

Chimie des solutions

Stéphane Mathé

Docteur en chimie et professeur agrégé à l'INSA de Toulouse

DUNOD

Couverture : ©tawan14_stock.adobe.com

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, Paris, 2017

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-077363-3

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o 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.

Avant-propos

Cet ouvrage s'inspire directement de l'enseignement de chimie destiné aux étudiants de 1^{re} et 2^e années de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (L1 et L2 Ingénierie Chimique, Biochimique et Environnement) ainsi qu'aux stagiaires de formation continue préparant le Diplôme de Formation Supérieure Technologique Expert en Dépollution. Il pourra être utilisé avec profit par les étudiants du département Génie des Procédés et Environnement de l'INSA, également par les élèves des classes préparatoires, les étudiants de licence (L1 et L2 Chimie et Sciences de la Vie), de médecine, de pharmacie et les candidats aux CAPES et aux agrégations de sciences physiques.

Ce livre est avant tout un outil pédagogique. Pour cette raison, le premier chapitre est consacré à l'exposé des notions importantes pour la chimie des solutions. La plupart de ces notions sont abordées dans l'enseignement secondaire mais elles ne sont trop souvent que survolées ou présentées dans des cas particuliers. Le premier chapitre permet d'introduire et de définir tous les termes utiles à la compréhension d'un problème de chimie des solutions. Sa résolution ne peut être réalisée sans une bonne maîtrise de ces concepts et sans une bonne méthode présentée à la fin de ce chapitre. Cette méthode, utilisée dans tous les chapitres, met l'accent sur la compréhension et la mise en équation du problème : il faut être en mesure d'identifier le nombre d'inconnues et d'écrire autant d'équations qu'il y a d'inconnues quel que soit le problème considéré. Ce n'est qu'une fois cette étape réalisée que la résolution mathématique intervient. C'est un exercice à part entière qui conduit souvent à une équation dont la résolution nécessite un solveur. Afin d'obtenir une résolution et donc des équations plus simples, il faudra émettre des hypothèses clairement expliquées et vérifiées.

Le deuxième chapitre est consacré à la compréhension et à la résolution des problèmes qui mettent en jeu des réactions acido-basiques. La première partie du chapitre présente les définitions et les concepts nécessaires à la compréhension des problèmes, en insistant sur la notion de domaines de prédominance. La deuxième partie est consacrée aux calculs de pH réalisés avec et sans hypothèse afin d'appréhender les différentes résolutions possibles.

Le troisième chapitre présente les équilibres de complexation ainsi que leurs influences sur les propriétés des solutés (solubilité, pouvoir oxydant ou réducteur, acido-basicité).

Le quatrième chapitre s'intéresse à la solubilité. Il comporte deux particularités par rapport à de nombreux ouvrages. Dans un premier temps, il présente à la fois la solubilité des liquides, des solides (ioniques ou non) et celle des gaz. Dans un deuxième temps, il traite du système calco-carbonique et de la résolution des problèmes dans lequel il intervient. La compréhension de ce système est importante dans le domaine du traitement de l'eau (décarbonatation des eaux, entartrage, dégazage, corrosion...).

Le cinquième chapitre aborde l'oxydoréduction et l'électrochimie avec une originalité pour que ce chapitre soit à la fois abordable par les étudiants de première année (L1) et

de deuxième année (L2). La première partie introduit les concepts et les définitions avec des notions thermodynamiques peu développées alors que le dernier paragraphe revient sur ces points avec un développement thermodynamique complet.

Pour que ce livre-outil soit utile, les résultats essentiels sont rassemblés en fin de chapitre dans une section « points clefs » ; de nombreux exercices avec des corrections détaillées sont proposés ; il contient aussi des tables de constantes ; un index développé ; de nombreux exemples et des exercices d'application sont présents dans la section « cours ».

Remerciements. Cet ouvrage s'inspire directement de l'enseignement de chimie donné aux étudiants de l'INSA. Je coordonne cet enseignement en bénéficiant des fruits du travail incessant de toute une équipe que je remercie, au sein de laquelle les discussions et les remarques enrichissantes ont toujours été fort nombreuses. Merci également à toute l'équipe des Éditions Dunod pour leur aide et plus particulièrement à Vanessa Beunèche et Laetitia Herin pour leur suivi attentif et leurs précieux conseils.

Enfin je voudrais chaleureusement remercier mon ami et collègue Jean-Noël Foussard, dont le travail, les critiques et les conseils ont incontestablement permis d'améliorer ce manuscrit.

