

# Chimie des solutions

2<sup>e</sup> édition

**Stéphane Mathé**

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

**DUNOD**

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2017, 2023

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-085445-5

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2<sup>o</sup> et 3<sup>o</sup> 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<sup>re</sup> et 2<sup>e</sup> années de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (L1 et L2 Ingénierie Chimique, Biochimique et Environnement) ainsi qu'aux stagiaires de formation continue préparant le Diplôme de Formation Supérieure Technologique Expert en Dépollution. Il pourra être utilisé avec profit par les étudiants du département Génie des Procédés, 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

<b>1</b>	<b>Notions fondamentales</b>	1
	<b>1. L'eau et les solutions aqueuses</b>	1
	1.1 Le corps pur	1
	1.2 Les solutions aqueuses	3
	1.3 Le système étudié : la solution aqueuse	5
	<b>2. Les réactions chimiques</b>	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
	<b>3. Réactions totales et réactions équilibrées</b>	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
	<b>4. L'électroneutralité de la solution</b>	25
	<b>5. Le bilan matière</b>	26
	<b>6. La résolution d'un problème de chimie des solutions</b>	28
	6.1 Identifier les inconnues du problème	29
	6.2 La mise en équation du système	30
	6.3 La résolution mathématique	30
	<b>L'essentiel</b>	32
	Entraînez-vous	36
<b>2</b>	<b>Acido-basicité, pH des solutions</b>	39
	<b>1. Définition : pH, solution acide et solution basique</b>	39
	<b>2. Les acides et les bases</b>	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

<b>3. La forces des acides et des bases</b>	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
<b>4. Les domaines de prédominance</b>	51
4.1 Oxonium et hydroxyde	52
4.2 Acides et bases faibles	52
<b>5. Les calculs de pH</b>	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 $\alpha$ -aminé	67
5.5 pH d'une solution d'électrolyte fort	73
5.6 pH d'une solution contenant plusieurs espèces acido-basiques	76
<b>L'essentiel</b>	77
Entraînez-vous	80
<b>3 Complexation</b>	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
<b>L'essentiel</b>	102
Entraînez-vous	104
<b>4 Solubilité</b>	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

<b>3. Solubilité des gaz</b>	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
<b>4. Équilibres simultanés aux interfaces gaz-solution-solide : le système calco-carbonique</b>	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
<b>L'essentiel</b>	141
Entraînez-vous	144
<b>5 Oxydoréduction</b>	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
<b>L'essentiel</b>	199
Entraînez-vous	202
<b>Solutions</b>	207
<b>Bibliographie</b>	274
<b>Index</b>	275



# À la découverte de votre livre

## 1 Ouverture de chapitre

Elle donne :

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

## 2 Le cours

Un cours concis et structuré.

## 3 En fin de chapitre

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

## 4 En fin d'ouvrage

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

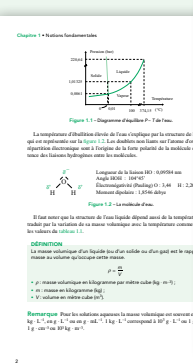
## 5 Ressources numériques

Retrouvez sur [dunod.com](http://dunod.com) les corrections détaillées de certains exercices.

### Chapitre 1 Notions fondamentales

**Introduction**  
La compréhension d'un problème de physique des solutions, révisées ou liées à elles-mêmes, est la base de toute solution de problème en physique des solutions. Dans le contexte de ce chapitre, nous nous concentrons sur les solutions aqueuses, les solutions gazeuses et les solutions solides. Les notions fondamentales de physique des solutions sont abordées dans ce chapitre. Les notions de physique des solutions sont abordées dans ce chapitre.

- 1.1 L'eau et les solutions aqueuses
- 1.2 Les solutions aqueuses



**Tableau 1.1** Masse molaire de l'eau en fonction de la température (T) (1 atm).

(°C)	0	5	10	20	30	40	50	60	80	100
M <sub>w</sub> (g/mol)	18,0152	18,0152	18,0152	18,0152	18,0152	18,0152	18,0152	18,0152	18,0152	18,0152

**1.1 L'eau et les solutions aqueuses**  
L'eau est le solvant le plus courant en chimie. Elle est composée de molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) qui sont liées par des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont responsables de nombreuses propriétés de l'eau, telles que sa haute chaleur spécifique et son point de congélation élevé.

