ionique

4. La conductivité molaire limite λ_i° de l'espèce i

λ_i dépend de l'ion, de la présence d'autres ions et de la température.

$$\lambda_i^\circ = \lim \lambda_i \quad \text{quand } C_i \rightarrow 0$$

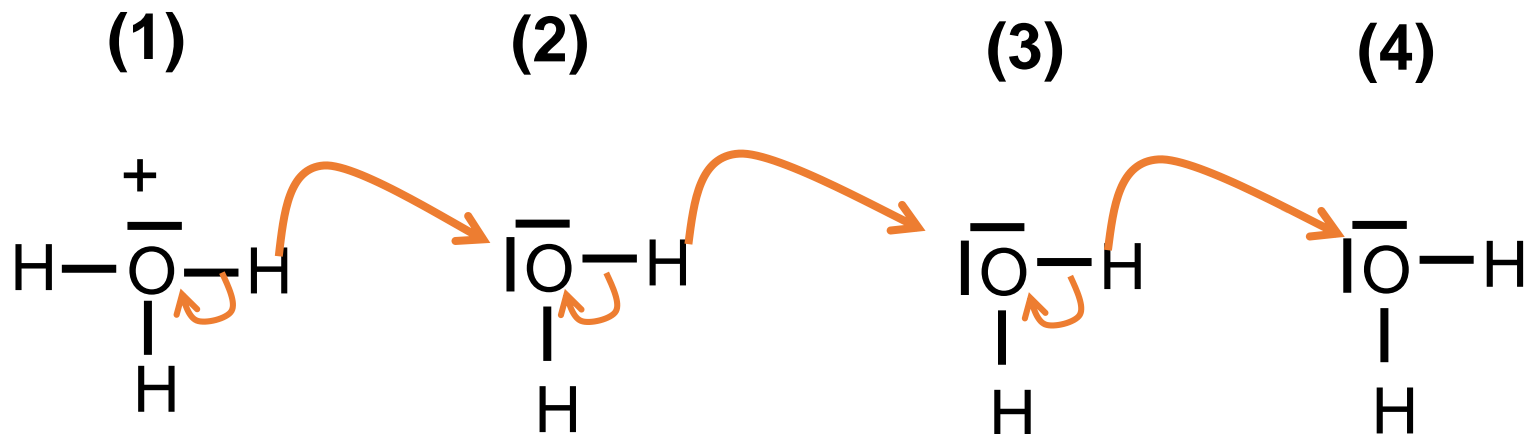
- TABLES : donnent λ_i° à 25°C
- On pourra confondre λ_i et λ_i° pour des concentrations $\leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Cations		
Nom	Symbole	$\lambda^0 (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
oxonium	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	$349,8 \cdot 10^{-4}$
potassium	$\text{K}^+ (\text{aq})$	$73,5 \cdot 10^{-4}$
sodium	$\text{Na}^+ (\text{aq})$	$50,1 \cdot 10^{-4}$
ammonium	$\text{NH}_4^+ (\text{aq})$	$73,5 \cdot 10^{-4}$
lithium	$\text{Li}^+ (\text{aq})$	$38,7 \cdot 10^{-4}$
césium	$\text{Cs}^+ (\text{aq})$	$77,3 \cdot 10^{-4}$
rubidium	$\text{Rb}^+ (\text{aq})$	$77,8 \cdot 10^{-4}$
argent	$\text{Ag}^+ (\text{aq})$	$61,9 \cdot 10^{-4}$

