



MARC BLÉTRY • MARC PRESSET

Chimie des solutions

De l'élémentaire
aux calculs numériques

LICENCE 2&3 CHIMIE
AGRÉGATION - CAPES PHYSIQUE-CHIMIE

- Cours complet
- Exercices et problèmes corrigés
- Calcul numérique

Chimie des solutions

Licence Maîtrise Doctorat

Chimie

- CACHAU-HERREILLAT D., *Des expériences de la famille Acide-Base*. 3^e éd.
- CACHAU-HERREILLAT D., *Des expériences de la famille Red-Ox*. 2^e éd.
- CHAQUIN P., VOLATRON F., *Chimie organique : une approche orbitale*
- CHAQUIN P., VOLATRON F., *La théorie des groupes en chimie*
- DEPOVERE P., *Chimie générale*. 3^e éd.
- DEPOVERE P., *Chimie organique*. 2^e éd.
- GIRARD F., GIRARD J., *Chimie inorganique et générale*
- KIEL M., *L'oxydoréduction*
- MARTINAND-LURIN É., GRÜBER R., *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*
- McMURRY J., BEGLEY T., *Chimie organique des processus biologiques*
- MOUSSARD C., *Biochimie structurale et métabolique*. 3^e éd.
- MOUSSARD C., *Biologie moléculaire. Biochimie des communications cellulaires*
- MOUSSARD C., GIBEY R., BÉNÉDINI M., *QCM de biochimie et de biologie moléculaire*
- PIARD J., *Chimie générale expérimentale. Tout pour réussir les TP aux concours*
- RABASSO N., *Chimie organique. Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques*. 2^e éd.
- RABASSO N., *Chimie organique. Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique*. 2^e éd.

Physique

- ASLANGUL C., *Mécanique quantique 1. Fondements et premières applications*. 3^e éd.
- ASLANGUL C., *Mécanique quantique 2. Développements et applications à basse énergie*. 4^e éd.
- ASLANGUL C., *Mécanique quantique 3. Corrigés détaillés et commentés des exercices et problèmes*. 2^e éd.
- BECHERRAWY T., *Optique géométrique*
- BIÉMONT É., *Spectroscopie atomique. Instrumentation et structures atomiques*
- BIÉMONT É., *Spectroscopie moléculaire. Structures moléculaires et analyse spectrale*
- CHAMPEAU R.-J., CARPENTIER R., LORGERÉ I., *Ondes lumineuses. Propagation, optique de Fourier, cohérence*
- MAYET F., *Physique nucléaire appliquée*
- RIEUTORD M., *Une introduction à la dynamique des fluides*
- TAILLET R., *Optique physique. Propagation de la lumière*. 2^e éd.
- WATSKY A., *Thermodynamique macroscopique*

Marc **Blétry** et Marc **Presset**

Chimie des solutions

De l'élémentaire aux calculs numériques

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web : www.deboecksuperieur.com

© De Boeck Supérieur s.a., 2019
Rue du Bosquet, 7 – B-1348 Louvain-la-Neuve

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Dépôt légal :

Bibliothèque Nationale, Paris : février 2019

ISBN : 978-2-8073-2305-6

Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles : 2019/13647/026

Préambule

Ce livre, comme tous les livres, a une histoire et des objectifs. L'histoire commence quand l'un des deux auteurs (Marc) a reçu la charge de créer un module de chimie des solutions pour la deuxième année de licence de chimie. Cet exercice a provoqué la rédaction de ce qui devait constituer un simple polycopié mais dont la taille a rapidement dépassé ce qui était concevable pour un « poly ». Par ailleurs, les questions des étudiants telles que « quel livre peut-on trouver pour travailler le cours ? »¹ ont amené une conclusion : il n'existait pas d'ouvrage qui prenait exactement la même approche que nous, malgré le très grand nombre de sources disponibles (souvent excellentes par ailleurs). Une frustration s'en est suivie qui a conduit à l'idée d'*écrire* nous-mêmes le livre que nous aurions voulu pouvoir recommander à nos étudiants.

Ce qui nous conduit aux objectifs. Ce livre veut relever le défi délicat de prendre la question de la chimie des solutions depuis une initiation de base jusqu'à des aspects modernes rarement trouvés dans les livres de cours, en proposant exemples et exercices pour assimiler au mieux toutes ces notions.

La première partie présente les concepts élémentaires (rappels/résumé de thermodynamique, premier chapitre) et les méthodes de résolution ainsi que certaines généralités sur les solutions (deuxième chapitre).

