

Chapitre I : Notions fondamentales

I.1 Introduction

- Une **solution** محلول : est un mélange homogène de deux ou plusieurs espèces chimiques pures (sans qu'il y ait de réaction chimique).

Exemple: sel ou sucre dans l'eau. Le sucre ou le sel se dissout dans l'eau en formant une solution homogène. Mais si l'on continue à rajouter du sucre ou du sel, on peut atteindre un point où l'on peut remarquer une solution homogène et un solide au fond du récipient; en ce point on dit que le seuil de solubilité est atteint.

- Un **solvant** مذيب : c'est un milieu dispersant; en général le liquide dans lequel se fait la solution.

- Un **soluté** مذاب : c'est le corps dissous (dispersé); peut être un solide (sucre, sel), un liquide (HCl) ou un gaz (O₂, N₂).

Le solvant est habituellement la substance qui se trouve en plus grande quantité.

I.2 Expressions de concentration

La concentration exprime la quantité de substance par unité de volume.

- **Concentration molaire ou molarité** المولارية « CM » ou **M**: c'est le nombre de mole de soluté (n) par unité de volume de solution.

$$C_M = \frac{n}{\text{volume de solution}} \quad [\text{mol/l}]$$

- **Concentration massique** تركيز كتلي « Cm »: c'est le nombre de gramme de soluté (m) par litre de solution.

$$C_m = \frac{m}{V} \quad [\text{g/l}] \quad ; \quad C_M = \frac{C_m}{M} \quad \text{M: masse molaire du soluté}$$

- **Concentration normale (Normalité (N))** نظامية : c'est le nombre d'équivalent gramme مكافئ d'un acide, d'une base, d'un réducteur ou d'un oxydant contenu dans 1l de solution.

$$N = \frac{\text{nombre d'équivalent gramme}}{1\text{l de solution}}$$

$$N = \frac{m}{M_{eq}V} \quad \text{avec} \quad M_{eq} = \frac{M}{Z} \quad (M_{eq} : \text{masse équivalente})$$

$$N = \frac{m \cdot Z}{M \cdot V} = C_M \cdot Z$$

a) Dans le cas d'un acide: Z est le nombre de protons H⁺ mis en jeu.

Exemple ; HCl (Z=1) ; H₂SO₄ (Z=2); H₃PO₄ (Z=3).

b) 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),

- c) Dans le cas des sels: Z est le nombre de cations métalliques multiplié par la valence de ce métal.

Exemple: Na_2SO_4 ($Z=2 \times (+1)=2$) (2Na^+ ; SO_4^{2-}) ; $M_{\text{eq}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / 2$

- d) Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction ; Z est le nombre d'électrons cédés ou captés.

Exemple: KMnO_4 $Z=5$, $\text{KMnO}_4 + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

- **La molalité المولالية (M)**: elle exprime la quantité de soluté contenue dans kg de solvant.

$$M = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{masse du solvant (kg)}}$$

- **Pourcentages massique, volumique**

$$\% \text{ massique} = \frac{\text{masse de soluté (g)}}{\text{masse de solution (g)}} \times 100$$

$$\% \text{ volumique} = \frac{\text{volume de soluté (ml)}}{\text{volume de solution (ml)}} \times 100$$

- **La fraction molaire الكسر المولي**

C'est le nombre de mole d'un composant rapporté au nombre totale de moles de la solution, son symbole est X , avec $X_1 + X_2 = 1$.

Soit n_1 le nombre de moles du soluté et n_2 le nombre de moles du solvant.

Dans ce cas, la fraction molaire du soluté sera $X_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$.

De même, la fraction molaire du solvant sera : $X_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$.

- **La densité « d » الكثافة**

La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique de la solution ρ (الكثافة الحجمية) à la masse volumique du solvant.

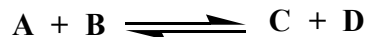
$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solvant}}}$$

C'est une grandeur sans dimension. Dans le cas d'une solution aqueuse ρ_{solution} est 1g/cm^3 .

