



# Propriétés des solutions

Enthalpie de dissolution, produit de solubilité, ions communs et constante de partage

Solutions idéales, non-idéales et loi de Raoult

Pression de vapeur et loi de Henry

Propriétés colligatives

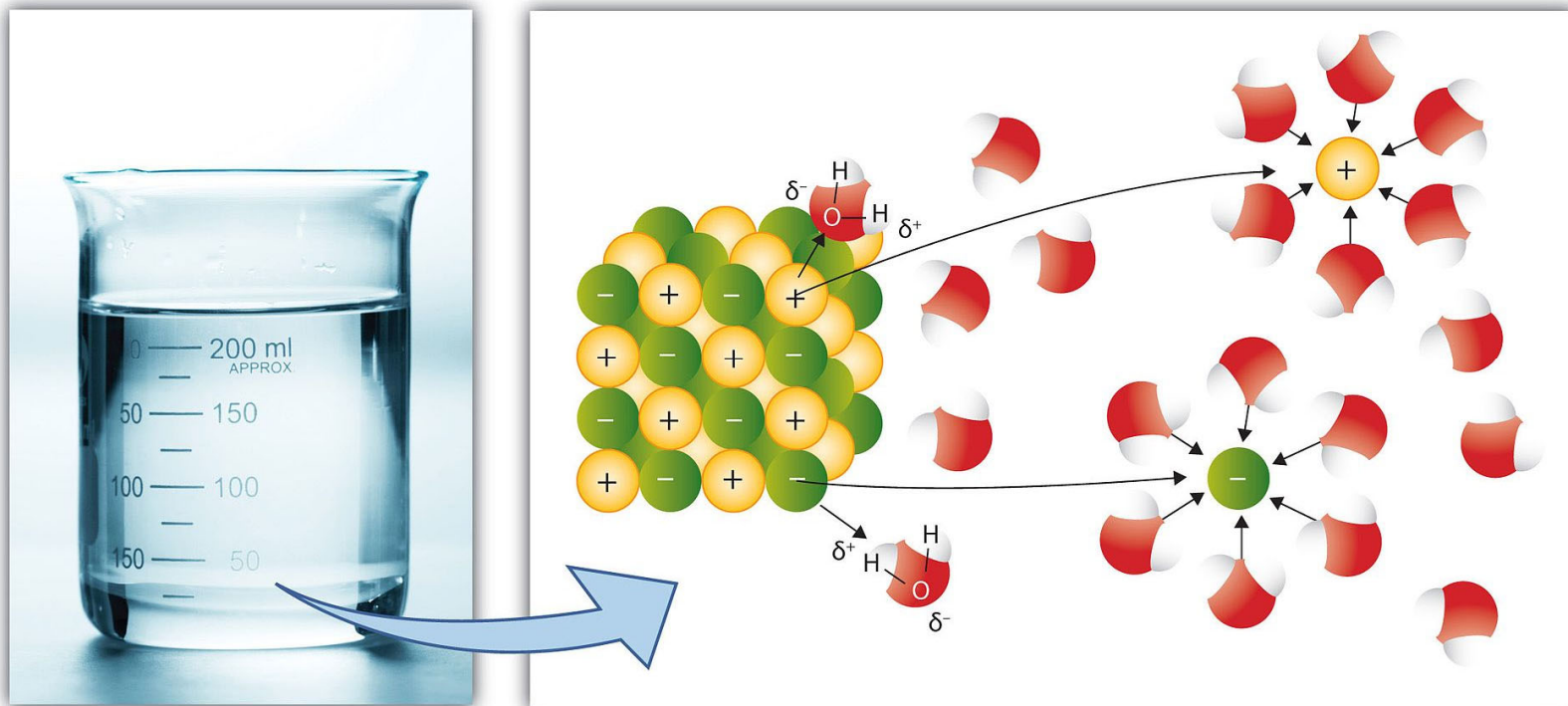
Osmose

# Dissolution d'un soluté dans un solvant



Interactions entre les molécules ou les ions séparés du cristal et les molécules de solvant

➔ stabilisation du soluté, chaque particule est entourée d'une sphère de molécules de solvant.

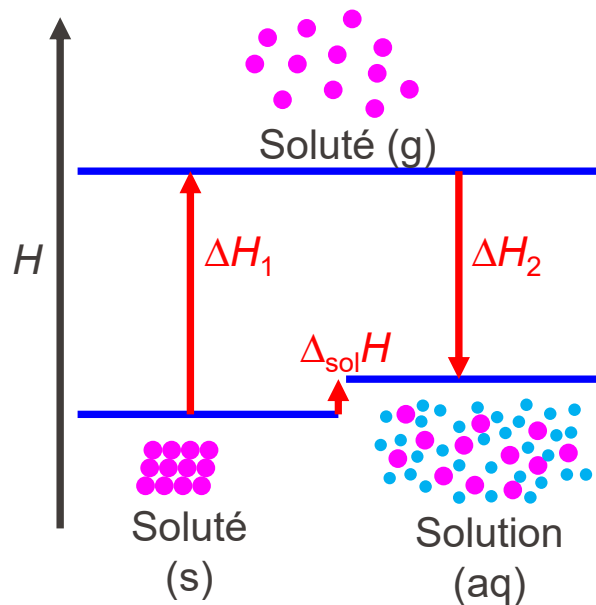


# Enthalpie de dissolution $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$

Définition :

➔ chaleur libérée ou absorbée par mole de substance qui se dissout pour former une **solution très diluée**, à pression constante.

Elle peut être vue comme la résultante de deux processus hypothétiques :



$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

(1) Vaporisation des molécules du soluté solide  $\Delta H_1 > 0$   
(énergie réticulaire de cohésion du solide)

(2) Hydratation des molécules de soluté dans le solvant  $\Delta H_2 < 0$   
(énergie de liaison du soluté avec le solvant)

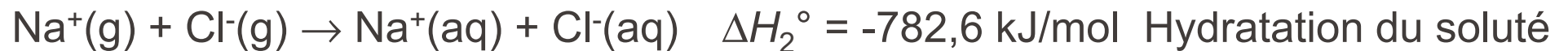
$\Delta_{\text{sol}}H = 0$  : solution idéale (forces intermoléculaires toutes les mêmes)  
interactions **Soluté-Soluté** = **Soluté-Solvant**

$\Delta_{\text{sol}}H < 0$  : dissolution exothermique  
interactions **Soluté-Solvant** > **Soluté-Soluté**

$\Delta_{\text{sol}}H > 0$  : dissolution endothermique:  
interactions **Soluté-Solvant** < **Soluté-Soluté**

$\Delta_{\text{sol}}H \gg 0$  Si l'entropie de solution ne peut compenser cet effet: très peu de solubilité

Exemple : Dissolution de NaCl (s) dans H<sub>2</sub>O (ℓ)



L'enthalpie de dissolution du NaCl dans l'eau est **endothermique** aux conditions standard.

Pour déterminer si la dissolution de NaCl dans l'eau est spontanée aux conditions standard, à 298 K, il faut aussi considérer  $\Delta_{\text{sol}}S^\circ$  (pour NaCl = +43 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>).

contribution positive à  $\Delta_{\text{sol}}S^\circ$  :  
séparation des molécules de soluté.

contribution négative à  $\Delta_{\text{sol}}S^\circ$  :  
molécules d'eau beaucoup plus ordonnées en présence d'ions.

# Enthalpie de dissolution $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$

Enthalpie de dissolution à 25°C en kJ/mol

Cation	Anion							
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Li <sup>+</sup>	+4,9	-37,0	-48,8	-63,3	-23,6	-18,2	-2,7	-29,8
Na <sup>+</sup>	+1,9	+3,9	-0,6	-7,5	-44,5	-26,7	+20,4	-2,4
K <sup>+</sup>	-17,7	+17,2	+19,9	+20,3	-57,1	-30,9	+34,9	+23,8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-1,2	+14,8	+16,0	+13,7	—	—	+25,7	+6,6
Ag <sup>+</sup>	-22,5	+65,5	+84,4	+112,2	—	+41,8	+22,6	+17,8
Mg <sup>2+</sup>	-12,6	-160,0	-185,6	-213,2	+2,3	-25,3	-90,9	-91,2
Ca <sup>2+</sup>	+11,5	-81,3	-103,1	-119,7	-16,7	-13,1	-19,2	-18,0
Al <sup>3+</sup>	-27	-329	-368	-385	—	—	—	-350

L'enthalpie de dissolution peut être positive ou négative.