Puis la deuxième partie introduit tous les types d'équilibres qui constituent le cœur de la discipline : questions de solubilité et de précipitation (chapitre 3), équilibres acido-basiques (chapitre 4), complexation (chapitre 5), oxydo-réduction (chapitre 6) et interactions de tous ces équilibres entre eux (chapitre 7). L'angle adopté est de présenter de manière aussi systématique que possible les concepts clefs et les méthodes de calcul qui peuvent être mises en œuvre (résolution exacte, approchée, méthode des réactions prépondérantes) pour permettre l'assimilation de chacune d'entre elles. Nous avons fait le choix d'introduire l'outil du calcul numérique *via* un logiciel libre : *Scilab*. Des exemples de résolution sous Scilab sont donnés tout au long de cette partie pour permettre au lecteur l'apprentissage de ces techniques, qui seront approfondies plus loin.

La troisième partie concerne la question des dosages, là encore dans une démarche aussi systématique que possible, en commençant par des considérations générales (chapitre 8) puis en abordant la modélisation des titrages (chapitre 9), les dosages conductimétriques et spectrophotométriques (chapitre 10) et l'exploitation des résultats (chapitre 11).

1. Nous ne nous répandrons pas en hypothèses sur la nécessité d'un livre pour compléter les cours que nous donnons par ailleurs, il existe plusieurs réponses possibles, vexantes pour l'enseignant, critique ou laudative pour l'étudiant... à chacun de se faire son idée !

Enfin, la quatrième partie propose une première approche d'aspects plus avancés. On commence par une initiation aux techniques de modélisation numérique des équilibres en solution idéale en utilisant toujours Scilab (chapitre 12) puis on examine la question des solutions non idéales, en incluant quelques modèles très récents mais d'usage raisonnablement simple. Le chapitre 13 est l'occasion d'étudier la question de la résolution numérique des équilibres dans le cadre des solutions non idéales et le dernier chapitre aborde la question de la chimie des solutions non aqueuses.

En annexe on trouvera, outre un index et des références bibliographiques, un ensemble de données utiles au chimiste (tableaux de constantes, principalement), une très brève présentation de Scilab, y compris des éléments de programmation, et les corrigés et réponses à certains exercices, qui peuvent être complétés par un document supplémentaire disponible sur internet.

Cet ouvrage pourra constituer un compagnon dans les licences et masters scientifiques qui s'intéressent de près ou de loin à la chimie, ainsi que pour les étudiants en classe préparatoire des séries scientifiques ou préparant les concours d'enseignement (CAPES, agrégation), leurs enseignants, ou encore pour les chercheurs, professionnels voire les *curieux* désireux de s'initier à la chimie des solutions.

Et il n'est pas à exclure – on peut même l'espérer – que le lecteur entre dans plusieurs de ces catégories. Notamment celle des curieux. Car en quoi la chimie des solutions peut-elle être vue comme intéressante ? Suivant la tournure d'esprit de chacun, on pourra y trouver l'occasion de jeux formels plus ou moins compliqués, ou bien celle d'apprendre des considérations fondamentales pour la mise en œuvre d'appareillages et de techniques rencontrés dans les laboratoires, ou encore la découverte d'une discipline qui touche à des questions aussi diverses que la géochimie, le vivant, la chimie industrielle, les questions d'endommagement des matériaux par corrosion, le domaine médical et tant et plus encore de questions variées. Enfin, la chimie des solutions est une discipline à part entière, qui pose encore nombre de questions de tous ordres, expérimentales comme théoriques, fondamentales comme appliquées, et qui ne sauraient être abordées sans une solide initiation. C'est ce que nous espérons vous offrir ici...

Pour finir, nous voudrions remercier tous nos collègues et étudiants qui nous ont permis d'en arriver à la rédaction de cet ouvrage, et tout particulièrement le Pr Ivan Guillot qui a lancé Marc (celui du début) sur la trajectoire aboutissant ici et fourni la matière de quelques exercices, ainsi que nos proches, qui ont supporté le temps passé à l'écriture, aux corrections, aux relectures, et autres calculs interminables...

Marc Blétry et Marc Presset

Table des matières

Préambule	v
I Aspects fondamentaux	1
1 Rappels de thermochimie	3
1.1 Définitions	3
1.2 Premier principe	8
1.3 Deuxième principe	10
1.4 Enthalpie libre	11
1.5 Équilibre et évolution d'un système	13
1.6 Retour sur ce qui vient d'être dit	15
2 Généralités sur les réactions et les solutions	17
2.1 Généralités	17
2.2 Conductivité des solutions	19
2.3 Quelques rappels de mathématiques utiles	22
2.4 Réactions et équilibres	24
2.5 Méthodes de résolution	36
II Équilibres	43
3 Équilibres de solubilisation	45
3.1 Généralités	45
3.2 Aspect thermodynamique	46
3.3 Calculs de solubilité	48
3.4 Gaz et solutions	51
3.5 Exercices	52
4 Équilibres acide-base	55
4.1 Généralités	55
4.2 Aspect thermodynamique	56
4.3 Espèces fortes	59
4.4 Espèces faibles	64
4.5 Mélanges d'acides et de bases	86
4.6 Solutions tampon et pseudo tampons	96

