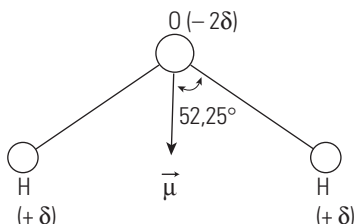


Introduction

Les principales caractéristiques relatives à la molécule d'eau et à une solution aqueuse sont précisées dans cette fiche.

1. La molécule d'eau

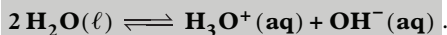
La molécule d'eau, H_2O , a une structure spatiale triangulaire (AX_2E_2 , suivant la théorie VSEPR).



Les liaisons O – H sont polarisées. L'eau est donc un composé polaire qui possède un moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ permanent important :

$$\|\vec{\mu}\| = 1,85 \text{ D} (= 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ C} \cdot \text{m}).$$

Cette propriété explique la formation de liaisons hydrogène et le pouvoir ionisant de l'eau. L'eau présente également une permittivité relative ou constante diélectrique, ϵ_r , égale à 80, qui montre son pouvoir dissociant. Il existe des ions dans l'eau pure ; ils proviennent de la réaction d'**autoprotolyse de l'eau** :



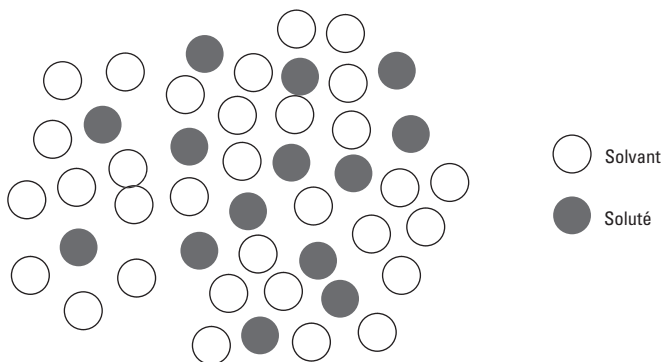
2. Formation d'une solution aqueuse

Une solution aqueuse est un milieu homogène (une seule phase) composé de deux ou de plusieurs constituants. L'un des constituants disperse les autres : on l'appelle **solvant**, S ; il est en plus grande quantité. Le (les) constituant(s) en plus faible quantité est (sont) le (les) **soluté(s)**, s .

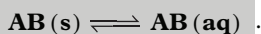
2.1. Dissolution

La dissolution consiste en la dispersion des molécules de soluté, s (substance dissoute), par le solvant, S (substance dissolvante). Au cours de cette transformation, il y a suppression des interactions entre certaines molécules du soluté et aussi certaines molécules du solvant. En revanche, il se crée de nouvelles interactions entre les molécules de s et celles de S .

La dissolution est un phénomène plus ou moins limité (miscibilité presque totale de NaCl ou du sucre).



Il s'établit un équilibre dynamique entre les quantités dissoutes et non dissoutes :



On note (aq) pour signifier que le solvant est l'eau.

2.2. Dissociation ionique

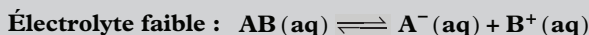
Le solvant, lorsqu'il est polaire – c'est le cas de l'eau – peut dissocier les molécules dissoutes en ions ou en autres molécules, partiellement ou en totalité. De plus, le solvant peut être dissocié, c'est encore le cas de l'eau. Si la dissociation crée des ions positifs, appelés **cations**, et des ions négatifs, appelés **anions**, la solution devient conductrice de l'électricité.

• On appelle :

- **électrolyte** la substance dissociée en ions ;
- **solution électrolytique** la solution.

• On distingue :

- **les électrolytes forts** qui se dissocient complètement ; la solution électrolytique contient des ions dus à la dissociation du soluté, des ions dus à la dissociation partielle du solvant (eau) et les molécules du solvant.
- **les électrolytes faibles** qui se dissocient partiellement ; la solution électrolytique contient alors des molécules du soluté et du solvant ainsi que les ions du soluté et du solvant.

