

Les solutions

Une solution: un solvant (eau) + un soluté (les électrolytes).

1. Nombre de moles

Lorsque l'on connaît la masse molaire, il est possible de calculer le nombre de moles d'une molécule donnée qui est contenu dans une certaine masse de la Dite molécule. Dans le cas d'un composé solide :

Le nombre de moles (noté n , en moles) est le rapport entre la masse (notée m , en grammes) et la concentration molaire (notée M , en g/mol) :

Dans le cas d'un composé liquide :

Il est nécessaire de connaître sa masse volumique et sa densité :

2. La masse volumique (notée m_v)

Est le rapport entre la masse (notée m , en g) et le volume (noté V , en litres). La masse volumique s'exprime en g/l.

$$m_v = \frac{m}{V}$$

Calcul d'un nombre de moles à partir de la masse volumique : le nombre de moles (noté n , en moles) est le rapport entre le produit de la masse volumique (notée m_v , en g/l) par le volume (noté V , en litres) et la concentration molaire (notée M , en g/mol) :

$$n = \frac{m_v \cdot V}{M}$$

3. La densité d'un liquide (notée d) :

est représenté le rapport entre la masse volumique du liquide et la masse volumique de l'eau, dans les mêmes conditions de température et de pression.

$$d = \frac{m_v}{m_{vH_2O}}$$

La masse volumique du liquide est donc égale à la masse volumique de l'eau, dans les mêmes conditions de température et de pression multipliée par la densité :

$$m_v = m_{vH_2O} \cdot d$$

Calcul d'un nombre de moles à partir de la densité : le nombre de moles (noté n , en moles) est le rapport entre le produit de la masse volumique de l'eau (notée m_{vH_2O} , en g/l) par le volume (noté V , en litres) et la concentration molaire (notée M , en g/mol) :

$$n = \frac{m_{vH_2O} \cdot d \cdot v}{M}$$

NB : Tous les préfixes usuels peuvent être utilisés pour qualifier un nombre de moles. Les préfixes les plus courants sont :

fmol	femtomole	10^{-15} mole
pmol	picomole	10^{-12} mole
nmol	nanomole	10^{-9} mole
mol	micromole	10^{-6} mole
mmol	millimole	10^{-3} mole

Il est à noter que :

$$1 \text{ mole} = 1000 \text{ mmol} = 10^6 \text{ } \mu\text{mol} = 10^9 \text{ nmol} = 10^{12} \text{ pmol} = 10^{15} \text{ fmol}$$

Exemples :

Nous venons de voir que la masse molaire de l'eau est égale à 18 g/mol. Une masse de 36 grammes d'eau contiendra $36 / 18 = 2$ moles d'eau (2 mol), ce qui est égal à $2 \times 6,0221 \cdot 10^{23} = 12,0442 \cdot 10^{23}$ molécules d'eau. Une masse de 1,8 gramme d'eau en contiendra $1,8 / 18 = 0,1$ mole (0,1 mol, ou 100 millimoles - 100 mmol), ce qui est égal à $0,1 \times 6,0221 \cdot 10^{23} = 0,60221 \cdot 10^{23}$ molécules d'eau.

Nous venons de voir que la masse molaire du NaCl est égale à 58 g/mol. Une masse de 28 grammes de NaCl contiendra 0,5 mole de NaCl (0,5 mol ou 500 millimoles - 500 mmol). Une masse de 0,58 gramme de NaCl en contiendra 0,01 mole (0,01 mol, ou 10 millimoles

Solution Electrolytiques

1 .PROPRIETES GENERALES

Les solutions électrolytiques, solutions de bases de sels ,acides sont caractérisées par deux propriétés essentielles:

- a) elles conduisent le courant électrique
- b) b) elles n'obéissent pas au lois de Raoult et Van t'Hoff

