

# CHIMIE GÉNÉRALE

# CHIMIE DES SOLUTIONS

## EXERCICES ET MÉTHODES

Licence • PACES • CAPES

■ **Danielle Baeyens-Volant**

Professeur émérite de la faculté de médecine  
de l'Université Libre de Bruxelles

■ **Pascal Laurent**

Professeur chargé de cours à la faculté de médecine  
de l'Université Libre de Bruxelles

■ **Nathalie Warzée**

Assistante pédagogique à la faculté de médecine  
de l'Université Libre de Bruxelles

DUNOD

Tout le catalogue sur  
[www.dunod.com](http://www.dunod.com)



### Illustration de couverture

© Phils Photography – Fotolia.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2017

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-075856-2

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

# Table des matières

	<i>Remerciements</i>	6
<b>1</b>	<b>Les solutions</b>	7
	QCM .....	39
	Vrai ou faux .....	56
	Exercices .....	63
	Schéma de synthèse : Les solutions .....	79
<b>2</b>	<b>Les équilibres ioniques : réactions d'oxydo-réduction</b>	81
	QCM .....	122
	Vrai ou faux .....	144
	Exercices .....	152
	Schéma de synthèse : Les réactions d'oxydo-réduction .....	177
<b>3</b>	<b>Les équilibres ioniques : réactions acido-basiques</b>	179
	QCM .....	231
	Vrai ou faux .....	251
	Exercices .....	259
	Schéma de synthèse : Les réactions acido-basiques .....	280
<b>4</b>	<b>Les équilibres ioniques : réactions de précipitation et de complexation</b>	283
	QCM .....	311
	Vrai ou faux .....	332
	Exercices .....	339
	Schéma de synthèse : Les réactions de précipitation et de complexation .....	361
<b>5</b>	<b>Tables de constantes</b>	363
	<i>Index</i>	377

# Comment utiliser

## Les équilibres ioniques : réactions d'oxydo-réduction

### 2

**MOTS-CLÉS**

- transfert d'électrons
- oxydation, réduction
- oxydant, réducteur
- couples rédox
- état/nombre d'oxydation
- dissimulation
- cellule galvanique
- pile voltaïque
- courant électrique
- électrode
- potentiel électrique
- cathode, anode
- pont ionique/salin
- schéma d'une pile
- force électromotrice
- potentiel d'électrode
- Faraday
- électrode standard à hydrogène
- potentiel standard de réduction
- règle du gamma
- équation de Nernst
- pile de concentration
- électrolyse
- accumulateur
- pile primaire/secondaire

**Objectifs**

- Aider à la maîtrise d'un chapitre souvent ressenti comme ardu par la plupart des étudiants.
- Rétroir et intégrer une série de définitions et de notions qui, parfaitement assimilées, suppriment la difficulté de ce chapitre tant redouté.
- Apprendre à élaborer des schémas de piles et à calculer leur force électromotrice.
- Montrer que les forces électromotrices des piles galvaniques fournissent un moyen pratique d'estimer quantitativement la spontanéité qu'ont les réactions d'oxydo-réduction à se produire.

4 chapitres et leurs mots-clés

Retrouvez sur [dunod.com](http://dunod.com) des compléments d'information signalés dans l'ouvrage par (WWW).



Des rappels de cours sous forme de fiches

Les solutions de non-électrolytes ne sont pas conductrices de l'électricité.  
Exemple : Glucose (s)  $\xrightarrow{H_2O}$  Glucose (aq)

Fiche 4

Mise en solution

Pour comprendre pourquoi certains composés se dissolvent et d'autres pas, deux grandeurs sont à prendre en considération : la chaleur associée à la mise en solution et les interactions moléculaires qui s'exercent entre le solvant et les solutés. Pour qu'un soluté A puisse être mis en solution dans un solvant B, il faut rompre les interactions qui existent entre les molécules de soluté A (A-A,  $\Delta H_1$ ) et les interactions qui existent entre les molécules de solvant B (B-B,  $\Delta H_2$ ). Ensuite, des interactions soluté-solvant (A-B,  $\Delta H_3$ ) peuvent se former pour stabiliser le système. Le bilan de ces trois opérations peut correspondre à un processus endothermique, athermique ou exothermique comme le montre la figure ci-après. Nous avons donc :  $\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$ .

Le diagramme illustre l'énergie relative des molécules de soluté (A-A), de solvant (B-B) et de la solution (A-B). Les courbes de dissolution sont classées en endothermique ( $\Delta H_{\text{diss}} > 0$ ), athermique ( $\Delta H_{\text{diss}} = 0$ ) et exothermique ( $\Delta H_{\text{diss}} < 0$ ).

Si le solvant est aqueux, les interactions sont essentiellement des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogène. Les interactions entre molécules de soluté (A-A) sont, selon le cas, soit ioniques (NaCl), soit de type Van der Waals (CH<sub>3</sub>OH), soit des ponts hydrogène (glucose).

Interactions ioniques

Dans un sel comme NaCl, le solide cristallin est ionique. La maille est occupée par des ions (anions-cations) disposés en alternance dans les trois directions de l'espace et qui s'attirent par des forces de Coulomb. Introduits dans l'eau, les ions formés créent avec l'eau des interactions ion-dipôles capables de conduire à la dissolution de la structure cristalline. Les ions libérés s'hydratent, c'est-à-dire qu'ils s'entourent d'une couche de molécules d'eau, ce qui empêche leur recombinaison.

Interactions de Van der Waals

Si les interactions entre les molécules de soluté polaire (A-A) sont de type Van der Waals (Keesom, Debye et London) et/ou des ponts hydrogène, ces molécules vont également se solvater, ou plus précisément s'hydrater dans l'eau, c'est-à-dire s'entourer d'un certain nombre de molécules d'eau.

Lors de la mise en solution du soluté dans le solvant, les trois situations suivantes peuvent se rencontrer :

- Si les interactions A-A, B-B et A-B sont de même nature et de forces comparables, le soluté et le solvant se mélangent de façon aléatoire, sans demande d'énergie. La variation d'enthalpie de dissolution sera athermique ( $\Delta H_{\text{diss}} = 0$ ). La solution obtenue est dite « idéale ». Cette situation se rencontre par exemple lorsqu'un soluté de type hydrocarbure (n-hexane, A-A) est introduit dans un solvant également de type hydrocarbure (n-octane, B-B). Les interactions sont de type London (forces de dispersion) dans tous les cas (A-A, B-B et A-B).
- Si les interactions A-B sont plus nombreuses que les interactions A-A ou B-B, la dissolution sera exothermique ( $\Delta H_{\text{diss}} < 0$ ).

Fiches

CCSA

Y'a-t-il un lien ?

ÉVALUER

1. Les solutions

14

15

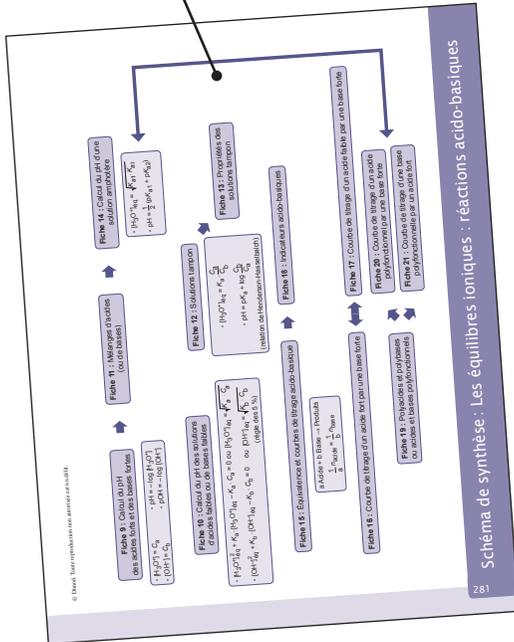
De nombreux schémas

# cet ouvrage ?

Des questions Vrai/Faux

Des schémas de synthèse en fin de chapitre

Des QCM pour s'auto-évaluer



**Entraînement**

**Vrai ou faux ?**

- À 25 °C, une substance ionique insoluble est caractérisée par une solubilité nulle. Vrai  Faux
- Une substance ionique insoluble, introduite dans 1 litre d'eau à une certaine température, forme toujours un précipité.
- On appelle solubilité, la concentration en soluté (en mol·L<sup>-1</sup>) qui peut être mesurée dans une solution à une température donnée.

**Entraînement**

**QCM**

1. L'azote peut avoir des nombres d'oxydation qui varient de -3 à +5. Laquelle des propositions suivantes est correcte ?

- Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans l'ion nitrate vaut +4.
- Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans le monoxyde de diazote vaut -4.
- Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans l'ion nitrite vaut 0.
- Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans l'ion NO<sub>2</sub> vaut +5.
- Le nombre d'oxydation de l'atome d'azote dans l'hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH) vaut -1.

2. Parmi les réactions suivantes en milieu aqueux, indiquez celles qui sont des réactions d'oxydo-réduction.

- PCl<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> → PCl<sub>3</sub>
- Cu + 2 AgNO<sub>3</sub> → Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 Ag
- CO<sub>2</sub> + 2 LiOH → Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O
- FeCl<sub>3</sub> + 2 NaOH → Fe(OH)<sub>3</sub> + 2 NaCl
- CH<sub>4</sub> + 2 O<sub>2</sub> → 2 H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>

3. Parmi les transformations suivantes en milieu aqueux :

- (1) CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>; (2) BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> → BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>; (3) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub>;
- (4) H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> → HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (5) Al(OH)<sub>3</sub> → AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>;

La(les)quel(le)l(s) nécessit(ent) un agent réducteur ?

- (1) et (5)
- (2) et (3)
- (3) seul
- (1), (2), (3) et (5)
- (1), (2), (3) et (4)

4. On fait réagir du nitrate d'hydrogène aqueux avec du sulfure d'hydrogène aqueux, mols de nitrate d'hydrogène et du sulfure d'hydrogène, au départ de deux moles de nitrate d'hydrogène :

- Le coefficient stœchiométrique du monoxyde d'azote vaut 3.
- On forme deux moles d'eau.
- On forme deux moles de soufre.
- Toutes ces propositions sont fausses.