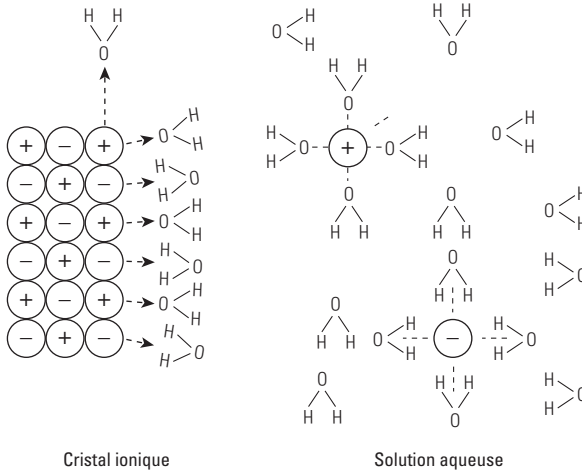


• Comme pour toute réaction de dissociation ionique, on définit le **coefficient de dissociation** α , appelé aussi *coefficient d'ionisation* et en cinétique, *taux de transformation* y :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles de AB dissociées}}{\text{nombre de moles de AB initiales}} = \frac{n_d}{n_i} ; n_d = \alpha n_i .$$

À l'équilibre :

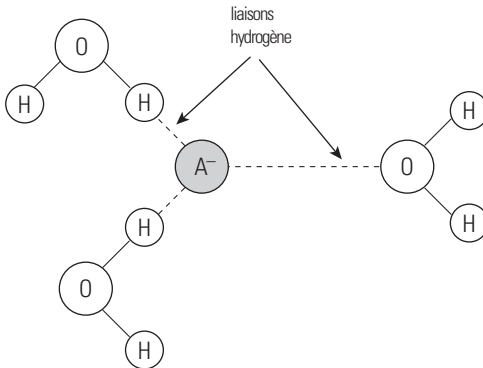
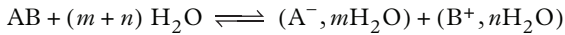
$$\alpha = \frac{n_d}{n_i} = \frac{[AB]_d}{[AB]_i} = \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AB]_i} = \frac{[B^+]_{\text{éq}}}{[AB]_i}$$



Dissociation d'un cristal ionique dans l'eau

2.3. Solvatation

Les ions s'entourent de molécules d'eau et deviennent hydratés. Plus la charge de l'ion est grande, plus le nombre de molécules d'eau fixées est grand. La réaction de dissociation partielle peut alors s'écrire :



Géométrie de l'ion (A^-, mH_2O)

3. Composition d'une solution aqueuse

3.1. Définitions

3.1.1. Définitions qualitatives

On distingue :

- les **solutions concentrées** : la proportion de soluté est grande ;
- les **solutions idéales** : le soluté et le solvant obéissent à la loi de Raoult ;
- les **solutions idéalement diluées** : le soluté obéit à la loi d'Henry et le solvant à la loi de Raoult.

3.1.2. Définitions quantitatives

Les propriétés des solutions dépendent de la nature du solvant et du ou des solutés mais aussi des quantités relatives des différents composants, c'est-à-dire de la **composition** de la solution.

Cette caractéristique peut s'exprimer de différentes manières.

Pour chaque constituant, on définit :

• **La quantité de matière**, grandeur proportionnelle au nombre d'entités élémentaires contenues dans la substance considérée, identifiée par sa formule chimique. Cette quantité est symbolisée par n et s'exprime en moles (mol).

• **La fraction molaire** X_i d'un constituant i ; c'est le rapport :

$$X_i = \frac{\text{nombre de moles du constituant } i}{\text{nombre total de moles}} .$$

Soit n_1 moles de A (solvant) et n_2 moles de B (soluté) ; $n_{\text{total}} = n_1 + n_2$,

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ et } X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} .$$

Pour les solutions idéalement diluées : $n_2 \approx 0$; donc :

$$X_1 = 1 \text{ et } X_2 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1} ,$$

avec : m_1 , la masse de A ; m_2 , la masse de B ; M_1 , la masse molaire de A ; M_2 , la masse molaire de B.