2. CONDUCTIVITE

L'eau pure a une résistivié importante. Dés qu'on y dissout des quantités même très faibles, de sel d'acide ou debase , la chute de résistivité devient très importante :

Eau pure2 000 Ohm/m

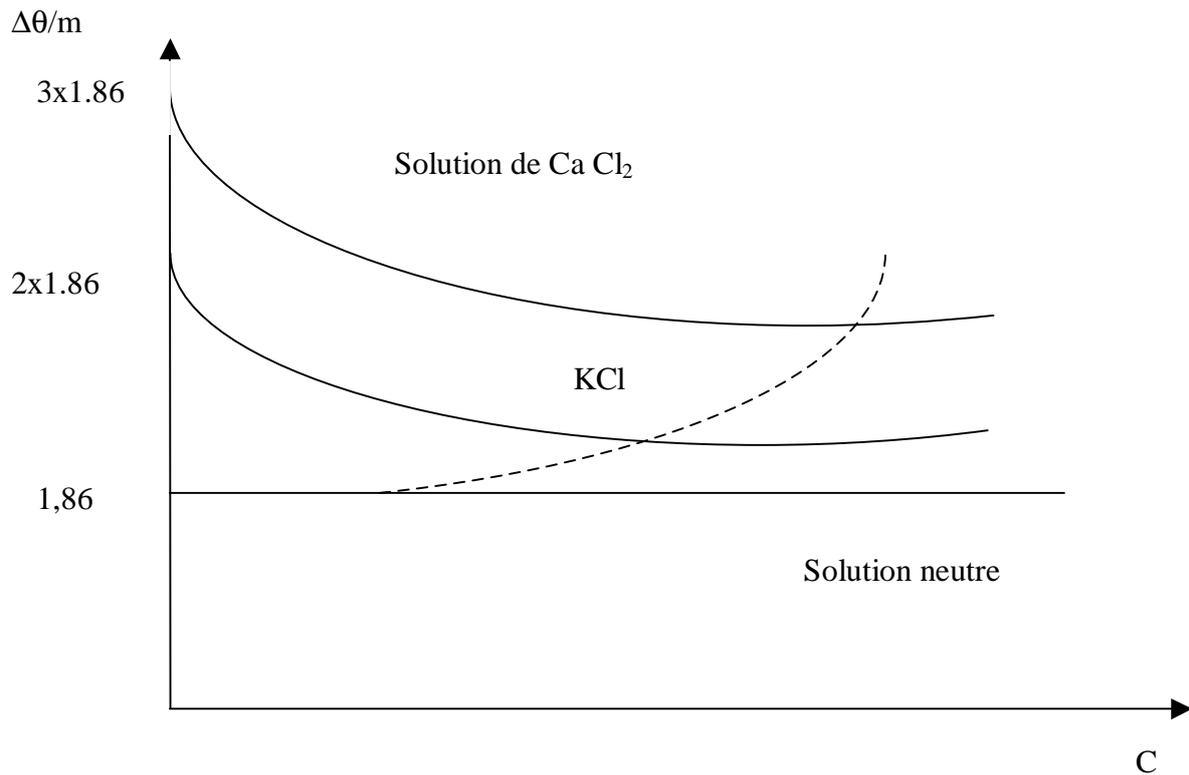
Solution aqueuse de KCl 10^{-3} mole/l78,7 Ohm/m

Solution aqueuse de KCl 1 mole/l0,1 Ohm/m

Au regard de ces solutions l'eau peut etre considérée comme un isolant.

3. Ecart aux lois de Raoult et Van t'Hoff

Si on étudie la l'abaissement cryoscopie d'une solution électrolytique en fonction de la concentration molaire, on trouve les résultats groupés dans le graphique ci- dessous



On constate :

- les courbes de solutions électrolytiques se situant plus haut que celle d'une solution neutre de même concentration .
- les écarts pour les solutions très diluées (concentrations voisines de zéro) sont respectivement doubles ou triples pour KCl et Ca Cl₂ que l'on peut considérer comme entièrement dissociés . Ces écarts s'expliquent tu fait que la dissolution du KCl se fait en deux ions et celle de CaCl₂ en trois ions .
- Pour une solution neutre (une solution sucrée , par exemple) la courbe expérimentale tend vers l'horizontale quand la molarité tend vers zéro .