Des exercices pour s'entraîner

Toutes les réponses commentées avec des conseils méthodologiques

**Entraînement**

**Exercices**

- Un technologue trouve au laboratoire une solution contenant des ions Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup>. Disposé de solutions aqueuses de NH<sub>4</sub>OH, de H<sub>2</sub>S, de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d'HCl 0,10 mol·L<sup>-1</sup>, imaginez une expérience qui lui permette de séparer ces quatre ions de manière quantitative.
- Le saccharine est un édulcorant artificiel. Pour doser ce composé, une tablette contenant 20 comprimés est traitée par 20,0 mL d'une solution de nitrate d'argent 0,0818 mol·L<sup>-1</sup> selon la réaction :
 
$$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2\text{Ag} + \text{Na}^+ + \text{e}^-$$

Après filtration du solide obtenu, le titrage du surréactif requiert 25,4 mL d'une solution de chromate de potassium 0,00342 mol·L<sup>-1</sup> pour précipiter totalement le chromate d'argent.

Déterminez la masse de saccharine dans un comprimé (M<sub>saccharine</sub> = 205,17 g·mol<sup>-1</sup>).

Une manière de doser le contenu en ions chlorure d'un échantillon est d'utiliser la méthode de Volhard. Dans une expérience basée sur ce dosage, une prise de 10,0 mL d'eau de ville est traitée par 40,0 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent 1,30 · 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>. L'excès d'ions argent est alors titré exactement par 16,7 mL d'une solution étalon de thiocyanate de potassium 1,0 · 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> pour précipiter AgSCN.

  - Vérifiez que la teneur en ions chlorure de l'eau de ville est compatible avec la directive européenne du 3 novembre 1998, qui fixe à 250 mg·L<sup>-1</sup> la teneur maximale en ions chlorure dans une eau potable.
  - Quelle masse de thiocyanate de potassium devrait-on ajouter à la solution pour dissoudre totalement le précipité d'AgSCN formé ?
- Connaisant le produit de solubilité K<sub>s</sub> des composés suivants à 25 °C, calculez leur solubilité dans l'eau pure, en mol·L<sup>-1</sup> et en g·L<sup>-1</sup>.
 

Nom du composé	K <sub>s</sub>
Hydroxyde de scandium	2,22 · 10 <sup>-31</sup>
Hydroxyde de béryllium	6,92 · 10 <sup>-22</sup>
iodure de bismuth(III)	7,71 · 10 <sup>-19</sup>
Arséniure de cobalt(II)	6,50 · 10 <sup>-29</sup>
- On ajoute du chlorure de baryum solide à 500 mL d'une solution contenant des ions sulfate, des ions hydroxyde et des ions fluorure à 25 °C. Déterminez quel sera le précipité qui se formera le premier.
- Si 24,0 mg d'iodure de cuivre(II) sont dissous dans 250 mL d'eau, quelle masse de CuI restera sous forme solide ?

**Réponses**

- Considérons l'ionisation de l'acide formique et de l'ion méthylammonium et leurs K<sub>a</sub> respectifs (voir table 6 des tables de constantes) :
 
$$\text{HCOOH}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq) \quad K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{CH}_3\text{NH}_3^+(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq) \quad K_a = 2,2 \cdot 10^{-11}$$

Si la première équation est inversée et additionnée à la seconde, l'équation bilan est :

$$\text{HCOO}^-(aq) + \text{CH}_3\text{NH}_3^+(aq) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(aq) + \text{CH}_3\text{NH}_2(aq)$$

La constante d'équilibre de cette réaction l' vaut :  $K_{eq} = \frac{1}{K_a} \cdot K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2)$

$$\rightarrow K_{eq} = \frac{1}{1,8 \cdot 10^{-4}} \times 2,2 \cdot 10^{-11} = 1,2 \cdot 10^{-7}$$

L'équilibre sera déplacé vers la gauche.
- L'acide lactique est un acide organique. C'est donc un acide faible. Nous le noterons HA :
 
$$\text{HA}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{A}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$$

	C <sub>HA</sub> (mol·L <sup>-1</sup> )	C <sub>A<sup>-</sup></sub> (mol·L <sup>-1</sup> )	C <sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></sub> (mol·L <sup>-1</sup> )
Départ	0,10	0	0
À l'équilibre	0,10 - x	x	x

x peut être calculé grâce au pourcentage de dissociation α :

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{x}{0,10} = 100\% \times \frac{0,10 \times 100\%}{3,7 \cdot 10^{-3}} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

	C <sub>HA</sub> (mol·L <sup>-1</sup> )	C <sub>A<sup>-</sup></sub> (mol·L <sup>-1</sup> )	C <sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></sub> (mol·L <sup>-1</sup> )
À l'équilibre	0,10 - 3,7 · 10 <sup>-3</sup>	3,7 · 10 <sup>-3</sup>	3,7 · 10 <sup>-3</sup>

Conseil méthodologique voir QCM 8.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{3,7 \cdot 10^{-3} \times 3,7 \cdot 10^{-3}}{9,6 \cdot 10^{-2}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$
- L'hydrogénophosphate de sodium peut réagir avec le sulfate de sodium selon l'équation (équilibre) ionique nette :
 
$$\text{HPO}_4^{2-}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}(aq) + \text{HSO}_4^-(aq)$$

Grâce à la table 6 des tables de constantes, comparons les K<sub>a</sub> de HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et d'HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> afin de déterminer quel acide est le plus fort. K<sub>a</sub>(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 4,8 · 10<sup>-13</sup> et K<sub>a</sub>(HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) = 1,0 · 10<sup>-2</sup>. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> est l'acide le plus fort et, de ce fait, évoluera préférentiellement un proton à PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. L'équilibre est favorisé vers la gauche : HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq) + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq) ⇌ PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(aq) + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>(aq)

# Remerciements

Une des ambitions de notre approche pédagogique est de proposer une méthode d'apprentissage de la chimie plus simple que celle qui est enseignée traditionnellement, tout en étant aussi complète que possible. Ce parti pris de simplicité nous a conduits à limiter le contenu de nos fiches aux seules bases nécessaires pour notre propos.

Nous tenons à vivement remercier tous nos collègues enseignants, collaborateurs et amis qui ont relu d'un œil particulièrement critique et constructif certains chapitres de cet ouvrage :

- Monsieur François Dabeux, Solvay s.a., Belgique
- Madame Michèle Devleeschauwer : Athénée Royal d'Auderghem, Belgique
- Monsieur Marcel Mbiyangandu Kadiata : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique et Université de Lubumbashi et de Kinshasa, République Démocratique du Congo
- Madame Naouël Mostefaï : Haute Ecole Francisco Ferrer, Belgique
- Madame Béatrice Roy : Université de Montpellier II, France
- Madame Pauline Slosse : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique
- Monsieur Philippe Snauwaert : Université de Namur (UNamur), Belgique
- Madame Nicole Van Eerdewegh : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique
- Monsieur Thierry Visart de Bocarmé : Université Libre de Bruxelles (ULB), Belgique
- Monsieur Johan Wouters : Université de Namur (UNamur), Belgique
- Monsieur Jean-Yves Winum : Université de Montpellier II, France

# Les solutions

# 1

## MOTS-CLÉS

- solution
- soluté
- solvant
- mélange
- masse volumique
- densité
- électrolyte fort/faible
- composé non-électrolyte
- interactions moléculaires
- solubilité
- concentration molaire
- concentration massique
- concentration équivalente
- fraction molaire/massique
- molalité
- loi de Henry
- pression/tension de vapeur
- loi de Raoult
- relation tonométrique
- propriétés colligatives
- loi ébullioscopique
- loi cryoscopique
- pression osmotique
- loi de van't Hoff
- osmolarité
- taux de dissociation
- degré d'ionisation
- solution isotonique
- milieu hypotonique
- milieu hypertonique
- dialyse

## Objectifs

- Assimiler les notions fondamentales sur la caractérisation et le comportement des solutions aqueuses (et autres) ainsi que sur leurs propriétés colligatives.
- Associer qualitativement les propriétés macroscopiques des solutions aux interactions intermoléculaires à l'échelle atomique.
- Découvrir et comprendre les systèmes dispersés, en relation avec leur omniprésence dans notre quotidien.

## Solutions – définition

La plupart des processus chimiques, biologiques et biochimiques ont lieu en solution et, très souvent, en solution aqueuse. Aussi, avant de détailler ces processus qui regroupent des réactions acido-basiques, des réactions d'oxydo-réduction, des réactions de précipitation et de complexation, est-il nécessaire de définir ce qu'on désigne sous le terme de solution et de présenter quelques-unes des propriétés macroscopiques et microscopiques de ces dernières.

Bien que les solutions soient extrêmement répandues dans la nature, il est difficile d'en donner une définition précise qui montre clairement et brièvement en quoi elles diffèrent des mélanges.

Une **solution** est un mélange homogène de différentes substances (mélanges gaz-gaz, gaz-liquide, gaz-solide, liquide-liquide, solide-liquide ou solide-solide). Dans cet ouvrage, nous n'aborderons que le cas des solutions liquides, qui résultent de la dissolution d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz dans un liquide. La substance dissoute est appelée **soluté**, alors que le liquide joue le rôle de **solvant**. Notez que, dans ce « mélange », les espèces ne sont pas chimiquement liées (pas de liaisons) mais sont physiquement liées (interactions intermoléculaires).

Une *solution diluée* est une solution qui contient moins de 1 % (en masse) de soluté.

Lorsque les proportions de soluté et de solvant sont voisines, on parle plus souvent de **mélange** et pas de solution. Il n'y a cependant pas de démarcation nette entre mélange et solution.

## Solvants

Il existe différents types de solvant qu'on peut classer selon leur polarité. On distingue ainsi les **solvants polaires** et les **solvants non polaires** ou **apolaires**.

