

6. Propriétés des solutions

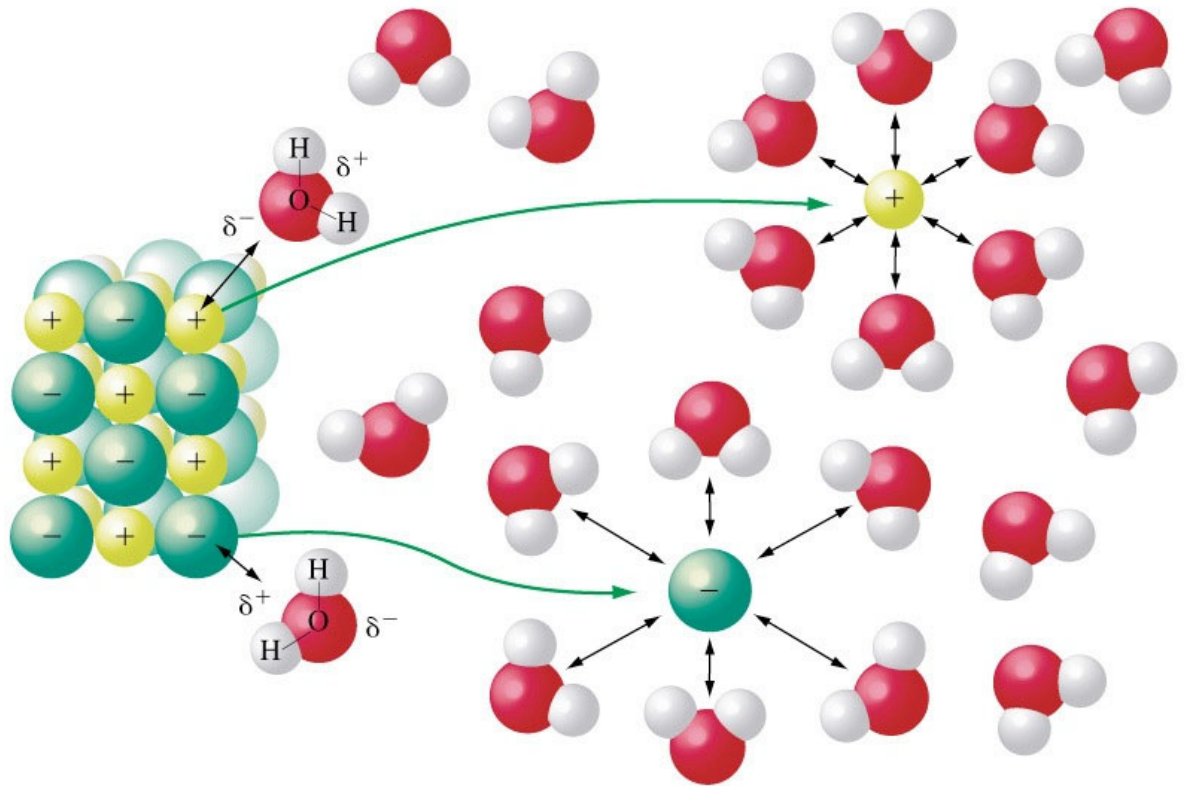


Dissolution et solvation

Les solides se dissolvent dans un solvant lorsque leurs molécules ou leurs ions sont attirés par les molécules du solvant et se séparent du cristal.

Les interactions existant en solution entre les molécules ou les ions séparés du solide et les molécules du solvant stabilisent le soluté en entourant chaque particule d'une sphère de molécules de solvant. Ce processus est appelé **solvation**.

La solution est réputée être une **solution saturée** lorsque le soluté dans la solution est en équilibre dynamique avec le solide non dissout.



Enthalpie de dissolution

La chaleur libérée ou absorbée par mole lorsqu'une substance se dissout à $P = \text{cste}$ pour former une solution très diluée est appelée **enthalpie de dissolution**, et est notée dans les conditions standard ΔH^0_{sol} .

Le phénomène de dissolution peut être vu comme la succession de deux étapes virtuelles : Dans la première, les ions ou les molécules du solide doivent vaincre leur attraction réciproque et rompre la cohésion du solide pour se séparer. Cette étape est naturellement endothermique et son enthalpie correspond à **l'enthalpie de cohésion** du solide $\Delta H^0_{\text{coh}} > 0$. La seconde étape consiste en la solvatation des particules séparés du solide par les molécules de solvant. Ce processus qui crée des liaisons ions-solvant est exothermique. La chaleur libérée correspond à une **enthalpie de solvatation** (ou **d'hydratation** dans le cas de H_2O) $\Delta H^0_{\text{hyd}} < 0$.

