

Chapitre 2 : Généralités sur les solutions aqueuses

Chapter 2: Overview of Aqueous Solutions



Définition et propriétés des solutions aqueuses.

Definition and Properties of Aqueous Solutions

la solution aqueuse est définie comme un mélange homogène de deux matières ou plus (gazeuse, liquide ou solide) dans de l'eau qui constitue le solvant.

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

An aqueous solution is defined as a homogeneous mixture of two or more substances (gas, liquid, or solid) in water, which acts as the solvent.



Classification des solutions *Classification of Solutions*

Solution électrolytiques (solution ionique):

Electrolytic Solutions (Ionic Solutions)

Ce type de solutions contient des ions et ces ions sont obtenus par la dissociation de composés ioniques tel que : les acides, les bases et les sels. Elle conduit le courant et elle est électriquement neutre. Selon la dissociation (l'ionisation) des solutés, ces solutions sont subdivisées en deux types:

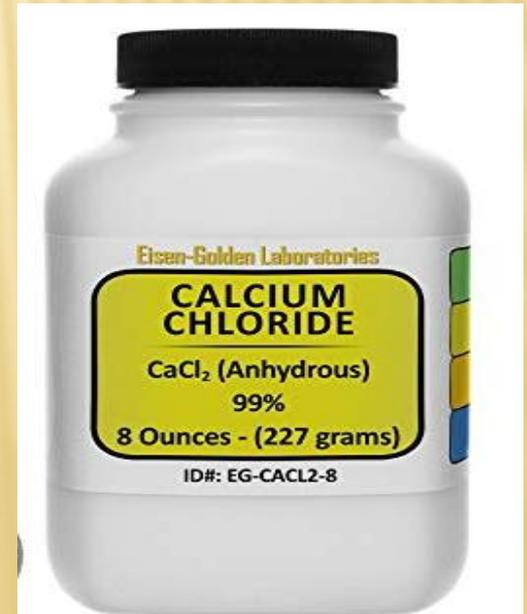
□ *Electrolytiques forts (Strong Electrolytes)* : où l'ionisation de la solution est totale, par conséquent, elle nous donne une bonne conductivité électrique comme les acides et les bases forts. Exemple: *l'acide chlorhydrique HCl, l'acide sulfurique H₂SO₄, les bases: L'oxyde de sodium Na₂O*

ionization of the solution is complete. As a result, they provide good electrical conductivity, such as strong acids and bases.

□ *Electrolytiques faibles* : *Weak Electrolytes*

dans ce genre de solution la dissociation des solutés est partielle et elle nous donne une faible conductivité électrique comme les acides et les bases faibles (CH_3COOH , $CaCl_2$).

In this type of solution, the dissociation of solutes is partial, resulting in low electrical conductivity. Examples include weak acids and bases



Caractéristiques quantitatives des solutions

Quantitative Characteristics of Solutions

1. Fraction molaire *mole fraction*

La fraction molaire f_i ou X_i d'un constituant i s'exprime par le rapport de nombre de mole moléculaires n_i de ce constituant au nombre de moles moléculaires total n_{tot} de la solution.

$$f_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i n_i = 1 \quad (\text{sans dim})$$

Exemple:

5g de chlorure de sodium NaCl ($M=58,44 \text{ g mol}^{-1}$)
sont dissous dans **25g** d'eau pure
H₂O ($M=18,02 \text{ g mol}^{-1}$)

-calculer la fraction molaire de NaCl et H₂O dans la solution?

Solution:

$$\mathbf{n}_{\text{NaCl}} = m/M = 5/58,44 = \mathbf{0,0855} \text{ mol,}$$

$$\mathbf{n}_{\text{H}_2\text{O}} = m/M = 25/18,02 = \mathbf{1,387} \text{ mol,}$$

\mathbf{X}_{NaCl} (fraction molaire de NaCl)

$$= \mathbf{0,0855} / (\mathbf{0,0855} + \mathbf{1,387}) = \mathbf{\underline{0,058}}.$$

Donc : $\mathbf{X}_{\text{H}_2\text{O}}$ (fraction molaire de l'eau) = 1- $\mathbf{0,058} =$
 $\mathbf{0,942}$

2. Fraction massique *mass Fraction*

Soit m_i la masse de tout constituant i de la solution.
La fraction massique M_i de ce constituant est donnée par le rapport de sa masse à la masse totale m_{tot} de la solution.

