

CHAPITRE I :

***GÉNÉRALITÉS SUR LES
SOLUTIONS AQUEUSES***

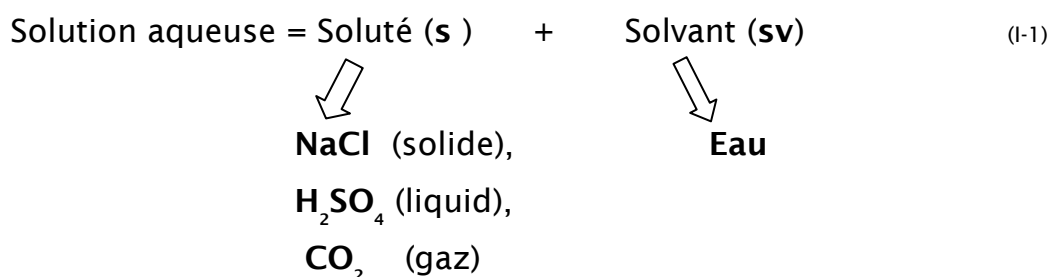
Dans ce chapitre, on aborde les connaissances essentielles pour étudier les réactions en solutions tels, les notions de quantité et de concentration des solutions avec es unités ainsi que de diverses définitions relatives aux solutions aqueuses.

I.1. Notions fondamentales

I.1.1. Définition d'une solution aqueuse

Une solution aqueuse s'obtient en dissolvant, avec des proportions variables, un ou plusieurs solutés (gazeux, liquides ou solides) dans de l'eau qui constitue le solvant.

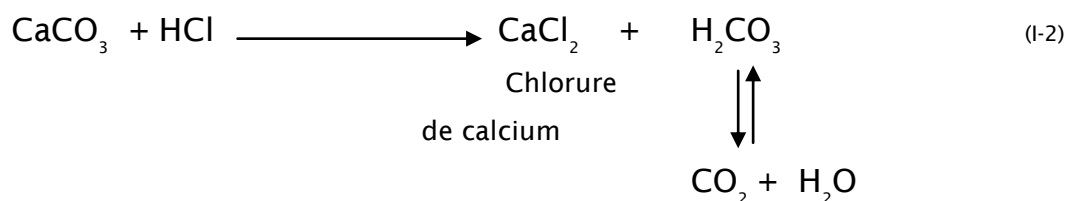
Dans une solution, les solutés (sous forme solide, liquide ou gaz) sont usuellement présents en faible quantité, contrairement au solvant qui est l'espèce très largement majoritaire.



I.1.2. Caractères des solutions

La solution obtenue par interaction du solvant et du composé dissous doit répondre à des critères bien précis.

1°) Absence de réaction chimique entre solvant et soluté : Par évaporation, le corps qui a été dissous se retrouve intact. Il a été dispersé physiquement dans la solution. En revanche, la dissolution de carbonate de calcium dans une solution chlorhydrique aqueuse est une réaction irréversible qui conduit non à une solution de carbonate de calcium mais de chlorure de calcium.



2°) Homogénéité de la solution : Au moins au niveau macroscopique, la solution doit être homogène, c'est-à-dire qu'elle doit contenir la même proportion de solvant et de soluté en tout point. Ceci n'est pas en contradiction avec l'hétérogénéité évidente à l'échelle moléculaire (microscopique), comme le cas des solutions micellaires (par exemple des solutions de tensioactifs tels le SDS, CTAB ...etc).

I.1.3. Dissolution

Le phénomène de dissolution est une dispersion de soluté dans un solvant sous forme d'ions, de molécules ou de groupes de molécules solvatés. Ce phénomène est limité : au-delà d'une certaine quantité ajoutée, le soluté ne se dissout plus; on dit alors que la solution est saturée.

I.1.4. Conductivité

La conductivité électrique d'une solution aqueuse est due à la présence d'ions. L'eau pure a une conductivité électrique très faible. Un *électrolyte* est un composé qui, mis en solution dans un solvant, ici l'eau, en accroît la conductivité électrique. Le chlorure de sodium et le chlorure d'hydrogène sont des électrolytes : leurs solutions contiennent des ions et constituent des solutions électrolytiques.

I.2. Les aspects énergétiques de la mise en solution

Tout d'abord il faut réaliser que lorsqu'une solution est formée, il y a formation de liaisons intermoléculaires entre les particules de solvant et de soluté ce qui a une incidence sur celles ayant lieu entre les particules de solvant et aussi entre les particules de soluté.