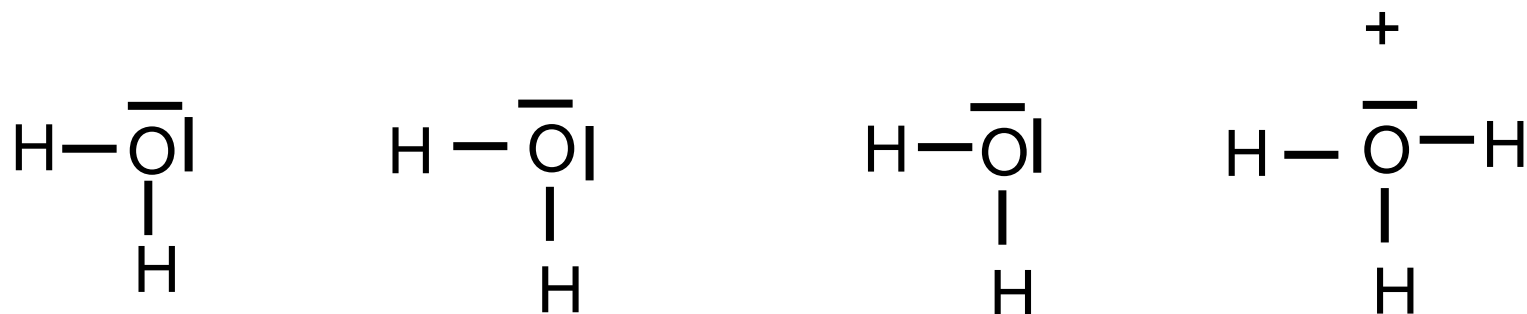
Anions		
Nom	Symbole	$\lambda^0 (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
hydroxyde	$\text{HO}^- (\text{aq})$	$198,6 \cdot 10^{-4}$
bromure	$\text{Br}^- (\text{aq})$	$78,1 \cdot 10^{-4}$
iodure	$\text{I}^- (\text{aq})$	$76,8 \cdot 10^{-4}$
chlorure	$\text{Cl}^- (\text{aq})$	$76,3 \cdot 10^{-4}$
fluorure	$\text{F}^- (\text{aq})$	$55,4 \cdot 10^{-4}$
nitrate	$\text{NO}_3^- (\text{aq})$	$71,4 \cdot 10^{-4}$
éthanoate	$\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq})$	$40,9 \cdot 10^{-4}$
benzoate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- (\text{aq})$	$32,3 \cdot 10^{-4}$

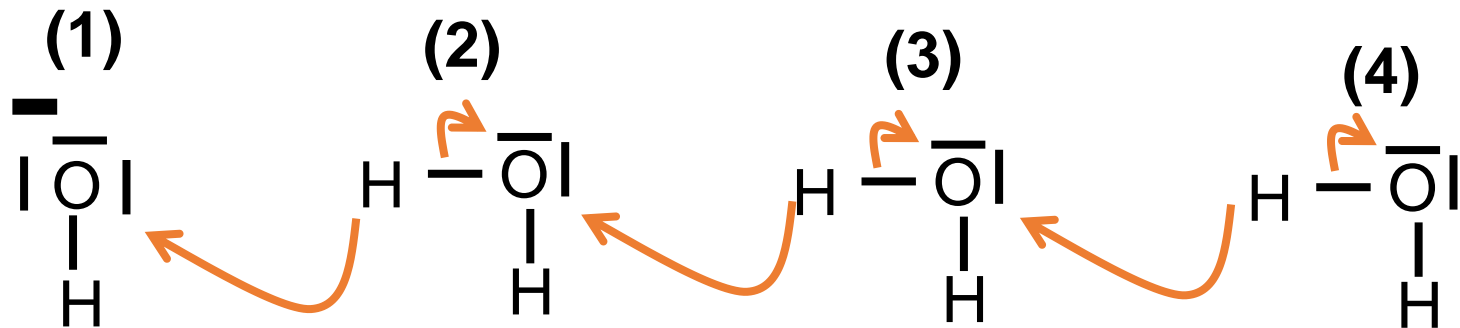
Question :

Pourquoi les ions oxonium H_3O^+ et les ions hydroxydes HO^- sont-ils bien plus conducteurs que les autres anions et cations?

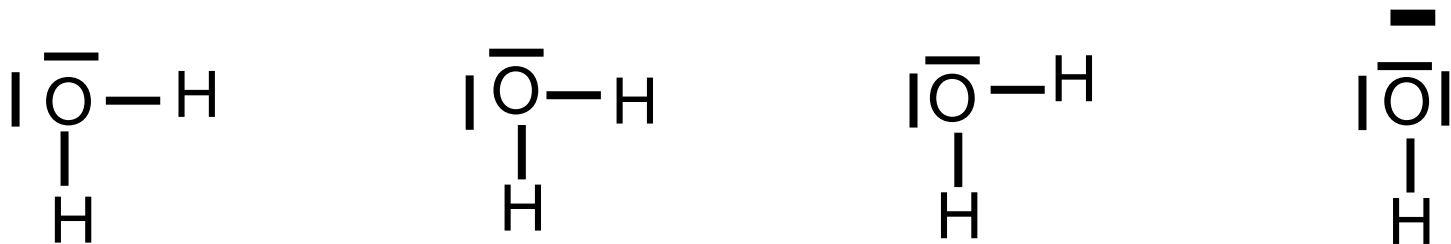


Mouvement apparent de H_3O^+





Mouvement apparent de HO^-



Question :

Les conductivités molaires limites λ° de H_3O^+ et de HO^- sont respectivement $350 \cdot 10^{-4}$ et $199 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

A 25°C on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exprimer et calculer la conductivité κ de l'eau pure à 25°C .