$$M_i = \frac{m_i}{m_{tot}} = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \text{ avec } \sum_i m_i = 1 \quad (\text{sans dim})$$

Exemple

On dissout **15g** d'acide éthanoïque CH_3COOH et **11g** d'acide chlorhydrique HCl dans un litre d'eau ($M=18 \text{ g/mol}$). Calculer

1. La fraction molaire de CH_3COOH et de HCl exprimées en pourcentage ?
2. Le pourcentage massique de la solution ?

On donne : $C=12$, $H=1$, $O=16$, $Cl=35,5$ (g/mol)

Solution

1. Calcul de nombre de mole n_{CH_3COOH} , n_{HCl} et n_{H_2O} .

Par définition, on a

$$n_{CH_3COOH} = \frac{m_{CH_3COOH}}{M_{CH_3COOH}} = \frac{15}{(12).2 + (16).2 + (1).4} = \frac{15}{60} = 0,25 \text{ mol.}$$

$$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl}} = \frac{11}{(35,5).1 + (1).1} = \frac{11}{36,5} = 0,3 \text{ mol.}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1000}{(16).1 + (1).2} = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ mol.}$$

Et les fractions molaires des solutés s'écrivent comme

$$\chi_{CH_3COOH} = \frac{n_{CH_3COOH}}{n_{CH_3COOH} + n_{HCl} + n_{H_2O}} = \frac{0,25}{0,25 + 0,3 + 55,5} = \frac{0,25}{56,1} = 0,0045$$

$$\chi_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{n_{CH_3COOH} + n_{HCl} + n_{H_2O}} = \frac{0,3}{0,25 + 0,3 + 55,5} = \frac{0,3}{56,1} = 0,0053.$$

Ou bien les résultats en termes de pourcentage comme suit

$$\chi_{\text{CH}_3\text{COOH}\%} = \chi_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times 100 = 0,45 \%$$

$$\chi_{\text{HCl}\%} = \chi_{\text{HCl}} \times 100 = 0,53 \%$$

2. Calcul des pourcentages massiques de la solution, on a

$$\chi_{m\text{CH}_3\text{COOH}\%} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_{\text{CH}_3\text{COOH}} + m_{\text{HCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 = \frac{20 \times 100}{20 + 11 + 1000} = 1,94 \%$$

$$\chi_{m\text{HCl}\%} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{CH}_3\text{COOH}} + m_{\text{HCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 = \frac{11 \times 100}{20 + 11 + 1000} = 1,07 \%$$

3. Concentration molaire moléculaire (Molarité) (C_M)

Molar Concentration (Molarity) (C_M)

La concentration molaire d'un soluté c'est la quantité de matière contenue par litre de solution. Elle est donnée par la relation suivante :

$$C_M = \frac{n}{V} \quad (\text{mol.l}^{-1})$$

Molarity is the number of moles of solute dissolved per liter of solution.

La concentration d'une entité chimique X est notée C_X ou $[X]$.

Exemple la concentration molaire en ion de Sodium est notée par C_{Na^+} ou $[Na^+]$.

4. Concentration molale (Molalité) (C_m)

Molal Concentration (Molality) (C_m)

Cette concentration est donnée par le nombre de mole de soluté dissoute dans un kilogramme de solvant :

$$C_m = \frac{n}{m} \quad (\text{mol.kg}^{-1})$$

5. Concentration massique ou pondérale (C_p)

Mass Concentration (C_p)

La concentration massique d'un soluté est la masse de solutés contenus par litre de solution. Elle est donnée par la relation :

$$C_p = \frac{m}{V} \quad (\text{g.l}^{-1})$$

Remarque : $C_p = M C_m$, où M est la masse molaire moléculaire du soluté.

6. Concentration molaire particulière (Osmolarité) (ω)

Particle Molar Concentration (Osmolarity) (ω)

Elle est donnée par le nombre de moles particulières (des molécules non dissociables ou des ions) par litre de solution :

$$\omega = \frac{n_{par}}{V} \quad (\text{osmol.l}^{-1})$$

Exemples

Glucose	0,1 mol.l ⁻¹	soit 0,1 osmol.l ⁻¹
NaCl	0,1 mol.l ⁻¹	soit 0,2 osmol.l ⁻¹
Po4Na3	0,015 mol.l ⁻¹	soit 0,06 osmol.l ⁻¹
CaCl2	0,1 mol.l ⁻¹	de Coefficient de dissociation α



$$C \quad 0 \quad 0$$

$$C - \alpha C \quad \alpha C \quad 2\alpha C$$

$$\omega = C(1 - \alpha) + \alpha C + 2\alpha C = (1 + 2\alpha)C$$

7. Concentration équivalente ($C_{\text{éq}}$)

Equivalent Concentration (C_{eq})