Voici un rappel des types de *liaisons intermoléculaires* :

- **Forces de dispersion (de London) :** Pour toutes les molécules, Seules forces

pour les molécules non polaires

- **Forces dipôle-dipôle (de Keesom)** : Pour les molécules polaires
- **Liaisons hydrogène** : Pour les composés qui contiennent des liaisons O-H, N-H ou F-H
- **Forces dipôle-dipôle induit (de Debye)** : Pour les molécules polaires mélangées à des molécules non polaires

On peut résumer en **trois étapes** simples ce qui se produit lorsqu'un soluté est introduit dans un solvant pour former une solution :

Étape 1 (ΔH_1) : Bris du soluté en ses composants individuels (dispersion du soluté).

Étape 2 (ΔH_2) : Rupture des forces intermoléculaires du solvant pour en permettre l'accès au soluté (expansion du solvant).

Étape 3 (ΔH_3) : Interaction du soluté avec le solvant.

$$\text{Enthalpie de dissolution : } \Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (I-3)$$

La formation d'une solution est soit un processus endothermique ou exothermique, rarement athermique.

I.3. L'eau et ses propriétés

L'eau étant le solvant le plus utilisé en chimie des solutions, il est nécessaire de préciser quelques propriétés de ce liquide.

I.3.1. L'eau est une molécule polaire : L'atome d'oxygène «O» est plus électronégatif que l'atome H : il va donc attirer vers lui les électrons de la liaison O - H.

Les liaisons O — H de la molécule d'eau sont donc polarisées de telle façon que l'oxygène porte une densité électrique négative (-2δ) et que chaque hydrogène porte une densité électrique positive ($+\delta$).

La molécule d'eau présente un caractère polaire (figure 1) ; son moment dipolaire est élevé : $p(\text{H}_2\text{O})$ (ou μ) = 1,85 D à 20 °C (Le debye, de symbole D, est l'unité

de moment dipolaire utilisée en Chimie : $1D \approx 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ (tableau1).

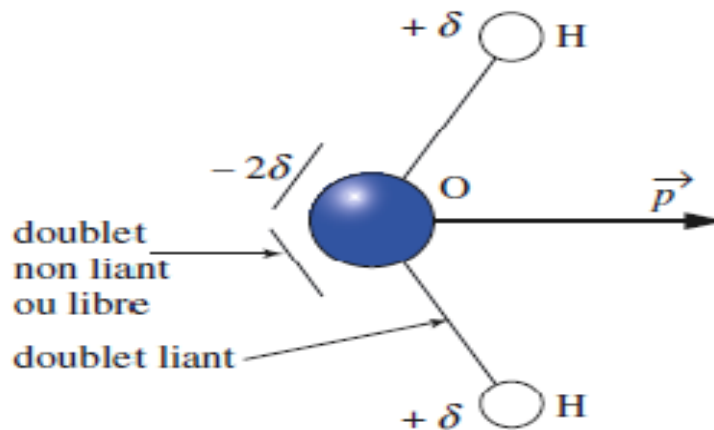


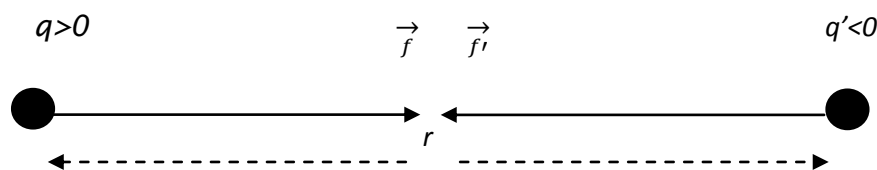
Figure I-1. Polarité de la molécule d'eau

Tableau I-1. Moment dipolaire p et constante diélectrique ϵ_r de quelques solvants

Solvant	$p(D)$	ϵ_r
Benzène	0.00	2.3
Sulfure de carbone	0.00	2.6
Ether	1.15	4.4
Ethanol	1.70	24.3
Méthanol	1.70	32.6
Eau	1.85	80.0
Glycol	2.30	37.7
Acétone	2.90	20.7

- Le pouvoir ionisant du solvant est d'autant plus grand que p est élevé et son pouvoir dissociant croît avec ϵ_r .
- L'eau possède également une constante diélectrique élevée, à 20°C : $\epsilon_r \approx 80$; cela signifie, par exemple, que la force électrostatique entre un anion et un

cation est environ 80 fois plus faible dans l'eau que dans le vide (figure 2).