Stéphane Mathé

Table des matières

1	Notions fondamentales	1
	1. L'eau et les solutions aqueuses	1
	1.1 Le corps pur	1
	1.2 Les solutions aqueuses	3
	1.3 Le système étudié : la solution aqueuse	5
	2. Les réactions chimiques	6
	2.1 L'équation bilan	6
	2.2 L'avancement de la réaction	9
	2.3 Échange de matière entre la solution et l'extérieur : la mise en solution	11
	2.4 Les réactions en solution	13
	3. Réactions totales et réactions équilibrées	20
	3.1 La notion d'activité	20
	3.2 L'écriture des constantes d'équilibre	21
	3.3 Le déplacement d'équilibre	24
	3.4 Réaction équilibrée ou totale ?	25
	4. L'électroneutralité de la solution	25
	5. Le bilan matière	26
	6. La résolution d'un problème de chimie des solutions	28
	6.1 Identifier les inconnues du problème	28
	6.2 La mise en équation du système	30
	6.3 La résolution mathématique	30
	L'essentiel	31
	Entraînez-vous	35
2	Acido-basicité, pH des solutions	38
	1. Définition : pH, solution acide et solution basique	38
	2. Les acides et les bases	40
	2.1 Les acides forts	40
	2.2 Les bases fortes	41
	2.3 Les acides et les bases faibles	41
	2.4 Développement thermodynamique	44

3. La forces des acides et des bases	48
3.1 Acides forts et bases fortes	48
3.2 Acides et bases faibles : l'échelle des pK_a	49
3.3 Sens des réactions acido-basiques	50
4. Les domaines de prédominance	50
4.1 Oxonium et hydroxyde	51
4.2 Acides et bases faibles	51
5. Les calculs de pH	56
5.1 pH d'une solution d'acide ou de base forte	56
5.2 pH d'une solution d'acide faible	60
5.3 pH d'une solution de base faible	64
5.4 pH d'une solution d'acide α -aminé	66
5.5 pH d'une solution d'électrolyte fort	72
5.6 pH d'une solution contenant plusieurs espèces acido-basiques	75
L'essentiel	76
Entraînez-vous	79
3 Complexation	80
1. Description des complexes métalliques	80
2. Les équilibres de complexation	83
2.1 Réactions de complexation	83
2.2 Écriture des constantes d'équilibre	85
2.3 Réactions de complexation successives – domaines de prédominance	85
2.4 Mise en solution d'un complexe	89
3. Réaction d'échange de ligands	90
4. Complexation et solubilité	93
5. Complexation et oxydoréduction	95
6. Complexation et acido-basicité	98
7. Complexation et dosage	100
L'essentiel	101
Entraînez-vous	103
4 Solubilité	105
1. Équilibres de solubilité, bilan matière	105
2. Solubilité des solides et des liquides	107
2.1 Solides moléculaires et liquides	108
2.2 Solides ioniques	111

3. Solubilité des gaz	122
3.1 Fugacité en phase aqueuse	123
3.2 Fugacité en phase gazeuse	125
3.3 Équation traduisant l'équilibre à l'interface phase gazeuse-solution aqueuse	125
3.4 Calcul de solubilité	127
4. Équilibres simultanés aux interfaces gaz-solution-solide : le système calco-carbonique	133
4.1 Mise en équation	133
4.2 Mise en équation simplifiée : cas des eaux naturelles	136
4.3 Exploitation du graphe d'équilibre.	136
L'essentiel	140
Entraînez-vous	143
5 Oxydoréduction	146
1. Définitions	146
2. Équilibre à l'électrode et loi de Nernst	147
2.1 Équilibre à l'électrode : différence de potentiel (ddp) interfaciale	147
2.2 La loi de Nernst	149
2.3 Les différents types d'électrodes	150
3. Mesure d'un potentiel d'électrode : pile, échelle des potentiels standard	155
3.1 Les piles	155
3.2 Échelle des potentiels standard	158
3.3 Relation entre certains potentiels standard	163
3.4 Potentiel standard apparent	163
4. Stœchiométrie et prévision des réactions d'oxydoréduction	164
4.1 Stœchiométrie de la réaction	164
4.2 Prévision des réactions d'oxydoréduction	165
5. Domaines de prédominance : diagramme potentiel-pH	167
5.1 Cas de deux espèces en solution	167
5.2 Cas des réactions de dismutation	168
5.3 Cas des espèces solides	169
5.4 Diagramme potentiel-pH : exemple du fer	172
6. Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau	177
7. Développement thermodynamique	179
7.1 Potentiel chimique et activité	179