La concentration équivalente est le nombre d'équivalent-gramme par litre de solution, où l'équivalent-gramme représente la quantité de matière transportant une charge électrique égale à un Faraday.

$$C_{\text{éq}} = \sum_i C_i^- |z_i^-| + \sum_j C_j^+ |z_j^+|$$

Exemple

23g de Na^+ (1 mol de Na^+) transportent 1F donc correspondant à 1Eq.

40g de Ca^{+2} (1 mol de Ca^{+2}) // 2F // 2Eq.

58,5g de $NaCl$ (1 mol de $NaCl$) // 2F // 2Eq

En d'autre terme, pour une solution ionique, la concentration équivalente $C_{\text{éq}(i)}$ d'une espèce ionique i est égale au produit de la concentration molaire ionique C_i par la valeur absolue de la valence Z_i de l'ion comme. $C_{\text{éq}(i)} = C_i |Z_i| \quad (\text{Eq.l}^{-1})$.

Donc pour une solution contenant plusieurs espèces ioniques différentes, la concentration équivalente est égale à la somme des concentrations équivalentes des formes anioniques et cationiques :

$$C_{\text{éq}} = \sum_i C_i^- |Z_i^-| + \sum_j C_j^+ |Z_j^+|$$

Remarque : D'après le principe de l'électroneutralité, on a $\sum_i C_i^- |Z_i^-| = \sum_j C_j^+ |Z_j^+|$

et on en déduit que $C_{\text{éq}} = 2 \sum_i C_i^- |Z_i^-| = 2 \sum_j C_j^+ |Z_j^+|$.

Exemple

Considérons une solution de Na_2SO_4 (142 g/mol) obtenue après dissolution d'une masse $m=14,2 \text{ g}$ de cristaux Na_2SO_4 dans 500 ml litre d'eau. Calculer la concentration équivalente de la solution

Solution

On a $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{-2}$

La concentration molaire de soluté Na_2SO_4 est donnée par

$$C_{M Na_2SO_4} = \frac{n_{Na_2SO_4}}{V} = \frac{m_{Na_2SO_4} / M_{Na_2SO_4}}{V} = \frac{14,2 / 142}{0,5} = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Et par définition, la concentration équivalente de la solution est donnée également par

$$C_{\text{éq } Na_2SO_4} = C_{\text{éq } Na^+} + C_{\text{éq } SO_4^{-2}} = C_{M Na^+} |Z_{Na^+}| + C_{M SO_4^{-2}} |Z_{SO_4^{-2}}|.$$

Avec

$$C_{M Na^+} = 2C_{M Na_2SO_4} = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ mol.l}^{-1}, \quad Z_{Na^+} = +1$$

$$C_{M SO_4^{-2}} = C_{M Na^+} = C_{M Na_2SO_4} = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}, \quad Z_{SO_4^{-2}} = -2$$

$$\text{Application numérique: } C_{\text{éq } Na_2SO_4} = 0,4|+1| + 0,2|-2| = 0,8 \text{ Eq.l}^{-1}.$$

Solubilité *Solubility*

- Un morceau de sucre placé dans de l'eau disparaît dans celle-ci, on dit alors **qu'il se dissout**; le sucre est donc soluble.
- Toutefois si on met une grande quantité de sucre dans un petit volume d'eau, la totalité du sucre **ne se dissout pas**: la solution de sucre est dite alors **saturée**.
- Pour qu'un solide soit soluble dans un solvant, il faut qu'il existe entre les particules du solide et celles du solvant des forces d'attraction. L'eau est une molécule polaire, elle exerce des **forces d'attraction importantes sur les particules du solide**, c'est pourquoi elle est un bon solvant.

Loi de dilution d'Ostwald *Ostwald's Dilution Law*

1- Degré de dissociation *Degree of Dissociation* (α)

La dissociation partielle ou totale d'un soluté dans l'eau est parfaitement définie par le degré de dissociation α comme suit:

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre de molécules initiales}}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

Selon les valeurs du degré de dissociation α , on peut distinguer trois cas particuliers :

- Lorsque $\alpha = 0$, nous n'aurons pas une dissociation tel que le Glucose et l'Urée.