- Dans le vide : $\|\vec{f}_{fv}\| = \|\vec{f}'_{fv}\| = \frac{|qq'|}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ (I-4)

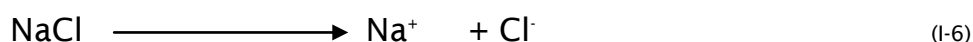
- Dans un solvant : $\|\vec{f}_{fs}\| = \|\vec{f}'_{fs}\| = \frac{|qq'|}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2} = \frac{\|\vec{f}_{fv}\|}{\epsilon_r}$ (I-5)

Figure I-2. Loi de Coulomb dans le vide et dans un solvant de constante diélectrique, ϵ_r .

I.3.2. Conséquences de la polarité de l'eau : Le caractère dipolaire de la molécule d'eau lui confère des propriétés de solvant très particulier :

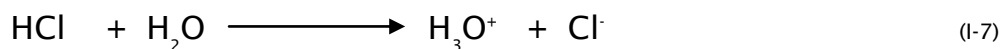
- L'eau est un bon solvant des composés ioniques :

l'eau dissout bien des composés comme NaCl, CuSO₄, NaOH, ...etc : le rôle de l'eau c'est de libérer les ions dans la solution :

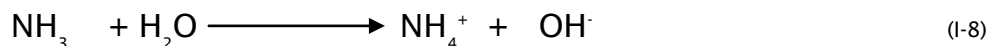


- L'eau est un bon solvant des molécules polaires :

Exp.1 : dissolution du chlorure d'hydrogène gazeux :



Exp.2 : dissolution du gaz ammoniac dans l'eau :



- Le phénomène de solvation des ions en solutions : Les ions positifs (cations) en solution attirent (interaction électrique) les molécules d'eau par leur partie négative. Il en résulte que chaque cation s'entoure d'un certain nombre de molécules d'eau. Les ions négatifs (anions) en solution attirent les molécules d'eau par leur partie positive. Il en résulte que chaque anion s'entoure d'un certain nombre de molécules d'eau (figure 3).

Ce phénomène est appelé solvation des ions. Lorsque le solvant est l'eau la Solvation est appelée hydratation. Les ions hydratés sont notés avec le symbole (aq) en indice. Par exemple : $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$

* Dissolution d'un solide ionique dans l'eau :

Comment l'eau, mise en contact avec un solide soluble, le dissout- elle ? Au contact des ions, la structure de l'eau est perturbée car les molécules d'eau, polaires, s'orientent de façon à présenter leur pôle négatif (atome O) vers les cations, et leurs pôles positifs (atomes H) vers les anions. Il y a hydratation des ions (figure 3). Les couches d'eau (ou sphères) d'hydratation qui entourent les ions écartent ces derniers les uns des autres. Dès lors, la constante diélectrique, élevée, de l'eau cause une atténuation drastique des attractions anion- cation, le solide ou le cristal s'effondre et les ions libres sont dispersés en solution.

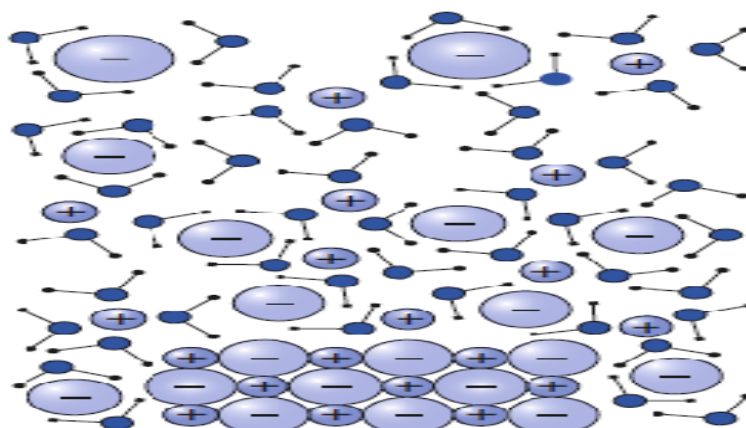


Figure I-3. Orientation des molécules d'eau d'hydratation autour d'un cation et autour d'un anion

La dislocation du cristal en ses ions, l'hydratation et la dispersion de ceux-ci sont les trois étapes de la dissolution d'un solide ionique dans l'eau.