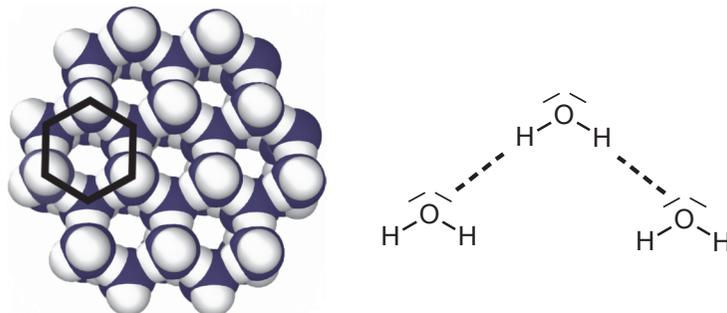
Parmi les solvants polaires, on distingue les **solvants polaires protiques** (**solvants protogènes**) qui possèdent un moment dipolaire non nul et un (ou plusieurs) atome(s) d'hydrogène susceptible(s) de former des **ponts hydrogène** [exemples : eau, méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )]<sup>1</sup>. Quant aux **solvants polaires aprotiques**, ils possèdent également un moment dipolaire non nul mais sont dénués d'atomes d'hydrogène susceptibles de former des ponts hydrogène [exemples : acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), diméthylsulfoxyde ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ), tétrahydrofurane ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )].

Les **solvants apolaires aprotiques** possèdent un moment dipolaire permanent nul. Il s'agit par exemple des hydrocarbures linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques comme les alcanes, les alcènes, les arènes ou le tétrachlorure de carbone. Il n'existe pas de solvants apolaires protiques.

Dans ce chapitre, nous aborderons essentiellement les réactions en solution aqueuse. L'eau est en effet un solvant « universel » capable de dissoudre une quantité impressionnante de solutés, aussi bien ioniques, moléculaires que covalents. L'eau est essentielle à la vie animale et végétale. Elle est le principal constituant du corps humain (65 % en masse) et couvre les trois quarts de la surface du globe.

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

L'eau jouit de propriétés assez exceptionnelles. Celles-ci résultent, d'une part, de la polarité de la molécule et, d'autre part, de sa capacité à pouvoir former des **liaisons hydrogène** entre ses molécules. Ces interactions intermoléculaires créent, à l'état solide, une structure tétraédrique parfaitement organisée qui assure au solide une texture « lacunaire et aérée » qui rend la glace plus légère que l'eau liquide et lui permet de flotter.



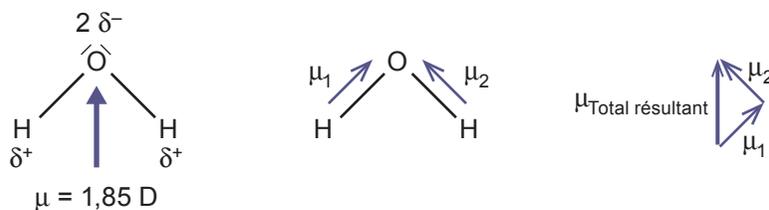
Les traits pleins représentent des liaisons covalentes et les traits pointillés les ponts hydrogène. Chaque atome d'oxygène possède deux doublets non liants.

L'eau peut également, à l'état liquide, établir des ponts hydrogène avec d'autres molécules, facilitant de la sorte leur mise en solution (*exemple* : eau-glucose). Le pont hydrogène est une interaction faiblement énergétique (quelques kilojoules) par rapport à une liaison covalente (plusieurs centaines de kilojoules).

Pour comprendre l'importance de l'eau dans le monde animal et le monde végétal, nous allons rappeler quelques propriétés remarquables de cette molécule, soit comme corps pur, soit dans son rôle de solvant.

## Polarité

L'eau est une molécule composée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène liés par une liaison covalente polarisée. C'est une molécule coudée qui possède un dipôle permanent résultant de la polarisation des liaisons entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène qui ne se partagent pas équitablement les électrons.



Les atomes d'hydrogène, moins électronégatifs, sont pauvres en électrons et portent en conséquence une charge partielle positive  $\delta^+$ . L'atome d'oxygène *plus électronégatif* est, quant à lui, plus riche en électrons et est porteur d'une charge partielle négative  $2\delta^-$ . La charge de l'atome d'oxygène doit être deux fois plus grande puisqu'elle doit compenser les deux fractions de charges positives des deux atomes d'hydrogène.

Les molécules d'eau sont des molécules polaires qui exercent entre elles, outre les interactions de London, essentiellement des interactions électrostatiques de Keesom (interactions dipôle permanent-dipôle permanent). Les interactions entre les doublets non liants de l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène  $\delta^+$  de molécules voisines sont des interactions particulières qui portent le nom de **liaisons** ou **ponts hydrogène**.

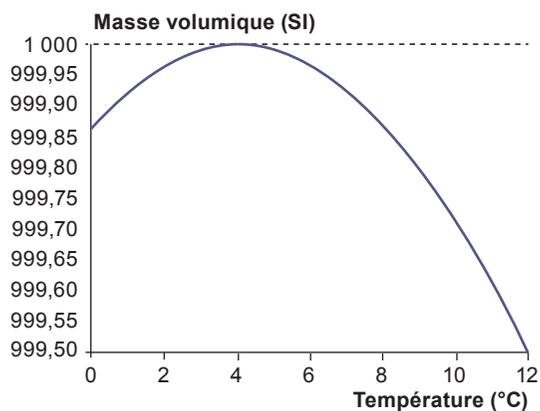
Comme, à l'état liquide, ces interactions se forment et se rompent en permanence, la structure de l'eau n'est pas figée.

## Masse volumique - densité

Pour les solutions aqueuses, la densité et la masse volumique sont étroitement liées :

$$d_{\text{solution}} = \frac{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{solution}}}{\left(\frac{m}{V}\right)_{\text{eau à } 4\text{ }^{\circ}\text{C}}}$$

Contrairement aux autres liquides, l'eau affiche un maximum de densité à l'état liquide. C'est en effet à 4 °C que l'eau présente une densité maximale. À 0 °C, au moment de la fusion de la glace, une partie des ponts hydrogène (environ 15 %) est détruite. Comme ces ponts servaient à maintenir la structure tétraédrique « aérée » de la glace, celle-ci s'effondre et les molécules peuvent dès lors occuper, pour une même masse, un volume plus petit. En conséquence, la masse volumique augmente. Elle est égale à 1,00 à la température de 4 °C.



## Capacité calorifique

La **capacité calorifique molaire** particulièrement élevée de l'eau résulte de la structure organisée de l'eau liquide. Il existe en effet, à l'état liquide, des agrégats de molécules reliées entre elles par des ponts hydrogène.

Ces ponts hydrogène contribuent à l'augmentation du nombre de degrés de liberté de mouvements des molécules (vibrations des liaisons covalentes + vibrations des ponts hydrogène). Les molécules sont dès lors capables de dissiper une plus grande quantité d'énergie.

Rappelons que les capacités calorifiques molaires ont été définies précédemment<sup>1</sup> comme les dérivées partielles des fonctions d'état  $U$  (énergie interne) et  $H$  (enthalpie) par rapport à la température :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

$C_v$  est la capacité calorifique molaire définie à volume constant.

$C_p$  est la capacité calorifique molaire définie à pression constante.

Pour les liquides :  $C_p \approx C_v$ .

La capacité calorifique molaire de l'eau est d'environ  $75,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Elle est de  $32,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour  $\text{Na}(l)$  et de  $28,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour  $\text{Hg}(l)$ . Elle est également beaucoup plus élevée que dans l'eau solide ( $37,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et dans la vapeur d'eau ( $33,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) au moment où tous les ponts hydrogène ont été détruits.

## Constante diélectrique

Un paramètre intéressant qui caractérise l'eau est sa constante diélectrique, grandeur qui reflète la polarisabilité électrique du milieu. Plus la constante diélectrique d'un solvant liquide (l'eau en particulier) est élevée, plus sa capacité à dissocier un composé ionique est importante.

La **constante diélectrique**  $\epsilon_r$  de l'eau vaut 78,5 à 25 °C. Elle peut être définie en se référant à la loi de Coulomb qui stipule que deux particules chargées,  $q_1$  et  $q_2$ , séparées par une distance  $r$  dans un milieu liquide, exercent une force qui se calcule d'après la relation :

$$F = \frac{k \cdot q_1 \cdot q_2}{\epsilon_r \cdot r^2}$$

$k$  est une constante de proportionnalité.

Cela signifie qu'en solution aqueuse, les forces d'attractions qui s'exercent entre ions de signes contraires sont réduites d'un facteur égal à la valeur de la constante diélectrique et du carré de la distance.

*N.B.* : Les liquides caractérisés par des constantes diélectriques faibles ( $\epsilon_r < 3$ ) sont de médiocres solvants pour les composés ioniques. L'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) est un liquide caractérisé par une constante diélectrique de 21, l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) de 24 et le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) de 33. Ces solvants, moins efficaces que l'eau, sont néanmoins capables de dissoudre en partie les composés ioniques.

## Points de fusion et d'ébullition

L'eau possède des points de fusion et d'ébullition élevés (0 et 100 °C, sous 1 atm) par rapport à d'autres composés de masse molaire voisine.

	$M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	$T_{\text{cong}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{\text{éb}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	Type d'interactions
$\text{CH}_4$	16,05	-182	-164	London
$\text{NH}_3$	17,04	-78	-33	London - Keesom - Debye et ponts hydrogène
$\text{H}_2\text{O}$	18,02	0	100	London - Keesom - Debye et ponts hydrogène (plus énergétiques)

Ces valeurs sont le reflet des interactions plus importantes entre les molécules d'eau qu'entre les molécules de  $\text{CH}_4$  ou de  $\text{NH}_3$ . Au point de fusion, lorsque l'eau passe de l'état solide à l'état liquide, à température et pression constantes, une certaine quantité d'énergie est absorbée sous forme de chaleur sans que cela n'élève la température du système. L'énergie communiquée sert à augmenter l'entropie (désordre du système) en rompant une partie des ponts hydrogène ( $\pm 15 \%$ ). Cette énergie est aussi appelée chaleur latente de fusion. De même, à la température d'ébullition, la quantité d'énergie nécessaire à la

transformation de l'eau liquide en vapeur d'eau, aussi appelée chaleur latente d'ébullition, ne sert pas à augmenter la température du liquide mais bien à désorganiser davantage le système en rompant les ponts hydrogène restants ( $\pm 85\%$ ).<sup>1</sup>

Ces changements d'état sont des phénomènes endothermiques. À la température du changement de phase, la **variation d'enthalpie standard de fusion de l'eau** est égale à  $6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et la **variation d'enthalpie standard de vaporisation de l'eau** vaut  $40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

*N.B.* : La variation d'enthalpie standard de vaporisation de l'eau vaut  $44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

### Remarque

La formation de la glace met en jeu une importante quantité de chaleur. Cela explique pourquoi la neige se forme lentement en hiver et fond lentement au printemps.