Comme $\Delta H^0_{\text{sol}} = \Delta H^0_{\text{coh}} + \Delta H^0_{\text{hyd}}$, suivant que $|\Delta H^0_{\text{hyd}}|$ est plus grand ou plus petit que $|\Delta H^0_{\text{coh}}|$, en valeur absolue, ΔH^0_{sol} pourra être positive ou négative.

Sel	ΔH^0_{sol} [kJ·mol ⁻¹]	Cation	ΔH^0_{hyd} [kJ·mol ⁻¹]	Anion	ΔH^0_{hyd} [kJ·mol ⁻¹]
LiF	+ 4.9	Li ⁺	- 558	F ⁻	- 483
NaCl	+ 3.9	Na ⁺	- 444	Cl ⁻	- 340
CaBr ₂	- 103.1	Ca ²⁺	- 1657	Br ⁻	- 309
AlI ₃	- 385	Al ³⁺	- 2537	I ⁻	- 296

Solubilité et entropie

Le tableau de la page précédente montre que la dissolution de NaCl, par exemple, est un processus endothermique. De même, dans le cas du nitrate de potassium KNO_3 , un sel pourtant très soluble, l'enthalpie de dissolution est de $\Delta H_{sol}^0 = + 35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Du point de vue entropique, le passage des ions de leur arrangement ordonné dans le solide cristallin à un état solvaté, mais globalement plus désordonné, fait augmenter l'entropie. D'autre part, la solvation étant une organisation locale des molécules autour des ions, elle tend à faire diminuer l'entropie. En général, le bilan entropique favorise la dissolution du solide cristallin. $\Delta S_{sol} > 0$ permet donc de compenser une enthalpie de dissolution ΔH_{sol} positive en aboutissant à une enthalpie libre $\Delta G_{sol} < 0$ et donc aux conditions dans lesquelles la dissolution sera spontanée.

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T \cdot \Delta S_{sol}$$

Le bilan entropique peut devenir défavorable cependant dans les cas où les ions sont petits, porteurs d'une densité de charge élevée, car ils auront tendance à être plus fortement solvatés, attirant et ordonnant un plus grand nombre de molécules de solvant autour d'eux. Dans le cas de la dissolution de gaz, le bilan entropique sera généralement défavorable : $\Delta S_{sol} < 0$.

$\Delta S_{sol} > 0$ implique que ΔG_{sol} diminue avec une augmentation de la température, donc que la solubilité augmente avec T . Par contre, si $\Delta S_{sol} < 0$ (solution d'un gaz par exemple), alors ΔG_{sol} augmente avec T : la solubilité diminue avec l'augmentation de T .

Règle de similitude

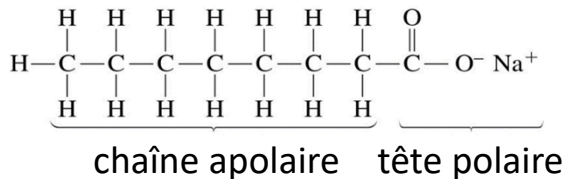
La solubilité d'une substance dépend du choix du solvant et de la substance elle-même. NaCl par exemple est très soluble dans l'eau mais insoluble dans le benzène. Inversement, la graisse (des molécules à longue chaîne hydrocarbonée) se dissout dans le benzène, mais pas dans l'eau.

La **règle de similitude** veut que des molécules aux caractéristiques semblables puissent agir réciproquement comme solvant et soluté. Cette règle reflète le fait que les attractions entre les particules du soluté à l'état solide doivent être remplacées par des attractions soluté-solvant lorsque la solution se forme. Si les nouvelles interactions sont semblables à celles qu'elles remplacent, il faut très peu d'énergie pour former la solution.