**L'essentiel**  
Les points clés de ce chapitre sont :  
1.1 Calcul de concentrations :  
 $c = \frac{n}{V}$  (mol/L)  
 $\rho = \frac{m}{V}$  (g/L)  
1.2 Calcul de la fraction massique :  
 $w = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$

**Entraînez-vous**  
Exercice 1.1 : Calcul de concentrations  
Exercice 1.2 : Calcul de la fraction massique

**Solutions**  
Solution 1.1 : Calcul de concentrations  
Solution 1.2 : Calcul de la fraction massique

**Index**  
Liste des termes et des pages correspondantes.



# Notions fondamentales

## Introduction

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

## Objectifs

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

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

**Écrire** une constante d'équilibre.

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

## Plan

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

## 1 L'eau et les solutions aqueuses

### 1.1 Le corps pur

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

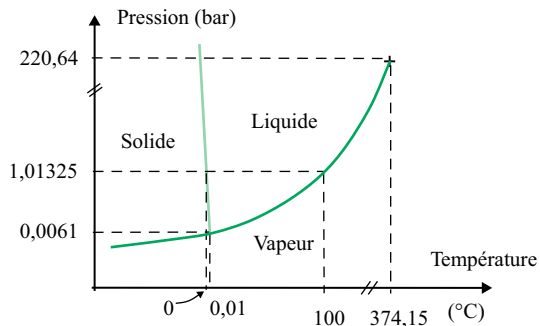


Figure 1.1 – Diagramme d'équilibre  $P - T$  de l'eau.

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

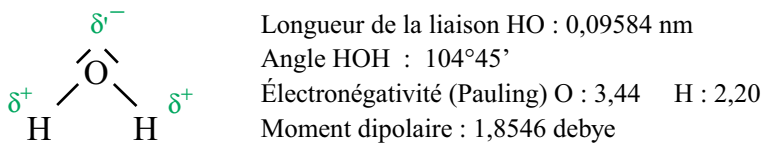


Figure 1.2 – La molécule d'eau.

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

### DÉFINITION

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

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

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

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

$\theta$ (°C)	0	1	2	4	20	100
$\rho(\theta)$ (kg · L <sup>-1</sup> )	0,99978	0,99985	0,99990	0,99995	0,99819	0,95839

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

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

## 1.2 Les solutions aqueuses

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

### DÉFINITION

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

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

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

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

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

**DÉFINITION**

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

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

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

Ou

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 1.3 Le système étudié : la solution aqueuse

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

#### DÉFINITION

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

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

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

#### DÉFINITION

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

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

#### DÉFINITION

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

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

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

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

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

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

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

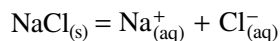
## 2 Les réactions chimiques

### 2.1 L'équation bilan

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

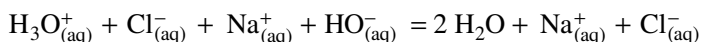
#### Exemple 1.1 Écriture des équations bilan

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



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

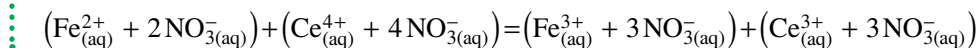
Cette réaction est traduite par l'équation bilan :



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



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



## DÉFINITION

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

$$v_1A_1 + v_2A_2 + \dots = v_aA_a + v_bA_b + \dots \quad (1.4)$$

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

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

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

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

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

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

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

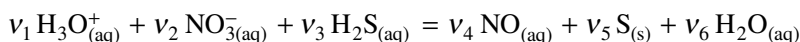
**MÉTHODE**

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

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

**Exercice d'application 1.1**

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



Déterminer les coefficients stœchiométriques.

**SOLUTION.** Conservation des éléments :

Élément hydrogène :  $3v_1 + 2v_3 = 2v_6$  ; Élément azote :  $v_2 = v_4$

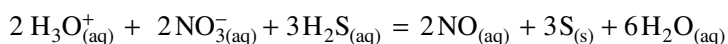
Élément oxygène :  $v_1 + 3v_2 = v_4 + v_6$  ; Élément soufre :  $v_3 = v_5$

Conservation de la charge :  $v_1 = v_2$

Cinq équations pour six inconnues, il faut prendre une condition supplémentaire soit  $v_1 = 1$ .