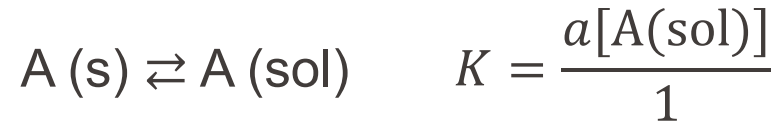
Pour une **solution idéale**:  $\Delta_{\text{sol}}H = 0$

L'entropie de dissolution est généralement positive (mais pas toujours: le solvant adopte parfois une structure très ordonnée autour du soluté). Pour que le composé se dissolve spontanément, il faut que  $\Delta_{\text{sol}}G < 0$ .

# EPFL Dissolution, précipitation et produit de solubilité

6

Equilibre entre un solide et sa forme dissoute dans une solution (soluté) :



→ **Produit de solubilité**  $K_s = a[A(sol)]$

Pour un composé ionique  $M_xL_y$  :



Une solution à l'équilibre avec un solide aura des concentrations maximales en solutés défini par  $K_s$ . On dit d'une telle solution qu'elle est **saturée**. En ajoutant un excès de soluté dans une solution saturée, celui-ci **précipite** sous forme solide.

## Exemple – produit de solubilité

- Le chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  a un produit de solubilité  $K_s$  de  $5,32 \cdot 10^{-12}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Quelle sont les concentrations des ions dans la solution saturée ?



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 5,32 \cdot 10^{-12}$$

Dans ce cas, tous les  $\text{Ag}^+$  (aq) et  $\text{CrO}_4^{2-}$  (aq) proviennent de la dissolution de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (s) qui va se dissoudre jusqu'à atteindre les valeurs de concentrations des ions du produit de solubilité. Une fois  $K_s$  atteint, le solide rajouté ne se dissout plus, la solution est saturée.

A saturation (à l'équilibre), on aura  $(n_0-x)$   $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  restant et il y aura  $2x$   $\text{Ag}^+$  et  $x$   $\text{CrO}_4^{2-}$ .

$$\begin{aligned} \Rightarrow K_s &= (2x)^2 \cdot x = 4x^3 = 5,32 \cdot 10^{-12} \\ \Rightarrow x &= 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

## Exemple – effet de l'ion commun

- Quelle quantité de chromate d'argent peut-on dissoudre dans une solution de 0,01 M en  $\text{AgNO}_3$  ?



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 5,32 \cdot 10^{-12}$$

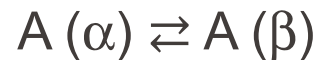
Les  $\text{Ag}^+$  (aq) de la solution de  $\text{AgNO}_3$  vont s'ajouter aux conditions initiales. On pourra donc dissoudre moins de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (s).

A saturation (à l'équilibre), on aura  $(n_0 - x)$   $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  restant et il y aura  $(c_0 + 2x)$   $\text{Ag}^+$  et  $x$   $\text{CrO}_4^{2-}$ .

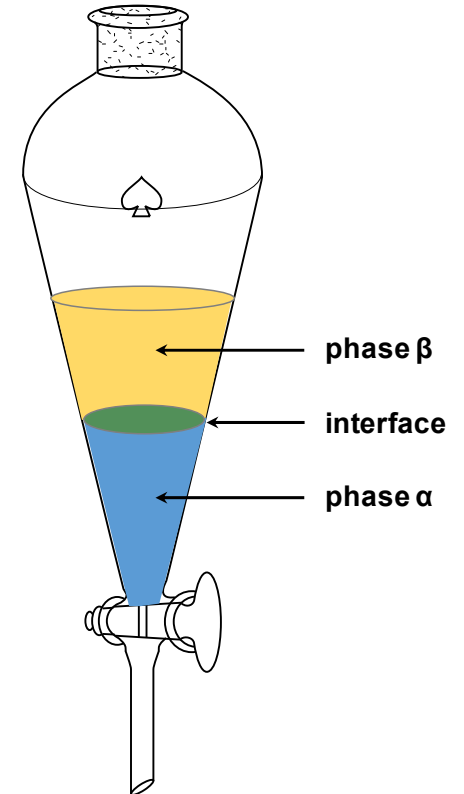
$$\begin{aligned} & c_0 \gg 2x \\ \Rightarrow K_s &= (c_0 + 2x)^2 \cdot x \cong c_0^2 \cdot x = 5,32 \cdot 10^{-12} \\ & \Rightarrow x \cong 5,32 \cdot 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

# Equilibres Liquide – liquide et Constante de partage $K_D$

- Certains liquides sont non-miscibles et se séparent en 2 phases distinctes (par exemple huile et eau).
- La phase la plus dense se situe en bas.
- Un soluté aura une solubilité différente dans les 2 phases.
- Un équilibre va s'établir entre les 2 phases à travers l'interface :



$$\text{Constante de partage : } K_D = \frac{a[A(\beta)]}{a[A(\alpha)]}$$



# Equilibres Liquide - liquide

- Les solvants non-miscibles sont :

**SOLVENT MISCIBILITY TABLE**

10

Solvent	Polarity Index	Refractive Index @20°C	UV(nm) Cutoff @1AU	Boiling Point(°C)	Viscosity (cPoise)	Solubility in water (%w/w)
Acetic Acid	6.2	1.372	230	118	1.26	100
Acetone	5.1	1.359	330	56	0.32	100
Acetonitrile	5.8	1.344	190	82	0.37	100
Benzene	2.7	1.501	280	80	0.65	0.18
n-Butanol	4.0	1.394	254	125	0.73	0.43
Butyl Acetate	3.9	1.399	215	118	2.98	7.81
Carbon Tetrachloride	1.6	1.466	263	77	0.97	0.08
Chloroform	4.1	1.446	245	61	0.57	0.815
Cyclohexane	0.2	1.426	200	81	1.00	0.01
1,2-Dichloroethane <sup>1</sup>	3.5	1.444	225	84	0.79	0.81
Dichloromethane <sup>2</sup>	3.1	1.424	235	41	0.44	1.6
Dimethylformamide	6.4	1.431	268	155	0.92	100
Dimethyl Sulfoxide <sup>3</sup>	7.2	1.478	268	189	2.00	100
Dioxane	4.8	1.422	215	101	1.54	100
Ethanol	5.2	1.360	210	78	1.20	100
Ethyl Acetate	4.4	1.372	260	77	0.45	8.7
Di-Ethyl Ether	2.8	1.353	220	35	0.32	6.89
Heptane	0.0	1.387	200	98	0.39	0.0003
Hexane	0.0	1.375	200	69	0.33	0.001
Methanol	5.1	1.329	205	65	0.60	100
Methyl-t-Butyl Ether <sup>4</sup>	2.5	1.369	210	55	0.27	4.8
Methyl Ethyl Ketone <sup>5</sup>	4.7	1.379	329	80	0.45	24
Pentane	0.0	1.358	200	36	0.23	0.004
n-Propanol	4.0	1.384	210	97	2.27	100
Iso-Propanol <sup>6</sup>	3.9	1.377	210	82	2.30	100
Di-Iso-Propyl Ether	2.2	1.368	220	68	0.37	
Tetrahydrofuran	4.0	1.407	215	65	0.55	100
Toluene	2.4	1.496	285	111	0.59	0.051
Tichloroethylene	1.0	1.477	273	87	0.57	0.11
Water	9.0	1.333	200	100	1.00	100
Xylene	2.5	1.500	290	139	0.61	0.018

 Immiscible

 Miscible

Immiscible means that in some proportions two phases will be produced

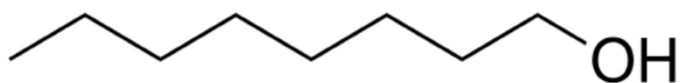
**Synonym Table**

- <sup>1</sup> Ethylene Chloride
- <sup>2</sup> Methylene Chloride
- <sup>3</sup> Methyl Sulfoxide
- <sup>4</sup> tert-Butyl Methyl Ether
- <sup>5</sup> 2-Butanone
- <sup>6</sup> 2-Propanol

Xylene  
 Water  
 Tichloroethylene  
 Toluene  
 Tetrahydrofuran  
 Di-Iso-Propyl Ether  
 Iso-Propanol  
 n-Propanol  
 Pentane  
 Methyl Ethyl Ketone  
 Methyl-t-Butyl Ether  
 Methanol  
 Hexane  
 Heptane  
 Di-Ethyl Ether  
 Ethyl Acetate  
 Ethanol  
 Dioxane  
 Dimethyl Sulfoxide  
 Dimethylformamide  
 Dichloromethane  
 1,2-Dichloroethane  
 Cyclohexane  
 Chloroform  
 Carbon Tetrachloride  
 Butyl Acetate  
 n-Butanol  
 Benzene  
 Acetonitrile  
 Acetone  
 Acetic Acid

