

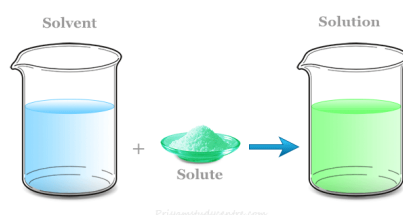
Chapitre 1 : Les solutions (3 semaines)

I- GENERALITES

La **chimie des solutions** est la branche de la [chimie](#) qui s'intéresse à toutes les [réactions](#) en [solution](#). La solution peut être par exemple [aqueuse](#) ou organique.

I-1-Solution aqueuse

Une solution : mélange homogène constitué par un solvant et un ou plusieurs solutés. Dans le cas d'une solution aqueuse l'eau joue le rôle de solvant.



Exemple : sel ou sucre dans l'eau. Le **sucre** ou le **sel** se dissout dans l'eau en formant une solution **homogène**.

Un soluté: espèce chimique qui est dispersé dans le solvant; peut-être un solide (sucre, sel), un liquide (HCl) ou un gaz (O₂, N₂).

Un solvant: espèce chimique qui est majoritaire dans la solution.

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

Une solution saturée : est une solution qui ne peut plus dissoudre le soluté dans des conditions données de température et de pression.

- **Une solution insaturée** : est une solution qui peut dissoudre plus de soluté, aux conditions du système.

I.2. Solution ionique et solution non ionique : On distingue deux types de solutions aqueuses:

I.2.1. Solution non ionique

Dans le cas d'une solution non ionique (non conductrice du courant électrique), le soluté est constitué de molécules qui se dispersent simplement dans le solvant sans être modifiées.

Ex : dissolution du sucre dans l'eau.

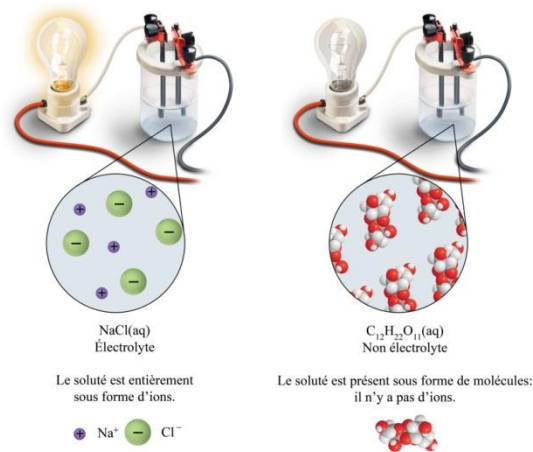
I.2.2. Solution ionique (électrolytique)

Une solution **électrolytique** (ionique) est une solution contenant des ions. Elle **conduit le courant électrique** et elle est électriquement neutre.

On distingue deux types d'électrolytes:

- **Les électrolytes forts** : Ce sont des substances qui s'ionisent entièrement en solution aqueuse.

Un **électrolyte faible** est un soluté qui ne se dissocie pas complètement dans l'eau.



I.2. Différentes expressions de la concentration

La **concentration** d'une solution peut être formulée de différentes façons ;

- **Concentration molaire (CM) ou molarité (M)**: c'est le nombre de moles de soluté dans un litre de solution.

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad [\text{mol/L}]$$

- **Concentration massique (C_m)**: C'est la masse de soluté contenue dans un litre de solution.

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad [\text{g/L}]$$

La relation entre la concentration molaire et la concentration massique :

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} V_{\text{solution}}} = \frac{C_m}{M_{\text{soluté}}} \quad [\text{mol/L}]$$

- **Molalité** : C'est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant.

$$b = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \quad [\text{mol/Kg}]$$

- **Normalité** : C'est le nombre d'équivalents grammes (n_{eq}) de soluté (acide, base, réducteur ou un oxydant) contenu dans un litre de solution.

$$N = \frac{n_{eq}(\text{soluté})}{V_{\text{solution}}} \quad [\text{éq.g/l}]$$

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

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

Signification de Z:

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

Exemple : HCl (Z=1); H_2SO_4 (Z=2); H_3PO_4 (Z=3).

b) Dans le cas d'une base: Z est le nombre des ions OH^- mis en jeu.