## Fiche 3

# Solutés

En phase aqueuse, les solutés peuvent être classés en différentes catégories selon le comportement qu'ils adoptent dans l'eau :

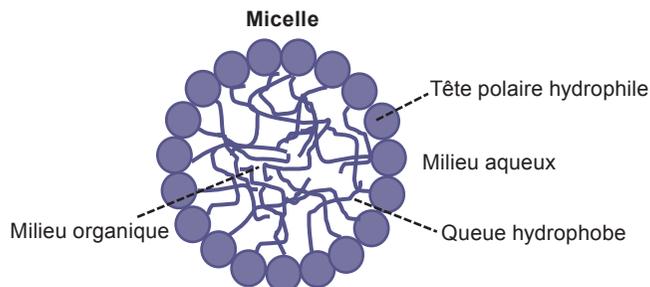
On distingue ainsi :

– les **composés polaires** (ioniques ou non) qui peuvent être des électrolytes forts, faibles ou des non-électrolytes ;

– les **composés non polaires** qui ne se dissolvent pas dans la phase liquide aqueuse et sont donc insolubles ;

– les **composés** au comportement « dual », qu'on appelle **amphiphiles**. Ces composés possèdent une partie polaire ou ionique et une partie non polaire au sein de la même molécule. Leur solubilité est limitée et ils cherchent à s'organiser dans l'eau de manière à satisfaire leurs deux pôles opposés. Ces composés s'organisent en **micelles** en solution aqueuse et sont dits lyotropes (terme propre aux cristaux liquides).

*Exemple* :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  avec  $n \geq 12$  – acide gras



1 Baeyens-Volant D. & Warzée N. (2015), *Chimie générale : exercices et méthodes*, Dunod, 384 p.

## Remarque

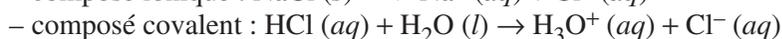
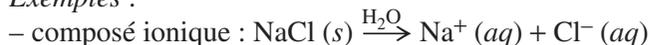
Certains composés non polaires, comme le benzène ( $C_6H_6$ ) et l'éthoxyéthane (éther diéthylique,  $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ ), sont partiellement solubles dans l'eau.

## Électrolytes forts

Les **électrolytes forts** sont des composés ioniques ou covalents qui existent exclusivement sous forme d'ions en solution aqueuse.

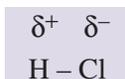
Les solutions d'électrolytes forts sont conductrices de l'électricité.

*Exemples :*

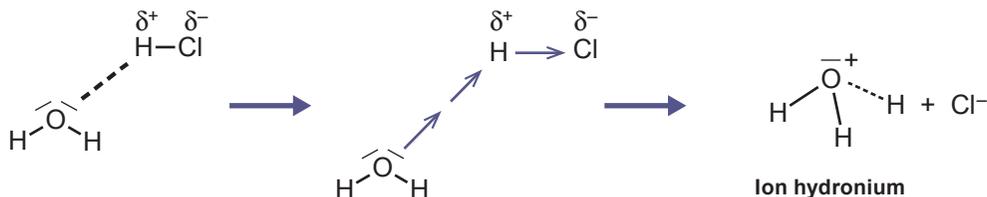


*N.B. :* Dans le cas des composés covalents (comme HCl), on ne considère pas la réaction comme une dissociation (processus physique) mais plutôt comme un transfert de proton (processus chimique).

Notons que, dans le cas du chlorure d'hydrogène H-Cl, le composé possède, à l'état gazeux, une structure covalente polarisée :



En solution, il existe dès lors une attraction importante entre l'atome d'hydrogène  $\delta^+$  du chlorure d'hydrogène et un doublet non liant de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau voisine avec formation d'un pont hydrogène. Le doublet non liant de l'atome d'oxygène de l'eau (base de Lewis) va attirer l'atome d'hydrogène d'HCl (acide de Lewis) pour former une nouvelle liaison avec une molécule d'eau et former un ion hydronium  $H_3O^+$ .

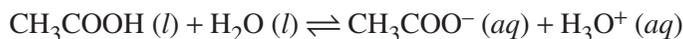


## Électrolytes faibles

En phase aqueuse, les **électrolytes faibles** ne sont que partiellement dissociés. Ils existent sous forme d'un mélange de formes ioniques et de formes moléculaires en équilibre.

Les solutions d'électrolytes faibles sont de mauvais conducteurs de l'électricité.

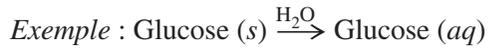
*Exemples :*  $NH_3$ ,  $CH_3COOH$ ,  $C_2H_5COOH$ ...



## Non-électrolytes

Une substance qui existe exclusivement sous forme moléculaire en solution aqueuse est dite **non-électrolyte**. L'éthanol et le glucose sont deux substances non-électrolytes.

Les solutions de non-électrolytes ne sont pas conductrices de l'électricité.

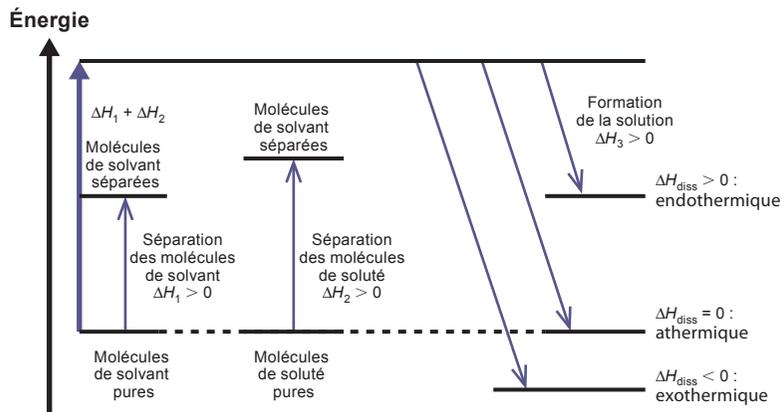


## Fiche 4

# Mise en solution

Pour comprendre pourquoi certains composés se dissolvent et d'autres pas, deux grandeurs sont à prendre en considération : la chaleur associée à la mise en solution et les **interactions moléculaires** qui s'exercent entre le solvant et les solutés.

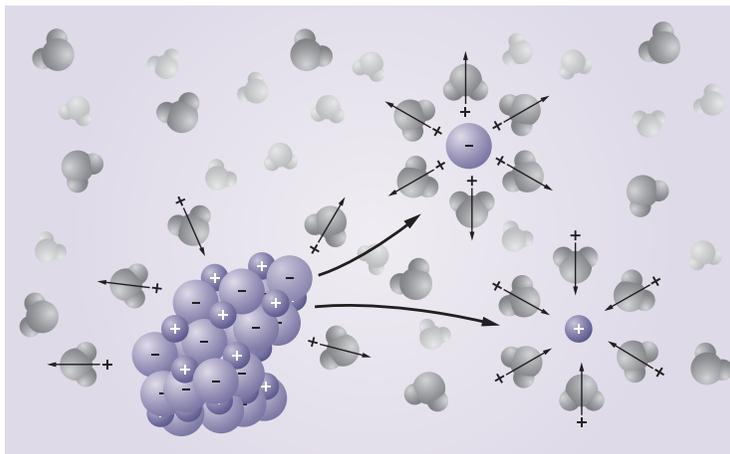
Pour qu'un soluté A puisse être mis en solution dans un solvant B, il faut rompre les interactions qui existent entre les molécules de soluté A (A-A,  $\Delta H_2$ ) et les interactions qui existent entre les molécules de solvant B (B-B,  $\Delta H_1$ ). Ensuite, des interactions soluté-solvant (A-B,  $\Delta H_3$ ) peuvent se former pour stabiliser le système. Le bilan de ces trois opérations peut correspondre à un processus endothermique, athermique ou exothermique comme le montre la figure ci-après. Nous avons donc :  $\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$ .



Si le solvant est aqueux, les interactions sont essentiellement des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogène. Les interactions entre molécules de soluté (A-A) sont, selon le cas, soit ioniques (NaCl), soit de type Van der Waals (CH<sub>3</sub>OH), soit des ponts hydrogène (glucose).

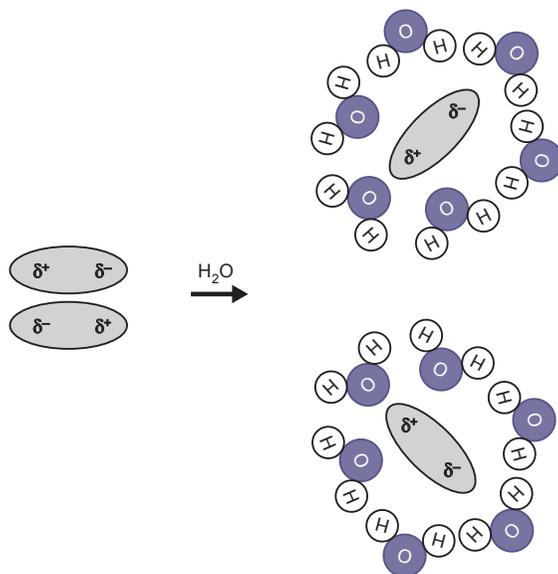
## Interactions ioniques

Dans un sel comme NaCl, le solide cristallin est ionique. La maille est occupée par des ions (anions-cations) disposés en alternance dans les trois directions de l'espace et qui s'attirent par des forces de Coulomb. Introduits dans l'eau, les ions formés créent avec l'eau des interactions ions-dipôles capables de conduire à la dislocation de la structure cristalline. Les ions libérés s'hydratent, c'est-à-dire qu'ils s'entourent d'une couche de molécules d'eau, ce qui empêche leur recombinaison.



## Interactions de Van der Waals

Si les interactions entre les molécules de soluté polaire (A–A) sont de type Van der Waals (Keesom, Debye et London) et/ou des ponts hydrogène, ces molécules vont également se solvater, ou plus précisément s'hydrater dans l'eau, c'est-à-dire s'entourer d'un certain nombre de molécules d'eau.