# Constante de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ )

- La distribution de composés organiques non-polaire entre l'eau, des solides naturels (par ex., terre et sédiments) ou des organismes peuvent être considéré comme un processus de partage entre la phase aqueuse et la masse de matière organique.
- On peut utiliser des solvants organiques non-miscibles dans l'eau comme le n-octanol comme substitut pour des organismes, humus du sol, et d'autres phases organiques naturelles.
- La distribution de composés organiques entre l'eau et le n-octanol n'est pas identique que celle entre l'eau et des organismes mais semble être proportionnel.



n-octanol



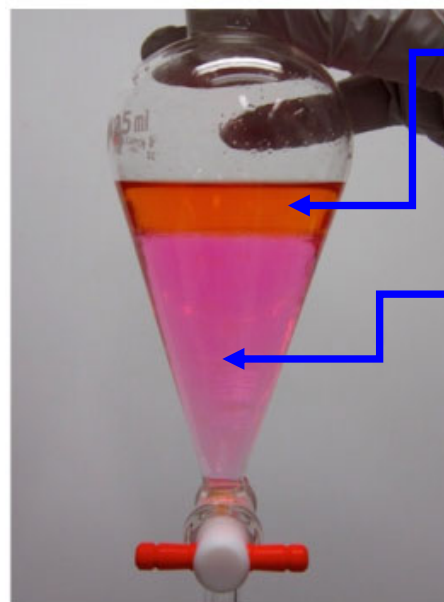
$$K_{ow} = \frac{[A(\text{octanol})]}{[A(\text{eau})]}$$

octanol / eau

# Mesure de $K_{ow}$



Ampoule à décanter  
secouée



Mesure concentration  
A dans n-octanol

Mesure concentration  
A dans eau

Attendre séparation et équilibre

$$K_{ow} = \frac{[A(\text{octanol})]}{[A(\text{eau})]} = \frac{n_{A(\text{octanol})} \cdot V_{\text{eau}}}{V_{\text{octanol}} \cdot n_{A(\text{eau})}}$$

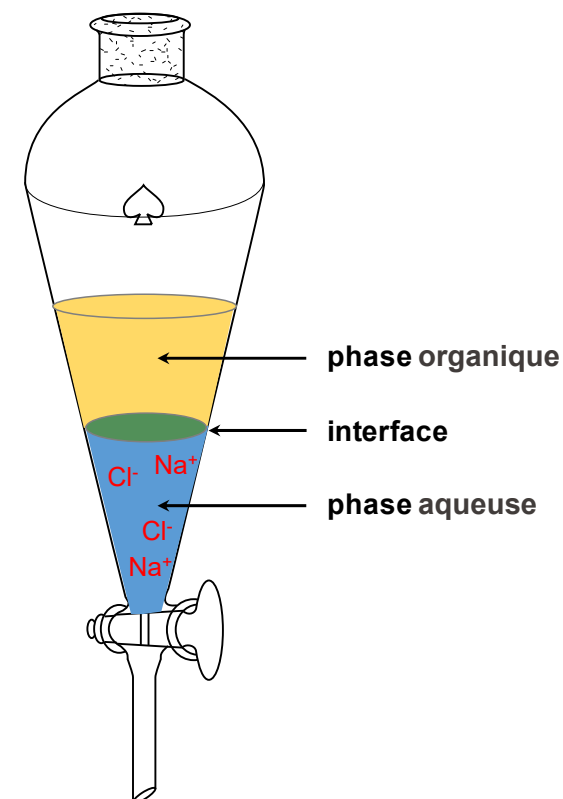
$$n_{A(\text{octanol})} + n_{A(\text{eau})} = n_{A(\text{total})}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{ow} = \frac{(n_{A(\text{total})} - n_{A(\text{eau})}) \cdot V_{\text{eau}}}{n_{A(\text{eau})} \cdot V_{\text{octanol}}} \\ n_{A(\text{eau})} = \frac{n_{A(\text{total})} \cdot V_{\text{eau}}}{K_{ow} \cdot V_{\text{octanol}} + V_{\text{eau}}} \end{array} \right.$$

# EPFL Constante de partage $K_D$ des espèces ioniques

- La constante de partage  $K_D$  est définie pour un système binaire (2 solvants non-miscibles) donné et s'applique pour une espèce fixe dans les 2 phases, c'est-à-dire, une espèce qui ne réagit dans aucune phase.
- Les espèces ioniques ne sont pas solubles dans les solvants organique, elles resteront donc en phase aqueuse.

Constante de partage de NaCl : 
$$K_D(\text{Na}^+) \cong \frac{0}{a[\text{Na}^+(\text{aq})]}$$
$$K_D(\text{Cl}^-) \cong \frac{0}{a[\text{Cl}^-(\text{aq})]}$$

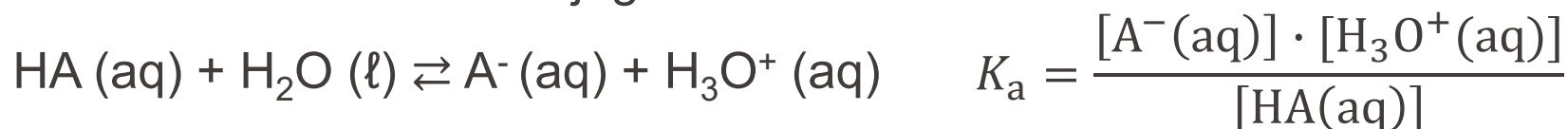




# Constante de partage $K_D$ vs coefficient de distribution $D$

- Pour les composés qui sont en équilibre avec des espèces chargées ou neutres, seule les espèces neutres seront distribuées entre la phase aqueuse et organique.

L'exemple type est un acide ou une base faible qui est en équilibre dans l'eau avec sa base ou son acide conjugués :



- On parle alors souvent de coefficient de distribution  $D$  entre les 2 phases :

$$\text{Coefficient de distribution : } D = \frac{[\text{HA(org)}]}{[\text{HA(aq)}] + [\text{A}^- \text{(aq)}]}$$

## ***Attention aux symboles :*** ***$K_D$ , $D$ , $P$ , $K_p$ , $\log P$ , $\log D$***

Il existe plusieurs symboles pour exprimer des constantes de partition ou des coefficients de distribution :

- La notation IUPAC de la constante de partage est  $K_D$ . Elle est parfois exprimée comme  $K_p$ ,  $P$  ou  $K_{OW}$  pour le système octanol/eau.
- On trouve les formes logarithmique de cette constante d'équilibre  $\log P$  et  $\log K_{OW}$  qui sont généralement équivalentes.
- $D$  est défini dans ce cours comme le coefficient de distribution, que l'on exprime sous forme logarithmique comme  $\log D$ . Le coefficient de distribution n'est pas une constante d'équilibre, mais un ratio de concentrations.
- Dans certaines références, on parle de  $K_D$  pour désigner le coefficient de distribution  $D$  ! Il faut donc faire attention aux définitions de ces symboles et aux grandeurs physico-chimiques qu'ils représentent.

# EPFL Partage liquide - liquide d'un acide organique

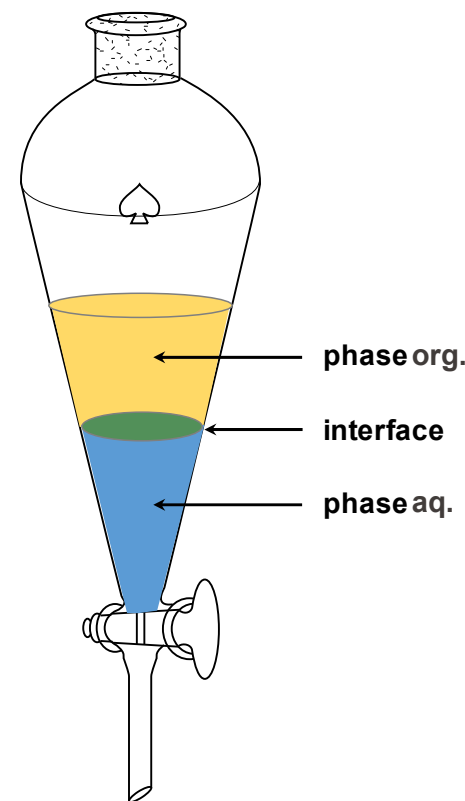
Un acide faible dans l'eau est partiellement déprotoné.