* L'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau :

La dissolution d'un composé moléculaire dans l'eau, par exemple HCl s'opère en deux étapes: L'eau et le chlorure d'hydrogène étant des molécules polaires, elles

interagissent ((a) figure 4); il se forme alors deux ions solvatés (ici Cl^- et H_3O^+). L'eau ayant une constante diélectrique élevée ($\epsilon_r \approx 80$), ces ions, sous l'effet de l'agitation thermique, se séparent et les ions hydratés se dispersent ((b) figure 4)

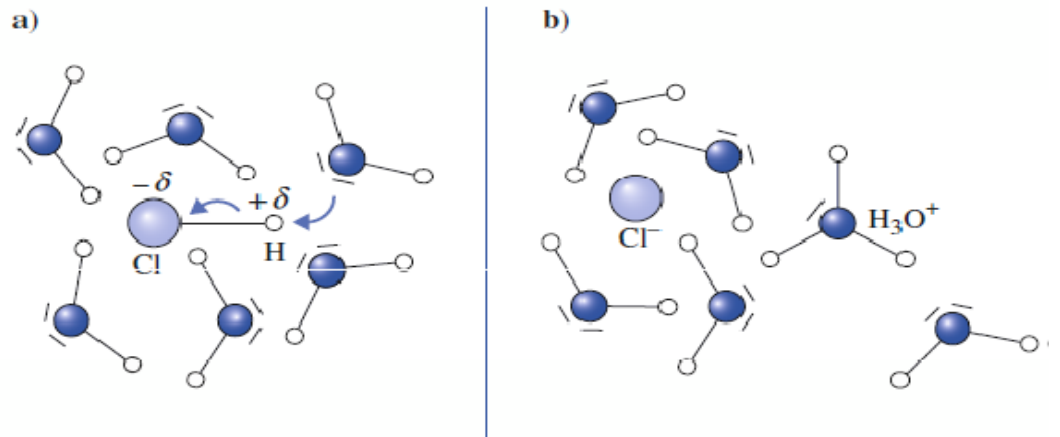


Figure I-4. Ionisation d'une molécule polaire dans l'eau

En conclusion, grâce à son moment dipolaire et à sa constante diélectrique élevées, l'eau est un solvant *hydratant*, *ionisant*, *dissociant* et *dispersant*.

I.4. Expression de la composition d'une solution aqueuse

La composition d'une solution est toujours donnée par une grandeur intensive, c'est-à-dire ne dépendant ni du volume, ni de la masse, ni de la quantité de matière de l'échantillon considéré.

I.4.1. Expression des quantités

1) Expressions se rapportant à la molécule (ou à l'ion)

1-a)- Mole : Quantité de substance correspondant à la molécule-gramme ou à l'ion-gramme (6.022×10^{23} entités élémentaires). Une mole d'une substance correspond à un nombre de gramme égal à la masse molaire de celle-ci.

Application 1 : Calculer successivement la quantité (Q) de substance, exprimé en g,

correspondant à 0.25 mole d'atomes d'hydrogène et à 0.7 mole de molécules d'hydrogène.

- 1 mole d'atome d'hydrogène étant égale à la masse atomique :

$$Q_{\text{H}} = 1 \times 0.25 = \mathbf{0.25 \text{ g}}$$

- 1 mole de molécule d'hydrogène étant égale à la masse molaire :

$$Q_{\text{H}_2} = 2 \times 0.7 = \mathbf{1.4 \text{ g}}$$

Application 2 : Calculer la quantité de substance exprimé en mole, correspondant à 71 g d'ions Cl^- ($M_{\text{Cl}^-} = 35.5 \text{ g/mol}$).

- C'est le calcul inverse, 1 mole d'ions Cl^- étant égale à la masse atomique :

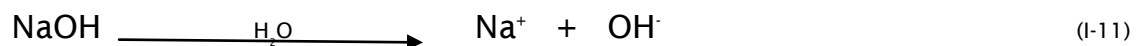
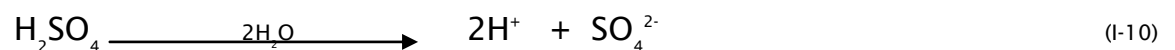
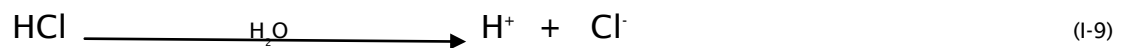
$$Q_{\text{Cl}^-} = 71 / 35.5 = \mathbf{2 \text{ moles.}}$$

1-b) Equivalent (eq) ou équivalent-gramme (eq-g) : C'est une notion relative se rapportant à une réaction donnée. Il dépend du type de réaction mise en jeu (acido-basique, oxydo-réduction...).

* Dans les réactions acido-basiques :

Le proton étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la masse de substance (exprimée en gramme) susceptible de céder ou de capter 1 gramme de protons.

