

## LES SOLUTIONS AQUEUSES

### I - Les solutions

#### I-1 Définition

Une solution peut être définie comme un **mélange homogène** dont les constituants sont divisés et dispersés l'un dans l'autre au niveau moléculaire. Une solution est toujours constituée :

- d'un **solvant (constituant majoritaire)**,
- d'un ou plusieurs **solutés**.

On distingue :

\* **les solutions liquides** (dites **aqueuses** lorsque le solvant est **l'eau**). Solutés :

- un **gaz** (CO<sub>2</sub> dans les boissons gazeuses, O<sub>2</sub>, HCl,...)
- un **liquide** : éthanol, ...
- un **solide** : sel .

\* **les solutions solides**

Cas de **certaines alliages métalliques** : Par exemple des alliages Ag-Cu

Dans le cadre de la **réactivité** nous nous intéresserons principalement au **premier cas de figure**, et plus particulièrement aux **solutions aqueuses**. Cela dit toutes les notions que nous aborderons en solutions aqueuses (réactions acides-bases, réaction de précipitation, complexation, oxydoréduction) apparaissent et se traitent de façon identique en milieu non-aqueux (dit "organique").

L'activité  $a_i$  d'un soluté en solution en fonction de sa concentration molaire  $C_i$  est donnée par la relation :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de  $i$  (sans unité),  $C^\circ$  la concentration de référence (prise égale à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Lorsque la solution est diluée  $\gamma_i = 1$ , et l'activité s'identifie à la concentration molaire.

*NB: Approximation de solutions diluées : valable si la force ionique  $I = 0,5 \times \sum_i C_i z_i^2, < 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Dans ce qui suit nous resterons dans le cadre de cette hypothèse.*

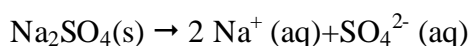
## I-2 Le passage en solution aqueuse

Un électrolyte est un milieu conducteur ionique obtenu par la mise en solution d'un soluté dans un solvant polaire.

### a - le soluté est totalement dissocié

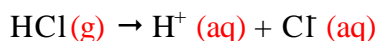
#### *Cas de solides ioniques*

Lorsqu'un solide ionique est mis en solution aqueuse, on a coutume de l'écrire de la façon suivante :

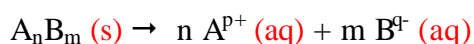


#### *Cas de certains gaz ou de liquides*

Des gaz ou des liquides covalents mais présentant des liaisons à caractère ionique prononcés peuvent aussi se dissocier totalement en milieux aqueux. Exemple :



Cas général d'un volume  $V$  contenant un soluté  $\text{A}_n\text{B}_m$  totalement dissocié :



	$A_nB_m$	$A^{p+}$	$B^{q-}$
$t=0$	$n_0$ moles	0	0
$t>0$ , ni Ci	0	$n.n_0$ moles soit $\frac{n.n_0}{V}$ mol L <sup>-1</sup>	$m.n_0$ moles soit $\frac{m.n_0}{V}$ mol L <sup>-1</sup>

Au final **l'électroneutralité** de la solution doit être respectée, ce qui se traduit mathématiquement par :

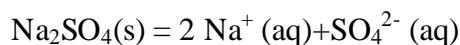
$$\sum_i C_i z_i = 0$$

soit dans ce cas :  $\frac{n.n_0}{V} \times p - \frac{m.n_0}{V} \times q = 0$

Par exemple une **solution de sulfate de sodium de concentration  $C_0=0,1$  mol L<sup>-1</sup>** = dans 1 L de solution on a 0,1 mol de  $SO_4^{2-}$  et 0,2 mol de  $Na^+$ . L'électroneutralité impose:

$$[Na^+] - 2 \times [SO_4^{2-}] = 0$$

NB : Nous verrons que la dissolution d'un composé en solution ne peut se faire **que dans une certaine limite** (dite de solubilité) **imposée par la thermodynamique**. Lorsque cette limite est atteinte (ou dépassée), on est dans un **état d'équilibre** que l'on notera par exemple :

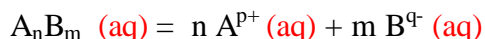
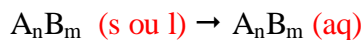


En dessous de ce seuil on a  $[Na^+] = 2 \times [SO_4^{2-}] = \frac{n(Na_2SO_4)}{V}$

b - le soluté est partiellement dissocié

Il s'établit un **état d'équilibre**.

Cas général d'un volume V contenant un soluté  $A_nB_m$  partiellement dissocié :



	$A_nB_m$	$A^{p+}$	$B^{q-}$
t=0	$n_0$ mole	0	0
t=téq, ni	$n_0 - \xi$	$n \cdot \xi$ mole	$m \cdot \xi$ mole
Ci	$\frac{n_0 - \xi}{V}$	$\frac{n \cdot \xi}{V}$ mol/L	$\frac{m \cdot \xi}{V}$ mol/L

L'**électroneutralité** de la solution impose :  $\sum_i C_i z_i = 0$

De plus il existe une relation entre les activités (ou concentrations si la solution est diluée) des différentes espèces, donnée par l'expression de la **constante**

d'équilibre : 
$$K = \frac{a_{A^{p+}}^n \times a_{B^{q-}}^m}{a_{A_nB_m}}$$

qui est **fonction de la température uniquement**.