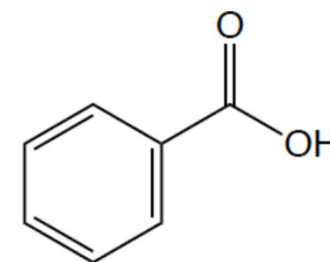
Les espèces chargées n'étant pas solubles dans la plupart des solvants organiques :

- Les formes neutres vont être partagées entre la phase organique et la phase aqueuse, ici l'acide HA.
- Les formes chargées ne seront présentes qu'en phase aqueuse, ici  $\text{A}^-$  (et  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

$$K_D(\text{HA}) = \frac{[\text{HA}(\text{org})]}{[\text{HA}(\text{aq})]} \quad K_D(\text{A}^-) = \frac{[\text{A}^-(\text{org})]}{[\text{A}^-(\text{aq})]} \cong 0$$



L'acide benzoïque est un acide faible avec un  $pK_a = 4,2$ .



Acide benzoïque

Dans un système octanol/eau, l'augmentation du pH de la phase aqueuse...

- 1) augmente la concentration de base conjuguée dans la phase aqueuse.
- 2) diminue la concentration de base conjuguée dans la phase aqueuse.
- 3) ne change pas la concentration de base conjuguée dans la phase aqueuse.
- 4) change la concentration en acide dans la phase organique

# EPFL Partage liquide - liquide d'un acide organique

Un acide faible dans l'eau est partiellement déprotoné.

$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  suivant son  $K_a$ .

Le pH de la phase aqueuse va permettre de retenir l'espèce déprotonée en phase aqueuse ou de relarguer l'acide en phase organique.

$$K_D = \frac{[\text{HA}(\text{org})]}{[\text{HA}(\text{aq})]}$$

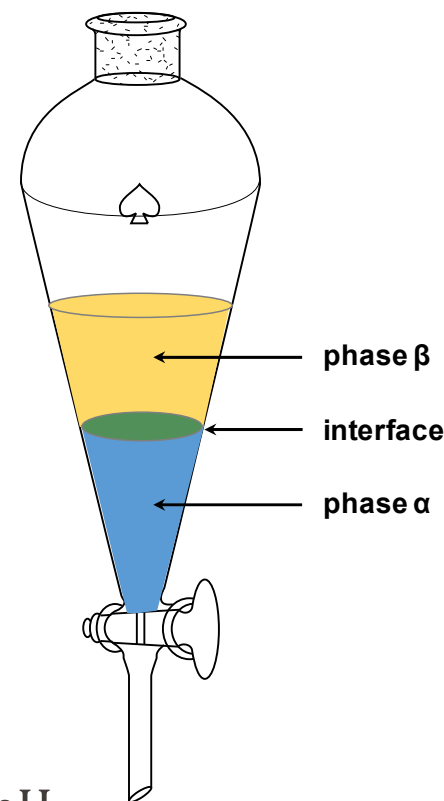
$$[\text{HA}(\text{aq})] = \frac{[\text{HA}(\text{org})]}{K_D}$$

$$\frac{[\text{HA}(\text{org})]}{[\text{A}^-(\text{aq})]} = \frac{K_D \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-(\text{aq})] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}(\text{aq})]}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-(\text{aq})] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{[\text{HA}(\text{org})]}{K_D}}$$

$$\log \frac{[\text{HA}(\text{org})]}{[\text{A}^-(\text{aq})]} = \text{p}K_a + \log K_D - \text{pH}$$



# EPFL Partage liquide - liquide d'un acide organique

Le coefficient de distribution  $D$  va dépendre du pH :

$$K_D = \frac{[\text{HA}(\text{org})]}{[\text{HA}(\text{aq})]} \quad K_a = \frac{[\text{A}^-(\text{aq})] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}(\text{aq})]} = 10^{-\text{p}K_a}$$

$$D = \frac{[\text{HA}(\text{org})]}{[\text{HA}(\text{aq})] + [\text{A}^-(\text{aq})]} \quad [\text{A}^-(\text{aq})] = \frac{K_a \cdot [\text{HA}(\text{aq})]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$D = \frac{[\text{HA}(\text{org})]}{[\text{HA}(\text{aq})] + \frac{K_a \cdot [\text{HA}(\text{aq})]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} = \frac{[\text{HA}(\text{org})]}{[\text{HA}(\text{aq})] \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)} = \frac{K_D}{\left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)}$$

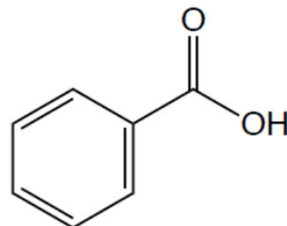
$$D = \frac{K_D}{\left(1 + \frac{10^{-\text{p}K_a}}{10^{-\text{pH}}}\right)} = \frac{K_D}{(1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)})}$$

# EPFL Partage liquide - liquide d'un acide organique

Acide benzoïque dans octanol/eau :

$$pK_a = 4,2$$

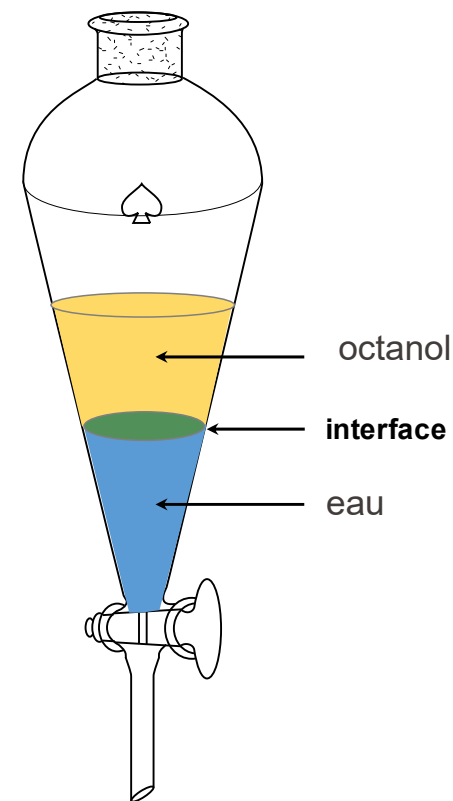
$\log(K_D) = \log(K_{OW}) = \log P = 1,87$   $\log P$  trouvable dans les tables !  
...valable pour octanol/eau



$$\log \frac{[HA(\text{org})]}{[A^-(\text{aq})]} = pK_a + \log K_D - \text{pH}$$

$$\log \frac{[HA(\text{org})]}{[A^-(\text{aq})]} = 4,2 + 1,87 - \text{pH}$$

$$\frac{[HA(\text{org})]}{[A^-(\text{aq})]} = 10^{6,07} \cdot 10^{-\text{pH}} \quad \text{ou} \quad \frac{[A^-(\text{aq})]}{[HA(\text{org})]} = 10^{-6,07} \cdot 10^{\text{pH}}$$

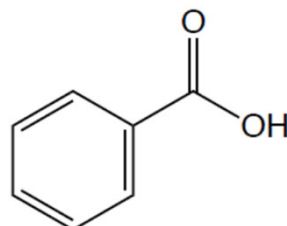


# EPFL Partage liquide - liquide d'un acide organique

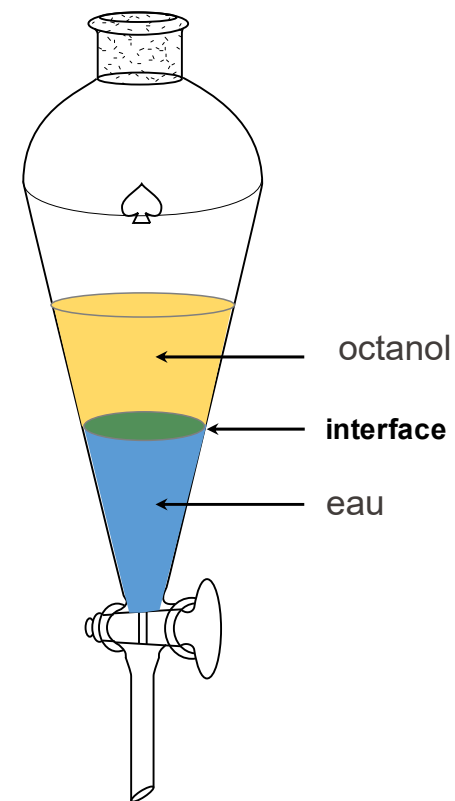
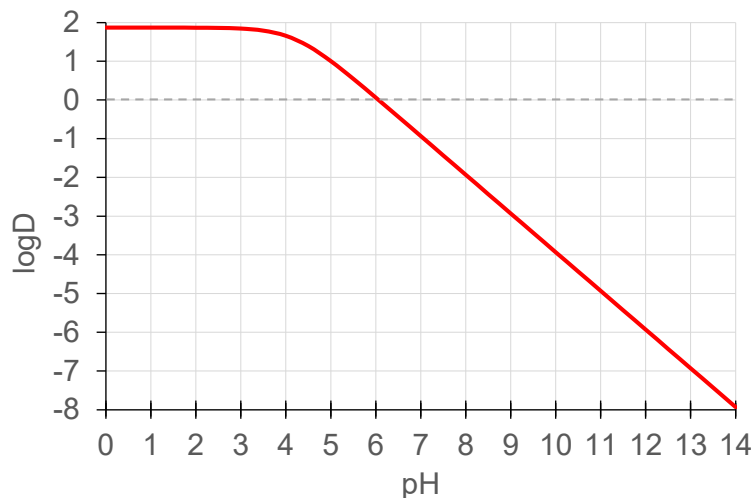
Acide benzoïque dans octanol/eau :

$$pK_a = 4,2$$

$$\log(K_D) = \log(K_{OW}) = \log P = 1,87$$



$$D = \frac{K_D}{(1 + 10^{(pH-pK_a)})} \Rightarrow \log D = \log K_D - \log[1 + 10^{(pH-pK_a)}]$$
$$\log D = 1,87 - \log[1 + 10^{(pH-4,2)}]$$