Table des matières

7.2	Potentiel électrochimique	185
7.3	Condition d'équilibre électrochimique	188
7.4	Définition du potentiel d'oxydoréduction d'un couple FO/FR	191
7.5	Prévision du sens d'une réaction d'oxydoréduction	196
7.6	Détermination des grandeurs de réaction	197
	L'essentiel	198
	Entraînez-vous	201
	Solutions	205
	Bibliographie	273
	Index	275

À la découverte de votre livre

1 Ouverture de chapitre

Elle donne :

- une **introduction** aux sujets et aux problématiques abordés dans le chapitre
- un **rappel des objectifs** pédagogiques
- le **plan** du chapitre

Chapitre 1 Notions fondamentales

Introduction
La compréhension d'un problème de chimie des solutions nécessite une bonne maîtrise de la notion de volume et de la composition des mélanges. Dans ce chapitre, nous allons étudier les notions de solutions aqueuses et de solutions non aqueuses. Nous verrons comment caractériser ces solutions et comment les préparer. Nous verrons également comment caractériser ces solutions et comment les préparer. Nous verrons également comment caractériser ces solutions et comment les préparer.

Objectifs
1. Définir une solution aqueuse et non aqueuse.
2. Caractériser une solution aqueuse et non aqueuse.
3. Préparer une solution aqueuse et non aqueuse.

1 L'eau et les solutions aqueuses

1.1 Le corps pur
La température d'ébullition T_e de l'eau est indiquée sur la figure 1.1. On détermine la température de l'eau en fonction de la température T de l'air. On trouve que la température de l'eau est toujours inférieure à celle de l'air. On peut donc conclure que la température de l'eau est inférieure à celle de l'air.

1.2 Les solutions aqueuses

Une solution aqueuse est constituée d'eau qui joue le rôle de solvant et de molécules d'une substance dissoute. On appelle cette substance dissoute le soluté. La concentration d'une solution aqueuse est définie par le rapport entre la masse de soluté et la masse de la solution.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

2 Le cours

Un cours concis et structuré.

3 En fin de chapitre

- L'**essentiel** : les **points clés** pour réviser les connaissances essentielles
- Des **exercices** pour tester ses connaissances

4 En fin d'ouvrage

- Les **solutions** des exercices
- Une **bibliographie**
- Un **index**

5 Ressources numériques

Retrouvez sur **dunod.com** les corrections détaillées de certains exercices.

Figure 1.1 - Diagramme de l'eau.

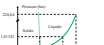


Figure 1.2 - La solution aqueuse.

La température d'ébullition T_e de l'eau est indiquée sur la figure 1.1. On détermine la température de l'eau en fonction de la température T de l'air. On trouve que la température de l'eau est toujours inférieure à celle de l'air.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

Tableau 1.1 - Masse molaire de l'eau en fonction de la température T (en °C).

T (°C)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
----------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

L'essentiel

Les points clés du chapitre

1. Définir une solution aqueuse et non aqueuse.
2. Caractériser une solution aqueuse et non aqueuse.
3. Préparer une solution aqueuse et non aqueuse.
4. Définir une solution non aqueuse.
5. Caractériser une solution non aqueuse.
6. Préparer une solution non aqueuse.
7. Définir une solution aqueuse et non aqueuse.
8. Caractériser une solution aqueuse et non aqueuse.
9. Préparer une solution aqueuse et non aqueuse.
10. Définir une solution non aqueuse.
11. Caractériser une solution non aqueuse.
12. Préparer une solution non aqueuse.
13. Définir une solution aqueuse et non aqueuse.
14. Caractériser une solution aqueuse et non aqueuse.
15. Préparer une solution aqueuse et non aqueuse.

Entraînez-vous

Exercice 1.1 - Calcul de concentrations

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

Solutions

Exercice 1.1 - Calcul de concentrations

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

On appelle m la masse de soluté et M la masse de la solution. La concentration C est définie par : $C = \frac{m}{M}$.

Index

Alphabetique	Numérique
A	1
B	2
C	3
D	4
E	5
F	6
G	7
H	8
I	9
J	10
K	11
L	12
M	13
N	14
O	15
P	16
Q	17
R	18
S	19
T	20
U	21
V	22
W	23
X	24
Y	25
Z	26

Notions fondamentales

Introduction

La compréhension d'un problème de chimie des solutions nécessite une bonne connaissance de la mise en solution des composés et des réactivités des solutés obtenus. Dans la première partie de ce chapitre nous allons définir les différentes réactivités observées en solution aqueuse. Cette étape est indispensable car elle permet l'identification de tous les solutés susceptibles d'être présents dans la solution étudiée. Dans un deuxième temps, pour résoudre le problème étudié, il faut être en mesure de le mettre en équation. Les trois types d'équations utilisées pour relier les concentrations des solutés sont décrites dans la deuxième partie du chapitre.