Lors de la mise en solution du soluté dans le solvant, les trois situations suivantes peuvent se rencontrer :

- Si les interactions A–A, B–B et A–B sont de même nature et de forces comparables, le soluté et le solvant se mélangeront de façon aléatoire, sans demande d'énergie. La variation d'enthalpie de dissolution sera athermique ( $\Delta H_{\text{diss}} = 0$ ). La solution obtenue est dite « idéale ». Cette situation se rencontre par exemple lorsqu'un soluté de type hydrocarbure (*n*-hexane, A–A) est introduit dans un solvant également de type hydrocarbure (*n*-octane, B–B). Les interactions sont de type London (forces de dispersion) dans tous les cas (A–A, B–B et A–B).
- Si les interactions A–B sont plus nombreuses que les interactions A–A ou B–B, la dissolution sera exothermique ( $\Delta H_{\text{diss}} < 0$ ).

Cette situation se rencontre lorsqu'un soluté polaire ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) est introduit dans un solvant polaire (eau). Les interactions dans le méthanol et dans l'eau sont de type London, Debye, Keesom et ponts hydrogène. Néanmoins, les ponts hydrogène entre le soluté et le solvant se formeront plus facilement qu'entre deux molécules de soluté (A–A), l'eau étant une molécule plus petite et moins encombrante qu'une molécule de méthanol.

- Si les interactions A–B sont moins nombreuses que les interactions A–A ou B–B, la dissolution sera endothermique ( $\Delta H_{\text{diss}} > 0$ ).

Cette situation se rencontre lorsqu'un soluté apolaire (*n*-hexane) est introduit dans un solvant polaire (eau). Elle conduira à une séparation de phases.

## Fiche 5

# Pouvoir de solvation

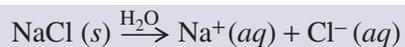
## Cas des solutés solides

Quand du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) solide est dissous dans l'eau, tous les éléments formés (ions) sont uniformément dispersés au sein de la solution. Celle-ci est homogène pour autant que la concentration en  $\text{NaCl}$  dissous ne dépasse pas sa solubilité ( $357 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

Si  $\text{NaCl}(s)$  est le soluté et l'eau le solvant :

La **dissolution des solides ioniques** dans l'eau se déroule en trois étapes : 1) dissociation du solide en ions, 2) solvation des ions par les molécules du solvant, 3) dispersion des ions dans le solvant.

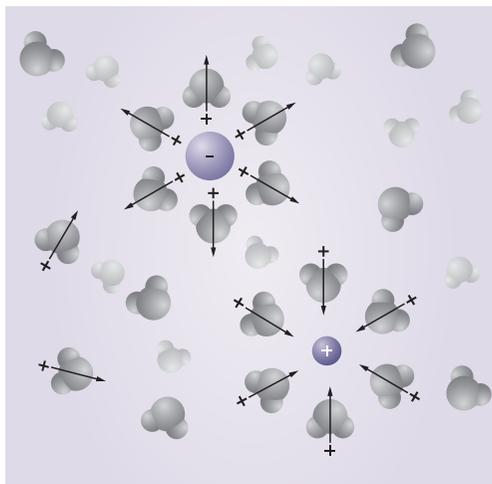
La dissolution se représente par l'équation suivante :



Dans ce cas précis, il s'agit d'une dissociation.

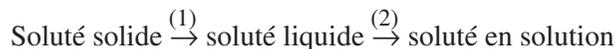
La nature du solvant est indiquée sur la flèche.

Les ions formés,  $\text{Na}^+(aq)$  et  $\text{Cl}^-(aq)$ , qui se détachent du cristal sont, à la suite d'interactions électrostatiques ions–dipôles, entourés par une couche de molécules d'eau, qui les protège d'une recombinaison éventuelle : ils sont **solvatés** (on peut préciser dans ce cas hydratés par des molécules d'eau).



La formation d'un ion solvaté est un processus exothermique, qui stabilise le système en lui faisant perdre de l'énergie.

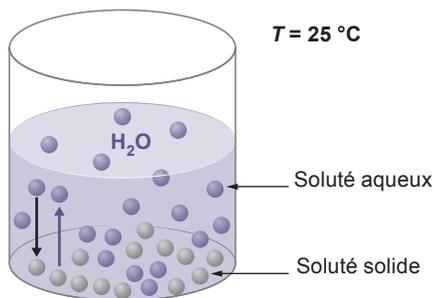
La dissolution d'un soluté solide peut se représenter comme s'effectuant en deux étapes hypothétiques :



Le solide, une fois sous forme liquide, peut former, avec le solvant, une **solution idéale** qui n'implique aucun changement d'énergie. Au contraire, la dissolution implique, quant à elle, une absorption d'énergie  $\Delta H_{\text{diss}}$  qui dépend de l'importance des forces d'attractions entre les molécules du soluté. En conséquence, alors que la tendance vers l'entropie maximale favorise la dissolution du solide, la tendance vers l'énergie minimale contrecarre cette dissolution. La solubilité du soluté est donc limitée et il se forme une solution qui représente le meilleur compromis entre une entropie portée au maximum et une énergie réduite au minimum.

La quantité de soluté solide qui peut être introduite en solution dépend entre autres de la nature du soluté.

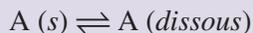
*Exemple :* La quantité de  $\text{NaCl}(s)$  qui peut être introduite dans 1 L d'eau à  $20\text{ }^\circ\text{C}$  est de 357 g et celle de  $\text{KCl}(s)$  est de 344 g. Ces concentrations correspondent à la quantité maximale de sel qu'on peut introduire dans un volume donné d'eau avant que ne se dépose un solide au fond du récipient, à une température choisie. Au moment où le solide apparaît et sédimente, on dit que la solution est **saturée**.



À la saturation, un **équilibre dynamique** s'installe entre le solide et le liquide. À l'échelle moléculaire, cela signifie que la vitesse de passage du soluté de l'état solide dans la phase aqueuse est égale à la vitesse du processus inverse.

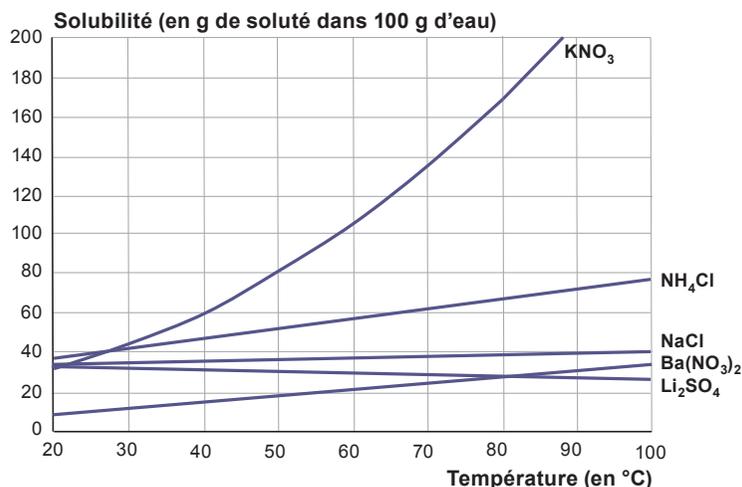
Lorsqu'on est à saturation, la **solubilité** est définie comme la quantité maximale d'une substance qu'il est possible de dissoudre dans un volume donné de solvant, à une température qui doit être précisée car, dans la plupart des cas, la solubilité d'un composé en dépend.

La solubilité  $s$  d'un composé  $\text{A}(s)$  dans un solvant est donc sa concentration à l'équilibre :



$$s = [\text{A}]_{\text{éq}}$$

La figure ci-dessous montre l'influence de la température sur la solubilité de divers sels solides dans l'eau.



Par convention, un composé est dit « entièrement soluble » si sa solubilité est supérieure à 0,1 mole par litre de solution.

Un composé sera dit « peu soluble » si sa solubilité est inférieure à 0,1 mole par litre de solution. Le terme « insoluble » sera utilisé pour des composés très peu solubles, qui ont une solubilité inférieure à  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

En général, on peut prédire les solubilités des composés ioniques en faisant appel à quelques règles simples, consignées dans la table 2 des tables de constantes.

### Exemples

Si on considère en phase aqueuse, à 25 °C, les solides suivants :

- NaCl : règles 2 et 3 : le composé est soluble ;
- AgCl : exception à la règle 3 : le composé est insoluble ;
- AgNO<sub>3</sub> : règle 1 : le composé est soluble ;
- Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : règles 2 et 5 : comme la règle 2 prime, le composé est soluble.

À l'équilibre, la solubilité, exprimée en grammes par litre de solvant, est appelée **concentration massique** ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Néanmoins, la **concentration molaire** (ou **molarité**) est la grandeur de concentration la plus usitée en chimie.

La **concentration molaire**, représentée par le symbole  $C$ , est définie comme étant le nombre de moles d'un soluté par litre de solution ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). La concentration molaire à l'équilibre est notée à l'aide de crochets ([ ]) encadrant la formule chimique du composé.

*Exemple :*

- concentration initiale en NaCl :  $C_{\text{NaCl}}$  ;
- concentration à l'équilibre en NaCl :  $[\text{NaCl}]$ .

*N.B. :* La définition de la concentration fait intervenir le volume de *solution* et non celui du solvant.

## Exemple

Le sulfate d'hydrogène commercial (anciennement appelé acide sulfurique) est mis en vente sous forme d'une solution qui contient 96,7 % en masse d'acide (donc 3,3 % d'eau). Pour connaître la concentration molaire d'une telle solution, il faut nécessairement connaître la masse volumique de celle-ci.

### Première méthode :

La masse volumique de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vaut  $1,83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

→ La masse de 1 litre de solution vaut 1 830 g.