Exemple : NaOH (Z=1); $Ca(OH)_2$ (Z=2).

Dans le cas des sels: Z est le nombre de cations métalliques multiplié par la valence de ce métal. Exemple: Na_2SO_4 (Z=2 \times (+1)=2)

($2Na^+$; SO_4^{2-}); $M_{eq}(Na_2SO_4) = M_{Na_2SO_4} / 2$

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

Exemple: $KMnO_4$ Z = 5, $KMnO_4 + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}$

* Fraction massique (pourcentage massique)

C'est le rapport de la masse du soluté à la masse de la solution, qui peut être exprimé en pourcentage.

% massique = $(m_{\text{soluté}} / m_{\text{solution}}) \times 100$ (sans unité)

* Fraction molaire

Soit une solution composée de i constituants, et n_i le nombre de moles du constituants i. La fraction molaire du constituant i dans la solution est égale le rapport du nombre de moles de i par la somme des nombres de moles de tous les constituants.

$X_i = n_i / \sum n_i$; avec $\sum x_i = 1$

Exemple

Dans le cas d'une solution formée de deux constituants A et B, on peut écrire alors :

$$X_A = n_A / (n_A + n_B) ; X_B = n_B / (n_A + n_B) ; X_A + X_B = 1$$

* Fraction volumique (pourcentage volumique)

C'est le rapport du volume du soluté au volume total de la solution, qui peut être exprimé en pourcentage.

$$\% \text{ volumique} = (V_{\text{soluté}} / V_{\text{solution}}) \times 100 \quad (\text{sans unité})$$

* Dilution

La dilution consiste à préparer, à partir d'une solution mère, une solution dont la concentration est moindre.

Remarque : le nombre de moles de soluté présent dans la solution diluée est le même que dans l'échantillon de solution mère prélevé, ainsi on peut écrire :

$$C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{dil}} \times V_{\text{dil}}$$

• La densité « d »

La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique ρ à la masse Volumique du solvant.

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

Remarque : avant de calculer la densité il faut convertir l'unité des masses volumique en g/cm^3 .

Exemple : calculer la densité du cuivre de masse volumique $\rho_{\text{Cu}} = 8960 \text{ Kg/m}^3$

$$d = \frac{\rho_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{eau}}} = (8960/1000) / 1 = 8.96.$$

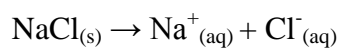
I.2. Conductance

I.2.1. Solution électrolytique

Une **solution électrolytique** est une solution qui conduit le courant électrique. Les porteurs de charges sont des ions présents dans la solution : les cations se déplacent dans le sens conventionnel du courant et les anions dans le sens inverse.

On peut obtenir une solution électrolytique en dissolvant dans l'eau :

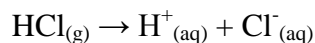
Un solide ionique



Un liquide polaire



Un gaz polaire



Les liquides et les gaz polaires sont composés de molécules polaires qui vont se dissocier sous forme d'ions dans l'eau.

I.2.2. Conductance

* La **conductance** est définie comme le **degré** auquel un objet ou un **conducteur** peut conduire le **courant électrique qui le traverse**.

* La **conductance** est une propriété appelée G. L'unité de conductance est le Siemens (s): **$G = \frac{I}{U}$**

G : conductance en Siemens (S)

U: tension efficace en Volt (V)

I : intensité efficace du courant en Ampère (A)

- La **conductance** est la réciproque de la **résistance**, car elle est calculée comme un rapport entre le courant I qui passe et la différence de potentiel V. La loi d'Ohm est utilisée pour définir la **conductance**. **$G = \frac{1}{R}$**

G : conductance en Siemens (S)

R : résistance en Ohm (Ω)

* La **conductance** G est proportionnelle au rapport $\frac{S}{L}$ appelé **facteur géométrique** de la cellule conductimétrique :

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

Le coefficient de proportionnalité σ correspond à la **conductivité** de la solution et s'exprime en $S.m^{-1}$.