Application 1 : Donner la valeur de l'équivalent (eq), exprimé en g, pour les composés HCl , H_2SO_4 et NaOH entrant dans les réactions acido-basiques suivantes :



1 mole de HCl met en jeu 1 proton(H⁺) soit 1 eq : $1 \text{ eq} = M_{\text{HCl}} \times 1 = 36.5 \times 1 = 36.5 \text{ g}$

1 mole de H₂SO₄ met en jeu 2 protons soit 2 eq : $1 \text{ eq} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 98 / 2 = 49 \text{ g}$

1 mole NaOH met en jeu 1 OH⁻ correspondant à 1 proton, soit 1 eq :

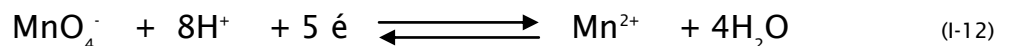
$$1 \text{ eq} = M_{\text{NaOH}} \times 1 = 40 \times 1 = 40 \text{ g}$$

**Dans les réactions d'oxydoréduction :*

L'électron étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la masse de substance (exprimée en gramme) susceptible de céder ou de capter un électron-gramme, c'est-à-dire une mole d'électrons.

Application 2 : Donner la valeur de l'équivalent (eq), exprimé en g, relatif à La réaction d'oxydoréduction du KMnO₄ suivante : L'élément actif, ici, étant l'électron, 1 mole de KMnO₄ met en jeu 5 électrons, soit 5 eq :

$$1 \text{ eq} = M_{\text{KMnO}_4} / 5 = 158 / 5 = 31,6 \text{ g.}$$



On constate, d'après ces applications (ou exemples), que l'équivalent d'une substance varie suivant le type de réaction. Il faut donc s'en tenir en toute rigueur à la définition précédemment.

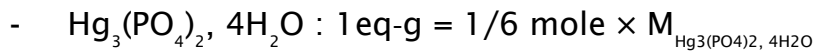
Cependant, dans la plupart du temps on remarque que :

$$\text{L'équivalent} - \text{gramme} = \frac{1 \text{ mole}}{\text{nombre total de charges des ions positifs ou négatifs}} \quad (\text{I-13})$$

Cette définition est valable notamment pour la plupart des sels participants à des réactions par neutralisation de charges.

Exemples :

- NaCl (Na⁺, Cl⁻) : $1 \text{ eq-g} = 1 \text{ mole} / 1 \times M_{\text{NaCl}}$
- Fe(NO₃)₃ (Fe³⁺, 3NO₃⁻) : $1 \text{ eq-g} = 1/3 \text{ mole} \times M_{\text{Fe(NO}_3)_3}$
- CaCl₂ (Ca²⁺, 2 Cl⁻) : $1 \text{ eq-g} = 1/2 \text{ mole} \times M_{\text{CaCl}_2}$



2) Expressions se rapportant à l'unité de masse

On utilise fréquemment la notation en gramme (*g*) ou le milligramme (*mg*).

I.4.2. Expression des concentrations

La concentration de la solution est déterminée par la connaissance de la concentration en soluté (*s*) qui est la quantité relative de soluté par rapport à la quantité de solvant ou de solution.

a) Concentration massique, C_m : C'est la masse (*m*) du soluté par volume de Solution(*V*)

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad (\text{I-14})$$

$m_{\text{soluté}}$ = masse du soluté (*g*).

V_{solution} = volume de solution (*L*).

b) Molarité (concentration molaire, C_M) : C'est le nombre de moles du soluté (*n*) considéré par litre de solution (ou par unité de volume de solution).

$$\text{La molarité est égale au rapport : } C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{C_m}{M} \quad (\text{I-15})$$

$n_{\text{soluté}}$: nombre de moles du soluté (mol),

V_{solution} : volume de la solution en litre (L)

C_m : concentration massique (g/L).

M : masse molaire du soluté (g/mol).

Application : Calculer la concentration molaire (C_M) des solutions contenant :

- 5.85 g /L de chlorure de sodium (NaCl).
- 72.1 mg/cm³ de sulfate disodique de sodium (Na₂SO₄).
- 22 g de phosphate trisodique dodécahydraté (Na₃PO₄·12H₂O) dans 500 mL.

Corrigé :

Les concentrations Molaires (C_M) de chacun de ces solutés peuvent être calculées par utilisation des formules suivantes :

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}}/M_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} V_{\text{solution}}} \quad (I-16)$$

$$\text{Et} \quad C_M = \frac{C_m}{M} \quad (I-17)$$

- Pour NaCl : $M_{\text{NaCl}} = 58.5 \text{ g/mol}$ et $C_M = \frac{C_m \text{ soluté}}{M_{\text{soluté}}} = \frac{5.85}{58.5} = 0.1 \text{ mol/L}$ ou 0.1 M .
- Pour Na₂SO₄ : $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142 \text{ g/mol}$ et $C_M = \frac{C_m \text{ soluté}}{M_{\text{soluté}}} = \frac{72.1}{142} = 0.51 \text{ mol/L}$ ou 0.51 M .
- Pour Na₃PO₄·12H₂O : $M_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = 380 \text{ g/mol}$, $m = 22 \text{ g}$ et $V = 500 \text{ cm}^3 = 0.5 \text{ L}$

$$\text{Alors, } C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}}/M_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{22/380}{0.5} = 0.116 \text{ mol/L} \approx 0.12 \text{ M}$$

c) Normalité (N) : La normalité est le nombre d'équivalent-gramme d'un soluté (i) présents dans un litre de solution. Une solution normale (ou une fois normale) contient un équivalent-gramme par litre.