Dans cette solution, il y a seulement 96,7 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soit :

$$0,967 \times 1\,830 \text{ g} = 1\,769,6 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Comme la masse molaire de l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est de  $98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

$$\text{Nombre de moles de } \text{H}_2\text{SO}_4 = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{1\,769,6 \text{ g}}{98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18,04 \text{ mol}$$

$$\text{Concentration molaire de } \text{H}_2\text{SO}_4 = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 18,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### Deuxième méthode :

Par définition, la concentration molaire exprime le nombre de moles de soluté par litre de

$$\text{solution : } C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{solution}}}$$

$$\text{Or, } n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \rightarrow C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{1}{V_{\text{solution}}}$$

Comme la masse de sulfate d'hydrogène peut être trouvée grâce au pourcentage en masse d'acide dans la solution ( $w_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ) :

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{solution}} \cdot w_{\text{H}_2\text{SO}_4} \rightarrow C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{solution}} \cdot w_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{1}{V_{\text{solution}}}$$

$$\text{c'est-à-dire } C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{solution}} \cdot \frac{w_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

$$\text{Dans notre exemple, } C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1\,830 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{0,967}{98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme le volume d'une solution dépend de la température, la concentration en dépend également. C'est un désavantage que les fractions molaires ou massiques n'ont pas.

La **fraction molaire** du soluté ( $x_1$ ) ou du solvant ( $x_2$ ) est le rapport entre le nombre de moles de ce composant et le nombre total de moles de tous les composants de la solution.

Pour un nombre arbitraire ( $i$ ) de composants, nous aurons :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$
$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

Il est toujours vrai que la somme de toutes les fractions molaires est égale à 1 :

$$x_1 + x_2 + \dots + x_i = 1$$

La fraction molaire est un nombre compris entre 0 et 1.

La **fraction massique** du soluté ( $w_i$ ) exprime le rapport existant entre la masse de soluté dissous et la masse totale de la solution :

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + \dots + m_i}$$

Si ce rapport est multiplié par 100, on obtient le **pourcentage massique** du soluté :

$$\text{Pourcentage massique} = \left( \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse du soluté} + \text{masse de solvant}} \right) \cdot 100 \%$$

La molalité est une autre façon d'exprimer la concentration d'une solution. C'est une unité utile dans les calculs se rapportant aux points de fusion et d'ébullition (voir fiche 9) car elle est aussi indépendante de la température. Cependant, comme il est souvent difficile de peser des solvants liquides, la molalité est une unité peu pratique au laboratoire.

La **molalité**  $\bar{m}$  d'un soluté est définie comme étant le nombre de moles de soluté qu'on trouve dans 1 kg de solvant. Cette grandeur a pour avantage d'être indépendante de la température puisqu'on exprime le nombre de moles de soluté par rapport à une masse de solvant, et non plus par rapport à un volume.

On place une barre horizontale sur le symbole  $m$  afin de faire une distinction nette entre la masse ( $m$ ) et la molalité ( $\bar{m}$ ) d'un composé.

### Exemple

Calculez (a) la molalité et (b) les fractions molaires du saccharose et de l'eau, dans une solution préparée en dissolvant 40,0 g de saccharose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) dans 1 litre d'eau à 25 °C.

$$(a) \text{ Dans 1 L d'eau : } n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{m_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{M_{C_{12}H_{22}O_{11}}} = \frac{40,0 \text{ g}}{342,34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,117 \text{ mol}$$

Comme 1 L d'eau a une masse d'1 kg :

$$\bar{m}_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{n_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{m_{H_2O}} = \frac{0,117 \text{ mol}}{1 \text{ kg}} = 0,117 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,117 \text{ m (molal)}$$

$$(b) \text{ Dans 1 L : } n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1000 \text{ g}}{18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55,5 \text{ mol}$$

$$x_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{0,117 \text{ mol}}{0,117 \text{ mol} + 55,5 \text{ mol}} = 0,002$$

$$x_{H_2O} = \frac{55,5 \text{ mol}}{0,117 \text{ mol} + 55,5 \text{ mol}} = 0,998$$

$$\text{On vérifie que : } x_{C_{12}H_{22}O_{11}} + x_{H_2O} = 0,002 + 0,998 = 1,000$$

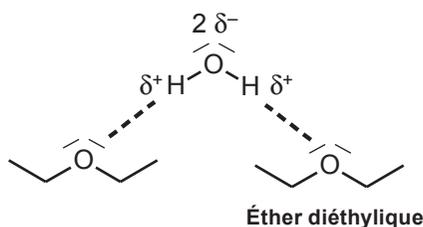
*N.B.* : Dans le cas d'une solution diluée, la fraction molaire du solvant est proche de 1. Par conséquent, la fraction molaire n'est, dans ce cas, pas une mesure pratique. Il est plus opportun de faire appel à la molalité ou à la molarité.

### Cas des solutés liquides

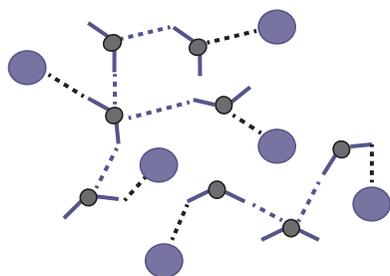
Certaines solutions peuvent être préparées dans des proportions soluté-solvant quelconques. L'eau et l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ) sont solubles l'un dans l'autre en toutes proportions. On dit qu'ils sont **miscibles** en toutes proportions. Il en est de même pour un mélange benzène ( $C_6H_6$ ) - toluène ( $C_7H_8$ ).

Dans ces deux exemples, les interactions qui s'exercent entre les molécules de solvant (B-B) ne sont pas perturbées par le soluté A puisqu'elles sont identiques :  $(A-A) = (B-B) = (A-B)$ . La solution est idéale. Comme le mélange de deux liquides s'accompagne d'un accroissement d'entropie, la solution possède une entropie plus élevée que le solvant et le soluté purs et l'évolution vers le désordre maximum favorise le mélange des deux liquides. En outre, le fait qu'il n'y ait pas de changement d'énergie au cours du processus de mélange signifie que la tendance vers l'énergie minimale ne limite pas le processus de mise en solution. Les deux composants peuvent se mélanger en toutes proportions.

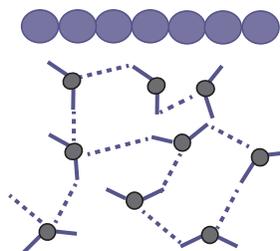
Certains solutés liquides ne sont cependant que partiellement miscibles. C'est le cas d'un mélange d'eau et d'éthoxyéthane (éther diéthylique  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Dans ce cas précis, une molécule d'eau qui peut former deux ponts hydrogène avec deux autres molécules d'eau va aussi pouvoir établir deux ponts hydrogène avec deux doublets non liants des atomes d'oxygène de deux molécules d'éther, mais celles-ci sont beaucoup plus encombrantes. La miscibilité n'est donc pas nécessairement avantageuse et la solubilité sera limitée.



En revanche, l'eau et le *n*-hexane ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) sont extrêmement peu solubles l'un dans l'autre et sont donc **non miscibles**. En effet, l'association des molécules d'eau (ponts hydrogène) ne sera pas détruite et remplacée par des interactions solvant-soluté (uniquement de type London entre l'eau et le *n*-hexane). Dans ce cas, le bilan énergétique est défavorable et les deux composés ne se mélangent pas, formant deux phases liquides distinctes.



- ..... Ponts H entre molécules de solvant et de soluté
- ..... Ponts H entre molécules de solvant
- Soluté entièrement miscible avec l'eau

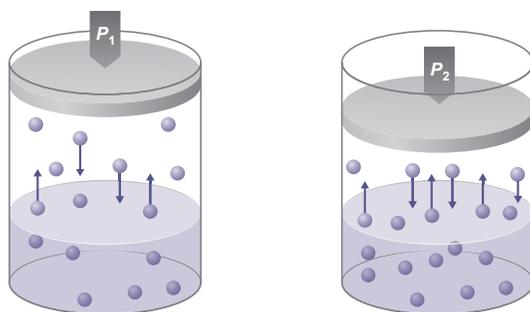


- ..... Ponts H entre molécules de solvant
- Molécules insolubles – séparation de phases

### Cas des solutés gazeux

Le chimiste anglais William Henry (1774-1836) fut le premier à comprendre que la solubilité d'un gaz à une température précise et constante est directement proportionnelle à la

pression partielle que le gaz exerce sur ce liquide. Autrement dit, plus la pression partielle d'un soluté gazeux sur un liquide est élevée, plus la quantité de gaz qui se dissout dans ce liquide est importante. Comme le montre la figure ci-dessous.



À l'équilibre, cette relation s'exprime par la **loi de Henry** :

$$s_i = k_H \cdot p_i$$

$s_i$  : solubilité du gaz  $i$  (concentration du gaz  $i$  dissous dans la solution) ;

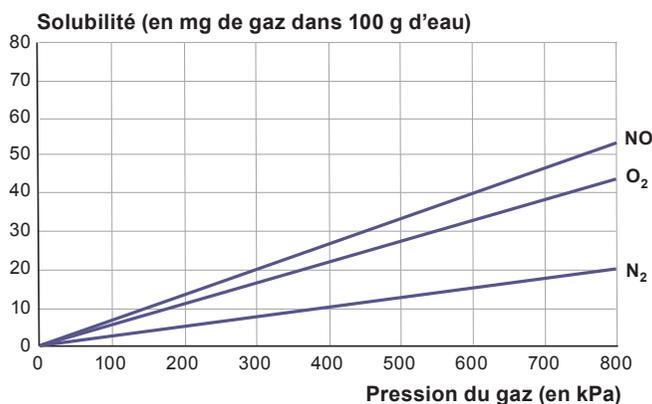
$p_i$  : pression partielle du gaz  $i$  ;

$k_H$  : constante de Henry pour le gaz  $i$  à une température donnée.

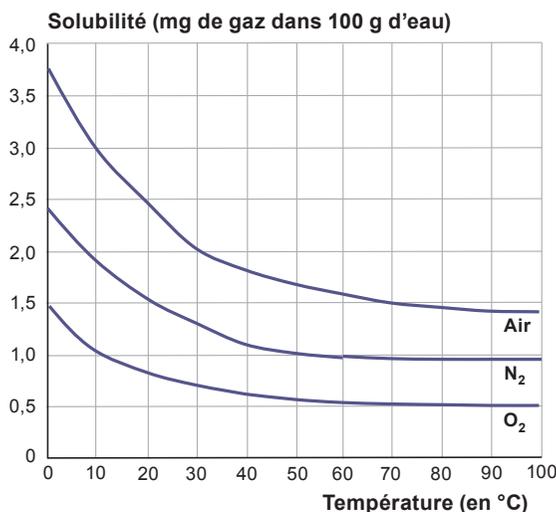
Le tableau suivant reprend les constantes de Henry de quelques gaz à 25 °C :

Gaz	$k_H$ (mol · L <sup>-1</sup> · atm <sup>-1</sup> ) à 25 °C
CO <sub>2</sub>	$2,3 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$8,5 \cdot 10^{-4}$
N <sub>2</sub>	$7,0 \cdot 10^{-4}$
O <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-3}$

La solubilité dans l'eau de différents gaz en fonction de leur pression partielle est représentée dans la figure ci-dessous :



Comme la dissolution d'un gaz dans un liquide est un processus exothermique, la solubilité d'un gaz diminue lorsque la température augmente (voir figure suivante).