Objectifs

Identifier les différentes espèces susceptibles d'être présentes en solution.

Écrire des équations bilan traduisant la réactivité des espèces et utiliser l'avancement des réactions.

Écrire une constante d'équilibre.

Établir des bilans pour mettre en équation un problème de chimie des solutions.

Plan

- 1 L'eau et les solutions aqueuses
- 2 Les réactions chimiques
- 3 Réactions totales et réactions équilibrées
- 4 L'électroneutralité de la solution
- 5 Le bilan matière
- 6 La résolution d'un problème de chimie des solutions

1 L'eau et les solutions aqueuses

1.1 Le corps pur

Le diagramme d'équilibre $P - T$ de l'eau est représenté sur la [figure 1.1](#). Ce diagramme indique les domaines de température et de pression pour lesquels l'eau est dans l'état solide, liquide ou vapeur. Il permet de constater que le domaine de stabilité de l'eau liquide est très étendu. Pour une pression d'une atmosphère (101 325 Pa), l'eau reste liquide entre 0 °C (273,15 K) et 100 °C (373,15 K). Pour une pression de 217,6 atmosphères, l'eau est liquide jusqu'à 374,15 °C. La température de solidification de l'eau liquide est toujours inférieure ou égale à 0,01 °C et elle varie très peu avec la pression. En revanche, la température d'ébullition de l'eau varie beaucoup avec la pression, elle est toujours comprise entre 0,01 °C et 374,15 °C.

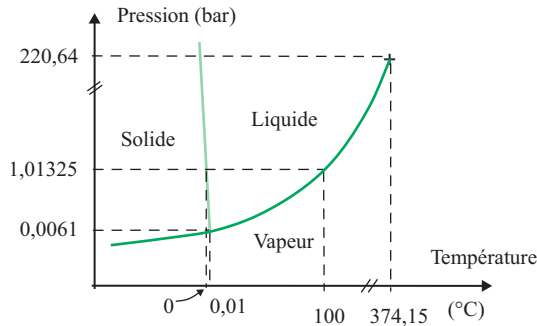


Figure 1.1 – Diagramme d'équilibre $P - T$ de l'eau.

La température d'ébullition élevée de l'eau s'explique par la structure de la molécule qui est représentée sur la figure 1.2. Les doublets non liants sur l'atome d'oxygène et la répartition électronique sont à l'origine de la forte polarité de la molécule et de l'existence des liaisons hydrogènes entre les molécules.

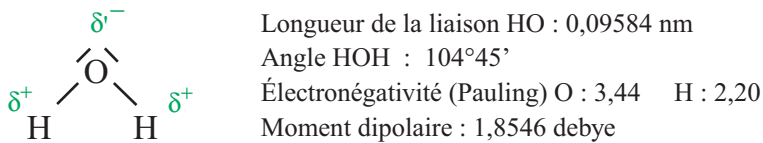


Figure 1.2 – La molécule d'eau.

Il faut noter que la structure de l'eau liquide dépend aussi de la température, cela se traduit par la variation de sa masse volumique avec la température comme l'indiquent les valeurs du tableau 1.1.

DÉFINITION

La masse volumique d'un liquide (ou d'un solide ou d'un gaz) est le rapport de la masse au volume qu'occupe cette masse.

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{1.1}$$

- ρ : masse volumique en kilogramme par mètre cube ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) ;
- m : masse en kilogramme (kg) ;
- V : volume en mètre cube (m^3).

Remarque Pour les solutions aqueuses la masse volumique est souvent exprimée en $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$, en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. $1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond à $10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ou $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ou $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tableau 1.1 Masse volumique de l'eau en fonction de la température ($P = 1 \text{ atm}$).

θ (°C)	0	1	2	4	20	100
$\rho(\theta)$ (kg · L ⁻¹)	0,99978	0,99985	0,99990	0,99995	0,99819	0,95839

L'eau pure est aussi caractérisée par une permittivité relative (ou constante diélectrique : $\epsilon_r = 78,4$ à 25 °C) très élevée comparée à celle d'autres solvants.