$$N = \frac{\text{nombre d'équivalent-gramme}}{\text{volume de solution}} \quad (\text{eq-g/L}) \quad (I-18)$$

Normalité (N) et concentration molaire (C_M) sont reliées par la relation suivante :

$$N = \frac{m}{Meq \cdot V} \quad (I-19)$$

Et $Meq = \frac{M}{z}$ (I-20)

$$\Rightarrow N = \frac{m \cdot z}{M \cdot V} \quad (I-21)$$

Sachant que : $C_M = \frac{m}{m \cdot V}$ (I-22)

$$\Rightarrow N = z \cdot C_M \quad (I-23)$$

Où :

Meq : masse molaire équivalente

z : nombre de protons échangés au cours des réactions acido-basiques ou d'électrons dans le cas des réactions d'oxydoréductions.

Signification de z :

i) Dans le cas d'un acide: z est le nombre de protons H^+ mis en jeu.

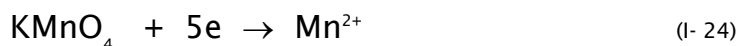
Exemple : HCl ($z = 1$); H_2SO_4 ($z = 2$); H_3PO_4 ($z = 3$).

ii) Dans le cas d'une base: z est le nombre des ions OH^- mis en jeu.

Exemple : $NaOH$ ($z = 1$); $Ca(OH)_2$ ($z = 2$).

Dans le cas des sels: z est le nombre de cations métalliques multiplié par la valence de ce métal. Exemple: Na_2SO_4 ($z = 2 \times (+1) = 2$)

iii) Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction; z est le nombre d'électrons cédés ou captés. Exemple: $KMnO_4$ ($z=5$) :



Application :

Quelle est la normalité d'une solution d'acide sulfurique contenant 12.25 g d'acide par 500 cm³.

Corrigé :

Un eq-g de $H_2SO_4 = 1/2 \text{ mole} \times 98 = 49 \text{ g}$

D'où, le nombre d'eq-g dans la masse de 0.25 g = $(12.25 \times 1)/49 = 0.25 \text{ eq-g}/500 \text{ cm}^3$

La normalité (par définition) est le nombre d'eq-g /L :

Alors, dans 1 L de solution = $(1000 \times 0.25) / 500 = 0.5 \text{ eq-g/L}$

La normalité de H_2SO_4 est donc égale à 0.5 N ou 0.5 fois normale.

d) Molalité (concentration molale) : C'est le nombre de moles de soluté considéré par kilogramme de solvant (eau). Elle est donnée par la relation suivante :

$$\text{Molalité} = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{n_{\text{soluté}}(\text{mole})}{m_{\text{eau}}(\text{kg})} \quad (\text{I-25})$$

Application : On dispose d'une solution aqueuse d'acide acétique à 856 g d'acide par litre et de masse volumique 1.07 Kg/L. Quelle est la molalité de cette solution ?

Corrigé :

Masse du soluté $\text{CH}_3\text{COOH} = 856 \text{ g}$

Masse molaire du soluté = 60 g/mol

Nombre de moles d'acide contenues dans un litre de solution :

$n_{\text{soluté}} = m_{\text{soluté}} / M_{\text{soluté}} = 856 / 60 = 14.26 \text{ mole}$

1 litre de solution pèse 1070 g :

masse d'eau = masse solution - m soluté = $1070 - 856 = 214 \text{ g} = 0.214 \text{ Kg}$

molalité = $n_{\text{soluté}} / m_{\text{eau}} = 14.26 / 0.214 = 66.63 \text{ mol/Kg}$

e) Pourcentage masse / volume ou % (m/v) : C'est le nombre de gramme d'un soluté dans 100 ml (ou 100 cm³) de solution.

Exemple : Une solution de 50 %(m/v) de H_2SO_4 , signifie qu'une telle solution contient 50 g de H_2SO_4 dans 100 ml d'eau.

Remarque : le volume des liquides variant avec la température, les titres définis plus haut dépendent donc de la température.

f) Fraction molaire (X) : La fraction molaire(X_i) d'un composant d'une solution ou d'un échantillon, est définie comme étant le nombre de moles de ce composant rapporté au nombre total de moles de la solution ou de l'échantillon.