Une molécule \longrightarrow Une particule

Dans ce cas, on déduit directement que l'osmolarité est égale à la molarité: $\omega = C_M$.

- Lorsque $0 < \alpha < 1$, nous aurons une dissociation partielle telle que CH_3COOH , CaCl_2 .

Une molécule \longrightarrow Plusieurs particules (des ions + molécules non dissociables).

Dans ce cas, l'expression générale de la concentration osmolaire de la solution devient : $\omega = C_M(1 + \alpha(\beta - 1))$. où β représente le nombre des ions créés par la dissociation.

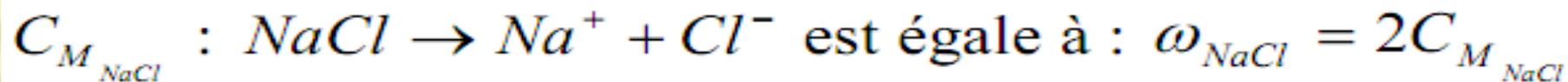
➤ Lorsque $\alpha = 1$, nous aurons une dissociation totale telle que les électrolytes forts. Donc

Une molécule \longrightarrow Plusieurs particules (que des ions).

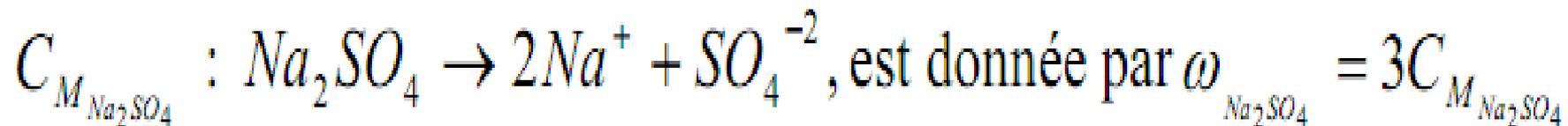
Dans ce cas, on déduit directement que l'osmolarité est égale à la molarité: $\omega = \beta C_M$.

Exemples

L'osmolarité d'une solution de chlorure de sodium NaCl ($\alpha=1$, $\beta = 2$) de concentration molaire



2- L'osmolarité pour le sulfate de sodium Na_2SO_4 ($\alpha=1$, $\beta=3$) de concentration molaire



2- Coefficient d'ionisation *Ionization Coefficient*

Le coefficient d'ionisation i d'un électrolyte fort est égal au rapport entre le nombre de particules obtenues durant la dissociation et le nombre de molécules initiales introduites dans le solvant, soit:

$$i = \frac{\text{nbr de particules}}{\text{nbr de molécules}} = \frac{\text{osmolarité}}{\text{molarité}} = \frac{\omega}{C_M}$$

The ionization coefficient i of a strong electrolyte is equal to the ratio of the number of particles obtained during dissociation to the number of initial molecules introduced into the solvent.

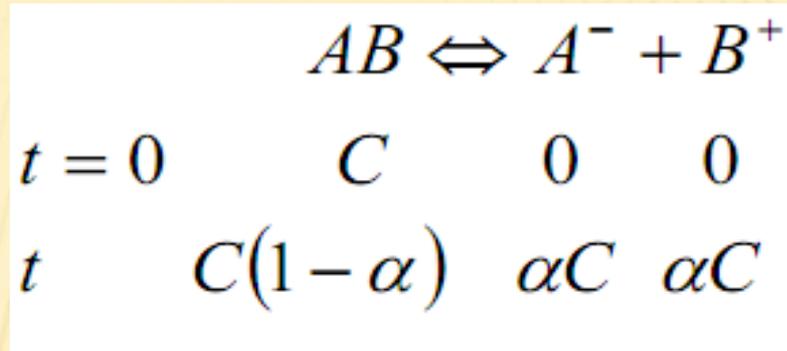
Une autre expression du coefficient d'ionisation décrit le cas des électrolytes faibles:

$$i = \frac{\omega}{C_M} = 1 + \alpha(\beta - 1)$$

3-Constante d'Oswald (constante d'équilibre)

Ostwald Constant (Equilibrium Constant)

➤ Pour un électrolyte faible binaire du type AB :