• **Le pourcentage d'un constituant**, appelé aussi **composition centésimale**.

- % en masse : masse de soluté ou de solvant pour 100 g de solution ;
- % en volume : volume de soluté ou de solvant pour 100 mL de solution ;
- % en mole : nombre de moles de soluté ou de solvant pour 100 moles.

• La concentration

La concentration est une grandeur qui évalue la quantité d'un soluté A, par rapport à une quantité de solution ou de solvant. On distingue :

– **La molarité** ou **concentration molaire** C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), nombre de moles n de soluté par rapport à un volume de solution exprimé en litres (L) :

$$\boxed{C = \frac{n}{V}} ; \quad n = C \times V(\text{L}) = C \times V(\text{mL}) \times 10^{-3}.$$

– **La concentration massique** ou **titre pondéral** t ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), masse de soluté (g) dans un volume V (L) de solution :

$$t = \frac{m(\text{g})}{V(\text{L})}.$$

– **La normalité** N , nombre d'équivalents par litre de solution ; elle s'exprime suivant la réaction étudiée.

– **La molalité** b ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), nombre de moles de soluté dans 1 kg de solvant ; elle est peu différente de la molarité pour les solutions diluées aqueuses.

• **L'activité** a d'un constituant, grandeur sans dimension ; elle est liée à toute variable d'état Y caractérisant la composition du système par l'expression :

$$\boxed{a = \gamma \frac{Y}{Y_{\text{réf}}}}$$

– γ est le coefficient d'activité dû aux interactions entre les molécules ; dans le cas de solutions diluées : $\gamma = 1$.

– Y peut être la concentration C , le titre molaire t ou la molalité b du soluté.

Pour le soluté : $a_s = \frac{C}{C_{\text{réf}}}$; donc avec $C_{\text{réf}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on a : $a_s = C$.

Pour le solvant (l'eau pure) : $a_S = a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.

► 3.2. Variations de la composition

On peut modifier la composition d'une solution par :

• **Dilution** : l'addition d'un volume de solvant ou de réactif est une dilution. Soit une solution de volume initial V_i et de concentration initiale C_i ; si on note V_f , le volume final et C_f , la concentration finale après dilution, alors :

$$n_i = C_i \times V_i = C_f \times V_f$$

d'où :

$$\frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i} = f$$

f est appelé le **facteur de dilution**.

• **Élimination du solvant** : lors de l'évaporation du solvant, le volume de la solution diminue mais le nombre de moles de soluté ne varie pas.

► 4. Propriété électrique

Au cours des réactions ioniques en solution aqueuse, la **conductivité** électrique est la manifestation de l'ionisation de la solution. Elle quantifie la capacité d'une substance à conduire le courant électrique qui la traverse.

Elle s'exprime en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$) ou, puisque c'est l'inverse de la résistivité, en $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$.

• La conductivité de l'eau est très faible ($10^{-5} S \cdot m^{-1}$). La cellule de mesure est analogue à un ohmètre.

• La conductivité d'une solution ionique est égale à la somme des conductivités des différents ions la constituant.

Cette propriété est utilisée dans une technique de dosage. Elle intervient aussi dans le fonctionnement des cellules électrochimiques.

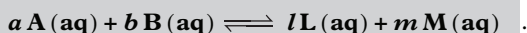
1. Les principales réactions ioniques

Les réactions ioniques en solution aqueuse se déroulent à la pression atmosphérique (1 bar), le plus souvent à la température ambiante (25°C).

Il se produit des interactions entre ions ou molécules mettant en jeu des transferts de protons, d'électrons et même d'ions.

Ces transformations atteignent plus ou moins rapidement l'état d'équilibre.