La résolution conduit à :  $v_2 = 1$  ;  $v_4 = 1$  ;  $v_6 = 3$  ;  $v_3 = 3/2$  ;  $v_5 = 3/2$

En multipliant par deux pour obtenir des coefficients entiers :



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

**DÉFINITION**

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

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

**DÉFINITION**

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

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

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

## 2.2 L'avancement de la réaction

### DÉFINITION

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

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

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

Ou, pour une transformation chimique élémentaire :

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

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

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

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

### ATTENTION !

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

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

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

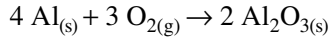
À un instant  $t$ , le taux de conversion  $\tau_i$  du réactif  $A_i$  est la fraction de ce dernier qui a réagi. On l'exprime généralement en pourcentage :

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

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

**Exercice d'application 1.2**

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



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

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

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

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

**SOLUTION.**

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Dans l'état initial les constituants ne sont pas dans les proportions stœchiométriques. Pour identifier le constituant déficitaire et l'avancement maximal il faut rechercher la plus petite valeur de  $\xi$  telle que l'équation (1.8) soit vérifiée :

$$\text{On a } \xi_d = -n_{0,\text{Al}}/v_{\text{Al}} = (-7)/(-4) = 1,75 \text{ mol}$$

$$\text{ou } \xi_d = -n_{0,\text{O}_2}/v_{\text{O}_2} = (-6)/(-3) = 2 \text{ mol}$$

L'aluminium est donc le réactif déficitaire et la valeur maximale de l'avancement (réaction totale) est 1,75 mole.

## 2.3 Échange de matière entre la solution et l'extérieur : la mise en solution

Une solution aqueuse est toujours en contact avec une autre phase et des transferts de matière sont possibles à travers les interfaces ce qui modifie la composition de la solution aqueuse. Selon le sens du transfert on observe une mise en solution ou le départ de la solution d'un constituant.

Il existe trois types d'interface selon l'état physique, solide, liquide ou gaz de la phase en contact avec la solution.

- **Interface solution aqueuse – gaz :  $i_{(\text{aq})} = i_{(\text{g})}$**

Il s'agit de réactions d'absorption – désorption. Dans le sens direct ( $\rightarrow$ ) : désorption du gaz  $i$  (dégazage). Dans le sens indirect ( $\leftarrow$ ) : absorption du gaz  $i$  (solubilisation).

- **Interface solution aqueuse – solution non aqueuse :  $i_{(\text{aq})} = i_{(\text{l})}$**

Il faut distinguer deux cas car  $i_{(\text{l})}$  peut représenter un liquide pur constitué de  $i$  ou un liquide dans lequel est solubilisé le soluté  $i$ .

Pour un liquide pur il s'agit de réactions de solubilisation-démixtion. Dans le sens direct : démixtion. Dans le sens indirect : solubilisation.

Pour un liquide dans lequel est solubilisé le soluté  $i$ , il s'agit de réactions d'extraction. Dans le sens direct : extraction du constituant  $i_{(\text{aq})}$  de l'eau grâce à une solution non aqueuse (solvant) non miscible avec l'eau. Dans le sens indirect : extraction du constituant présent dans la solution non aqueuse grâce à l'eau. Le terme équilibre de partage est aussi utilisé quand la réaction est équilibrée.

- **Interface solution aqueuse – solide :  $i_{(\text{aq})} = i_{(\text{s})}$**

Il faut distinguer deux cas car  $i_{(\text{s})}$  peut représenter un solide pur constitué de  $i$  ou un solide sur lequel est fixé le constituant  $i$ .

Pour un solide pur il s'agit de réactions de solubilisation – précipitation. Dans le sens direct : précipitation du solide. Dans le sens indirect : solubilisation du solide.

Pour un solide sur lequel est fixé le constituant  $i$ , selon la nature de l'interaction entre le solide et le constituant, il s'agit de réactions d'adsorption – désorption ou de réactions d'échange d'ions.

Indépendamment de la nature de l'interface, il est possible de classer les réactions de mise en solution en deux catégories.

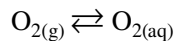
### DÉFINITION

- La mise en solution sans hydrolyse : lors de ces réactions le constituant  $i$  considéré change de phase et l'eau n'intervient que pour son hydratation.
- La mise en solution avec hydrolyse : lors de ces réactions le changement de phase du constituant s'accompagne d'une réaction entre ce constituant et l'eau. Lors de cette réaction, il y a rupture de la liaison intramoléculaire entre l'hydrogène et l'oxygène de la molécule d'eau et apparition d'ions oxonium ( $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ ) ou hydroxyde ( $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ ) selon les cas. Il y a aussi rupture de liaison intramoléculaire pour le constituant d'où le nom hydrolyse (littéralement destruction par l'eau).

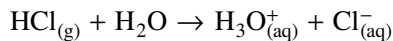
L'hydrolyse peut être partielle ou totale. Lors d'une hydrolyse totale le constituant considéré n'existe pas dans l'eau.