# Question

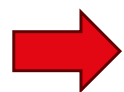
Quel est la relation entre le logD et le pH pour une **base** ?



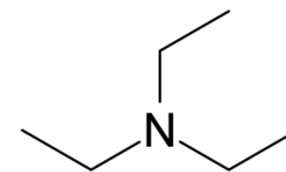
$$K_b = \frac{[HB^+(aq)] \cdot [OH^-(aq)]}{[B(aq)]}$$

$$K_D = \frac{[B(org)]}{[B(aq)]} \quad D = \frac{[B(org)]}{[B(aq)] + [HB^+(aq)]}$$

$$\log D = \log K_D - \log(1 + 10^{(pOH - pK_b)})$$



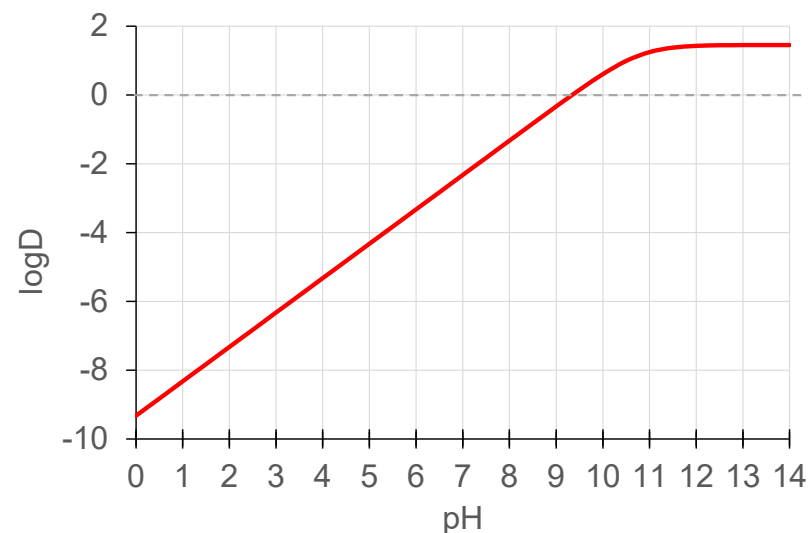
$$\log D = \log K_D - \log(1 + 10^{(pK_a - pH)})$$



Triéthylamine

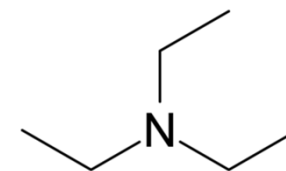
$$pK_a = 10,78$$

$$\log P = 1,45$$



# Question

Quel est la relation entre le logD et le pH pour une **base** ?



Triéthylamine



$$K_b = \frac{[HB^+(aq)] \cdot [OH^-(aq)]}{[B(aq)]} \quad [HB^+(aq)] = \frac{K_b \cdot [B(aq)]}{[OH^-(aq)]} \quad K_D = \frac{[B(org)]}{[B(aq)]}$$

$$\begin{aligned} D &= \frac{[B(org)]}{[B(aq)] + [HB^+(aq)]} = \frac{[B(org)]}{[B(aq)] \left( 1 + \frac{K_b}{[OH^-(aq)]} \right)} \\ &= \frac{K_D}{\left( 1 + \frac{10^{-pK_b}}{10^{-pOH}} \right)} = \frac{K_D}{(1 + 10^{(pOH-pK_b)})} \end{aligned}$$

➔  $\log D = \log K_D - \log(1 + 10^{(pOH-pK_b)}) = \log K_D - \log(1 + 10^{(pK_a-pH)})$

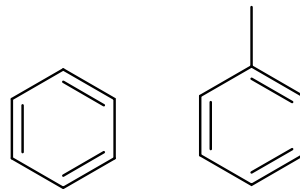
## Analogie aux gaz parfaits

- Les interactions entre les composants (solvant A, soluté B) du mélange ont la même valeur (A-A, B-B et A-B).

$$\Delta_{\text{sol}}H = 0, \Delta_{\text{sol}}S > 0, \Delta_{\text{sol}}G < 0$$

Une solution idéale est assez rare, elle concerne généralement des molécules très semblables.

**Par exemple :** Une solution de benzène et toluène à 80°C peut être considérée comme une solution idéale.



# Solutions idéales et loi de Raoult

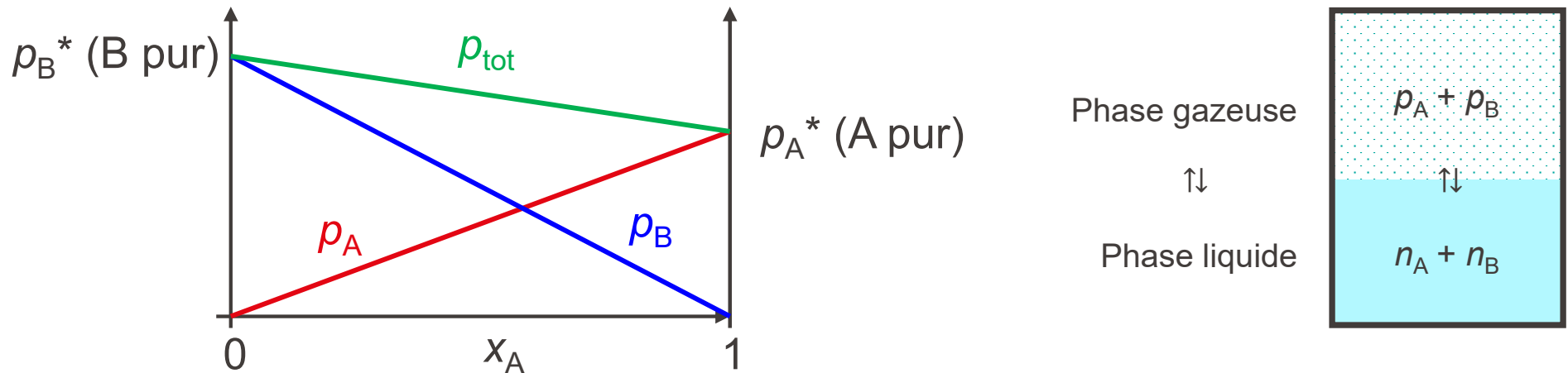
Une solution idéale suit la **loi de Raoult** :

- La pression de vapeur saturante d'un solvant  $p_A$  à l'équilibre au-dessus d'une solution idéale est proportionnelle à sa fraction molaire  $x_A$  en phase liquide (système fermé).



Remarque : en français, on utilise généralement le terme de pression de vapeur saturante pour indiquer que la phase gazeuse est en équilibre avec la phase liquide. Cette distinction est ignorée en anglais où on parle de "vapor pressure". Dans ce cours, nous ne traitons que des cas où les deux phases sont en équilibre.

# La loi de Raoult se généralise pour le soluté (volatil) d'un mélange dans une solution idéale



## Loi de Raoult :

La pression partielle  $p_i$  de la vapeur d'un constituant **dans un mélange idéal** est proportionnelle à sa fraction molaire  $x_i$  dans la solution et à sa pression de vapeur saturante à l'état pur  $p_i^*$ :

$$p_A = x_A \cdot p_A^* \quad p_B = x_B \cdot p_B^* \quad x_A + x_B = 1 \quad p_{tot} = p_A + p_B \leq p_A^* + p_B^*$$

# Solutions idéales et potentiels chimiques

Considérons le cas d'une **solution idéale** d'un composé volatil A **à l'équilibre avec sa vapeur**.