4.7	Détermination du pH d'un mélange	101
4.8	Synthèse quand on est pressé	107
4.9	Exercices	108
5	Équilibres de complexation	113
5.1	Généralités	113
5.2	Aspect thermodynamique	116
5.3	Réaction de complexation	119
5.4	Compétition entre réactions de complexation	125
5.5	Exercices	132
6	Équilibres d'oxydoréduction	134
6.1	Généralités	134
6.2	Aspect thermodynamique	136
6.3	Réactions redox	144
6.4	Exercices	151
7	Équilibres simultanés de types différents	155
7.1	Solubilité en présence d'autres réactions	155
7.2	Diagrammes E-pH et E-pL	175
7.3	Constantes apparentes	194
7.4	Exercices	202
III	Dosages	213
8	Généralités sur les dosages	215
8.1	Généralités	215
8.2	Équivalence	217
8.3	Exploitation	219
8.4	Conventions importantes et leurs conséquences	221
9	Modélisation des dosages potentiométriques	223
9.1	Dosages par précipitation	223
9.2	Dosages acide-base	230
9.3	Dosages redox	247
9.4	Dosages complexométriques	256
9.5	Dosages multi-réactions	259
9.6	Approche de de Levie	263
9.7	Exercices	268
10	Modélisation des autres dosages	275
10.1	Généralités	275
10.2	Dosages conductimétriques	277
10.3	Dosages spectrophotométriques	285
10.4	Exercices	286

11	Exploitation des dosages	291
11.1	Méthode des tangentes	292
11.2	Erreur de dosage, méthodes colorimétriques	294
11.3	Méthode de la dérivée	301
11.4	Méthodes de Gran	306
11.5	Incertitudes	316
11.6	Exercices	319
IV	Aspects avancés	325
12	Modélisation numérique des équilibres en solution idéale	327
12.1	Méthodes mathématiques	328
12.2	Modélisation des équilibres	333
12.3	Modélisation des dosages	341
12.4	Ajustement de paramètres	351
12.5	Exercices	353
13	Solutions non idéales	354
13.1	Thermodynamique des solutions non idéales	355
13.2	Théorie de Debye-Hückel	358
13.3	Au-delà de Debye-Hückel	361
13.4	Activité des espèces neutres	365
13.5	Calculs d'équilibres	368
13.6	Conclusion en forme d'estuaire	374
13.7	Exercices	376
14	Modélisation des solutions non idéales	378
14.1	Détermination des équilibres	378
14.2	Modélisation des dosages	381
15	Chimie en solution non aqueuse	384
15.1	Les solvants	384
15.2	Aspect thermodynamique	386
15.3	Acido-basicité en milieu non-aqueux	389
15.4	Oxydoréduction en milieu non-aqueux	396
15.5	Conclusion	397
15.6	Exercices	398
	Annexes	401
A	Tableaux de données	403
B	Aide-mémoire Scilab	417
B.1	Présentation générale	417
B.2	Notions de base	418

Table des matières

B.3	Quelques outils de résolution	422
B.4	Boucles et structures de contrôles	424
B.5	Manipulation de fichier	425
B.6	Tracé de courbes	426
B.7	Quelques fonctions commentées	426
C	Solutions des exercices	429
C.1	Chapitre 3	429
C.2	Chapitre 4	431
C.3	Chapitre 5	435
C.4	Chapitre 6	436
C.5	Chapitre 7	439
C.6	Chapitre 9	446
C.7	Chapitre 10	451
C.8	Chapitre 11	454
C.9	Chapitre 13	458
C.10	Chapitre 15	459
	Bibliographie	461
	Index	465



Aspects fondamentaux

Cette première partie veut tout d'abord poser les bases thermodynamiques des équilibres chimiques. Il ne s'agit pas, en l'occurrence, de proposer un traitement complet de la thermodynamique chimique mais d'en rappeler les éléments nécessaires à la compréhension des équilibres chimiques, principalement par la loi d'action de masse et les relations qui permettent de combiner différents équilibres chimiques entre eux. Dans un deuxième chapitre, des généralités sur les réactions chimiques et les solutions sont introduites : nous examinons notamment ce que sont les réactions totales et les réactions équilibrées, ainsi que le sens de déplacement d'un équilibre, nous discutons la loi de dilution d'Ostwald, etc. Puis nous abordons les techniques fondamentales de calcul des équilibres qui seront utilisées dans tous les chapitres suivants. Ces outils étant appelés à être ultérieurement appliqués à l'envi, nous n'avons pas jugé nécessaire de proposer d'exercice à ce stade : ils ne manqueront pas dans ce qui suivra, pour votre plus grand régal, sûrement.