G : conductance en S

S : surface de la cellule en m^2

L : largeur entre les plaques en m

σ : conductivité en $S.m^{-1}$

- La **conductivité d'une solution** est une grandeur **physique** qui représente la **capacité** d'une solution à **conduire** le courant électrique.

2.2. Influence de l'électrolyte

La conductivité σ d'une solution électrolytique dépend de la :

* **Nature des ions** présents dans la solution.

* **Concentration** de la solution.

* **Température** de la solution.

Contrairement à la conductance G , la conductivité σ **ne dépend pas de la cellule** conductimétrique utilisée.

II.2.4 Loi de Kohlrausch

Pour une température donnée, la **conductivité** d'une solution est la **somme des contributions** apportées par les **ions** présents :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

$[X_i]$: **concentration** de l'ion X_i en **$mol.m^{-3}$**

σ : conductivité en $S.m^{-1}$

λ_i : conductivité molaire ionique de l'ion X_i en $S.m^2.mol^{-1}$

Exemple : solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration c

$$\sigma = \lambda_{K^+} [K^+] + \lambda_{Na^+} [Na^+]$$

Pour une solution suffisamment diluée ($c \leq 1,0.10^{-2}$ mol/L), la **conductivité** d'un électrolyte est **proportionnelle à sa concentration**.

I.2.5. Dosages

Pour déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, on peut réaliser :

- * un dosage par **étalonnage** (non destructif) qui repose sur des **mesures physiques**.
- * un dosage par **titrage** (destructif) qui met en jeu une **transformation chimique**.

A- Dosage par étalonnage

Un **dosage par étalonnage** consiste à déterminer la concentration molaire C_x d'une espèce chimique en solution S_x en comparant une grandeur physique de la solution avec la même grandeur physique mesurée pour des **solutions étalons** S_i de concentrations molaires C_i connues.

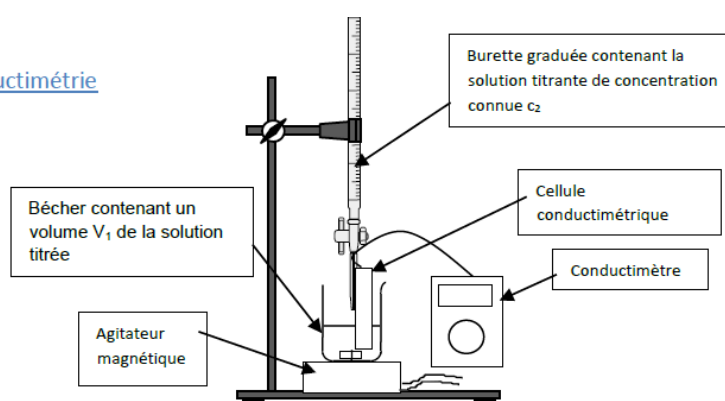
La grandeur physique mesurée peut être l'**absorbance** A d'une solution colorée ou la **conductivité** σ d'une **solution ionique**.

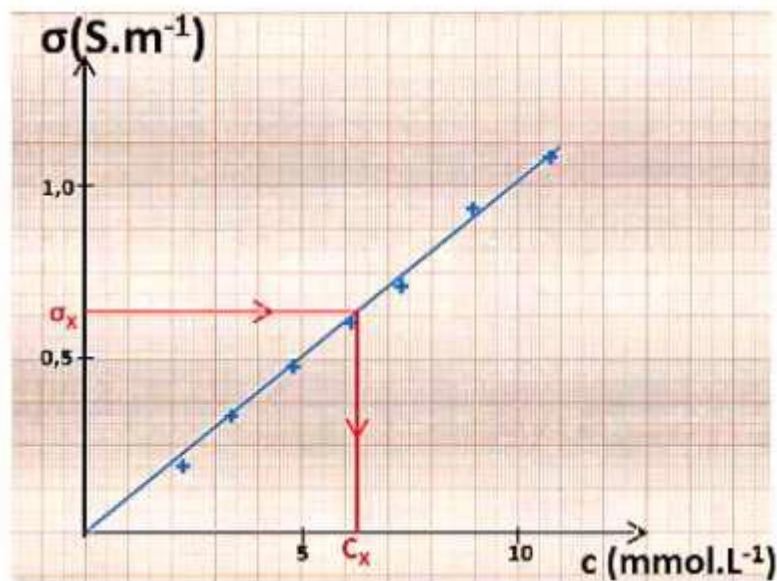
A-1- Principe du dosage conductimétrique