A l'équilibre, le potentiel chimique de l'espèce A est identique dans la solution et dans la phase gazeuse

$$\Rightarrow \mu_A(\ell) = \mu_A(g)$$

On peut calculer le potentiel chimique dans la phase gazeuse en considérant que la vapeur de A est assimilable à un gaz parfait :

$$\mu_A(g) = \mu_A^\circ(g) + R T \ln \left( \frac{p_A}{p^\circ} \right) = \mu_A(\ell)$$

Si le système est composé uniquement de A (A pur) :

$$\mu_A^*(\ell) = \mu_A^\circ(g) + R T \ln \left( \frac{p_A^*}{p^\circ} \right) \quad \mu_A^\circ(g) = \mu_A^*(\ell) - R T \ln \left( \frac{p_A^*}{p^\circ} \right)$$

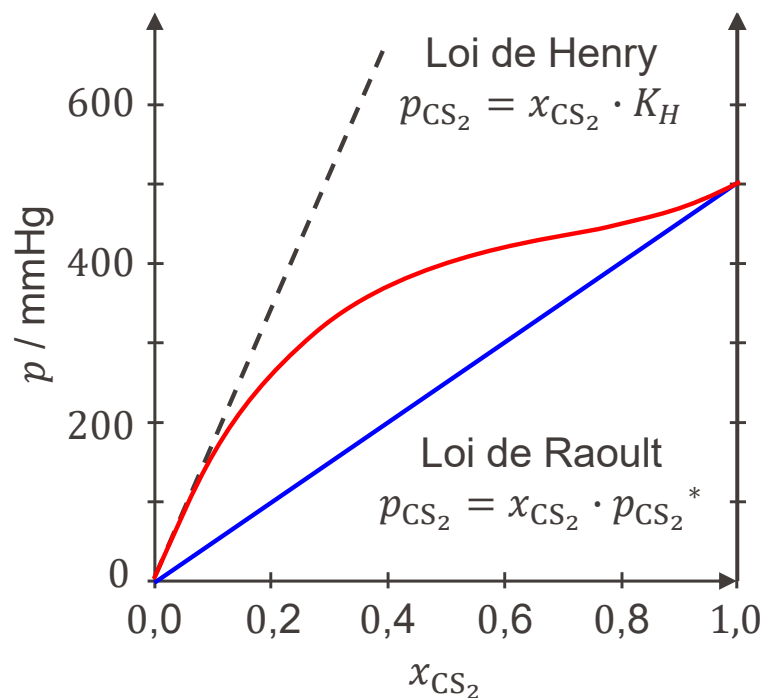
Pour une solution de A (mélange) :

$$\mu_A(\ell) = \mu_A^*(\ell) + R T \ln \left( \frac{p_A}{p_A^*} \right)$$

Pour une **solution idéale** (loi de Raoult) :  $p_A = x_A \cdot p_A^*$

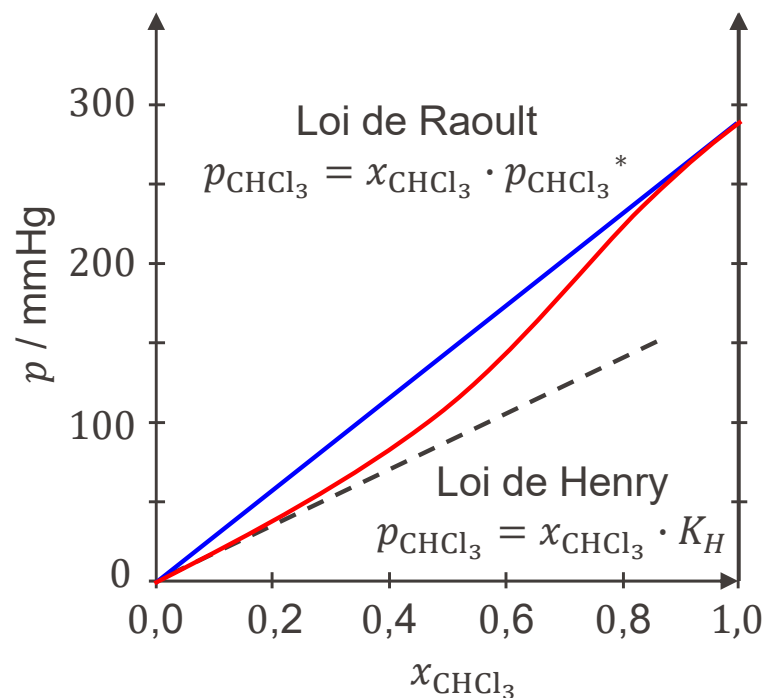
$$\Rightarrow \mu_A(\ell) = \mu_A^*(\ell) + R T \ln(x_A)$$

# Solutions non-idéales



**Déviaton positive** (par rapport à Raoult)  
 $\Delta_{sol}H > 0$ , exemple acétone +  $CS_2$ .  
 Tendence plus élevée (par rapport à Raoult)  
 pour le solvant de passer en phase gazeuse.

Liaisons A-B plus faibles que A-A + B-B.



**Déviaton négative** (par rapport à Raoult)  
 $\Delta_{sol}H < 0$ , exemple acétone + chloroforme.  
 Présence de ponts hydrogène qui stabilisent la  
 phase liquide du mélange.

Liaisons A-B plus fortes que A-A + B-B.

Pour une solution très diluée, on peut utiliser des simplifications pour le solvant et le soluté. On parle de solutions diluées idéales.

1) La loi de **Raoult** s'applique pour le **solvant A**

$$(x_A \rightarrow 1)$$

$$p_A = x_A \cdot p_A^*$$

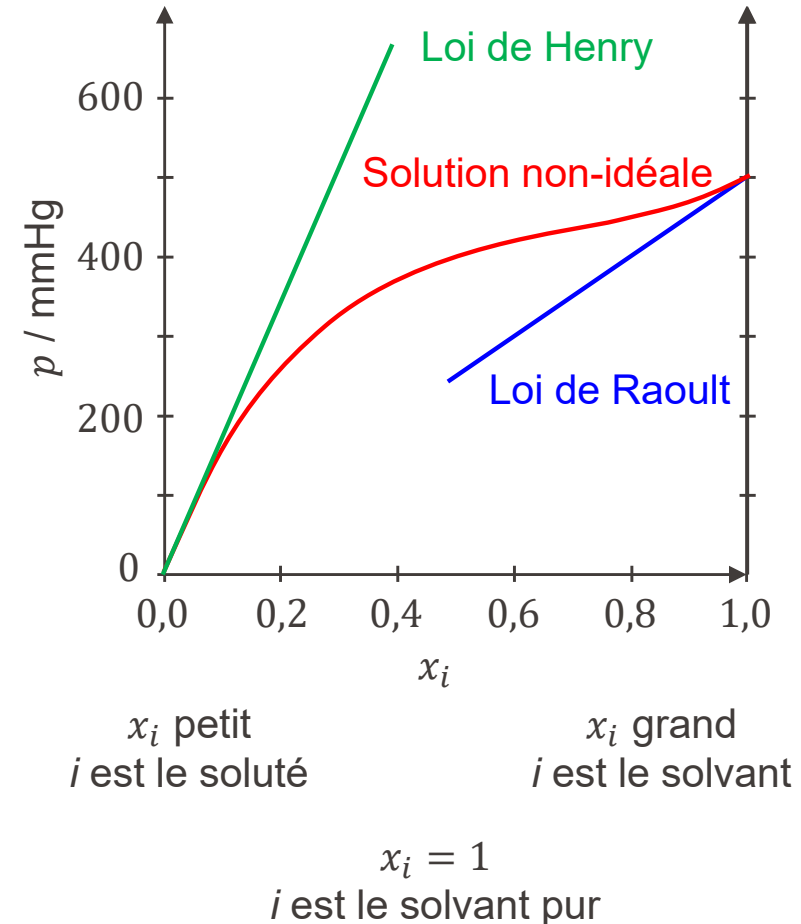
2) La loi de **Henry** s'applique pour le **soluté B**

$$(\text{dilué} \Rightarrow x_B \rightarrow 0)$$

$$p_B = x_B \cdot K_H$$

$K_H$  est une constante expérimentale appelée constante de Henry

Remarque : Pour une solution idéale, la loi de Henry devient identique à la loi de Raoult,  $p_B = x_B \cdot K_H = x_B \cdot p_B^*$