Ce n'est pas le cas des solutions électrolytiques qui, même à faible dilution, sont très éloignées de l'idéalité.

Ce fait résulte des interactions électrostatiques entre couples d'ions d'une part et molécules d'eau dipolaires d'autre part. Pour être complet, il faudrait ajouter la possibilité non négligeable de la liaison hydrogène dans la rubrique interaction solvant- solvant.

4. Coefficient de dissolution osmolarité

Certains électrolytes faibles tel le CH_3COOH , qui possèdent une liaison à caractère fortement covalente, sont très peu dissociés dans l'eau .Une telle solution comprend donc à la fois des molécules neutres et des ions.

On définit alors le coefficient de dissociation comme la proportion de molécules dissociées :

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de moles dissociées}}{\text{Nombre total de moles en solution.}}$$

4. Concentration molaire particulière ou osmolarité ω :

nombre de moles particulières (molécules ou ions) par litre de solutions ω s'exprime en moles particulières par litre de solution ou omoles par litre

$$\omega = m(1+\alpha(\beta-1))$$

ou α est le coefficient de dissociation et β nombre d'osmoles

6. Concentration équivalente

Un équivalent gramme d'ions est la quantité d'ions qui transporte une charge égale à 1 FARADAY (965000 Coulombs).

Ainsi un ion-gramme de Na^+ de Ca^{++} , d' AL^{+++} représentent respectivement 1,2,3 équivalent-gramme de ces cations .

La solution électrolytique étant électriquement neutre, elle contient autant d'équivalent gramme d'anions que de cations.

Par définition, On appelle concentration équivalente (C) le nombre d'équivalent gramme d'ions de chaque signe , par litre de solution

7. Masse d'un équivalent- gramme

Puisque un ion-gramme monovalent porte une charge élémentaire (Faraday) 1 équivalent-gramme = 1 ion- gramme.

L'ion bivalent porte 2 charges élémentaire soit 1charge pour un $\frac{1}{2}$ ion-gramme.

D'une façon générale si M est la masse de l'ion gramme et Z la valence la masse de l'équivalent gramme est égale a celle de l'ion divisé par la valence M/Z

Exemple $^{23}\text{Na}^+$ masse de 1 équivalent-gramme = $23/1=23\text{g}$

$^{40}\text{Ca}^{++}$ masse de 1 équivalent-gramme= $40/2=20\text{g}$

8. Relation entre le nombre d'ions dans une solution et le nombre de molécules en solution

Pour les électrolytes forts, dont la dissociation est totale, le problème ne se pose pas ; il y a en effet autant d'ions -gramme que de moles en solution, multipliés par la valence.

Par exemple

$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ 1 mole de NaCl donne 1 ion-gramme de Cl^- et 1 ion-gramme de Na^+ .

$\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{++} + 2\text{Cl}^-$ 1mole de CaCl_2 donne 2 ion-gramme de Ca^{++} et 2 ion-gramme de Cl^- .

En général si z exprime la valence $C = m \cdot Z$ exprimé en ion-g/litre.

Pour les électrolytes faibles il faut tenir compte du degré de dissociation α : ($0 < \alpha < 1$)

La formule précédente devient :

$$C \alpha = m \alpha \cdot Z \quad \text{ion -gramme /litre}$$

Le nombre total d'ions vaut alors $C \alpha \cdot N$ Ions de chaque signe. N : Nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$.

La charge électrique de chaque signe, par litre de solution, vaudra :

$Q^+ = C \cdot \alpha N \cdot e$ ou $C \alpha \cdot F$. $N \cdot e = 1$ Faraday, charge transportée par ion-g de charge de chaque signe.