- la fraction molaire du soluté : $X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ (I- 26)

- la fraction molaire du solvant : $X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ (I- 27)

Avec : $\sum_{i=1}^n X_i = 1$ (I- 28)

g) Fraction massique (\bar{X}) : C'est la masse d'un composant d'une solution ou d'un échantillon rapporté à la masse totale de la solution ou de l'échantillon.

- la fraction massique du soluté : $\bar{X}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$ (I- 29)

- la fraction molaire du solvant : $\bar{X}_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ (I- 30)

Avec : $\sum_{i=1}^n \bar{X}_i = 1$ (I- 31)

NB: - Les notions de fractions molaire et massique peuvent aisément se généraliser à des solutions contenant plusieurs solutés.

- Il apparaîtra que la somme des fractions molaires ou massiques de tous les constituants d'un système est égale à l'unité.

h) Partie par million (ppm) : La concentration en ppm (parties par million) représente le nombre de portions de soluté dissoutes dans 1 million de parties de solution : $1 \text{ ppm} = 1 / 10^6$

Cette concentration est souvent utilisée pour quantifier des traces (c'est-à-dire en quantités trop faibles) de solutés contenues dans une solution quelconque.

Une partie par million correspond aussi à un milligramme par kilogramme (1 mg /Kg) ou un milligramme par un litre de solution (1 mg /L).

Application : Calculer, en ppm, la concentration d'une solution aqueuse de NaCl de concentration égale à $26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

N.B : - ppm : partie par million (mg /L).

- ppb : partie par milliard (billion en anglais) ($\mu\text{g/L}$).

Corrigé :

Rappelons : 1 ppm = 1 partie par million = 1 mg par million de mg = 1 mg/Kg

NaCl a une masse molaire de : $M_{Na} + M_{Cl} = 23 + 35.5 = 58.5 \text{ g/mol}$

Une solution $26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ contient donc $26 \times 10^{-4} \times 58.5 = 0.152 \text{ g/L}$

Si l'on assimile qu'un volume de 1 L de solution de NaCl vaut 1 Kg en masse, alors cela implique que la solution NaCl contient 0.152 g/Kg, c'est-à-dire :

152 mg/Kg = 152 ppm

i)- Pourcentage massique (% mass) : C'est le nombre de gramme d'un soluté quelconque contenus dans cent grammes de solution.

$$\% (\text{mass}) = \frac{\text{masse du soluté (g)}}{\text{masse de solution (g)}} \times 100 \quad (\text{I-32})$$

Exemple : Une solution de 15% (mass) de KOH, signifie qu'une telle solution contient 15 g de KOH dans 100 g d'eau.

j)- Pourcentage volumique (% vol) : C'est le volume(en ml) d'un soluté quelconque contenus dans cent millilitres de solution.

$$\% (\text{vol}) = \frac{\text{volume du soluté (ml)}}{\text{volume de solution (ml)}} \times 100 \quad (\text{I-33})$$

k) La densité « d » : La densité d'une solution est le rapport entre sa masse volumique (ρ_{solution}) et la masse volumique du solvant (ρ_{solvant}) :

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solvant}}} \quad (\text{I-34})$$

C'est une grandeur sans dimension. Dans le cas d'une solution aqueuse :

$$\rho_{\text{solvant}} = 1 \text{ g/cm}^3.$$

4) **La masse volumique d'une solution (ρ_{solution})** : C'est le rapport entre la masse totale de la solution (soluté et solvant) et le volume de la solution :

$$\rho_{\text{solution}} = \frac{m_1 + m_2}{V_{\text{solution}}} \quad (I-35)$$

m_1 : la masse du soluté.

m_2 : la masse du solvant.

$m_1 + m_2$: la masse de la solution.

I.5. Réactions en solutions aqueuses

Dans une solution aqueuse, l'eau et les espèces ioniques ou moléculaires présentes peuvent participer à des réactions ou équilibres chimiques que l'on peut classer en quatre types suivant les particules (proton, ligand, électron, ...) échangées. On distingue ainsi :

- les réactions acido-basiques ;
- les réactions de précipitation ;
- les réactions de complexation ;
- les réactions d'oxydo-réduction.

L'étude des équilibres de ces réactions fait appel au critère d'évolution.