Toute réaction ionique entre les espèces A, B, L et M en solution aqueuse est représentée par l'équation-bilan :



a, b, l, m sont les coefficients stœchiométriques.

À différents instants t , on a :

- les nombres de moles (mol) : $n_{\text{A}}(t)$, $n_{\text{B}}(t)$, $n_{\text{L}}(t)$ et $n_{\text{M}}(t)$;
- les concentrations molaires ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $C_{\text{A}}(t)$, $C_{\text{B}}(t)$, $C_{\text{L}}(t)$ et $C_{\text{M}}(t)$.

Les principales réactions ioniques sont :

- les **réactions acido-basiques** : la particule échangée est le proton, H^+ , selon la théorie de Brønsted.

Une des applications importantes est la solution tampon.

- les **réactions d'oxydoréduction** : la particule échangée est l'électron, e .

Ce transfert électronique est à l'origine des cellules électrochimiques (piles, accumulateurs et cellules électrolytiques).

Ces réactions peuvent être associées à :

- des **réactions de précipitation** : un seul réactif crée des espèces chargées ;
- des **réactions de complexation**, qui ne sont pas développées ici, bien qu'elles présentent des analogies avec les autres.

Toutes ces réactions peuvent entrer en compétition.

Les molécules d'eau agissent en tant que solvant ; elles ont un rôle dissociant et solvatant. De plus, elles réagissent en tant qu'espèce chimique.

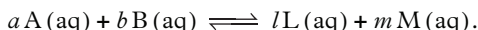
- Les **réactions acido-basiques se produisent spontanément et atteignent quasi instantanément l'état d'équilibre.**

- Les **réactions d'oxydoréduction peuvent être spontanées ou provoquées, et évoluent plus ou moins rapidement vers l'état d'équilibre.**

2. Évolution temporelle de la composition du système

La variation de la composition du système chimique est caractérisée, à différents instants t , par les deux grandeurs définies ci-après.

On considère la réaction :



2.1. Avancement $\xi(t)$ de la réaction

On appelle **avancement de la réaction** à l'instant t la grandeur, notée ξ , définie par :

$$\xi(t) = \frac{n_{A,i} - n_{A,t}}{a} = \frac{n_{B,i} - n_{B,t}}{b} = \frac{n_{L,t} - n_{L,i}}{l} = \frac{n_{M,t} - n_{M,i}}{m}$$

où, pour une espèce X, $n_{X,i}$ désigne le nombre de moles à l'instant initial et $n_{X,t}$ le nombre de moles à l'instant t .

ξ est une grandeur indépendante du réactif ou du produit considéré et s'exprime en moles.

On note ξ_{\max} l'avancement de la réaction lorsque tout le réactif limitant est consommé et $\xi_{\text{éq}}$ l'avancement de la réaction lorsqu'on a atteint l'équilibre.

• Au point de vue pratique, on peut introduire, pour chaque réactif, le **taux de conversion** :

$$\tau_A = \frac{n_{A,i} - n_{A,t}}{n_{A,i}} = \frac{\alpha \xi(t)}{n_{A,i}}$$

τ_A est une grandeur **sans dimension**.

Dans le cas où il y a un seul réactif, τ_A est le coefficient de dissociation α .

2.2. Quotient de réaction Q_r

On appelle **quotient de réaction** associé à la réaction ci-dessus, la grandeur, notée Q_r , définie par :

$$Q_r(t) = \frac{[L]_t^l \times [M]_t^m}{[A]_t^a \times [B]_t^b};$$

à l'instant initial :

$$Q_{r,i} = \frac{[L]_i^l \times [M]_i^m}{[A]_i^a \times [B]_i^b}.$$

Le quotient de réaction dépend de l'écriture de l'équation-bilan ; il augmente au cours de la transformation chimique.

Lorsque le système atteint l'équilibre :

$$Q_{r,\text{éq}} = K \text{ (constante de l'équilibre)}.$$

Remarque : Pour ces relations, nous ne considérons que les solutions diluées, pour lesquelles activité et concentration molaire sont confondues.