La concentration équivalente est donnée par

$$C_{eq} = 2 \sum C_i^+ Z_i^+$$

ou C_i^+ Concentrations des ions positifs Z_i^+ nombre de charge positives

la force ionique activée est donnée par :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

9. CONDUCTIVITE DES ELECTROLYTES

9.1 Mesure de la résistance d'un électrolyte.

La cuve dans laquelle se trouve la solution occupe l'une des branches d'un pont de Wheatstone alimenté en courant alternatif. Un courant continue donnerait lieu à une électrolyse ainsi qu'à des phénomènes de polarisation des électrodes.

Un écouteur téléphonique est installé dans la diagonale du pont.

Si la cuve à une forme cylindrique de section S de longueur L on a :

$R = \rho L / S$ d'autre part a l'équilibre on : $R \times a = R_1 \times b$

9.2 Définition et expression de la conductivité

Si ρ est la résistivité de l'électrolyte la quantité $\chi = 1/\rho$ est appelée conductivité en $\Omega^{-1}m^{-1}$. Par conséquent :

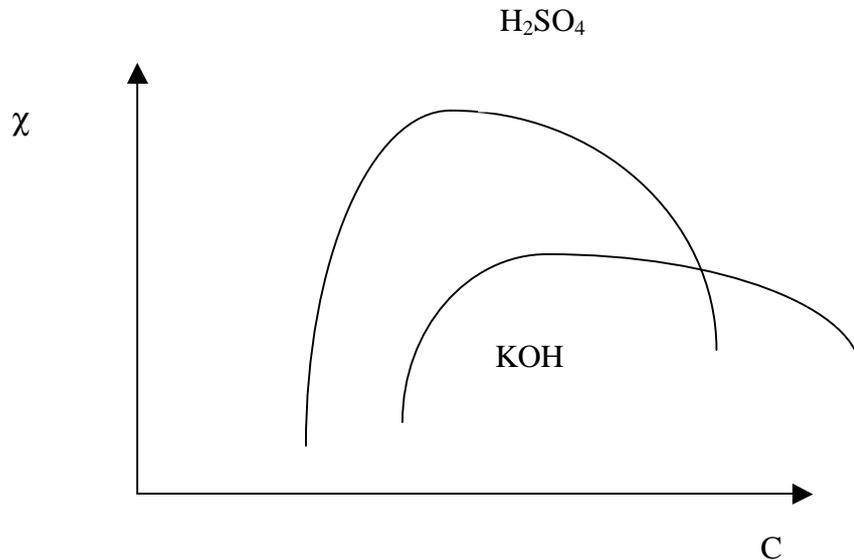
$$R = (1/\chi) \cdot (L/S) \text{ et } \chi = L/(R \cdot S), \text{ d'autre part :}$$

$$I = V/R = (V \cdot \chi \cdot S)/L$$

Et $I/S = \chi \cdot (V/L) = \chi \cdot E$

On en déduit que la conductivité d'un électrolyte est numériquement égale à la densité du courant qui traverse lorsqu'il est soumis a un champ électrique -unité ($E=1$).

La conductivité varie proportionnellement avec le nombre d'ions. Ce nombre est important aux faibles concentrations mais diminue rapidement si la concentration augmente.



C

9.3. Conductivité équivalente d'un électrolyte Λ

On appelle conductivité équivalente d'un électrolyte, la conductivité rapportée au nombre d'équivalent-gramme d'ions de chaque signe en solution

$$\Lambda = \chi / C$$

Cette grandeur permet une meilleure analyse des variations de la conductivité.

9.4 Mobilité des ions

Les ions se déplacent sous l'action d'un champ électrique E . Dans l'électrolyte, ils subissent d'autre part l'action des forces de frottement antagonistes en proportion croissante avec leur vitesse ($V = K \cdot E$).