Un dosage par étalonnage conductimétrique permet la détermination d'une concentration C_x d'un soluté ionique en solution aqueuse à partir d'une droite d'étalonnage. On mesure, à l'aide d'un conductimètre, la conductivité σ_i de plusieurs solutions contenant ce même soluté de concentrations C_i puis on trace la courbe $\sigma_i = f(C_i)$. On obtient une **courbe** dite « **d'étalonnage** ».

On mesure la valeur de la conductivité σ_x de la solution S_x puis on la reporte sur le graphique. L'abscisse du point correspondant sur la courbe d'étalonnage correspond à la **concentration** C_x du soluté.

Dispositif pour un titrage avec suivi par conductimétrie





* Remarques

- La courbe d'étalonnage obtenue est une droite qui passe par l'origine. Les grandeurs σ et C sont proportionnels. Ce qui est en accord avec la loi de Kohlrausch pour des solutions diluées. Les solutions étalons utilisées respecteront ce critère ($c \leq 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) afin d'obtenir une fonction linéaire qui permet une détermination plus précise de la concentration cherchée.
- La concentration de la solution inconnue doit appartenir à la gamme de celles des solutions étalons. Si ce n'est pas le cas, elle devra être diluée avant d'en mesurer la conductivité.

B- Dosage par titrage direct

B.1 Principe

L'objectif d'un dosage est de déterminer avec précision la quantité de matière ou la concentration d'une espèce chimique.

Lors d'un dosage par titrage direct, une transformation chimique se produit entre le **réactif titrant** de concentration connue et le **réactif titré** dont on cherche à déterminer la concentration.

La réaction chimique support du titrage doit être **rapide**, **totale** et **unique**.

B.2. Équivalence d'un titrage

→ **Définition:** L'**équivalence d'un titrage** est atteinte lorsque le réactif limitant est consommé complètement.

→ **Détermination de la concentration de l'espèce titrée:**

Soit la réaction de titrage : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

Où A est le réactif titré et B le réactif titrant.

À l'équivalence, la relation entre les quantités de réactifs $n(A)$ et $n(B)$ mises en jeu est :

$$\frac{n_a}{a} = \frac{n_b}{b}$$

Les coefficients stœchiométriques, a et b d'une part et C_B , V_E , V_A , d'autre part, étant connus, on déduit de l'équation la valeur de C_A , concentration de la solution titrée.

$$\frac{c_a V_a}{a} = \frac{c_b V_b}{b}$$

I.2.6. Suivi par conductimétrie

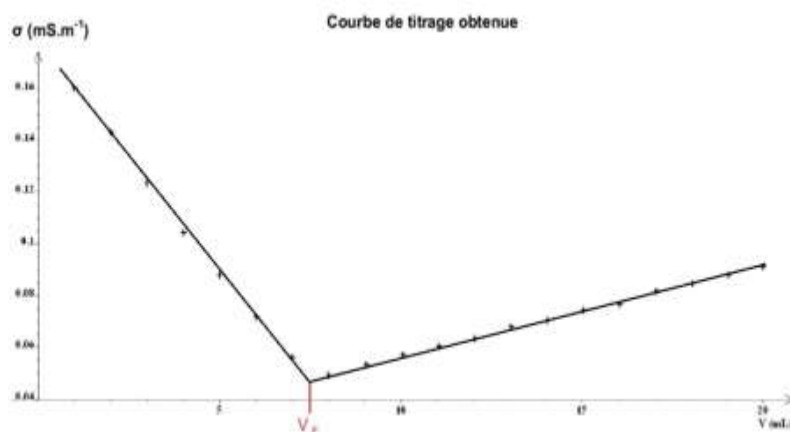
→ Détermination du volume équivalent, V_E :

Lorsque des ions interviennent dans la réaction de titrage, un suivi conductimétrique est possible.