Rappels de thermochimie

Pour rappeler au lecteur trop pressé ce qui a été dit dans l'introduction à cette partie, le présent ouvrage étant avant tout tourné vers le calcul des équilibres en solution aqueuse, cette section se contentera des rappels élémentaires de thermochimie nécessaires à la compréhension des équilibres et de leurs combinaisons.

Le lecteur *vraiment* pressé pourra même se contenter de lire la section 1.6 qui contient les éléments essentiels à avoir en tête pour la suite. Mais pourquoi se priver d'une petite tranche de thermodynamique quand elle vous est offerte ?

1.1 Définitions

1.1.1 Variables d'état

L'**état** d'un système chimique est caractérisé par un ensemble de grandeurs, qualifiées d'intensives ou d'extensives, appelées... **variables d'état**.

Les **grandeurs extensives** dépendent de la taille du système – par exemple la masse de sucre dans une solution sucrée : si 1 L de soda contient 15 g de sucre, 2 L en contiendront 30 g¹. Les variables d'état extensives les plus fréquemment rencontrées en chimie sont :

- le **volume**, noté le plus souvent V , dont l'unité SI est le m³, mais qui sera le plus souvent exprimé en litre (1 L = 1 dm³ = 10⁻³ m³, en outre 1 mL = 1 cm³).
- la **masse**, notée le plus souvent M ou m , dont l'unité SI est le kg mais qui sera le plus souvent exprimée en g.
- le **nombre de moles**, n , qui est sans dimension (rappelons que N_{AV} , le nombre d'Avogadro, vaut environ 6,022.10²³).

1. Ils se trouvent que les sodas dits « sans sucre » contiennent eux des édulcorants, soit des sucres que le corps humains n'assimile pas, mais qui peuvent nuire à la santé. De façon générale, les sodas, au même titre qu'une autre catégorie de boisson, devraient être consommés avec modération. Rien ne vaut l'eau. Et encore, il faut savoir laquelle... mais nous en discuterons plus loin.

Les **variables d'état intensives**, elles, ne dépendent pas de la taille du système. Par exemple, la température : 1 L d'eau à 20 °C ajouté à 1 L d'eau à 20 °C produira 2 L à 20 °C. Parmi les grandeurs intensives les plus rencontrées en chimie, on compte :

- la **température**, T , dont les unités peuvent être le Kelvin (K) ou les degrés Celsius (°C), avec $0 \text{ K} = -273,15 \text{ °C}$.
- la concentration :
 - **concentration molaire**, notée c_i ou $[i]$ pour une espèce i , vaut $c_i = n_i/V$, avec n_i le nombre de moles d'espèce i contenu dans un volume V de solution. Son unité est généralement mol/L ;
 - **concentration massique** m/V , avec m la masse d'espèce i et V le volume de solution, dont l'unité est généralement g/L ;
 - **concentration molaire**, notée m_i pour une espèce i (attention au risque de confusion avec la masse d'une espèce i !), vaut $m_i = n_i/M$ avec n_i le nombre de mol d'espèce i et M la masse de solvant. Son unité est généralement mol/kg ;
 - **fraction molaire**, $x_i = n_i/(\sum_j n_j)$, où le nombre de moles d'une espèce i est divisé par le nombre de mole total de toutes les espèces, solvant et soluté inclus ; cette grandeur est sans unité.
- la **pression** (rapport d'une force sur la surface sur laquelle elle s'exerce) dont l'unité SI est le pascal, noté Pa ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$), mais on utilisera aussi souvent le bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$).

On peut noter que les variables intensives, comme les concentrations ou la pression, par exemple, peuvent être le rapport de variables extensives.

Le passage d'une unité à l'autre peut nécessiter de connaître la densité d , sans unité, de la solution. Elle s'écrit :

$$d = \frac{n_s M_s + \sum_{\text{solutés}} n_j M_j}{V} \frac{1}{\rho_{\text{eau}}}$$

avec n_s le nombre de mole de solvant, M_s la masse molaire du solvant, n_j le nombre de mol de soluté j et M_j sa masse molaire, V , le volume de solution et ρ_{eau} , la masse volumique de l'eau.

Remarque

Pour ce qui concerne les unités de concentration, la molarité et la fraction molaire présentent le grand avantage d'être indépendantes de la température et de la pression, alors que la molarité en dépend, *via* l'équation d'état de la solution : déterminer de façon rigoureuse la molarité nécessite de connaître la densité de la solution. De ce fait, la molarité n'est pas l'unité la plus répandue dans les travaux de spécialistes, néanmoins nous nous en servirons la plupart du temps.