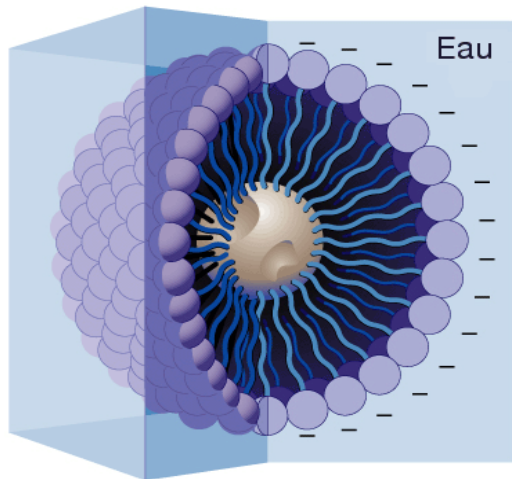
Des solides ioniques et des molécules facilement polarisables seront dissous par des **solvants polaires**, dont les molécules sont porteuses d'un dipôle électrique (comme l'eau ou l'acétone, par exemple). On parlera volontiers dans ce cas de substance **hydrophiles**.

Des **molécules apolaires** (sans charge électrostatique ni dipôle électrique et difficilement polarisables) ne se dissoudront que dans des solvants également apolaires. Les interactions avec un solvant polaire, tel que l'eau, se solderont pour des molécules apolaires par un changement de l'enthalpie libre positif $\Delta G_{sol} > 0$. On parlera alors d'interactions **hydrophobes**.

Molécules amphiphiles



Les savons et les détergents constituent une application de la règle de similitude. Les savons sont des sels de sodium d'acides carboxyliques à longue chaîne, tel que l'octanoate représenté ici. Les anions (ions négatifs) de ces molécules possèdent à la fois une tête polaire hydrophile et une chaîne hydrocarbure apolaire hydrophobe. On parle de **molécules amphiphiles**.



C'est cette double aptitude qui permet aux molécules de détergent de dissoudre les graisses dans l'eau. Les chaînes apolaires plongent dans la goutte de graisse en formant une sphère, appelée **micelle**, dont la structure tri-dimensionnelle tend à minimiser les interactions hydrophobes. Les têtes ioniques restées en surface assurent par ailleurs la solubilité de l'ensemble dans l'eau.

Loi de Raoult

Quand un liquide A dans un mélange est en équilibre avec sa vapeur sous une pression partielle P_A , les potentiels chimiques de A dans les deux phases sont égaux :

$$\mu_A(l) = \mu_A(g), \text{ or nous savons déjà que } \mu_A(g) = \mu_A^0 + RT \cdot \ln(P_A / P^0)$$

$$\text{Par analogie, dans le liquide, nous aurons: } \mu_A(l) = \mu_A^* + RT \cdot \ln a_A(l)$$

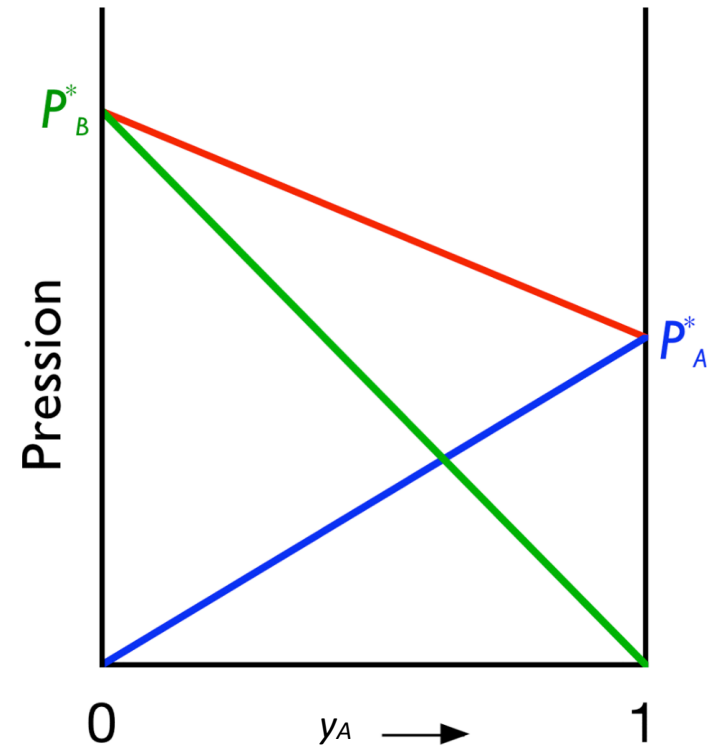
où μ_A^* est le potentiel chimique de A à l'état liquide pur. Dans une **solution idéale**, l'activité a_A du constituant A est donnée par sa fraction molaire y_A dans le liquide. Il découle alors :