Plusieurs situations de la vie courante illustrent l'importance de la pression sur la solubilité d'un gaz :

- l'effervescence observée lorsqu'on ouvre une bouteille de boisson gazeuse, comme le champagne (diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub> dissous lorsque sa pression partielle est abaissée) ;
- l'embolie gazeuse (obstruction des vaisseaux sanguins par des bulles de gaz, essentiellement He et N<sub>2</sub>) accompagnant une brusque décompression (désaturation) de l'air respiré par des plongeurs sous-marins remontant trop rapidement à la surface.

## Fiche 6

# Concentrations équivalentes et normalité

Si les unités le plus fréquemment rencontrées pour décrire une solution sont la concentration molaire (ou molarité), le pourcentage en masse, la molalité et la fraction molaire, on rencontre encore la notion de concentration équivalente (ou normalité) dans le domaine médical, lors de la consultation de résultats de prises de sang, d'analyses d'urine ou d'autres analyses biochimiques.

La **concentration équivalente** d'une solution ( $C_{\text{Eq}}$ ), également appelée « **normalité** » ( $N$ ) d'une solution, peut être définie comme le nombre d'équivalents de soluté ( $N_{\text{Eq}}$ ) présents dans un certain volume de solution :

$$C_{\text{Eq}} = \frac{N_{\text{Eq}}}{V_{\text{solution}}}$$

Cette concentration équivalente s'exprime en équivalent par litre (Eq · L<sup>-1</sup>).

$$\rightarrow C_{\text{Eq}} (\text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}) = C (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot N_{\text{Eq}} (\text{Eq} \cdot \text{mol}^{-1})$$

La notion d'équivalent dépend du type de réaction qui se déroule en solution et donc du type de réactif auquel on se réfère. Ceci nous amène donc à définir l'équivalent de

manière différente, selon qu'on considérera un acide, une base, un sel, un oxydant ou un réducteur.

## Pour un acide

Un équivalent représente le nombre de moles d'ions  $H^+$  (ou  $H_3O^+$ ) qui sont libérés par une mole d'acide.

$$N_{\text{Eq (acide)}} = n_{H^+ \text{ libérés}}$$

Dès lors, une solution normale (solution 1 N ou  $1 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$ ) d'acide contient, par litre de solution, une quantité d'acide capable de fournir une mole de protons.

Ainsi, pour HCl ou  $HNO_3$ , une solution 1 N ( $1 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$ ) correspond à une solution  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour  $H_2SO_4$ , dont la dissociation totale fournit deux protons, une solution 1 N ( $1 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$ ) correspond à une concentration molaire de  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Exemple

Une solution de sulfate d'hydrogène (acide sulfurique)  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  correspond à une concentration équivalente de  $0,20 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$ .

En effet, une mole d' $H_2SO_4$  peut céder deux moles de protons.

→  $N_{\text{Eq (acide)}} = 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$  et donc :

$$C_{\text{Eq}} = C \cdot N_{\text{Eq (acide)}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,20 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$$

## Pour une base

Un équivalent représente le nombre de moles d'ions  $H^+$  (ou  $H_3O^+$ ) qui sont captés par une mole de base. Pour les bases des familles des alcalins et des alcalino-terreux, cela correspond au nombre de moles d'ions  $OH^-$  qui peuvent être libérés.

$$N_{\text{Eq (base)}} = n_{H^+ \text{ captés}} = n_{OH^- \text{ libérés}}$$

Ainsi, pour NaOH, une solution 1 N correspond à une solution  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour  $Mg(OH)_2$ , capable de libérer deux ions  $OH^-$ , une solution 1 N ( $1 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$ ) correspond à une concentration molaire de  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Exemple

Une solution d'hydroxyde d'aluminium  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  correspond à une concentration équivalente de  $0,15 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$ .

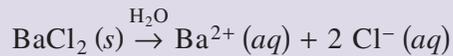
En effet, une mole de  $Al(OH)_3$  peut capter trois moles de protons.

→  $N_{\text{Eq (base)}} = 3 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$  et donc :

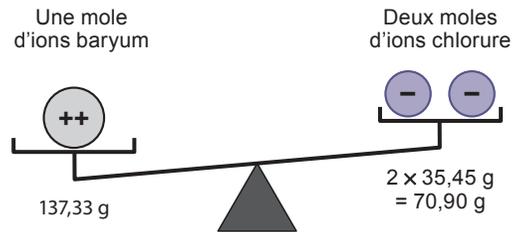
$$C_{\text{Eq}} = C \cdot N_{\text{Eq (base)}} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 3 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,15 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$$

## Pour un sel

Prenons l'exemple du chlorure de baryum,  $BaCl_2(s)$ . Une mole de cet électrolyte se dissocie en solution aqueuse selon :

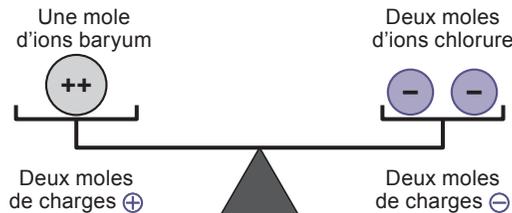


Suite à cette dissociation en ions, on forme deux moles d'ions chlorure (c'est-à-dire  $2 \times 35,45 \text{ g} = 70,90 \text{ g}$ ) et une mole d'ions baryum (c'est-à-dire  $137,33 \text{ g}$ ).



Il n'y a donc pas d'égalité entre les quantités massiques des anions et des cations : la « balance massique » est en déséquilibre.

Par contre, la « balance ionique » est en équilibre : la dissociation d'une mole de chlorure de baryum fournira autant de charges positives ( $\text{Ba}^{2+}$ ) que de charges négatives ( $\text{Cl}^{-}$ ). L'électroneutralité est respectée.



Si le nombre d'équivalents ( $N_{\text{Eq}}$ ) est défini comme le nombre de charges électriques élémentaires dans une mole d'ions, on se retrouve, dans chaque plateau de la balance à l'équilibre, avec 2 équivalents.

Le nombre d'équivalents est donc le nombre de moles de l'ion multiplié par la charge de l'ion :

$$N_{\text{Eq}(\text{ion})} = \text{nombre de charges élémentaires dans une mole d'ions} \\ = n_{\text{ion}}(\text{mol}) \times \text{charge de l'ion}$$

Dans notre exemple :

$\text{Cl}^{-}$  (charge = 1) → Une charge électrique élémentaire par mole d'ions

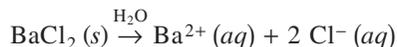
$$\rightarrow N_{\text{Eq}} = 1 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\text{Ba}^{2+}$  (charge = 2) → Deux charges électriques élémentaires par mole d'ions

$$\rightarrow N_{\text{Eq}} = 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exemple 1

Si la concentration d'une solution aqueuse de chlorure de baryum est de  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la concentration équivalente en ions  $\text{Ba}^{2+}$  et en ions  $\text{Cl}^-$  sera de  $2 \text{ mEq} \cdot \text{L}^{-1}$ . En effet, en solution aqueuse, le chlorure de baryum se dissocie selon :



Pour  $\text{Ba}^{2+}$ , il y a deux charges élémentaires par mole  $\rightarrow N_{\text{Eq}} = 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

Comme  $C_{\text{Eq}} = C \cdot N_{\text{Eq}} \rightarrow C_{\text{Eq Ba}^{2+}} = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \text{ mEq} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour  $\text{Cl}^-$ , il y a une charge élémentaire par mole  $\rightarrow N_{\text{Eq}} = 1 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

Comme, lors de la dissociation en ions, on libère 2 moles d'ions  $\text{Cl}^-$  :

$$\rightarrow C_{\text{Eq Cl}^-} = 2 \times 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \text{ mEq} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour l'électrolyte en solution aqueuse, on voit donc que  $C_{\text{Eq (anions)}} = C_{\text{Eq (cations)}}$  : l'électroneutralité de la solution est toujours respectée.

### Exemple 2

On dissout 15,20 g de sulfate d'aluminium dans 500 mL d'eau.

Calculez la concentration molaire et la concentration équivalente de la solution.

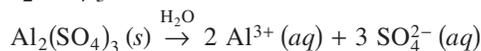
15,2 g de sulfate d'aluminium,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , correspond à une quantité de matière :

$$n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} = \frac{15,20 \text{ g}}{342,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0444 \text{ mol}$$

La concentration molaire de la solution vaut donc :

$$C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{V_{\text{solution}}} = \frac{0,0444 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,0888 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En solution aqueuse,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  se dissocie selon :



Dès lors,

$$C_{\text{Al}^{3+}} = 2 \times 0,0888 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,178 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 3 \times 0,0888 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,267 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme la charge de l'ion aluminium vaut 3  $\rightarrow N_{\text{Eq Al}^{3+}} = 3 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$C_{\text{Eq Al}^{3+}} = 3 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,178 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,534 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$$

et comme la charge du radical sulfate vaut 2  $\rightarrow N_{\text{Eq SO}_4^{2-}} = 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$C_{\text{Eq SO}_4^{2-}} = 2 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,267 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,534 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$$

## Pour des oxydants et des réducteurs

La concentration des solutions d'oxydants et de réducteurs est également parfois exprimée en « normalité » ou en « concentration équivalente ».

1 Eq représente la quantité d'agent oxydant ou réducteur qui peut accepter ou fournir une mole d'électrons. Cela correspond donc, soit à une mole d'oxydant divisée par le nombre d'électrons que ce composé peut capter, soit à une mole de réducteur divisée par le nombre d'électrons que ce composé peut céder.