On a notamment :

$$x_i = m_i x_s M_s$$

où x_i est la fraction molaire du soluté i , m_i , sa molarité, x_s , la fraction molaire du solvant et M_s la masse molaire du solvant. Ce que le lecteur est invité à démontrer pour s'en persuader.

1.1.2 Équation d'état

Une équation d'état est une relation qui lie les variables d'état. Citons-en une qui nous sera utile, l'**équation des gaz parfaits** :

$$PV = nRT$$

où P est la pression (en pascal, notés Pa), V le volume (en mètres cubes, noté m^3), n le nombre de moles de gaz, R la constante des gaz parfaits $8,315\text{J/mol/K}$ et T la température absolue (en Kelvin).

Cette équation, qui peut être dérivée dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, s'applique tant que la pression n'est pas trop élevée. Lorsque les molécules de gaz se rapprochent trop les unes des autres il devient impossible de négliger leur taille ainsi que les interactions à courte distance de type van der Waals.

Une autre notion qui nous sera utile est celle de **pression partielle**. Pour un gaz composé de molécules ou atomes de natures chimiques différentes, la pression totale P_{tot} est la somme des pressions exercée par chacun des gaz pris séparément (loi de Dalton) :

$$P_{tot} = \sum_i P_i$$

où P_i est la pression partielle du composant i :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

1.1.3 Fonction d'état

Une fonction d'état est une grandeur dont la variation, au cours d'une transformation, **ne dépend que de l'état initial et final** du système – mathématiquement, ce sont des différentielles totales exactes, c'est-à-dire, considérant une transformation infinitésimale, si F est une fonction d'état dépendant des variables d'état T , P et n :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

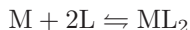
où, typiquement, T sera la température, P , la pression et n un nombre de moles.

1.1.4 Transformation

Une transformation est le **passage d'un état initial à un état final**, ce qui s'accompagne d'une évolution d'une ou de plusieurs variables d'état. On distingue certaines transformations spéciales : isochores (à volume constant), isobares (à pression constante), isothermes (à température constante), adiabatique (à chaleur constante).

1.1.5 Réaction et avancement

Une **réaction** (chimique) est un processus au cours duquel une ou des substances chimiques se transforment en une ou plusieurs autres substances chimiques. Les espèces consommées sont appelées **réactifs** et les espèces qui apparaissent sont appelées **produits**. Elles peuvent être notées de différentes façons. Soit en plaçant à gauche d'une flèche les réactifs et à droite les produits, tel que :



où les différentes espèces sont précédées de leur **coefficient stœchiométrique**² (ici, 2 dans le cas de l'espèce L et 1, qui est systématiquement omis) dans le cas des espèces M et ML_2). Les coefficients stœchiométriques représentent la proportion dans laquelle les réactifs doivent se combiner pour aboutir à une proportion correspondante de produits.

On peut aussi noter toute réaction chimique de manière condensée :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

où les ν_i sont les **coefficients stœchiométriques algébriques** (négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits), des espèces chimiques A_i .

Le **degré d'avancement**³, ξ , s'écrit :

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i} \text{ ou } d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

où $n_i(t)$ est le nombre de moles de l'espèce considérée à l'instant t , $n_i(t=0)$ est le nombre de moles de la même espèce à l'instant initial et ν_i , son coefficient stœchiométrique algébrique. Ainsi, à l'instant initial $\xi = 0$. Puis, pour une réaction « allant vers la droite », $\xi(t > 0) > 0$ et pour une réaction « allant vers la gauche », $\xi(t > 0) < 0$.

1.1.6 État d'équilibre

Un système est à l'équilibre quand aucune de ses variables d'état ne change au cours du temps et qu'elles prennent des valeurs identiques dans tout l'espace du système considéré.

Exemple – Dissolution du sucre

Lorsque l'on verse du sucre dans un verre d'eau, une fois que tout le sucre est dissous (réaction de dissolution), le système ne se trouve pas encore à l'équilibre : il faut encore que la concentration en sucre (ou plus exactement son potentiel chimique) prenne la même valeur dans tout le verre pour que l'état d'équilibre soit atteint. Naturellement, cet état sera atteint par diffusion du sucre mais face à la lenteur de ce mécanisme, le buveur de café va accélérer la mise en équilibre de sa tasse en agitant la solution et en faisant ainsi appelle au phénomène de convection. Pensez-y quand vous sucrez vos boissons...