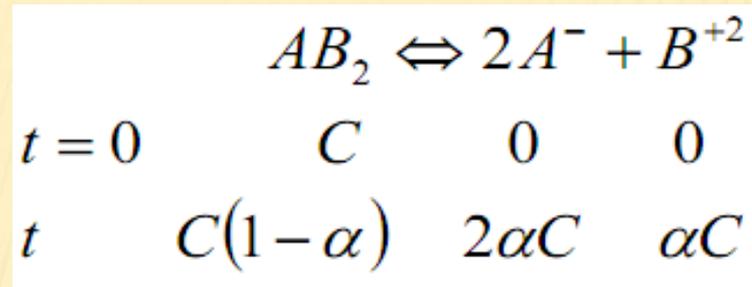


La constante d'Oswald K est définie par le quotient

$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Si $\alpha \ll 1$, on peut écrire $K = \alpha^2 C \Rightarrow \alpha = \sqrt{K/C}$, sinon on ne peut plus négliger α devant 1 et il faudra donc résoudre l'équation du second ordre en α : $\alpha^2 C + K\alpha - K = 0$, pour le déterminer.

➤ Pour un électrolyte faible du type AB_2 (comme $CaCl_2$):



Dans ce cas, la constante d'Oswald est égale à

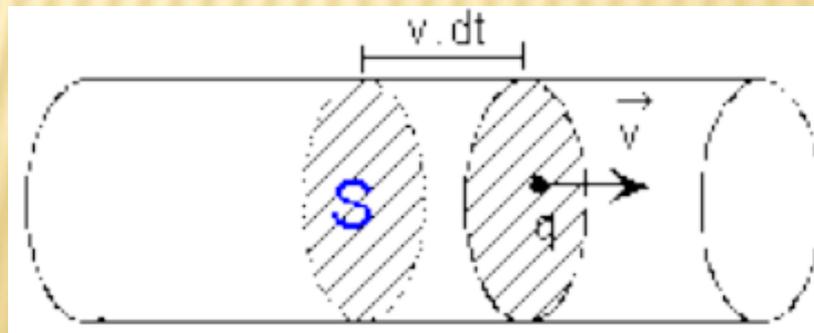
$$K = \frac{[A^-]^2 [B^{+2}]}{[AB_2]} = \frac{4\alpha^3 C^2}{1-\alpha}$$

Remarque: pour un électrolyte faible, α croît lorsque C diminue, et ainsi à forte dilution il se comportera comme un électrolyte fort.

Conductivité Electrolytique *Electrolytic Conductivity*

Dans une solution électrolytique, dès qu'on s'élève au-dessus du zéro absolu, les ions (anions et cations) se déplacent. Au cours de ce déplacement ils se heurtent entre eux d'une manière chaotique. Leurs trajectoires sont donc désordonnées et la vitesse moyenne de déplacement est nulle.

Ci-dessous, tous les porteurs de charge (les électrons et les atomes ionisés) se déplacent à la même vitesse moyenne v appelée vitesse d'entraînement ou vitesse de dérive.



Nous considérons un conducteur en régime permanent. Soient les données suivantes:

- n : le nombre de porteurs mobiles par unité de volume du conducteur (en m^{-3})
- q : la charge de chaque porteur
- S : la surface d'une section droite du conducteur (en m^2)
- v : la vitesse moyenne d'entraînement des porteurs de charge (en m.s^{-1})

La quantité d'électricité qui traverse une section du conducteur S pendant la durée élémentaire dt correspond donc à la charge des porteurs se trouvant dans le volume $Svdt$. $dq = nqSvdt$

D'où l'intensité du courant traversant le conducteur :