L'eau pure possède aussi une très faible conductivité ($0,055 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25 °C sous la pression de vapeur saturante) qui est due à la présence d'ions oxonium $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ (ou hydronium ou hydroxonium) et hydroxyde $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ en très faible quantité ($10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25 °C).

1.2 Les solutions aqueuses

Compte tenu de sa structure, la molécule d'eau peut interagir avec de nombreux composés qu'ils soient électriquement neutres ou chargés. Ces interactions peuvent conduire à la solubilisation du composé. Le terme électrolyte est aussi utilisé à la place de composé si sa solubilisation donne une solution aqueuse contenant des ions.

DÉFINITION

Une solution aqueuse est constituée d'eau qui joue le rôle de solvant et de molécules ou d'ions solubilisés appelés solutés.

En solution aqueuse les solutés sont liés à un certain nombre de molécules d'eau : c'est l'hydratation. Le nombre de molécules liées au soluté et la nature de la liaison dépend entre autre de la taille du soluté et de sa charge électrique. Pour indiquer qu'un composé est un soluté, c'est-à-dire qu'il est hydraté l'indice « aq » est utilisé.

Compte tenu de la permittivité élevée de l'eau les forces électriques d'attraction entre les cations (ions de charge positive) et les anions (ions de charges négatives) sont faibles. Pour cette raison il est souvent considéré que les solutés ioniques sont séparés les uns des autres.

Remarque L'attraction électrique entre cation et anion est plus forte pour les ions polychargés. Dans ces conditions, il arrive que le cation et l'anion restent en interaction dans la solution et c'est l'ensemble des deux, appelé paire d'ions, qui est hydraté.

La composition d'une solution peut être donnée à l'aide de différentes variables, la concentration est la variable la plus utilisée.

DÉFINITION

La concentration d'un soluté i est le rapport de la quantité de soluté au volume de solution contenant cette quantité.

$$[i] = \frac{n_i}{V} \quad (1.2)$$

- $[i]$: concentration molaire volumique ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;
- n_i : quantité de matière de i en mole (mol) ;
- V : volume en litre (L).

Ou

$$[i] = \frac{m_i}{V} \quad (1.3)$$

- $[i]$: concentration massique ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;
- m_i : masse de i en kilogramme (kg) ;
- V : volume en litre (L).

Remarque Dans le système international l'unité de la concentration molaire volumique est la mole par mètre cube.

La notation C_i est aussi utilisée pour la concentration du soluté i . Le terme titre est synonyme de concentration. Si le composé i n'existe pas en solution il ne faut pas écrire $[i]$ mais C_i (par exemple, pour une solution de chlorure de sodium à 1 mole par litre : $C_{\text{NaCl}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ car NaCl n'existe pas dans l'eau).

D'autres variables sont utilisées pour décrire une solution comme : la molalité, le titre hydrotimétrique (notion de dureté), le titre alcalin (notion d'alcalinité), la normalité (notion d'équivalent), la densité, le pH...

Il faut noter que les températures de changement d'état de l'eau sont modifiées si l'eau n'est pas pure, c'est-à-dire s'il s'agit d'une solution aqueuse. Toutefois, ces variations de température restent faibles si les concentrations des espèces en solution sont petites (tableau 1.2).

Tableau 1.2 Température de changement d'état de l'eau pour une solution de chlorure de sodium en fonction de la concentration ($P = 1 \text{ atm}$).

$C_{\text{NaCl}} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C})$	0	2	5	10	20	50
$\theta_{\text{ébullition}} (^\circ\text{C})$	100,00	100,04	100,09	100,18	100,35	100,87
$\theta_{\text{solidification}} (^\circ\text{C})$	0,00	-0,13	-0,32	-0,64	-1,28	-3,20

Plusieurs propriétés et caractéristiques de l'eau dépendent de la température, il en est de même pour les solutés. Pour certains solutés la pression a aussi une influence non négligeable sur leurs propriétés. Pour ces raisons il faut toujours préciser les conditions de température et de pression lors de l'étude d'un problème de chimie des solutions.

1.3 Le système étudié : la solution aqueuse

Résoudre un problème de chimie des solutions c'est identifier les composés présents en solution et calculer leur concentration. La solution sera donc toujours le système ou une partie du système étudié.

DÉFINITION

Un système macroscopique est la portion d'espace, limitée par une surface réelle ou fictive, contenant la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes, molécules ou ions).

On appelle extérieur tout ce qui n'appartient pas au système.

Une solution aqueuse peut être en contact avec un solide, une autre solution ou avec un gaz. Des transferts de matière sont possibles à travers les interfaces ce qui modifie la composition de la solution aqueuse. Il faut donc toujours définir avec précision la nature et la frontière du système étudié.