# Influence de la pression partielle sur la solubilité d'un gaz - Loi de Henry

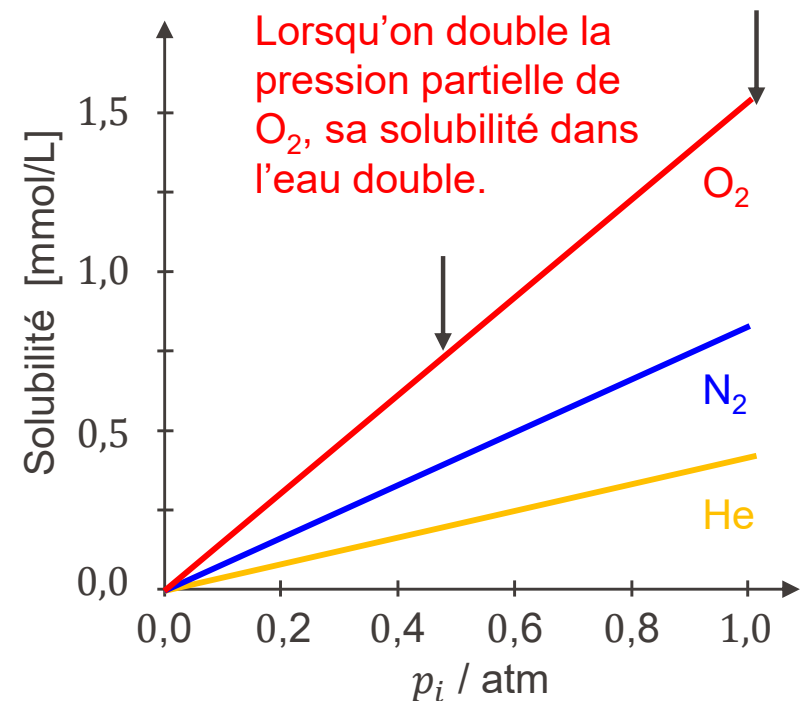
Loi de Henry : La solubilité ( $s_i$  en mmol/L) d'un gaz  $i$  dans un liquide est proportionnelle à sa **pression partielle**  $p_i$  (atm) à  $T$  constante.

$$s_i = H_{cp} \cdot p_i$$

$H_{cp}$  : coefficient de Henry (mmol·atm<sup>-1</sup>·L<sup>-1</sup>)

Gaz	$H_{cp}$ [mmol·atm <sup>-1</sup> ·L <sup>-1</sup> ] (dans l'eau à 20°C)
Air	0,79
Gaz carbonique	23
Hélium	0,37
Néon	0,5
Argon	1,5
Hydrogène	0,85
Azote	0,7
Oxygène	1,3

Solubilité de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et He dans l'eau en fonction de la pression partielle



# EPFL Loi de Henry

La loi de Henry est une loi expérimentale qui exprime une relation linéaire entre la concentration d'une espèce  $i$  dans un liquide et sa pression de vapeur à l'équilibre.

Comme la constante de proportionnalité peut s'écrire de deux manières et qu'il existe une pléthore d'unités pour la concentration et pour la pression, la "constante de Henry peut s'écrire d'une dizaine de manières. Il faut ainsi faire attention aux unités et aux définitions.

Par souci de simplicité, nous limiterons le formalisme de la loi de Henry aux deux expressions suivantes :

$$s_i = H_{cp} \cdot p_i \quad H_{cp} \text{ donné en mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1} \text{ ou en mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1})$$

Utile pour calculer la concentration d'une espèce gazeuse dissoute dans un liquide.

$$p_B = x_B \cdot K_H \quad K_H \text{ donnée en bar}$$

Utile dans le traitement thermodynamique des solutions.

Au vu de la diversité des unités, nous renonçons ici à l'expression adimensionnelle basée sur les activités.

Exemple  $\text{O}_2$  dans l'eau à  $20^\circ\text{C}$  :

$$H_{cp} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$$

$$K_H = 4,4 \times 10^{-4} \text{ bar}$$

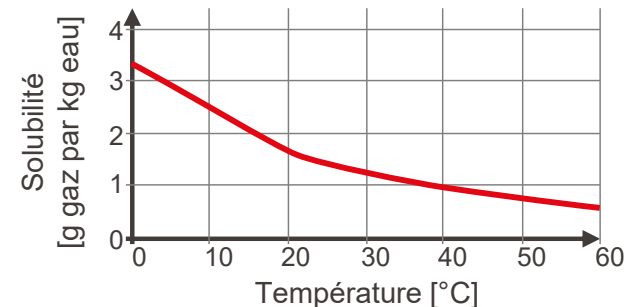
# EPFL Loi de Henry

La loi de Henry est souvent employée en pratique pour estimer la solubilité d'un gaz dans un liquide.

## Quelques restrictions :

- Elle ne s'applique rigoureusement qu'aux solutions diluées.
- Si l'espèce gazeuse réagit chimiquement par exemple HCl ou NH<sub>3</sub> dans l'eau, la solubilité réelle est beaucoup plus importante que celle prédite par la loi de Henry. (Par exemple la solubilité d'O<sub>2</sub> est beaucoup plus grande dans le sang que dans d'autres solutions aqueuses à cause de la présence d'hémoglobine.)
- La constante de Henry dépend des conditions du mélange et de la **température**.

$$\left( \frac{\partial \ln x_B}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{p_B} = - \frac{\Delta_{\text{sol}} H}{R}$$



- Calculer la solubilité  $s$  (en mg/L) de l'oxygène dans l'eau à 20°C et à pression atmosphérique.

$$H_{cp} = 1,3 \text{ mM / atm}$$

$$s_{O_2} = p_{O_2} \cdot H_{cp}$$

$$\text{Pression partielle de } O_2 \text{ dans l'air} = 0,2 \text{ atm}$$

$$s_{O_2} = 0,2 \cdot 1,3 = 0,26 \text{ mM}$$

$$s_{O_2} = 0,26 \text{ mmol/L} \cdot 32 \text{ g/mol} = 8,3 \text{ mg/L}$$

Quelle serait la solubilité de l'oxygène si on barbotait de l'oxygène pur (1 atm) dans un aquarium à 20°C ?

$$s_{O_2} = 1 \cdot 1,3 \cdot 32 = 41,6 \text{ mg/L}$$

# Question

- Quel volume occuperait le gaz carbonique dissout dans une bouteille de 0,75 L de champagne à 10°C, une fois libéré aux conditions ambiantes (1 atm, 25°C) ?

Données (approximatives) :

Pression du CO<sub>2</sub> dans la bouteille de champagne à 10°C : 5 atm

Coefficient de Henry du CO<sub>2</sub> dans le champagne (eau?) à 10°C : 60 mM atm<sup>-1</sup>



$$s_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2} \cdot H_{cp}$$

$$s_{\text{CO}_2} = 5 \cdot 60 = 300 \text{ mmol/L} \quad \text{Dans la bouteille : } n_{\text{CO}_2} = 300 \cdot 0,75 = 225 \text{ mmol}$$

Aux conditions ambiantes 1 atm, 25°C : (1 atm = 1,01325 bar)

$$p V = n R T \Rightarrow V = n R T / p = 0,225 \cdot 8,314 \cdot 298 / 101'325 = \sim 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 5,5 \text{ L}$$

# Loi de Henry : application à la plongée

- Lors d'une plongée, la pression ambiante augmente avec la hauteur de la colonne d'eau (profondeur de la plongée) :  

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{atm}} + \rho \cdot g \cdot h$$
- Pour pouvoir respirer normalement les plongeurs prennent une bouteille de gaz comprimé munie d'un détendeur spécial qui règle le gaz à la pression ambiante.
- Les gaz comprimés, en particulier l'azote, vont se dissoudre en plus grande quantité dans le corps humain (sang, tissus). Lors de la remontée, l'effet inverse se produit et l'excès de gaz doit être évacué par la respiration (nécessité de faire des paliers après une plongée profonde).



© Thierry Baboulenne - Babou Côté Océan

Utilisation de gaz trimix  $O_2/He/N_2$  optimisé pour certaines profondeurs :

La pression partielle de  $O_2$  ne doit pas dépasser 1,4 bar dans le sang.