1.1.7 Énergie

Lors de transformations chimiques, l'énergie – qui est une grandeur extensive – peut prendre plusieurs formes : énergie mécanique, énergie thermique, énergie de changement d'état, énergie électrique, ... Par convention, on prendra comme référence le système

2. Le mot stœchiométrie vient du grec *stoikheion* (élément) et *métron* (mesure).

3. Cette grandeur a été introduite par de Donder et est parfois appelée variable de de Donder.

chimique subissant la transformation et toute perte d'énergie sera comptée négative, tout gain sera pris positivement.

1.1.7.a Énergie mécanique

L'énergie mécanique correspond au travail δW des forces de pression :

$$\delta W = -PdV$$

où P est la pression et dV la variation de volume du système. Le signe $-$ garantit que le travail fourni par le système à l'environnement sera bien compté négativement, puisque ce sera de l'énergie perdue.

1.1.7.b Énergie thermique

Associée à une variation de température Pour un constituant pur, la quantité de chaleur δQ mise en jeu dans un processus thermique infinitésimal (c'est-à-dire associé à une très faible variation de température) peut s'écrire de deux façons :

– en fonction de T et P :

$$\delta Q = c_p.dT + h.dP$$

– ou bien en fonction de T et V :

$$\delta Q = c_v.dT + l.dV$$

où c_p est la **capacité calorifique ou chaleur spécifique** du corps à pression constante, en J/mol/K ou J/g/K et c_v est la capacité calorifique ou chaleur spécifique du corps à volume constant, en J/mol/K ou J/g/K :

$$c_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P ; c_v = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

Quand on peut considérer que c_p et c_v sont indépendants de la température, la variation de chaleur d'un corps entre les températures T_i et T_f , s'écrit, pour c_p par exemple :

$$Q = nc_p(T_f - T_i) \text{ ou } Q = mc_p(T_f - T_i)$$

Pour les phases condensées (liquides et solides) $h.dP$ et $l.dV$ sont généralement négligeables car ces états sont associés à une faible dépendance du volume avec la température. En revanche, ces termes ne peuvent être négligés pour les phases gazeuses.

Associée à un changement d'état Lors de la transition de phase d'un corps pur, l'énergie amenée au système ou émise par le système n'est pas associée à une variation de température mais à un changement d'ordre au niveau microscopique. La variation d'énergie est en fait liée au gel ou au dégel de degrés de liberté atomiques ou moléculaires. De ce fait, les changements d'état sont associés à une **chaleur latente**, notée L en J/mol ou J/g, et la variation d'énergie associée à une telle transition est donnée par :

$$Q = mL \text{ ou } Q = nL$$

1.2 Premier principe

1.2.1 Énergie interne

Pour un système donné, l'énergie totale regroupe trois termes : l'énergie cinétique E_c , l'énergie potentielle E_p et l'énergie interne U . Les deux premiers termes ne sont pas pertinents pour l'analyse des systèmes chimiques qui sont essentiellement au repos et ne voient donc ni leur énergie cinétique ni leur énergie potentielle varier. Ne reste alors plus à prendre en compte que l'**énergie interne** qui correspond à la somme de toutes les énergies des entités composant le système (énergies cinétique et potentielle *microscopiques*). L'énergie interne est une fonction d'état. Toutefois, étant donnée sa définition, l'énergie interne ne peut être mesurée directement, seulement ses variations.

1.2.2 Premier principe

Le premier principe affirme que l'énergie ne peut ni disparaître, ni apparaître. On peut définir trois types de systèmes :

- **système isolé** : il n'échange ni énergie ni matière avec l'environnement (exemple : réaction chimique dans un système isolé thermiquement)
- **système fermé** : il échange de l'énergie mais pas de matière avec l'environnement (exemple : réaction chimique dans une bouteille fermée à paroi mince)
- **système ouvert** : il échange matière et énergie avec l'environnement (exemple : réaction chimique à l'air libre dégageant un gaz et/ou réagissant avec l'atmosphère ambiant)

Lorsque les seules formes d'énergie échangées sont l'énergie mécanique W et l'énergie thermique Q , la variation d'énergie interne du système est égale à la somme de ces deux termes :

$$\Delta U = W + Q$$

Un cas qui nous intéresse particulièrement est celui de la transformation à volume constant. Le travail des forces de pression est alors nul, puisque $dW = PdV = 0$, ce qui conduit à :

$$\Delta U = Q_v$$

1.2.3 Enthalpie

L'enthalpie, notée H , est définie par :

$$H = U + PV$$

H est une fonction d'état puisqu'elle est la somme d'une fonction d'état (U) et d'un produit de variables d'état (PV). Elle représente l'énergie totale d'un système thermodynamique, à savoir son énergie interne plus le travail à exercer contre la pression extérieure pour que le système conserve son volume. Faisant intervenir l'énergie interne, l'enthalpie ne peut pas être mesurée absolument et seules ses variations pourront être connues. Une échelle relative peut être connue, en en fixant arbitrairement le zéro. Il vient :

$$dH = dU + d(PV) = -PdV + dQ + PdV + VdP = dQ + VdP$$

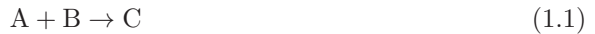
d'où, à pression constante :

$$dH = dQ_p = c_p dT \text{ ou } \Delta H = Q_p$$

1.2.4 Chaleur de réaction

1.2.4.a Définition

Considérons une réaction chimique totale (c'est-à-dire que les réactifs A et B sont totalement consommés pour se transformer en produit C) dans un système fermé qui s'écrit :