DÉFINITION

Un système fermé est un système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Dans le cadre de cet ouvrage nous étudierons toujours des systèmes à l'équilibre.

DÉFINITION

Un système est à l'équilibre s'il n'y a pas d'échange d'énergie ni avec le milieu extérieur ni entre les différentes parties du système et s'il est stable vis-à-vis des perturbations extérieures.

L'état d'équilibre implique que les trois conditions suivantes soient satisfaites simultanément :

- l'équilibre thermique pour lequel la température T est la même en tout point du système ;
- l'équilibre mécanique pour lequel la pression P du système ne varie pas dans le temps ;
- l'équilibre chimique qui implique qu'il n'y ait pas de variation de composition du système dans le temps.

Il faut bien noter que l'équilibre chimique implique qu'il n'y ait pas de variation des concentrations des solutés mais cela ne veut pas dire qu'il n'y ait plus de réaction en solution. Ce point sera développé au paragraphe 3.3.

Remarque Pour être stable un système qui évolue de l'état « 1 » vers l'état « 2 » sous l'influence d'une perturbation extérieure doit revenir dans l'état « 1 » dès que cette perturbation cesse.

Pour décrire l'état d'un système il faut préciser la valeur d'un nombre minimum de grandeurs aisément mesurables appelées variables. Ces variables permettent de reconstituer expérimentalement et sans ambiguïté l'état macroscopique du système avec un ensemble de propriétés parfaitement définies. Les variables les plus utilisées sont :

- les paramètres physiques comme la température T du système, sa pression P , son volume V , etc. ;
- les paramètres de composition telle la quantité de matière (ou la masse) de chacun des constituants du système.

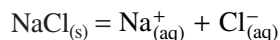
2 Les réactions chimiques

2.1 L'équation bilan

Une réaction chimique correspond à une réorganisation des électrons de valence d'un ou des constituants du système. Dans la plupart des réactions, l'interaction entre deux composés, les réactifs, conduit à la rupture et à la formation de nouvelles liaisons chimiques ou au transfert d'électron(s) entre les réactifs.

Exemple 1.1 Écriture des équations bilan

a) Une solution aqueuse de chlorure de sodium est obtenue quand une petite quantité de chlorure de sodium solide ($\text{NaCl}_{(s)}$) est introduite dans de l'eau. L'interaction entre le solide et l'eau entraîne la rupture de la liaison ionique entre les ions du cristal et la formation de liaisons entre les ions et l'eau. La solubilisation du solide est traduite par l'équation bilan :



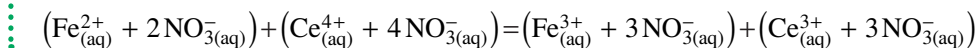
b) Une solution aqueuse de chlorure de sodium est obtenue quand un mélange équimolaire d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$) et de soude ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) est réalisé. L'interaction entre les ions oxonium ($\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$) et les ions hydroxyde ($\text{HO}^-_{(aq)}$) entraîne la rupture de la liaison entre l'hydrogène et l'oxygène de l'oxonium et la formation de la liaison entre cet hydrogène et l'oxygène de l'hydroxyde.

Cette réaction est traduite par l'équation bilan :



c) Une solution équimolaire de nitrate de fer III ($\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3\text{NO}_3^-_{(aq)}$) et de nitrate de cérium III ($\text{Ce}^{3+}_{(aq)} + 3\text{NO}_3^-_{(aq)}$) est obtenue quand un mélange équimolaire de nitrate de fer II ($\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\text{NO}_3^-_{(aq)}$) et de nitrate de cérium IV ($\text{Ce}^{4+}_{(aq)} + 4\text{NO}_3^-_{(aq)}$) est réalisé.

- L'interaction entre les ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et les ions $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+}$ entraîne le transfert d'un électron du fer vers le cérium. Cette réaction est traduite par l'équation bilan :



DÉFINITION

La variation de composition d'un système fermé siège d'une réaction chimique est traduite par une équation bilan :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu_a A_a + \nu_b A_b + \dots \quad (1.4)$$

Cette équation bilan montre que les proportions des réactifs A_{chiffre} et des produits A_{lettre} mises en jeu ne sont pas quelconques. Les coefficients ν_{chiffre} et ν_{lettre} , nombres positifs par définition, qui précisent ces proportions molaires sont appelés coefficients stœchiométriques. L'état physique des composés est précisé entre parenthèses à côté de la formule brute.