$$I = \frac{dq}{dt} = nqSv$$

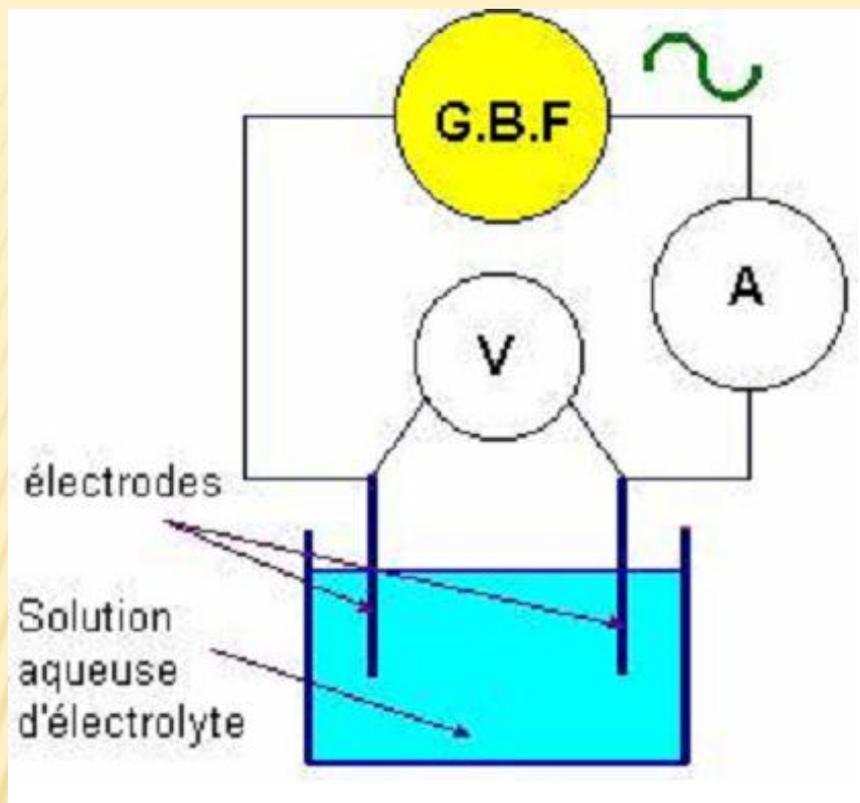
D'un autre côté, il est bien connu que la conductivité électrique est définie par l'inverse de la résistivité ρ . De la loi d'ohm $U = RI$ avec $U = El$ et de l'expression de la résistance $R = \rho l / S$, on déduit la conductivité:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS} = \frac{I}{ES} = nqu$$

Avec $u = v / E$ représentant la mobilité électrique.

Expérimentalement, on peut noter que l'expression de la conductivité prédite prend la forme suivante:

$\sigma = K / R$ [s.m⁻¹] avec $K = l / S$ la constante de cellule et où l et S représentent respectivement la distance entre les deux électrodes et la section de cathode.



A la Fin, on conclut que l'expression générale de la conductivité d'une solution ionique est:

$$\sigma = \sigma^+ + \sigma^- = \sum n^+ q^+ u^+ + \sum n^- |q^- u^-|$$

Où :

n^+ (ou n^-) représente le nombre de cations (ou d'anions) de charge q^+ (ou q^-) par unité de volume.

u^+ (ou u^-) représente la mobilité cationique (ou anionique)

Remarques:

a. La conductivité équivalente d'une solution de concentration équivalente $C_{\text{éq}}$ est égale à

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C_{\text{éq}}} \quad [sm^2 \cdot Eq^{-1}]$$

b. Tant que la conductivité σ dépend de α , alors la conductivité équivalente dépend également du α .

c. A dilution infinie, c.-à-d. $\alpha \rightarrow 1 \Rightarrow \Lambda \rightarrow \Lambda_{\infty}$, où Λ_{∞} est la conductivité équivalente limite

d. Le degré de dissociation d'une solution α est égal au quotient de sa conductivité équivalente par la conductivité équivalente limite: $\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty}$.

e- la conductivité équivalente d'une solution aqueuse d'un électrolyte fort AB de concentration C est égale

à: $\Lambda = (\Lambda^+ + \Lambda^-) = (1/2)F(u^+ + u^-)$

où u^+ et u^- sont les mobilités cationiques et anioniques.

Exemple:

Calculer la conductivité équivalente limite de CH_3COOH , connaissant celle de: $(\text{CH}_3\text{COONa}:80; \text{HCl}: 385; \text{NaCl}: 110) \text{ cm}^2 \Omega^{-1}\text{Eq}^{-1}$.

- Calcul de la conductivité limite $\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COOH})}$:

$$\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COOH})} = \Lambda_{\infty(\text{H}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \quad (1)$$

$$\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COONa})} = \Lambda_{\infty(\text{Na}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \quad (2)$$

On a:

$$\Lambda_{\infty(\text{HCl})} = \Lambda_{\infty(\text{H}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{Cl}^-)} \quad (3)$$

$$\Lambda_{\infty(\text{NaCl})} = \Lambda_{\infty(\text{Na}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{Cl}^-)} \quad (4)$$

Par substitution, on aura : $(1) = (2) + (3) - (4)$

Donc, on peut écrire:

$$\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COOH})} = \Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COONa})} + \Lambda_{\infty(\text{HCl})} - \Lambda_{\infty(\text{NaCl})} = 80 + 385 - 110 = 355 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}\text{Eq}^{-1}$$

MERCI DE VOTRE ATTENTION