

Chimie des solutions

2^e édition

Stéphane Mathé

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

DUNOD

© Dunod, 2017, 2023
11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-086007-4

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° 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, Biochimie 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, Eau, Énergie, 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 Jammet 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	29
	6.2 La mise en équation du système	30
	6.3 La résolution mathématique	30
	L'essentiel	32
	Entraînez-vous	36
2	Acido-basicité, pH des solutions	39
	1. Définition : pH, solution acide et solution basique	39
	2. Les acides et les bases	41
	2.1 Les acides forts	41
	2.2 Les bases fortes	42
	2.3 Les acides et les bases faibles	42
	2.4 Développement thermodynamique	45

3. La forces des acides et des bases	49
3.1 Acides forts et bases fortes	49
3.2 Acides et bases faibles : l'échelle des pK_a	50
3.3 Sens des réactions acido-basiques	51
4. Les domaines de prédominance	51
4.1 Oxonium et hydroxyde	52
4.2 Acides et bases faibles	52
5. Les calculs de pH	57
5.1 pH d'une solution d'acide ou de base forte	57
5.2 pH d'une solution d'acide faible	61
5.3 pH d'une solution de base faible	65
5.4 pH d'une solution d'acide α -aminé	67
5.5 pH d'une solution d'électrolyte fort	73
5.6 pH d'une solution contenant plusieurs espèces acido-basiques	76
L'essentiel	77
Entraînez-vous	80
3 Complexation	81
1. Description des complexes métalliques	81
2. Les équilibres de complexation	84
2.1 Réactions de complexation	84
2.2 Écriture des constantes d'équilibre	86
2.3 Réactions de complexation successives – domaines de prédominance	86
2.4 Mise en solution d'un complexe	90
3. Réaction d'échange de ligands	91
4. Complexation et solubilité	94
5. Complexation et oxydoréduction	96
6. Complexation et acido-basicité	99
7. Complexation et dosage	101
L'essentiel	102
Entraînez-vous	104
4 Solubilité	106
1. Équilibres de solubilité, bilan matière	106
2. Solubilité des solides et des liquides	108
2.1 Solides moléculaires et liquides	109
2.2 Solides ioniques	112

3. Solubilité des gaz	123
3.1 Fugacité en phase aqueuse	124
3.2 Fugacité en phase gazeuse	126
3.3 Équation traduisant l'équilibre à l'interface phase gazeuse-solution aqueuse	126
3.4 Calcul de solubilité	128
4. Équilibres simultanés aux interfaces gaz-solution-solide : le système calco-carbonique	134
4.1 Mise en équation	134
4.2 Mise en équation simplifiée : cas des eaux naturelles	137
4.3 Exploitation du graphe d'équilibre	137
L'essentiel	141
Entraînez-vous	144
5 Oxydoréduction	147
1. Définitions	147
2. Équilibre à l'électrode et loi de Nernst	148
2.1 Équilibre à l'électrode : différence de potentiel (ddp) interfaciale	148
2.2 La loi de Nernst	150
2.3 Les différents types d'électrodes	151
3. Mesure d'un potentiel d'électrode : pile, échelle des potentiels standard	156
3.1 Les piles	156
3.2 Échelle des potentiels standard	159
3.3 Relation entre certains potentiels standard	164
3.4 Potentiel standard apparent	164
4. Stœchiométrie et prévision des réactions d'oxydoréduction	165
4.1 Stœchiométrie de la réaction	165
4.2 Prévision des réactions d'oxydoréduction	166
5. Domaines de prédominance : diagramme potentiel-pH	168
5.1 Cas de deux espèces en solution	168
5.2 Cas des réactions de dismutation	169
5.3 Cas des espèces solides	170
5.4 Diagramme potentiel-pH : exemple du fer	173
6. Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau	178
7. Développement thermodynamique	180
7.1 Potentiel chimique et activité	180

Table des matières

7.2 Potentiel électrochimique	186
7.3 Condition d'équilibre électrochimique	189
7.4 Définition du potentiel d'oxydoréduction d'un couple FO/FR	192
7.5 Prédiction du sens d'une réaction d'oxydoréduction	197
7.6 Détermination des grandeurs de réaction	198
L'essentiel	199
Entraînez-vous	202
 Solutions	 207
 Bibliographie	 274
 Index	 275

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.

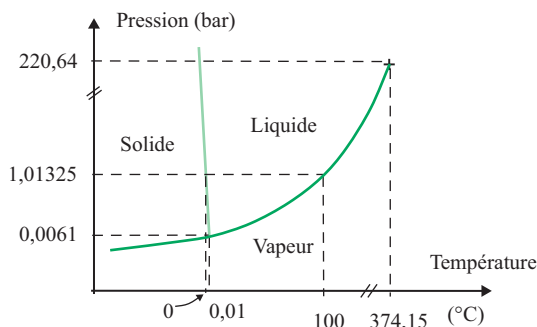
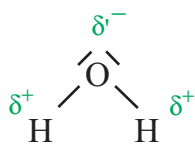


Figure 1.1 – Diagramme d'équilibre $P - T$ de l'eau.

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.



Longueur de la liaison HO : 0,09584 nm
 Angle HOH : $104^{\circ}45'$
 Électronégativité (Pauling) O : 3,44 H : 2,20
 Moment dipolaire : 1,8546 debye

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.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1.1)$$

- 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 ($P = 1 \text{ atm}$).

$\theta(^{\circ}\text{C})$	0	1	2	4	20	100
$\rho(\theta) (\text{kg} \cdot \text{L}^{-1})$	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 ($P = 1 \text{ atm}$).

$C_{\text{NaCl}} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C})$	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.