$$\mu_A(l) = \mu_A^* + RT \cdot \ln y_A = \mu_A^0 + RT \cdot \ln(P_A / P^0)$$

Si on passe d'une pression P^0 à une pression P_A^* , correspondant à la pression de vapeur de A pur:

$$\mu_A^* = \mu_A^0 + RT \cdot \ln(P_A^* / P^0) \text{ et } \underline{P_A = y_A \cdot P_A^*}$$

La pression partielle P_j de la vapeur d'un constituant dans un mélange est proportionnelle à sa fraction molaire y_j dans la solution et à sa pression de vapeur P_j^* à l'état pur (**loi de Raoult**),



Loi de Henry

La loi de Raoult est une bonne description de la pression de vapeur P_A du solvant A dans une solution très diluée. Elle ne s'applique pas bien toutefois au soluté B. Dans une solution diluée, le soluté est en effet très loin de se trouver dans sa forme pure.

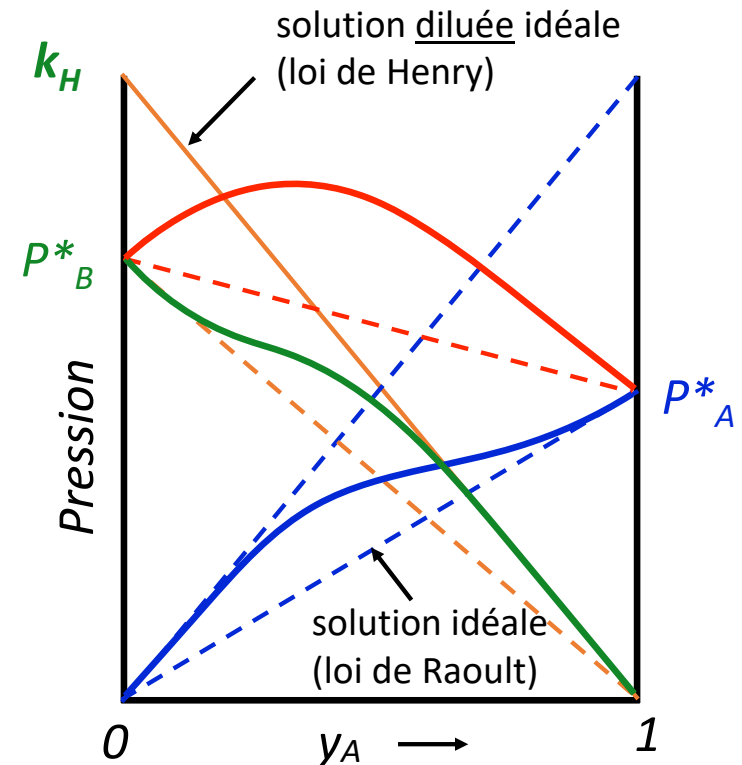
On trouve expérimentalement que la pression partielle de vapeur P_B du soluté B, par exemple de l'éthanol dilué dans l'eau, est en fait proportionnelle à sa fraction molaire y_B (l).

A la différence du solvant, la constante de proportionnalité n'est cependant pas égale à la pression de vapeur P_B^* du soluté pur.

Loi de Henry :
$$P_B = y_B(l) \cdot \mathcal{K}_H$$

La constante de Henry $\mathcal{K}_H$ est caractéristique du soluté. Elle est choisie de sorte que la droite $P_B = f(y_B)$ soit tangente à la courbe expérimentale en $y_B = 0$ ($y_A = 1$).

Les solutions suffisamment diluées pour que le soluté obéisse à la loi de Henry sont dites **solutions diluées idéales**.