Remarque : De la même manière, un parachutiste tombe dans le champ de la pesanteur g et acquiert une vitesse V au moment où la force de résistance de l'air $K \cdot v = m \cdot g$

On a alors $V = (m/K) \cdot g$ ou $V = k \cdot g$.

Définition : On appelle mobilité d'un ion, la vitesse de cet ion pour un champ unité
 $V^+=U^+.E$ et $V^-=U^-.E$

9.5 Expressions du courant et de la conductivité équivalente

Soit un électrolyte binaire et monovalent, de coefficient de dissociation α , de concentration équivalente (C) exprimées en ions-gramme par litre de solution .

Il y a deux courant de charges I^+ et I^- transportées par les cations et les anions, le courant total et la somme des deux courants $I=I^++I^-$

$I^+=dQ^+/dt$. dQ^+ est la charge positive qui traverse une section S de la cuve pendant n temps dt .

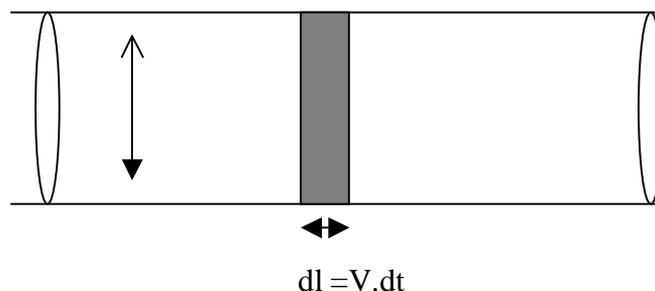
Il y a $C \propto N$ ions par unité de volume qui transporte C e Coulombs, avec une vitesse V^+ .

Pour un volume $S.V^+.dt$ ou $S.U^+.E.dt$ on a :

$$\frac{dQ^+}{dt} = C.F.\alpha.u^+.E.S$$

$$I^+ = \frac{dQ^+}{dt} = C.F.\alpha.u^+.E.S$$

$$I^- = \frac{dQ^-}{dt} = C.F.\alpha.u^-.E.S$$



$$\text{Enfin : } I = I^+ + I^- = \frac{dQ^+}{dt} = C.F.\alpha.(u^+ + u^-).E.S$$

$$\text{Comme } R = \frac{S}{L} \times \chi \text{ et } E = \frac{V}{L}$$

On obtient par substitution :

$$\chi = C.F.\alpha.(u^+ + u^-)$$

$$\Lambda = \frac{\chi}{C} = F.\alpha.(u^+ + u^-)$$

la proportion de courant transporté par les cation est $\frac{I^+}{I}$

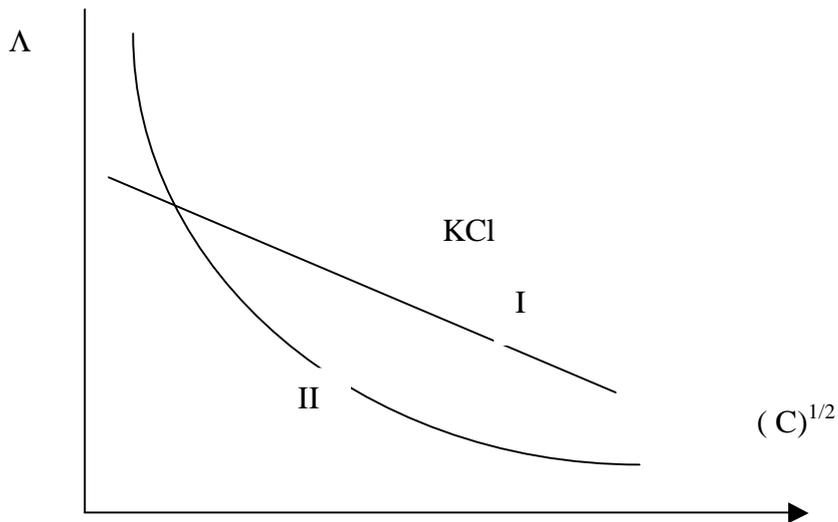
ou $\frac{u^+}{u^+ + u^-}$ ou celle transporté par l'anion est $\frac{u^-}{u^+ + u^-}$

Les mobilités ioniques varient entre 2 et 10microns par seconde pur un champ de 1 volt par cm.