En règle générale, les réactions chimiques ne se font pas à chaleur constante mais sont accompagnées d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur appelée chaleur de réaction Q_r . En condition isobare on aura :

$$Q_r = \Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (1.2)$$

et en condition isochoire :

$$Q_r = \Delta_r U \quad (1.3)$$

Pour une réaction qui n'implique pas de phase gazeuse, $\Delta_r H \approx \Delta_r U$.

Une réaction qui dégage de la chaleur ($Q_r < 0$) est appelée **exothermique**, une réaction qui absorbe de la chaleur ($Q_r > 0$) est appelée **endothermique**. L'inversion de sens d'une réaction provoquera donc un changement de signe de Q_r . Cette règle sera importante pour la manipulation et la combinaison des réactions chimiques.

1.2.4.b Loi de Hess

Considérons deux réactions, l'une en une étape, et l'autre en deux étapes. La première réaction s'écrit :



et sa variation d'enthalpie vaut $\Delta_r H_1$.

La deuxième réaction est en deux étapes et s'écrit :



et deux enthalpies de réaction associées, respectivement : $\Delta_r H_{2a}$ et $\Delta_r H_{2b}$. L'enthalpie étant une fonction d'état, on a nécessairement :

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_{2a} + \Delta_r H_{2b}$$

Les **enthalpies de réaction sont additives**, ce qui constitue la loi de Hess. En outre, l'enthalpie étant une grandeur extensive, en considérant une troisième réaction d'enthalpie $\Delta_r H_3$:



on doit avoir $\Delta_r H_3 = 2\Delta_r H_1$.

Ces règles permettront le calcul d'enthalpies de réaction pour des réactions difficile ou impossible à déterminer directement. On définit notamment certaines enthalpies particu-

lières, qui facilitent la détermination d'enthalpie de réaction : les enthalpies de formation et de combustion.

1.3 Deuxième principe

1.3.1 Insuffisance du premier principe

Le premier principe à lui seul ne permet pas de comprendre l'ensemble des phénomènes chimiques (et physiques, plus largement). En effet, l'intérêt d'élaborer une théorie est d'être capable de prédire certains faits et il se trouve que des réactions exothermiques aussi bien qu'endothermiques peuvent être spontanées : les différencier sur la seule base de leur enthalpie de réaction ne suffit pas. Il doit donc y avoir au moins un autre paramètre à prendre en compte pour permettre de prédire la spontanéité des réactions. C'est là qu'intervient le second principe, qui porte donc sur une autre notion que celle d'énergie : l'entropie.

1.3.2 Entropie

Inventé par Clausius, le mot entropie vient du mot grec *τροπή* signifiant *transformation*. L'entropie est une fonction d'état extensive qui mesure la quantité totale d'énergie thermique qui ne peut pas être utilisée pour un travail mécanique. Une autre façon de la présenter est de la voir comme une mesure de l'ordre – ou plutôt du désordre – dans un système. L'objet de cet ouvrage n'est pas la thermodynamique et nous n'irons pas plus loin dans l'examen de la nature profonde de l'entropie, qui est discutée abondamment dans nombre d'ouvrages de thermodynamique ou de physique statistique pour tout lecteur curieux d'en savoir plus⁴...

Au cours d'une transformation, la variation d'entropie s'écrit comme la somme d'un terme d'échange et d'un terme de création d'entropie, suivant :

$$\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{créée}}$$

L'unité de l'entropie est $J/mol/K$.

1.3.3 Deuxième principe

Le deuxième principe affirme que **toute transformation d'un système thermodynamique est accompagnée d'une augmentation de l'entropie globale**, incluant l'entropie du système et l'entropie du milieu extérieur. Ce postulat découle des observations expérimentales et on ne lui connaît pas d'exception pour les systèmes caractérisés par la thermodynamique – c'est-à-dire les systèmes macroscopiques.

Une transformation irréversible est associée à $S_{\text{créée}} > 0$ et une transformation réversible, $S_{\text{créée}} = 0$.