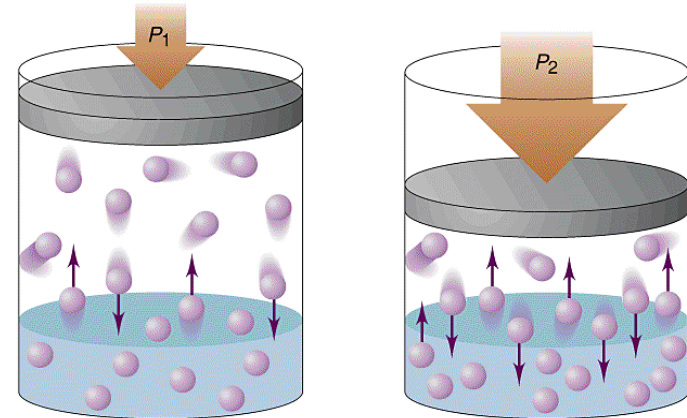


Solubilité des gaz

La loi de Henry permet de prévoir la solubilité d'un gaz dans un solvant. La fraction molaire du gaz en solution est proportionnelle à la pression partielle P_B du gaz au-dessus de la solution et donc à la pression totale P : $P_B = x_B(g) \cdot P$

$$y_B(l) = P_B / K_H = x_B(g) \cdot P / \mathcal{K}_H$$

La solubilité du gaz dans le solvant, donnée par $y_B(l)$, est d'autant plus grande que la constante de Henry est faible.



Soluté	k_H [Torr] à 20° C	
	H ₂ O	Benzène
CH ₄	$3.14 \cdot 10^5$	$4.27 \cdot 10^5$
CO ₂	$1.25 \cdot 10^6$	$8.57 \cdot 10^4$
H ₂	$5.34 \cdot 10^7$	$2.75 \cdot 10^6$
N ₂	$6.51 \cdot 10^7$	$1.79 \cdot 10^6$
O ₂	$3.30 \cdot 10^7$	$1.14 \cdot 10^6$

Propriétés colligatives

Un soluté modifie l'entropie d'une solution en introduisant un degré de désordre absent du solvant pur. On peut donc s'attendre à ce qu'il change ses propriétés physiques.

Outre l'abaissement de la pression de vapeur du solvant, déjà traité par la loi de Raoult, un soluté non volatil exerce trois influences principales:

- 1) Il entraîne une élévation de la température d'ébullition d'une solution
- 2) Il provoque un abaissement de la température de congélation
- 3) Il induit une pression osmotique

Ces quatre effets ne dépendent que du nombre de particules du soluté présentes et non pas de leur nature chimique. C'est pour cette raison que ces propriétés sont qualifiées de **colligatives** ("qui dépendent de l'ensemble").

Une solution aqueuse à $c_m = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ d'un non-électrolyte, par exemple, devrait avoir le même point d'ébullition, le même point de congélation et la même pression osmotique, quel que soit la nature du non-électrolyte. Une mole de NaCl libre en se dissociant en solution aqueuse deux fois plus de particules (en l'occurrence une mole de chacun des ions Na^+ et Cl^-) qu'une mole d'un non-électrolyte, tel que le sucre par exemple. On s'attend donc à ce que l'effet sur les propriétés physiques du solvant soit plus important à concentrations molaires identiques pour un électrolyte que pour un non-électrolyte.

Potentiel chimique du solvant

Pour comprendre l'origine des effets colligatifs, faisons les deux hypothèses suivantes:

- a) Le soluté n'est pas volatil et donc ne contribue pas à la vapeur au-dessus de la solution.
- b) Le soluté n'est pas soluble dans le solvant solide et donc la solution congelée contient du solvant pur

L'origine de tous les effets colligatifs est la diminution du potentiel chimique du solvant liquide A, due à la présence d'un soluté, comme l'exprime la relation :

$$\mu_A(l) = \mu_A^* + RT \cdot \ln a_A \qquad \text{avec: } a_A = y_A$$

En présence d'un soluté $y_A < 1$, $\ln a_A < 0$ et donc $\mu_A < \mu_A^*$. Les potentiels chimiques de la vapeur et du solvant congelé, par contre, ne changent pas du fait de la présence du soluté, puisque celui-ci n'est ni volatil, ni soluble dans le solide.