Les ions OH⁻et H⁺beaucoup plus rapides, ont respectivement des mobilités de 20 à 30 microns /secondes.

Ainsi pour un acide AH l'ion A⁻aurait une mobilité de 5 microns/seconde, le courant est transporté dans les proportions de 5/(30+5)=85%par les ions H⁺.

9.6 Variation de Λ en fonction de la concentration.



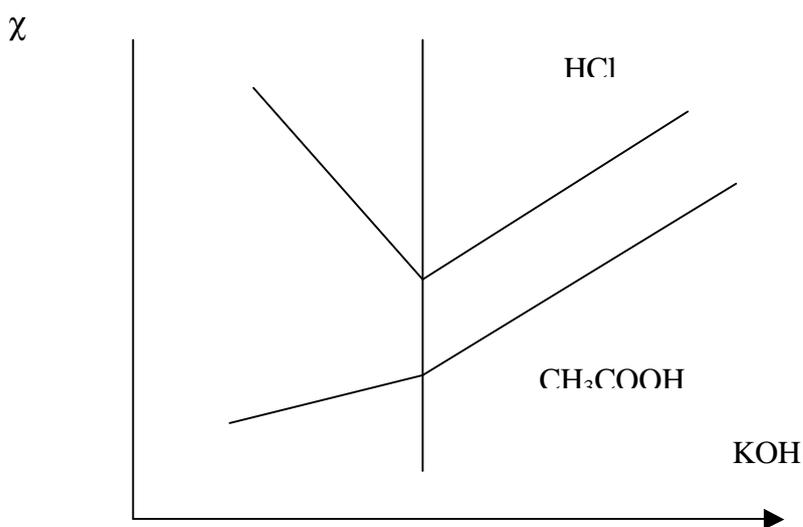
On trace le plus souvent $\Lambda=f(C)^{1/2}$ la différence d'allure des deux courbes caractéristiques des électrolytes forts et faibles s'interprète comme suit :

La courbe I caractérise les électrolytes forts dont la dissociation est totale. La conductivité ne dépend que des mobilités des ions qui diminuent avec la concentration, d'où l'allure linéaire de la courbe.

La courbe II caractérise les électrolytes faibles dont le coefficient de dissociation diminue avec la concentration et cumule cet effet avec ceux de la mobilité des ions.

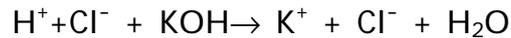
9.7 Application

a) titrage conductimétrie



On peut suivre les variations de χ au fur et à mesure qu'on ajoute du réactif.

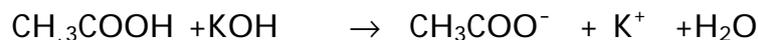
Exemple neutralisation du HCl par KOH



Dans une première phase, la disparition des ions H^+ de grande mobilité réduit progressivement la conductivité.

Lorsque la neutralité est terminée, la conductivité augmente progressivement par l'addition de KOH.

Considérons d'autre part la neutralisation d'un acide faible



L'électrolyte est peu dissocié au départ, le nombre d'ions augmente continuellement (apparition des ions CH_3COO^- et K^+). Après la neutralisation, les ions qui apparaissent sont K^+ et OH^- , d'où l'apparition du point anguleux. Ces derniers ions accroissent en effet la conductivité.

c) Conductivité du plasma

La mesure de la conductivité du plasma est couramment utilisée pour déterminer la concentration en électrolytes minéraux. Toutefois la présence des protéines réduit fortement les mobilités des petits ions ce qui nécessite une correction des résultats. La formule proposée est :

$$\chi_{\text{correction}} = \chi_{\text{Mesur}} \frac{100}{100 - 0,22 P}$$

P est le taux de protéines en grammes / litre et vaut normalement 70 à 75.