$N_{\text{Eq}}$  = nombre d'électrons captés ou cédés

Dès lors, une solution normale (solution 1 N ou  $1 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$ ) d'un oxydant ou d'un réducteur contient, par litre, une quantité correspondant à la mise en jeu d'une mole d'électrons dans la réaction d'oxydo-réduction à laquelle il doit participer.

Ainsi, le fer(II) dans  $\text{FeSO}_4$  peut s'oxyder en fer(III) en cédant un électron (voir chapitre 2) :



Une solution  $1 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{FeSO}_4$  correspondra donc à une solution  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

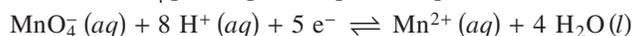
De même, chaque élément chrome(VI) dans  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  peut se réduire en chrome(III) en acceptant trois électrons :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{ H}^+(\text{aq}) + 6 \text{ e}^{-} \rightleftharpoons 2 \text{ Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$

Une solution  $1 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  correspondra donc à une solution  $1/3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de Cr(VI), soit  $1/6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (2 atomes de Cr dans la formule).

### Exemple

Une solution de permanganate de potassium  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  correspond à une concentration équivalente de  $0,75 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$ .

En effet, une mole de  $\text{KMnO}_4$  peut capter (au plus) cinq moles d'électrons :



→  $N_{\text{Eq}(\text{oxydant})} = 5 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1}$  et donc :

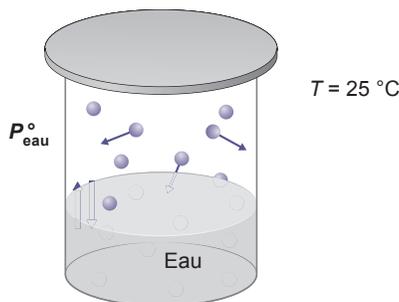
$$C_{\text{Eq}} = C \cdot N_{\text{Eq}(\text{oxydant})} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 5 \text{ Eq} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,75 \text{ Eq} \cdot \text{L}^{-1}$$

## Fiche 7

# Pression de vapeur des solutions

Dans le cas de solutions idéales, c'est-à-dire de solutions diluées où les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques, on peut observer qu'à une température précisée, la pression de vapeur de la solution est inférieure à celle du solvant pur.

On appelle **pression de vapeur** (ou **tension de vapeur**) **d'un liquide pur** ( $P_v^{\circ}$ ) la pression partielle exercée par la vapeur sur le liquide, à une température définie, lorsqu'on se trouve en milieu fermé et que l'équilibre dynamique est en place.



La pression de vapeur d'un solvant (d'un soluté) au-dessus d'une solution est le produit de la pression de vapeur du solvant (du soluté) pur par la fraction molaire du solvant (du soluté) dans la solution.

Une solution idéale est une solution qui obéit à la **loi de Raoult**, qui stipule que, dans une solution, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant  $i$  est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide :  $P_i = x_i \cdot P_i^\circ$ . La constante de proportionnalité est simplement la pression de vapeur du composé  $i$  pur.

Deux situations distinctes peuvent se présenter :

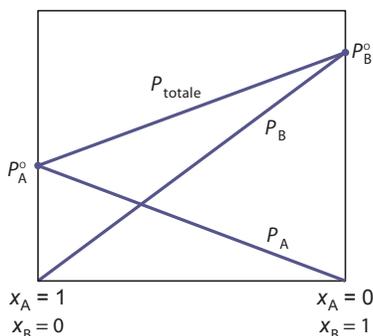
## Si le soluté est volatil

$$P_{\text{solution}} = P_{\text{solvant}} + P_{\text{soluté}} = x_{\text{solvant}} \cdot P_{\text{solvant}}^\circ + x_{\text{soluté}} \cdot P_{\text{soluté}}^\circ$$

- $P_{\text{solution}}$  : pression de vapeur de la solution ;
- $P_{\text{solvant}}^\circ$  (soluté) : pression de vapeur du solvant (soluté) pur ;
- $x_{\text{solvant}}$  (soluté) : fraction molaire du solvant (soluté) dans la solution.

Graphiquement, cette relation se traduit par la figure suivante :

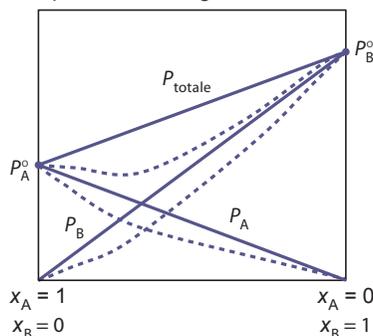
**Solutions idéales**  
Pression de vapeur d'un mélange de deux constituants A et B



Toutefois, la majorité des solutions ne sont pas idéales puisque leur formation s'accompagne d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur et on observe dans ce cas des déviations, soit positives, soit négatives, par rapport à la loi de Raoult.

- Si la formation de la solution s'accompagne d'un dégagement de chaleur ( $\Delta H_{\text{diss}} < 0$ ), cela signifie que la solution est plus stable que les deux constituants pris séparément. La pression de vapeur réelle de la solution sera dès lors plus faible que la pression prévue par la relation de Raoult et on observera des déviations négatives par rapport à celles-ci comme le montre la figure ci-dessous :

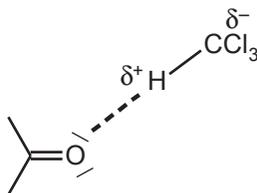
**Solutions non idéales**  
Pression de vapeur d'un mélange de deux constituants A et B



Les traits pointillés symbolisent les déviations négatives.

## Exemple

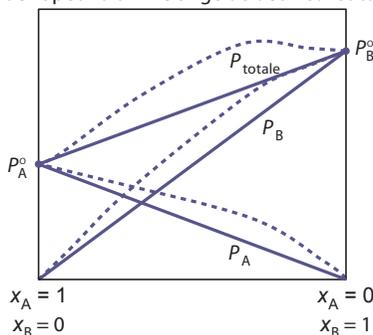
Lorsqu'on mélange du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) et de l'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), l'unique atome d'hydrogène de la molécule de chloroforme est attiré vers l'atome d'oxygène de la molécule d'acétone et forme un pont hydrogène. Cette interaction n'existe ni dans le chloroforme pur, ni dans l'acétone pure.



*N.B.* : Les atomes d'hydrogène des groupements méthyle dans l'acétone n'ont pas les caractéristiques électriques appropriées ( $\text{H}^{\delta+}$ ) pour former des ponts hydrogène. Dans le chloroforme, ce sont les trois atomes électronégatifs de chlore qui attirent les électrons des atomes de carbone et d'hydrogène vers eux et permettent ainsi à l'atome d'hydrogène d'être déficient  $\delta^+$ .

• Si la formation de la solution s'accompagne d'une absorption de chaleur ( $\Delta H_{\text{diss}} > 0$ ), cela signifie que la solution est moins stable que les deux constituants pris séparément. La pression de vapeur réelle de la solution sera dès lors plus grande que la pression prévue par la relation de Raoult et on observera des déviations positives (figure ci-dessous).

**Solutions non idéales**  
Pression de vapeur d'un mélange de deux constituants A et B



Les traits pointillés symbolisent les déviations positives.

## Exemple

Les solutions qui présentent des déviations positives à la loi de Raoult résultent souvent du mélange d'un liquide polaire avec un liquide non polaire. La forte attraction entre deux molécules polaires est remplacée par l'attraction plus faible entre molécules polaires et non polaires, ce qui donne lieu à un état énergétique défavorable (mélange acétone et sulfure de carbone,  $\text{CS}_2$ , par exemple).

*N.B.* : Les diagrammes de déviation par rapport à la loi de Raoult ne sont pas représentés à l'échelle. Ils donnent l'allure des courbes à titre indicatif.

## Si le soluté est non volatil

Si un soluté est non volatil, cela signifie que sa pression de vapeur est nulle.

Dans ce cas,  $P_{\text{solution}} = x_{\text{solvant}} \cdot P_{\text{solvant}}^{\circ}$

La pression de vapeur de la solution, quelle que soit la température, est inférieure à celle du solvant pur (car  $x_{\text{solvant}} < 1$ ).

À l'échelle microscopique, l'abaissement de la tension de vapeur d'une solution par rapport à celle du solvant pur est attribué en partie à l'hydratation du soluté. Si on reprend l'exemple du NaCl solide (voir fiche 5), les ions  $\text{Na}^+(\text{aq})$  et  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  en solution s'entourent d'une couche de molécules d'eau et retiennent celles-ci au sein du liquide. De ce fait, la fréquence de passage des molécules d'eau en phase gazeuse est diminuée en raison du plus grand nombre d'interactions présentes en solution. Par conséquent, la tension de vapeur de la solution est également abaissée.

### Exemple

À 80 °C, la tension de vapeur de l'eau pure est de 0,467 atm. En se basant sur la loi de Raoult, calculez la tension de vapeur d'une solution préparée en dissolvant 56,0 g de saccharose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) dans 100,0 g d'eau. Calculez également l'abaissement de la pression de vapeur de l'eau à cette température.

$$P_{\text{solution}} = x_{\text{eau}} \cdot P_{\text{eau}}^{\circ} \text{ (loi de Raoult)}$$

$$x_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}$$

$$x_{\text{eau}} = \frac{\frac{100,0 \text{ g}}{18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{100,0 \text{ g}}{18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{56,0 \text{ g}}{342,34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 0,971$$

$$P_{\text{solution}} = 0,971 \times 0,467 \text{ atm} = 0,453 \text{ atm}$$

L'abaissement de la tension de vapeur d'eau dû à la présence de saccharose dissous est égal

$$\text{à : } \Delta P = P_{\text{eau}}^{\circ} - P_{\text{solution}} = 0,467 \text{ atm} - 0,453 \text{ atm} = 0,014 \text{ atm}$$

## Fiche 8

# Diagrammes de phases des solutions

Une solution peut se vaporiser ou se congeler comme un solvant pur. Cependant, les conditions d'équilibre entre les phases sont différentes de celles du solvant pur.

Nous n'envisagerons, dans la suite du propos, que les **diagrammes de phases** de solutions contenant des solutés non volatils, c'est-à-dire des solutés dont on peut considérer que la tension de vapeur au-dessus du liquide est nulle.

Si on prend l'exemple du diagramme de phases de l'eau, celui-ci se modifie de la façon suivante :