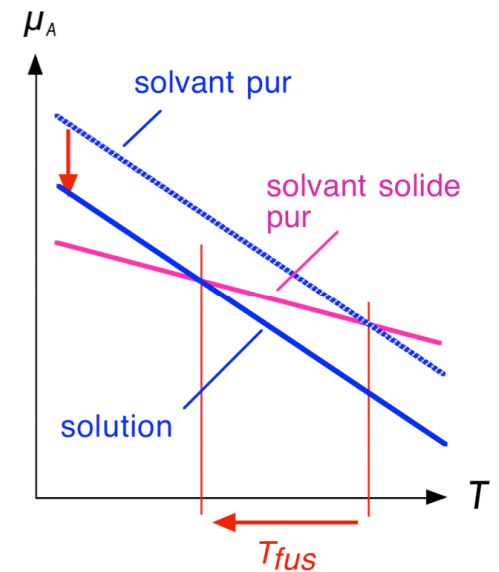
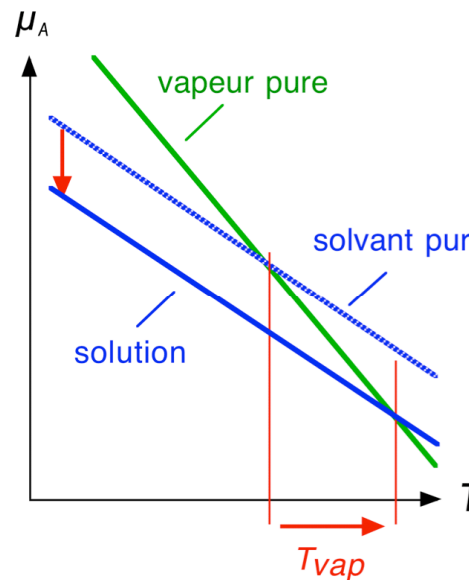
En vertu de la relation $dG = dH - TdS$, le potentiel chimique du solvant μ_A (son enthalpie libre molaire partielle) dans ses trois phases, gazeuse, liquide et solide, diminue linéairement avec la température T .

La diminution de μ_A avec la température est d'autant plus rapide que l'entropie S du solvant est grande. Comme l'entropie S de la vapeur est supérieure à celle du liquide, qui à son tour est supérieure à celle du solide, la droite $\mu_A = f(T)$ aura la pente la plus importante dans le cas de la vapeur et la plus faible dans le cas du solide.

Equilibres de phases

Le point d'intersection des droites $\mu_A = f(T)$ indique la température où le potentiel chimique du solvant est identique dans les deux phases et donc une situation où ces dernières sont en équilibre.

Les graphiques ci-dessous montrent que l'abaissement de la courbe du potentiel chimique $\mu_A = f(T)$ du solvant en présence de soluté implique bien une élévation de la température d'ébullition T_{vap} (équilibre entre solution liquide et solvant sous forme vapeur) et un abaissement de la température de congélation (ou de fusion) T_{fus} (équilibre entre solution liquide et solvant solide).



Constantes ébullioscopiques et cryoscopiques

On trouve empiriquement (et on peut le justifier thermodynamiquement) que l'élévation de la température d'ébullition (ou point d'ébullition) ΔT_{vap} et l'abaissement de la température de congélation (ou point de congélation) ΔT_{fus} sont tous deux proportionnels à la molalité colligative c_m de toutes les espèces du soluté :

$$\Delta T_{vap} = + K_b \cdot c_m$$

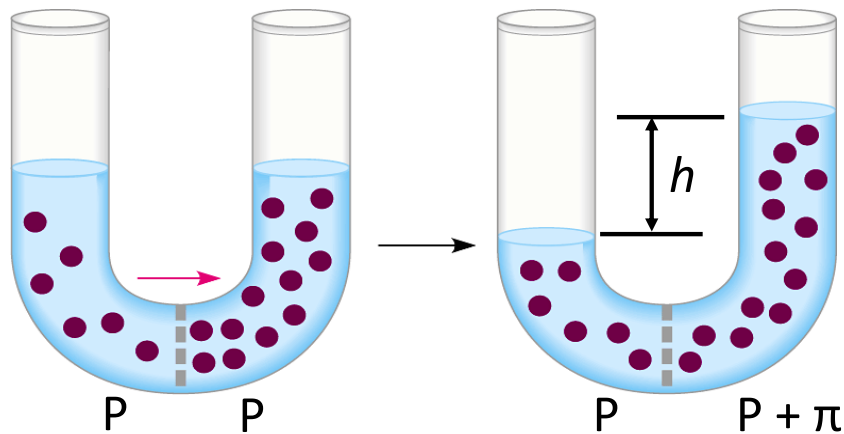
$$\Delta T_{fus} = - K_f \cdot c_m$$

K_b [$\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] est la **constante ébullioscopique** du solvant, et

K_f [$\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] sa **constante cryoscopique**.