L'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) recommande de choisir pour ces coefficients des nombres entiers n'admettant pas de diviseur commun.

Il existe une forme d'écriture plus « mathématique » de l'équation bilan :

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_{i(\text{état physique})} = 0 \quad (1.5)$$

Dans cette écriture, A_i désigne un réactif ou un produit de la réaction et ν_i le coefficient stœchiométrique associé, nombre réel algébrique négatif ($\nu_i = -\nu_{\text{chiffre}}$) s'il s'agit d'un réactif et positif ($\nu_i = \nu_{\text{lettre}}$) s'il s'agit d'un produit. Ce type d'écriture permet de généraliser le formalisme de certaines relations entre les variables.

Un constituant qui ne réagit pas, c'est-à-dire dont l'état est le même que le système soit dans son état initial ou final est appelé constituant spectateur. Cela se traduit dans l'équation bilan par le même nombre de molécules de ce constituant de part et d'autre du signe égal (cas de l'ion nitrate ($\text{NO}_{3(\text{aq})}^{-}$) dans l'exemple 1.1.c ci-dessus). Les constituants spectateurs sont souvent omis dans l'écriture de l'équation bilan.

Une réaction chimique, en absence de réaction nucléaire, ne met en jeu que les électrons de valence, il n'y a donc pas de modification des noyaux des atomes. Afin de traduire cette conservation du nombre de noyaux, chaque élément doit apparaître le même nombre de fois de part et d'autre du signe égal. Toujours en absence de réaction nucléaire, il n'y a pas non plus de modification du nombre d'électrons de ce fait il y a conservation de la charge. Cela se traduit dans l'équation bilan par la même charge électrique de part et d'autre du signe égal.

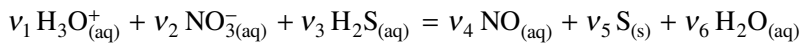
MÉTHODE

Le dénombrement de la quantité d'atomes conduit à manipuler des nombres très grands, pour cette raison ce dénombrement est effectué en mole. Une mole d'atomes contient $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ atomes (nombre d'Avogadro).

Les deux conditions, conservation des éléments et de la charge électrique, permettent d'équilibrer l'équation bilan c'est-à-dire de déterminer les coefficients stœchiométriques d'une réaction.

Exercice d'application 1.1

La réaction de l'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{3(\text{aq})}^-$) avec le sulfure d'hydrogène ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$) donne du monoxyde d'azote ($\text{NO}_{(\text{aq})}$) et du soufre ($\text{S}_{(\text{s})}$). Cette réaction est traduite par l'équation bilan :



Déterminer les coefficients stœchiométriques.

SOLUTION. Conservation des éléments :

Élément hydrogène : $3\nu_1 + 2\nu_3 = 2\nu_6$; Élément azote : $\nu_2 = \nu_4$

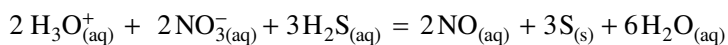
Élément oxygène : $\nu_1 + 3\nu_2 = \nu_4 + \nu_6$; Élément soufre : $\nu_3 = \nu_5$

Conservation de la charge : $\nu_1 = \nu_2$

Cinq équations pour six inconnues, il faut prendre une condition supplémentaire soit $\nu_1 = 1$.

La résolution conduit à : $\nu_2 = 1$; $\nu_4 = 1$; $\nu_6 = 3$; $\nu_3 = 3/2$; $\nu_5 = 3/2$

En multipliant par deux pour obtenir des coefficients entiers :



Si la composition initiale du système correspond aux proportions indiquées par les coefficients stœchiométriques la réaction chimique est réalisée dans les proportions stœchiométriques. Il n'est cependant pas nécessaire que les réactifs soient pris dans les proportions stœchiométriques.

DÉFINITION

Une réaction est totale si l'un des réactifs, le réactif déficitaire, disparaît complètement.

Dans ce cas, le signe égal présent dans l'équation bilan est parfois remplacé par une simple flèche (\rightarrow).

DÉFINITION

Une réaction est équilibrée si le réactif déficitaire ne disparaît pas complètement.

Dans ce cas, le signe égal présent dans l'équation bilan est parfois remplacé par une double flèche (\rightleftharpoons).

Dans l'équation bilan, lorsque le signe égal est utilisé, il faut préciser si la réaction correspond à une évolution totale ou non.

2.2 L'avancement de la réaction

DÉFINITION

Dans un système chimique fermé, siège d'une réaction chimique, les variations des quantités de matière n_i des constituants non spectateurs A_i ne sont pas indépendantes car les composés réagissent dans les proportions liées aux coefficients stœchiométriques.