Equilibres en solution

2.1 Définition

Considérons un système fermé qui est le siège de la réaction chimique suivante :



Lorsqu'on part d'un état initial quelconque du système, la thermodynamique chimique indique que ce système va évoluer de façon à minimiser son enthalpie libre G .

Selon l'état de départ, cette évolution pourra se faire soit dans le sens 1 (sens direct), soit dans le sens 2 (sens indirect).

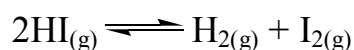
Un système physico-chimique évoluera de manière irréversible jusqu'à ce qu'il atteigne un état dans lequel l'équilibre thermique et mécanique est atteint et dont la composition des espèces (réactifs et produits) ne varie plus. Cet état est appelé état d'équilibre du système physico-chimique.

On peut distinguer deux cas :

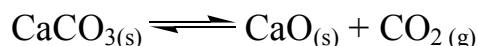
- Le mélange à l'équilibre a des concentrations significatives tant en produits qu'en réactifs. On parlera de réaction limitée.
- Le mélange à l'équilibre a des concentrations en produits très largement supérieures à celles en réactifs. On parlera dans ce cas de réaction totale.

Un équilibre chimique est un état de non évolution d'un système qui résulte d'une réaction chimique limitée dans les deux sens. Il est réversible, il peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre si on modifie l'une de ses variables d'état (P , T , C).

a- Equilibre homogène : l'équilibre est réalisé entre des constituants se trouvant dans la même phase.



b- Equilibre hétérogène : Si les constituants se trouvent dans des phases différentes.



2.2. Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage.

La formule de la constante d'équilibre a pu être mise en évidence sur base de résultats expérimentaux.

Quand on met en contact deux masses ou plus celle-ci peuvent réagir entre elles. La force de la réaction chimique dépend de la vitesse avec laquelle réagissent ces masses.

Cette loi fut proposée **Guldberg et Waage** en 1864, pour dire que dans une réaction chimique la masse se conserve (Lavoisier) et dépend des concentrations des réactifs (les corps de départ). De point de vue cinétique, l'avancement dépend de la vitesse de la réaction, qui à son tour dépend des concentrations des réactifs. A l'égalité des vitesses de la réaction directe et inverse on a l'équilibre chimique.

La variation de l'enthalpie libre permet de prévoir le sens favorable d'une réaction.

Pour un équilibre donné type :



A,B = réactifs C,D = produits	• a,b,c,d : coefficients stœchiométriques. • [A],[B],[C], [D] :les concentrations molaires respectives des réactifs et des produits. • P_A, P_B, P_C et P_D les pressions respectives des réactifs et des produits. • X_A, X_B, X_C et X_D les fractions molaires des réactifs et des produits.
--	--

On définit le quotient réactionnel Q, traduisant l'évolution de l'équilibre avant sa stabilisation :

$$Q = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}$$

Ce quotient réactionnel, augmente au fur et à mesure de l'avancement de la réaction avec l'augmentation de la concentration en produit C et D et la diminution des concentrations des réactifs.

Lorsque l'équilibre s'établit, ce quotient réactionnel devient constante d'équilibre, et il sera noté **K**. A cette valeur de K, l'enthalpie libre de la réaction devient égale à 0.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = 0$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

Cette équation montre que, lorsque K est plus grand que 1 (produits supérieurs aux réactifs), l'enthalpie libre standard ΔG^0 est négative, on dira que le sens direct est favorisé.

Lorsque la réaction évolue dans le sens inverse, ΔG^0 sera positif et K inférieur à 1.

La constante d'équilibre K peut être exprimée soit en concentration (Kc) ou en pression (Kp).

La loi d'action de masse relative aux **concentrations** s'écrit :

$$K_c = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}$$

K_c ne dépend que de la température.

- Si **K_c** est grand $\longrightarrow$ on tend vers **la réaction complète**.
- Si **K_c** est très petit $\longrightarrow$ on tend vers une **réaction impossible**

La loi d'action de masse relative aux **pressions partielles** s'écrit :

$$K_p = \frac{(P_D)^d (P_C)^c}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

K_p ne dépend que de la température.

La loi d'action de masse en fonction des **fractions molaires** s'écrit :

$$K_x = \frac{(X_D)^d (X_C)^c}{(X_A)^a (X)^b}$$

K_x ne dépend que de la température.