### Exemple 1.2 Équations bilan traduisant la mise en solution

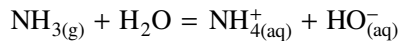
a) Solubilisation du dioxygène gazeux (mise en solution sans hydrolyse) :



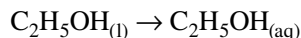
b) Solubilisation du chlorure d'hydrogène (mise en solution avec hydrolyse totale) :



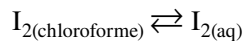
c) Solubilisation de l'ammoniac (mise en solution avec hydrolyse) :



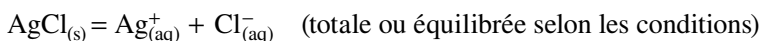
d) Solubilisation de l'éthanol (mise en solution sans hydrolyse) :



e) Équilibre de partage du diiode (mise en solution sans hydrolyse) :

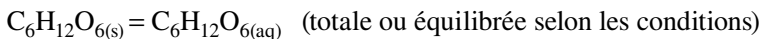


f) Solubilisation du chlorure d'argent (mise en solution sans hydrolyse) :



Le chlorure d'argent est un solide ionique qui contient les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

g) Solubilisation du saccharose (mise en solution sans hydrolyse) :



Le saccharose (sucre alimentaire) est un solide moléculaire qui contient la molécule  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

h) Solubilisation du carbonate de sodium (mise en solution avec hydrolyse) :



(totale ou équilibrée selon les conditions)

Le carbonate de sodium est un solide ionique qui contient les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Un système évolue toujours vers son état le plus stable ce qui correspond à une évolution telle que l'enthalpie libre du système diminue (cf. « Thermodynamique-Application aux systèmes physicochimiques » cité en bibliographie). Ainsi, la mise en solution est possible si le système dans son état final « solution aqueuse » est plus stable que dans son état initial « eau + i dans sa phase initiale ». C'est généralement le cas quand le soluté interagit fortement avec les molécules d'eau par liaison hydrogène notamment.

De nombreux facteurs influencent la solubilisation des composés : la température, la pression pour les gaz, la composition initiale de la solution quand la solubilisation n'a pas lieu dans l'eau pure...

Dans la plupart des cas il existe une quantité maximale de composé i qui peut être solubilisée.

### DÉFINITION

La solubilité est la quantité maximale de composé i qui peut être solubilisé, elle s'exprime en mole (ou gramme) par litre. Dans ces conditions la solution est dite saturée en i.

Les réactions de solubilisation peuvent être totales ou équilibrées. Les réactions totales correspondent à la solubilisation de composés infiniment solubles, c'est par exemple le cas de l'éthanol qui est miscible à l'eau en toute proportion, ou à la solubilisation d'une quantité de constituant suffisamment faible pour ne pas dépasser la solubilité. Les réactions de solubilisation équilibrées conduisent à une solution saturée.

## 2.4 Les réactions en solution

Dans ce paragraphe, nous considérons que la solution aqueuse est un système fermé et qu'il n'y a donc pas d'échange de matière aux interfaces. De ce fait, tous les réactifs sont en solution et l'indice (aq) est souvent omis dans l'écriture des équations bilan. Dans beaucoup de réactions, les molécules d'eau sont aussi des réactifs en plus de participer à l'hydratation.

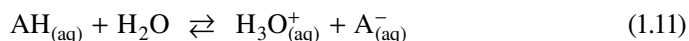
### a) Acido-basicité

- Réactions acido-basiques

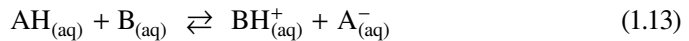
### DÉFINITION

Lors d'une réaction acido-basique il y a un transfert de proton ( $H^+$ ) entre les réactifs.

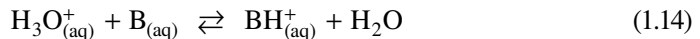
Si l'eau est un des réactifs, elle peut capter un proton (équation bilan (1.11)) ou donner un proton (équation bilan (1.12)) :



L'équation bilan (1.13) traduit l'échange de protons entre deux solutés :



Une équation bilan ne donne pas d'information sur le mécanisme réactionnel, c'est-à-dire sur la manière dont les liaisons se cassent et se forment. Ainsi, même si l'eau n'est pas un réactif, le transfert de protons entre les réactifs peut s'effectuer via les molécules d'eau ce qui n'apparaît pas dans l'équation bilan. Cela peut être traduit en considérant que l'équation bilan (1.13) est la somme de l'équation bilan (1.11) et de l'équation bilan (1.14) ci-dessous.