I.5.1. Réactions totales ; réactions nulles

a. Réaction totale

Une réaction peut être considérée comme totale (ou quantitative) si l'avancement final ξ_f est égal à (ou très peu différent de) l'avancement maximal ξ_{max} de la réaction considérée :

$$\xi_f \approx \xi_{\text{max}} \quad (I-36)$$

Le taux d'avancement final :
est alors **proche de 1**.

$$\tau_f = \xi_f / \xi_{\text{max}} \quad (I-37)$$

■ Le caractère total ou non d'une réaction **dépend de la valeur de la constante d'équilibre** K_e de la réaction considérée : plus la constante d'équilibre est grande, plus le taux d'avancement est proche de 1. Il n'est cependant pas possible de donner de valeurs de K_e au-delà de laquelle la réaction puisse être considérée comme totale, car cela dépend également des proportions dans lesquelles sont introduits les réactifs et des nombres stœchiométriques de la réaction.

■ Le caractère total ou non d'une réaction **dépend aussi de la nature des espèces** mises en jeu et en particulier de leur état physique. En effet, si l'une des espèces consommées lors de l'évolution spontanée du système a été introduite en défaut et s'il s'agit d'un solide ou d'un liquide seul dans sa phase, il disparaît totalement du système (*) lors de l'évolution de celui-ci et l'état d'équilibre chimique ne peut être atteint. Ceci constitue une rupture d'équilibre chimique : faute de réactifs, plus aucune réaction ne se déroule au sein du système.

Cependant, l'état final est un état d'équilibre (**): la pression, la température et la composition du système, qui n'évolue plus, peuvent être définies avec $\xi_f = \xi_{\text{max}}$, la valeur de ξ_{max} étant imposée par l'espèce en défaut.

Note :

(*) La concentration d'une espèce dissoute en solution ou la pression partielle d'un gaz dans un mélange peuvent atteindre des valeurs très faibles, leurs activités tendent alors vers zéro sans être nulles. En revanche, un solide ou un liquide, seul dans sa phase, est présent ou absent du système. Son activité est alors respectivement égale à 1 ou à 0.

(**) Un système est **en équilibre** si ses paramètres intensifs (pression, température, composition) sont constants en l'absence de transfert de matière avec l'extérieur. Il est en équilibre chimique si en plus les activités sont telles que le quotient de réaction soit égal à K_e .

b. Réaction nulle

Une réaction peut être considérée comme nulle si, à l'équilibre, l'avancement est sensiblement égal à zéro : $\xi_{\text{éq}} = \xi_f = 0$ (I- 38)

Dans ce cas, on peut considérer que le système n'évolue pas lors du mélange de ses constituants. Ceci est peut être le cas si le système considéré est, dès l'état initial, il est dans un état d'équilibre ou si la constante d'équilibre est très faible.

Application :

Un mélange d'acide méthanoïque HCO_2H , d'acide nitreux HNO_2 , d'ions méthanoate HCO_2^- et d'ions nitrite NO_2^- est susceptible d'évoluer suivant la réaction d'équation suivante :



et de constante, à 25 °C, $K_e = 2.80$.

Initialement, après mélange, mais avant toute réaction, les concentrations apportées valent : $[\text{HCO}_2^-] = [\text{HNO}_2] = 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HCO}_2\text{H}] = [\text{NO}_2^-] = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Dans quel sens évolue le système ?
- 2) Déterminer l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre.
- 3) Cette réaction peut elle- être considérée comme totale ?

Corrigé :

1) Pour déterminer le sens d'évolution du système, il faut connaître la valeur du quotient de réaction Q.

$$Q = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}][\text{NO}_2^-]}{[\text{HCO}_2^-][\text{HNO}_2]} = \frac{(0.01)^2}{(0.02)^2} = 0.25$$

On remarque que $Q < K_e$, le système évolue dans le sens direct de l'écriture de l'équation ou sens 1 : les ions méthanoate et l'acide nitreux introduits sont partiellement consommés jusqu'à ce que : $Q = Q_{\text{éq}} = K_e$ à 25 °C.

2) Soit $\xi_{V, \text{éq}}$ l'avancement volumique à l'équilibre, alors, en mol. L⁻¹ :

$$[\text{HCO}_2^-] = [\text{HNO}_2] = (0.02 - \xi_{V, \text{éq}})$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = [\text{NO}_2^-] = (0.01 + \xi_{V, \text{éq}})$$

À l'équilibre les activités des espèces vérifient $Q_{\text{éq}} = K_e$

$$\text{soit : } (0.01 + \xi_{V, \text{éq}})^2 / (0.02 - \xi_{V, \text{éq}})^2 = 2.80$$

$$\text{d'où : } \xi_{V, \text{éq}} = 8.8 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

3) Si la réaction avait été totale : $\xi_f = \xi_{\text{max}} \approx 0.02 \text{ mol. L}^{-1}$

La réaction ne peut être considérée comme totale dans ce cas.