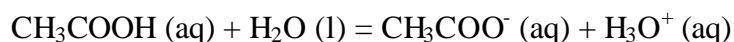
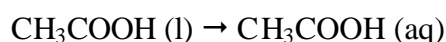
On rappelle que l'**activité du solvant (eau) est de 1**. D'autre part si :

- $K \gg 1$ , le soluté peut être considéré comme **totalelement dissocié**,
- $K \ll 1$ , le soluté peut être considéré comme **partiellement dissocié**.

Loi de **dilution d'OSWALD** : La dilution augmente la dissociation d'un soluté, et à dilution infinie, tout **électrolyte devient un électrolyte fort**. Cette dissociation peut être quantifiée par un **coefficient  $\alpha$** , appelé **coefficient (ou taux) de dissociation**, et tel que :

$$\alpha = (\text{nb de moles de soluté dissocié} / \text{nb de moles de soluté initial}) = \frac{\xi}{n_0}$$

Exemple : Dissolution de  $10^{-2}$  moles d'acide éthanoïque dans un litre d'eau :



	$\text{CH}_3\text{COOH (aq)}$	$\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)}$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
t=0	$10^{-2}$ mole	0	0
t=téq, ni Ci	$10^{-2}-\xi$ $\frac{10^{-2}-\xi}{V}$	$\xi$ mole $\frac{\xi}{V}$ mol/L	$\xi$ mole $\frac{\xi}{V}$ mol/L

Une troisième relation, dite de **conservation de la matière**, énonce le fait que le nombre de moles d'acide mis initialement en solution ( $10^{-2}$  moles) est, à l'équilibre, égal au nombre de moles d'acide non dissocié ( $10^{-2} - \xi$ ) + nombre de moles d'acide dissocié ( $\xi$ ), soit, en termes de concentrations :

$$10^{-2} = C_0 = ([\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-])_{\text{éq.}}$$

## II - Conductivité des solutions

L'aptitude d'une solution à **conduire le courant électrique**, c'est-à-dire sa **conductivité**, **croît en fonction de la concentration en ions**. La mesure conductimétrique est donc une méthode intéressante pour suivre l'**avancement d'une réaction** qui s'accompagne d'une **variation de la concentration en ions** (cf TP de conductimétrie). Nous nous limiterons ici à des **notions très simples**, permettant de **relier**, dans le cas de **solutions diluées**, la conductivité à la concentration ionique. Cet aspect sera développé plus en détail en second cycle.

## II-1 Conductivité

La conductivité, notée  $\sigma$ , d'un électrolyte est une grandeur qui définit l'aptitude de cet électrolyte à conduire le courant électrique. Chaque ion "i" va contribuer à la conductivité de l'électrolyte. Ainsi :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

$$\sigma_i = F |z_i| C_i u_i$$

avec  $F$  = constante de Faraday =  $N.e = 96500$  C

$C_i$  = concentration molaire de l'ion i ( $\text{mol m}^{-3}$ )

$z_i$  = charge de l'ion i

$u_i$  = mobilité de l'ion i ( $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) qui traduit l'aptitude de l'ion à se déplacer sous l'effet d'un champ électrique

$\sigma$  = conductivité, exprimée en  $\text{S m}^{-1}$ .

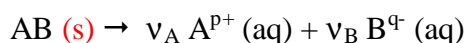
NB : la résistivité  $\rho$  se définit comme  $\rho = \frac{1}{\sigma}$ , et s'exprime en  $\Omega \text{ m}$ .

## II-2 Conductivité molaire

L'expression de la conductivité d'une solution fait apparaître le terme  $C_i$ , c'est-à-dire la concentration en porteurs de charge (=ions). En d'autres termes la conductivité d'un électrolyte est une grandeur extensive. Afin de disposer d'une grandeur intensive, caractéristique intrinsèque d'un ion i (comme peut l'être la conductivité d'un métal), on définit une conductivité molaire ionique  $\lambda_i$  et telle que :

$$\lambda_i = \frac{\sigma_i}{C_i} = F |z_i| u_i$$

Si l'on reprend le cas d'un soluté se dissociant selon :



Si la concentration initiale en soluté dissous est  $C_0$ , alors

$$\sigma = \sum_i C_i \lambda_i$$

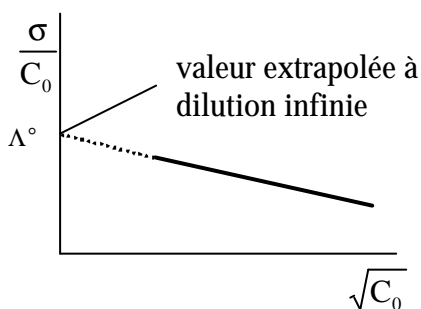
$$\sigma = C_A \lambda_A + C_B \lambda_B$$

$$\sigma = C_0 \cdot \nu_A \cdot \lambda_A + C_0 \cdot \nu_B \cdot \lambda_B$$

$$\frac{\sigma}{C_0} = \Lambda = \sum_i \nu_i \cdot \lambda_i$$

$\Lambda$  est appelé *conductivité molaire du soluté* AB (même unité que  $\lambda_i$ ).