Solvant	T_{fus} [°C]	K_f [$\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	T_{vap} [°C]	K_b [$\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]
acétone	-95.35	2,4	56,2	1.71
CCl_4	-23	29,8	76,5	4,95
benzène	5,5	5.12	80.1	2,53
cyclohexane	6,5	20.1	80,7	2,79
eau	0	1.86	100	0.51
phénol	43	7,27	182	3,04

Pression osmotique



On appelle **osmose** (d'un mot grec signifiant "poussée") le phénomène de passage d'un solvant pur dans une solution dont il est séparé par une **membrane semi-perméable**.

Une telle membrane comporte des pores nanométriques (mesoscopiques) laissant passer le solvant, mais bloquant les particules du soluté.

Le solvant circule du compartiment de plus faible concentration en soluté vers celui caractérisé par la plus forte concentration et tend donc à égaliser les concentrations de part et d'autre de la membrane.

La **pression osmotique** π est la pression que l'on doit appliquer à la solution pour stopper l'écoulement.

L'un des exemples les plus importants d'osmose est la circulation de fluides à travers les membranes cellulaires.

Dans le dispositif simple présenté dans le schéma ci-dessus, la pression qui s'oppose au passage du solvant provient de la hauteur h de la colonne de solution produite par le phénomène d'osmose lui-même.

Equation de van't Hoff pour la pression osmotique

Le potentiel chimique du solvant est le même de chaque côté de la membrane :

$$\mu_A (y_A, P + \pi) = \mu_A^* (P) , \text{ or on sait déjà que } \mu_A (l) = \mu_A^* + RT \cdot \ln y_A$$

$$\text{on a donc : } \mu_A (l) = \mu_A^* (P + \pi) + RT \cdot \ln y_A = \mu_A^* (P) \Rightarrow \Delta \mu_A^* = -RT \cdot \ln y_A$$

On se souvient également que $dG = V \cdot dP$. On aura donc :

$$\Delta \mu_A^* = \mu_A^* (P + \pi) - \mu_A^* (P) = V_A \cdot \Delta P = V_A \cdot \pi \Rightarrow \underline{V_A \cdot \pi = -RT \cdot \ln y_A}$$

La fraction molaire y_A du solvant est liée à la fraction molaire du soluté y_B par : $y_A = 1 - y_B$. Dans une solution diluée les approximations suivantes peuvent être faites :

$$\ln(1 - y_B) \approx -y_B , \quad y_B = n_B / n_{tot} \approx n_B / n_A , \text{ et } y_A \cdot V_A \approx V .$$

On aura donc au final :

$$\underline{\pi \cdot V \approx n_B RT} \quad \text{ou} \quad \pi \approx [\text{soluté}] \cdot RT$$

Cette relation approchée est appelée **l'équation de van't Hoff** pour la pression osmotique. On notera la similitude de cette équation avec celle des gaz parfaits !

Dans la plupart des cas, les approximations faites pour les solutions très diluées ne tiennent pas et l'équation de van't Hoff ne s'applique que pour $[\text{soluté}] \rightarrow 0$.

Osmométrie

L'une des applications les plus courantes de l'osmose est l'**osmométrie**, qui est la mesure des masses molaires des protéines et des polymères synthétiques à partir de la pression osmotique de leurs solutions.

Ces volumineuses molécules se dissolvent en donnant des solutions qui sont loin d'être idéales. On suppose alors que la loi de van't Hoff ne représente que le premier terme d'un développement (un viriel) :

$$\pi = [\text{soluté}] \cdot RT \{ 1 + B [\text{soluté}] + C [\text{soluté}]^2 + \dots \}$$

où B, C,... sont les coefficients **du viriel osmotique**.

La concentration molaire du soluté est liée à la concentration massique c_g [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$] par:

$c_g = M \cdot [\text{soluté}]$, où M est sa masse molaire.

$$\frac{\pi}{c_g} = \frac{RT}{M} + \frac{B \cdot RT}{M^2} c_g + \frac{C \cdot RT}{M^3} c_g^2$$

$(\pi / c_g) = f(c_g)$ est un polynôme dont l'extrapolation à l'origine ($c_g = 0$) fournit directement la masse molaire sous la forme du rapport RT / M .