La lettre grecque ξ (ksi) représentant l'avancement de la réaction est définie par la relation (coefficients stœchiométriques algébriques) :

$$\xi = \frac{n_i - n_{0,i}}{\nu_i} \quad (1.6)$$

Ou, pour une transformation chimique élémentaire :

$$d\xi = dn_i/\nu_i \quad (1.7)$$

- $n_{0,i}$: quantité de matière initiale du constituant i ;
- n_i : quantité de matière du constituant i après réaction, à un moment donné.

L'avancement de la réaction ξ est une variable qui s'exprime en mole. Sa valeur initiale, donc avant réaction, est nulle. Sa valeur maximale ξ_d , dans le cas d'une réaction totale, est imposée par la quantité de matière initiale $n_{0,d}$ du réactif A_d en défaut :

$$n_d = n_{0,d} + \nu_d \xi_d = 0 \text{ mole} \Rightarrow \xi_d = -n_{0,d}/\nu_d \quad (1.8)$$

ATTENTION !

Compte tenu de l'écriture avec la notation algébrique, l'avancement de réaction varie avec une valeur positive si la réaction évolue dans le sens direct, c'est-à-dire de gauche à droite, ou négative si la réaction évolue dans le sens indirect de droite à gauche.

La définition de ξ étant liée uniquement à la composition chimique du système étudié, elle permet d'exprimer la quantité de matière n_i du constituant A_i dans le système à un instant donné :

$$n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi \quad (1.9)$$

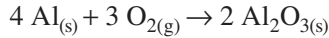
À un instant t , le taux de conversion τ_i du réactif A_i est la fraction de ce dernier qui a réagi. On l'exprime généralement en pourcentage :

$$\tau_i = \frac{n_{0,i} - n_i}{n_{0,i}} = \frac{-\nu_i \xi}{n_{0,i}} \quad (1.10)$$

Le rendement r par rapport à un produit A_i est le rapport entre la quantité de matière de A_i formée et celle que l'on aurait obtenu si la réaction avait été totale.

Exercice d'application 1.2

On considère la réaction d'oxydation de l'aluminium :



Les compositions du système dans l'état initial et dans un état intermédiaire sont données en quantité de matière :

	Aluminium $\text{Al}_{(s)}$	Dioxygène $\text{O}_{2(g)}$	Oxyde d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$
État initial	7	6	1
État intermédiaire	5	4,5	2

a) Déterminer, dans l'état intermédiaire, la valeur de l'avancement de la réaction ξ ainsi que le taux de conversion des réactifs.

b) Identifier le constituant déficitaire et l'avancement maximal.

SOLUTION.

a) Pour déterminer, dans l'état intermédiaire, la valeur de l'avancement de la réaction ξ , il suffit de faire un bilan molaire appelé tableau d'avancement en appliquant l'équation (1.9) :

	Aluminium $4 \text{Al}_{(s)}$	+	Dioxygène $3 \text{O}_{2(g)}$	→	Oxyde d'aluminium $2 \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$
État initial	$n_{0, \text{Al}} = 7$		$n_{0, \text{O}_2} = 6$		$n_{0, \text{Al}_2\text{O}_3} = 1$
État intermédiaire	$n_{\text{Al}} = n_{0, \text{Al}} - 4\xi$		$n_{\text{O}_2} = n_{0, \text{O}_2} - 3\xi$		$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = n_{0, \text{Al}_2\text{O}_3} + 2\xi$

On a bien : $\xi = (n_{\text{Al}} - n_{0, \text{Al}})/\nu_{\text{Al}} = (5 - 7)/(-4) = 0,5 \text{ mol}$

et $\xi = (n_{\text{O}_2} - n_{0, \text{O}_2})/\nu_{\text{O}_2} = (4,5 - 6)/(-3) = 0,5 \text{ mol}$

et $\xi = (n_{\text{Al}_2\text{O}_3} - n_{0, \text{Al}_2\text{O}_3})/\nu_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (2 - 1)/(2) = 0,5 \text{ mol}$

L'avancement dans l'état intermédiaire est égal à 0,5 mole.

D'après la relation (1.10), le taux de conversion par rapport à l'un des réactifs est, dans l'état intermédiaire :

$$\tau_{\text{Al}} = 100 \left(\frac{7-5}{7} \right) = 29\% \quad \text{et} \quad \tau_{\text{O}_2} = 100 \left(\frac{6-4,5}{6} \right) = 25\%$$