On mesure la valeur de la conductivité de la solution σ pour chaque volume V de solution titrante versée (tous les 1 mL), puis on trace la courbe de dosage $\sigma = f(V)$.

Les deux portions du graphique peuvent être modélisées par deux droites dont le point d'intersection est le point équivalent E.

La valeur du volume équivalent V_E est déterminée par l'abscisse du point équivalent E.

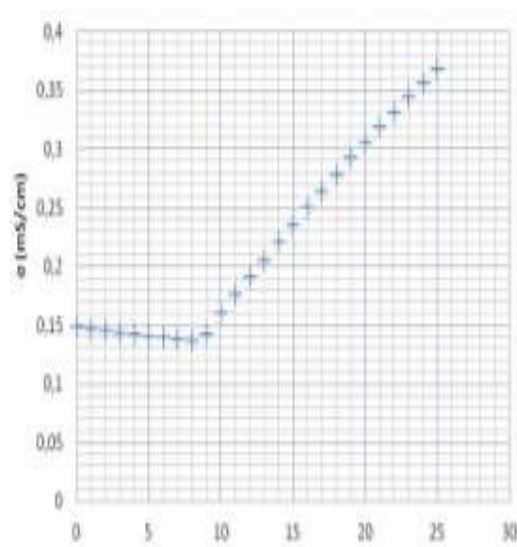


Courbe de titrage conductimétrique $\sigma = f(V)$

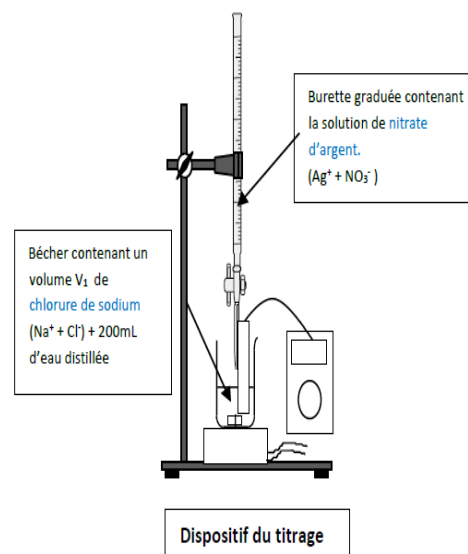
→ Interprétation qualitative de l'allure de la courbe de titrage

On s'intéresse au titrage d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent.

L'ajout d'un grand volume d'eau distillée dans le bécher permet de négliger les effets de la dilution dus aux ajouts successifs de nitrate d'argent et donc l'obtention de droites sur le graphique.



Courbe du titrage $\sigma = f(V)$



La réaction de précipitation est : $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$

Afin d'expliciter l'évolution de la conductivité du mélange au cours du dosage, on établit le tableau suivant :

	Avant l'équivalence					Après l'équivalence					
Ions présents dans le bécher	H_3O^+	HO^-	Na^+	Cl^-	NO_3^-	H_3O^+	HO^-	Na^+	Ag^+	Cl^-	NO_3^-
Evolution des quantités de matière	→	→	→	↘	↗	→	→	→	↗	↗	↗
Evolution de la conductivité de la solution	Or $\lambda(\text{Cl}^-) > \lambda(\text{NO}_3^-)$ donc la conductivité diminue					La conductivité augmente					

Conductivités molaires ioniques à 25 °C, dans l'eau :

$\lambda(\text{HO}^-) = 19,9 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,14 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$;
 $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Ag}^+) = 6,19 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Ces résultats sont en accord avec la courbe du dosage $\sigma = f(V)$. La conductivité du mélange diminue avant l'équivalence et augmente ensuite. La conductivité est minimale au point d'équivalence. Ainsi, le **changement de l'évolution de la conductivité** permet de repérer l'équivalence.