Remarque :

Si le système est en phase gazeuse, les trois constantes sont applicables, par contre, si le système est en phase liquide, on ne peut appliquer que **K_x** et **K_c**.

➤ Relation entre les constantes **K_p**, **K_c**

D'après l'équation des gaz parfaits que :

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

Remplaçons les pressions partielles par leurs valeurs en fonction des concentrations

$$K_p = \frac{(P_D)^d (P_C)^c}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\rightarrow K_p = K_c RT^\Delta \quad \text{avec : } \Delta = (c + d) - (a + b)$$

2.3. Coefficient de dissociation

Le coefficient de dissociation α donne l'état d'avancement de la réaction à l'équilibre.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles initialement présentes}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

Exemple :

$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
n_0	Excès	0	0
$n_0(1-\alpha)$	Excès	αn_0	αn_0

2.4. Déplacement de l'équilibre (effet de différents facteurs sur l'équilibre)

- Puisqu'à l'équilibre les vitesses des réactions directes et inverses sont égales, les facteurs qui modifient les vitesses de réaction auront un effet sur l'équilibre.
- Si $V_{\text{réaction directe}} > V_{\text{réaction inverse}}$:
 - La formation de produit sera favorisée



- Si $V_{\text{réaction inverse}} > V_{\text{réaction directe}}$:
 - La formation de réactif sera favorisée



❑ Principe de LE CHÂTELIER.

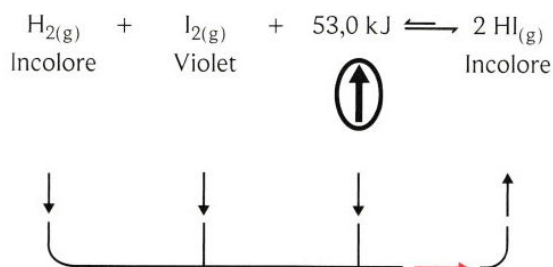
Soit un système en équilibre, lorsque l'on modifie un des facteurs de l'équilibre, le système évolue dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification.

2.4.1 Effet de la température.

Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où ΔH_r est positif.

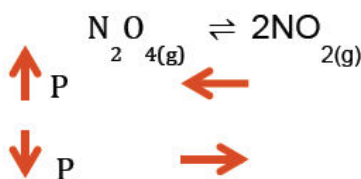
Exemple d'une réaction endothermique:

Une augmentation de température favorise la réaction directe



2.4.2 Variation de la pression totale

Lorsque la **pression augmente**, le système évolue dans **le sens qui la fait baisser**, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.

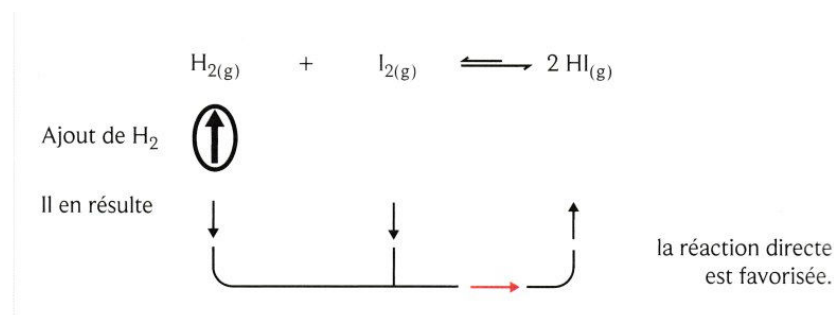


De même, si on diminue la pression, l'équilibre se déplacera du côté où il y a le plus grand nombre de moles afin de ré-augmenter cette pression.

2.4.3. Effet des variations de concentration (ou de pression partielle).

Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté.

- ✓ Il favorise alors la réaction directe, donc la formation de produits.



- ✓ En réalité, l'augmentation de la concentration d'un **réactif** augmente la vitesse de la **réaction directe**.
- ✓ À l'inverse, lorsqu'on diminue la concentration de l'un des réactifs, le système cherche à l'augmenter et favorise ainsi la réaction inverse (formation de réactifs).