10.1 Activité d'une solution électrolytique.

Dans une solution réelle, les ions ne sont pas répartis d'une façon uniforme. Les ions négatifs s'agglutinent autour d'un ion positif et vis- versa

Sous l'effet d'un champ électrique, l'ion central est freiné dans son mouvement par son atmosphère ionique, entraîné en sens contraire. Ces entraves électrostatiques provoquent des écarts avec l'idéalité et l'activité observée et différente de la concentration.

Exemple pour une concentration de 0,1 ou 100 Eq. g/m^3 on pour valeur de l'activité 76 Eq. g/m^3 , c'est-à-dire que 76 ions, débarrassés de leurs

entraves électrostatiques , ont autant d'effets physico-chimiques que 100 ions de Na^+ non liés.

10.2 Lois de dilutions des électrolytes :

Rappelons que pour les électrolytes faibles :

- Le coefficient de dissociation diminue quand la concentration augmente.
- La réaction de dissociation est réversible

Soit un électrolyte faible, dissocié suivant la réaction :



Pour simplifier l'écriture, désignant par (C) la concentration et par [C] et appliquons à cette réaction la loi d'action de masse en termes d'activité .

$$\frac{[\text{A}^-][\text{B}^+]}{[\text{AB}]} = K_T \quad \text{et} \quad [\text{A}^-] = \gamma \cdot (\text{A}^-)$$

K est indépendant des activités et ne dépend que de la température. Cette relation s'écrit également :

$$\frac{(\text{A}^-)(\text{B}^+)}{(\text{AB})} \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{AB}} = K_T$$

Si la concentration initiale de l'électrolyte est C et le degré de dissociation :

$$(\text{A}^-) = (\text{B}^+) = \alpha \cdot C$$

$$(\text{AB}) = (1 - \alpha) \cdot C$$

$$\frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{AB}} = K_T$$

C'est la loi de dilution d'Ostwald

Cas particuliers

Electrolytes faibles et dilués

$$\gamma_A = \gamma_B = \gamma_{AB} \approx 1$$

$$\frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = K_T$$

On voit que, pour respecter la constante

$$\text{Si } C \rightarrow 0 \quad \alpha \rightarrow 1$$

$$\text{Si } C \rightarrow \infty \quad \alpha \rightarrow 0$$

2. Au dilutions faibles, tous les électrolytes sont complètement dissociés ($\alpha=1$). La formule :

$$\Lambda_m = F \cdot \alpha \cdot (U^+ + U^-) \text{ devient } \Lambda_{00} = F \cdot (U^+ + U^-)$$

d'où $\Lambda_m = \alpha \cdot \Lambda_{00}$

Les valeurs de Λ_{00} sont fournies par des tables et il suffit donc de mesurer sa conductivité équivalente pour déterminer le degré de dissociation d'un électrolyte.

3. Si l'électrolyte est faible, α est petit et on peut le négliger devant 1, la loi de dilution d'Oswald s'écrit très simplement

$$\alpha^2 \cdot C = K_T$$

11. le pH d'une solution

pH d'une solution est donné par $pH = -\log[H_3^+]$

pH d'une solution monoacide ou monobasique de concentration C

acide fort : $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ $pH = -\log c$

acide faible: $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ $pH = -\log \alpha c$

si α est très faible devant 1 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ $pH = \frac{pK_a - \log c}{2}$ avec

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{AH}$$

12. Piles de concentration , mesure du pH

a) Potentiel d'électrode :

Une électrode métallique plongeant dans une solution d'un de ses sels :



c : concentration en mol.l⁻¹ de l'ion métallique de valence z