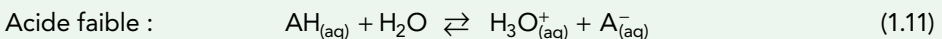
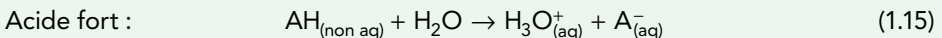


- **Acides, bases, couples forme acide/forme basique (FA/FB)**

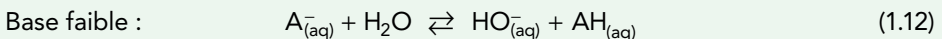
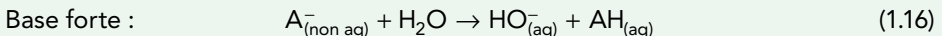
Lors de la mise en solution d'un acide, on observe une réaction d'hydrolyse (cf. § 2.3) conduisant à la formation d'ions oxonium. Cette réaction peut être totale ou partielle. Dans le premier cas, l'acide n'existe pas dans la solution finale alors que dans le deuxième cas le soluté « acide hydraté » est présent dans la solution finale. Il en est de même pour les bases dont l'hydrolyse conduit à la formation d'ions hydroxyde.

### DÉFINITION

Un acide est un composé capable de protoner l'eau ce qui se traduit, selon la force de l'acide, par les équations bilan :



Une base est un composé capable de déprotoner l'eau ce qui se traduit, selon la force de la base, par les équations bilan :



Un couple forme acide/forme basique (FA/FB) est constitué de deux composés qui sont en relation par l'échange d'un proton ( $\text{FA} = \text{FB} + \text{H}^+$ ).

**Remarque** À cause de la grande variété de structure des formes acides et des formes basiques, plusieurs écritures sont utilisées pour représenter un couple forme acide/forme basique :  $\text{AH}_{(\text{aq})} / \text{A}_{(\text{aq})}^-$ ,  $\text{BH}_{(\text{aq})}^+ / \text{B}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{AH}_{(\text{aq})}^- / \text{A}_{(\text{aq})}^{2-}$ ...

### ATTENTION !

Il ne faut pas oublier que l'eau d'hydratation fait partie de la structure du soluté, ainsi le cation  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$  est un acide faible dans l'eau. C'est la forme acide du couple  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} / \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HO}^{2+}$

Des exemples d'acides et de bases sont donnés dans le chapitre 2.

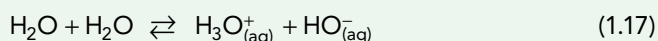


- **L'autoprotolyse de l'eau**

L'équation bilan (1.12) indique que la molécule d'eau peut donner un proton et l'équation bilan (1.11) indique qu'elle peut capter un proton. Deux molécules d'eau peuvent donc réagir en s'échangeant un proton :

### DÉFINITION

L'équation bilan (1.17) traduit la réaction d'autoprotolyse de l'eau.



La molécule d'eau peut donc se comporter comme un acide (forme acide du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ ) et comme une base (forme basique du couple  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_2\text{O}$ ).

## b) Oxydoréduction

- **Réactions d'oxydoréduction**

### DÉFINITION

Lors d'une réaction d'oxydoréduction il y a un transfert d'électron(s) entre les réactifs.

Il n'y a pas d'électrons libres en solution aqueuse, le transfert a lieu lors d'un choc entre les réactifs.

Pour certaines réactions, comme dans l'exemple 1.1.c, le transfert d'électrons est bien visualisé à la lecture de l'équation bilan. Pour d'autres réactions, comme dans l'exercice d'application 1.1, ce n'est pas le cas. Pour cette raison, l'équation bilan est souvent décomposée en deux parties appelées demi-équation électronique. Le principe est d'écrire une demi-équation électronique par élément. La combinaison des deux demi-équations électronique permet de retrouver l'équation bilan (cf. exemple 1.4).

### ATTENTION !

Les électrons ne doivent pas apparaître dans une équation bilan.

- **Nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation)**

### DÉFINITION

Le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) est la charge qui serait présente sur un atome si tous les électrons dans chaque liaison mise en jeu par cet atome étaient attribués à l'atome le plus électronégatif. Il caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé.

Plus le nombre d'oxydation est important, plus l'élément considéré est oxydé. Pour déterminer les nombres d'oxydation des conventions sont utilisées :

- le nombre d'oxydation (n.o.) d'un corps simple est égal à zéro ;