4. On peut se référer par exemple à [Callen, 1985].

1.3.4 Troisième principe

Le troisième principe stipule que **l'entropie d'un cristal parfait à 0 K est nulle**. Ce principe a pour effet de permettre de définir une **échelle absolue** de l'entropie S^0 des corps purs, puisqu'il existe pour eux un état de référence absolu.

1.3.5 Entropie de réaction

Au cours d'une réaction, l'entropie absolue des réactifs étant généralement différente de celle des produits, on définit l'entropie de réaction $\Delta_r S^0$:

$$\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_i^0 \quad (1.7)$$

La combinaison des entropies de réaction se fait exactement de la même manière que celle des enthalpies de réaction.

1.4 Enthalpie libre

1.4.1 Définition

Nous disposons à présent des deux ingrédients pour prévoir la spontanéité des réactions chimiques : l'enthalpie et l'entropie. Ce qui sera favorable à la spontanéité d'une réaction, d'un point de vue enthalpique, est une diminution de l'énergie du système (tout à fait comme une bille descend une pente en minimisant son énergie potentielle). Il est donc favorable d'avoir $\Delta_r H^0 < 0$. À l'inverse, d'un point de vue entropique, ce qui est favorable est une augmentation du désordre, c'est-à-dire qu'il sera favorable d'avoir $\Delta_r S^0 > 0$.

Gibbs⁵, dans les années 1870 [Gibbs, 1873, Gibbs, 1878], a proposé de créer une fonction d'état, l'enthalpie libre, notée G , qui combine ces deux grandeurs :

$$G = H - TS$$

Toutefois, si G est une fonction d'état, elle souffre de la même impossibilité de mesure absolue que H et seule sa variation sera accessible, si bien que G devra être définie par rapport à un état de référence. Ainsi, pour une réaction isotherme :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

Grossièrement, appliquée à une réaction, cette fonction revient à comparer la part enthalpique et la part entropique. Selon ce que nous avons dit ci-dessus à propos de ΔH et ΔS , on devine qu'**une réaction sera spontanément possible si $\Delta_r G < 0$** .

G est une grandeur extensive et se combinera de façon similaire à H et S dans le cas des réactions chimiques.

5. JW Gibbs est regardé comme le fondateur de la thermodynamique chimique, ayant le premier et de façon très générale appliqué les principes de la thermodynamique à cette branche des sciences. Il faut toutefois noter que ses travaux ne seront connus des chimistes que progressivement et principalement par les traductions qu'en proposeront Ostwald, en allemand, et Le Chatelier, en français.



Chimie des solutions

Les auteurs proposent une approche rigoureuse et progressive de la chimie des solutions, en prenant soin de justifier chaque étape et de fournir les outils de résolution approchée et exacte.

La chimie des solutions est une discipline fondamentale dans l'apprentissage de la chimie. Elle constitue généralement une première approche aux problématiques d'équilibres chimiques et leurs applications intéressent toute sorte de domaines, depuis la chimie analytique jusqu'à la géochimie en passant par l'industrie chimique, la biologie, etc. Cet ouvrage s'adresse aux étudiants du supérieur, aux enseignants et aux chercheurs désireux d'acquérir de solides bases dans ce domaine.

La première partie couvre des rappels élémentaires de thermochimie et des généralités sur les solutions et méthodes de résolution. La deuxième partie introduit successivement les quatre grands types d'équilibres (solubilité et précipitation, acide-base, complexation et oxydo-réduction) en prenant soin d'aborder les méthodes de résolution exactes et approchées. La troisième partie aborde les titrages potentiométriques, conductimétriques et spectrophotométriques, ainsi que les méthodes d'exploitation des résultats, avec le même souci de présentation rigoureuse. La quatrième partie introduit à des aspects avancés de la chimie des solutions : modélisation numérique, solutions non idéales et solutions non aqueuses.

Une centaine d'exercices, originaux ou issus des concours, permettent de s'entraîner pour une meilleure acquisition des connaissances. Leurs solutions sont fournies en fin d'ouvrage. L'aspect numérique est abordé par le biais du logiciel libre Scilab tout au long du livre.

LES PLUS

- Exercices en fin de chapitre avec solutions
- Encadrés d'exemples et relations importantes
- Solutions non idéales et non aqueuses
- Initiation à la modélisation numérique

Marc Blétry, ingénieur de l'École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble (ENSEEG), Docteur en Science et Génie des matériaux, est Maître de Conférences à l'Université Paris Est Créteil (UPEC).

Marc Presset, ancien Elève Normalien de l'ENS Cachan, Agrégé de Sciences Physiques, option Chimie et Docteur en Chimie, est Maître de Conférences à l'Université Paris Est Créteil (UPEC).

ISBN : 978-2-8073-2305-6



9 782807 323056

deboeck
SUPERIEUR

www.deboecksuperieur.com