NB :  $\sigma$  étant une grandeur *expérimentale*, si on trace  $\sigma/C_0 (= \Lambda)$  en fonction de  $C_0$ , on devrait en toute rigueur trouver une droite horizontale. En fait ce n'est pas tout à fait le cas et on observe une droite dans le cas suivant :



avec  $\Lambda^{\circ} = \sum_i \nu_i \lambda_i^{\circ}$

$\lambda_i^{\circ}$  étant la *conductivité molaire ionique à dilution infinie*, grandeur *tabulée* généralement à 25°C. Donc pratiquement c'est cette grandeur (et non  $I_i$ ) que l'on utilisera pour les calculs.

### II-3 Mesure de conductivité

La conductivité  $\sigma$  d'un *conducteur métallique* de longueur L et de section S est reliée à la *conductance* G par la relation :

$$\sigma = G \frac{L}{S}$$

D'un point de vue expérimental, la mesure de la **conductivité d'un électrolyte est plus délicate** que pour un conducteur métallique, et ne peut être faite avec un simple ohm-mètre. En effet une telle mesure nécessite d'appliquer une ddp entre deux électrodes identiques, sachant que :

- les porteurs de charge (**ions**) ne se déplaceront **pas uniquement en ligne droite** (donc le rapport **L/S n'est pas constant**),
- des **réactions électrochimiques** peuvent se produire sur une électrode polarisée, et par conséquent **perturber le courant mesuré**, donc la résistance.

Dans la pratique on utilise une **cellule de conductimétrie** constituée de deux électrodes de platine platiné (noir de platine) entre lesquelles on applique une **ddp sinusoïdale** de fréquence variable. Le rapport L/S, appelé **constante de cellule k** (*en cm<sup>-1</sup>*), est **déterminé au préalable**, en mesurant la conductance d'une **solution étalon** de conductivité connue.

Pour résumer, un **conductimètre mesure une conductance** (en **S**) mais **restitue une valeur de conductivité** (en **S cm<sup>-1</sup>** par exemple) s'il est correctement étalonné.

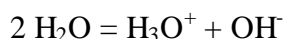
## II-4 Application des mesures conductimétriques

### a - Qualité des eaux :

Plus son  $\sigma$  est élevé, plus l'eau est riche en ions. Ainsi la conductivité permet d'évaluer la qualité d'une eau permutée ou distillée. Théoriquement, une eau "totalement" pure doit vérifier la relation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

du fait de la l'équilibre d'autoprotolyse:



Par conséquent, sa conductivité doit être :

$$\sigma = \sum_i C_i \lambda_i^0$$
$$\sigma = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + C_{\text{OH}^-} \cdot \lambda_{\text{OH}^-}^0$$

Sachant que :



$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 = 350 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 198 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

et en gardant un **système d'unité homogène**, il vient  $\sigma = 5,48 \mu\text{S m}^{-1}$ , ce qui correspond à la conductivité minimale de l'eau

### b - Dosage conductimétrique:

On peut suivre l'avancement d'une réaction par conductimétrie. C'est le cas par exemple pour le dosage d'une solution de sulfate par une solution de chlorure de baryum. La réaction de dosage peut s'écrire :

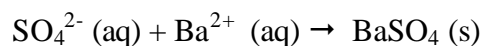


Tableau d'avancement :

	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{BaSO}_4 (\text{s})$
t=0	$C_B V_B$ moles	$C_S V_S$ moles	0
Avt équivalence	~ 0 moles	$C_S V_S - C_B V_B$	$C_B V_B$ moles
Ci	~0 mol L <sup>-1</sup>	$\frac{C_S V_S - C_B V_B}{V_S + V_B}$	
à l'équivalence	~ 0 moles	~ 0 moles	$C_S V_S$ moles
Avt équivalence	$C_B V_B - C_S V_S$	~ 0 moles	$C_S V_S$ moles
Ci	$\frac{C_B V_B - C_S V_S}{V_S + V_B}$	~0 mol L <sup>-1</sup>	

On montre facilement, et nous le verrons en TP, que si l'on trace  $\sigma = f(V_B)$ , on a une **cassure de pente au niveau du volume versé à l'équivalence**.