90 m : pression hydrostatique environ 10 bar

Pression partielle  $O_2$  :  $10 \text{ bar} \times 0,14 = 1,4 \text{ bar}$

BREATHING GAS OTHER THAN AIR  
**M**  
**O** 90m **M**  
**D** **X** 14/58

14%  $O_2$ , 58% He, 28%  $N_2$

# Propriétés colligatives des solutions

- Ne dépendent que du nombre de particules de soluté et non pas de leur nature chimique.
- Origine physique : diminution du potentiel chimique du solvant liquide (A) due à la présence du soluté ( $\Delta G$  mélange) : **effet entropique**.

$$\mu_A = \mu_A^* + R T \ln x_A$$

Potentiel chimique de A dans le mélange      Potentiel chimique du solvant A pur      Fraction molaire de A dans le mélange  $\leq 1$

## Effets du soluté :

- (1) Abaissement de la pression de vapeur
- (2) Elévation de la température d'ébullition d'une solution
- (3) Abaissement de la température de congélation
- (4) Pression osmotique

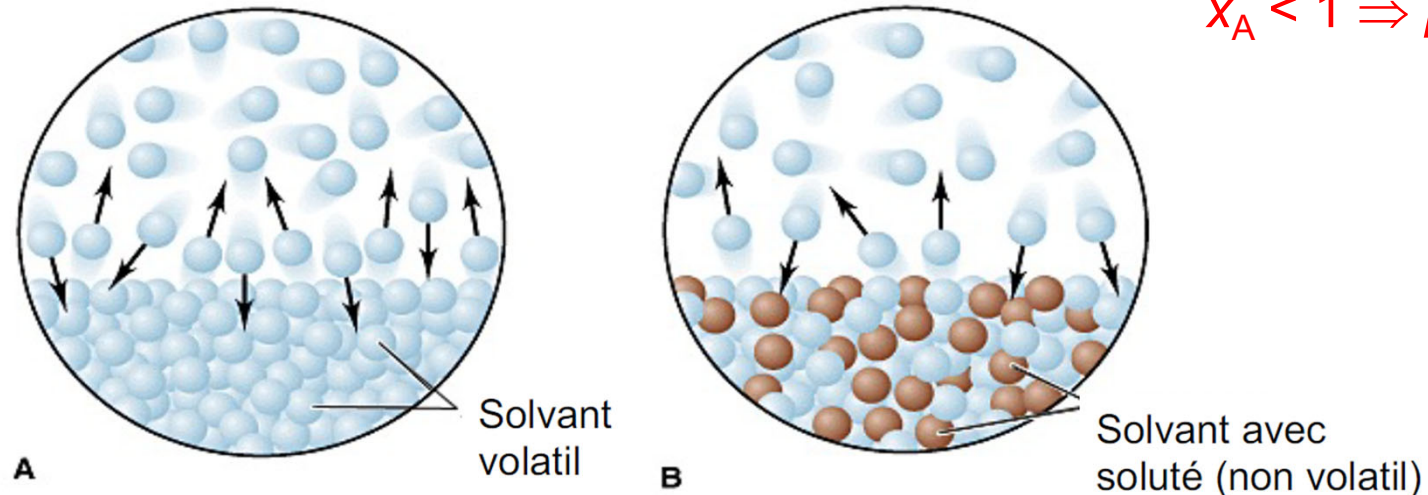
# EPFL Abaissement de la pression de vapeur saturante

38

Loi de Raoult

La pression de vapeur saturante d'un solvant en présence d'un soluté est proportionnelle à la fraction molaire du solvant :  $p_A = x_A \cdot p_A^*$

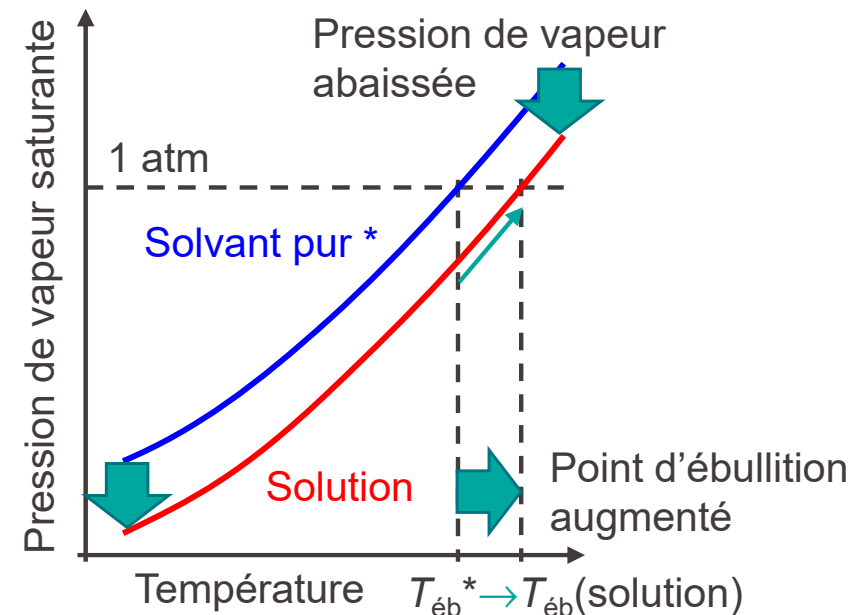
$$x_A < 1 \Rightarrow p_A < p_A^*$$



Le passage d'une molécule de solvant dans la phase gazeuse dépend du nombre de molécules de solvant à la surface. Ce nombre est diminué en présence de molécules de soluté. Le procédé inverse ne dépend pas de la présence de soluté.

# Élévation de la température d'ébullition

- Le point d'ébullition  $T_{\text{éb}}$  d'un liquide (température à laquelle il bouille) dépend de la pression ambiante.
- La pression de vapeur saturante  $p_{\text{vap}}$  d'un liquide dépend de la température.
- $T_{\text{éb}}$  correspond à la température à laquelle la  $p_{\text{vap}}$  atteint la pression atmosphérique  $p_{\text{atm}}$ .
- Pour une solution il faut une température plus élevée pour amener  $p_{\text{vap}}$  jusqu'à  $p_{\text{atm}}$  où l'ébullition commence.



$$\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}} \cdot i \cdot b$$

← Molalité du soluté (en mol/kg)

← Facteur de van't Hoff (nombre de particules)

Constante ébullioscopique du solvant (en K kg/mol)

Exemple :  $K_{\text{éb}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,512 \text{ K kg/mol}$

Substance non dissociée  
(Glucose):  $i = 1$

Substance dissociée

MX:  $i = 2$  (NaCl)     $\text{MX}_2$ :  $i = 3$  ( $\text{CaCl}_2$ )

# Abaissement de la température de fusion

$$\Delta T_{\text{fus}} = K_{\text{cr}} \cdot i \cdot b$$

← Molalité du soluté (en mol/kg)

Facteur de van't Hoff (nombre de particules)

Constante cryoscopique du solvant (en K kg/mol)

Exemple :  $K_{\text{cr}}(\text{H}_2\text{O}) = -1,86 \text{ K kg/mol}$

Substance non dissociée  
(Glucose):  $i = 1$

Substance dissociée

MX:  $i = 2$  (NaCl)    MX<sub>2</sub>:  $i = 3$  (CaCl<sub>2</sub>)

$\Delta T_{\text{fus}}$  pour une solution aqueuse de 1 mol/kg NaCl

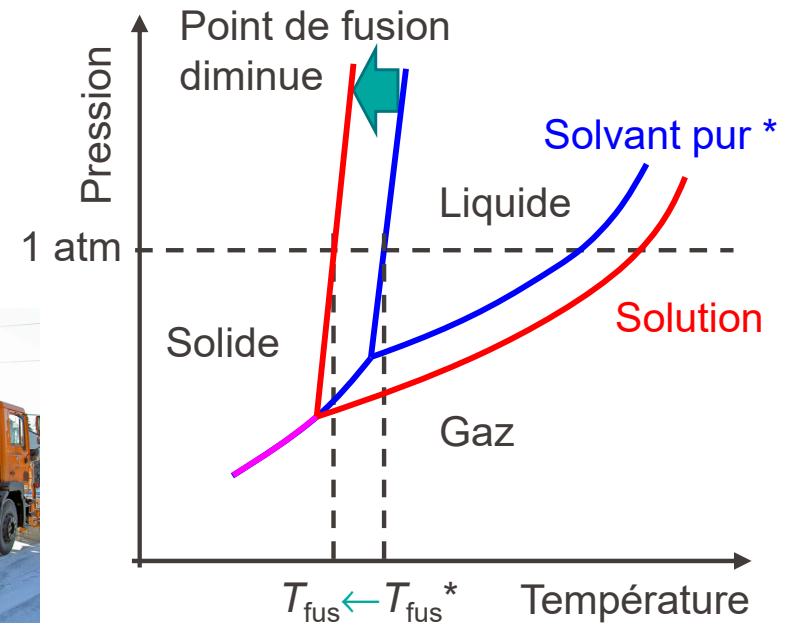
$$\Delta T_{\text{fus}} = -1,86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 2 \cdot 1 \text{ mol kg}^{-1} = -3,7 \text{ K}$$



Applications :

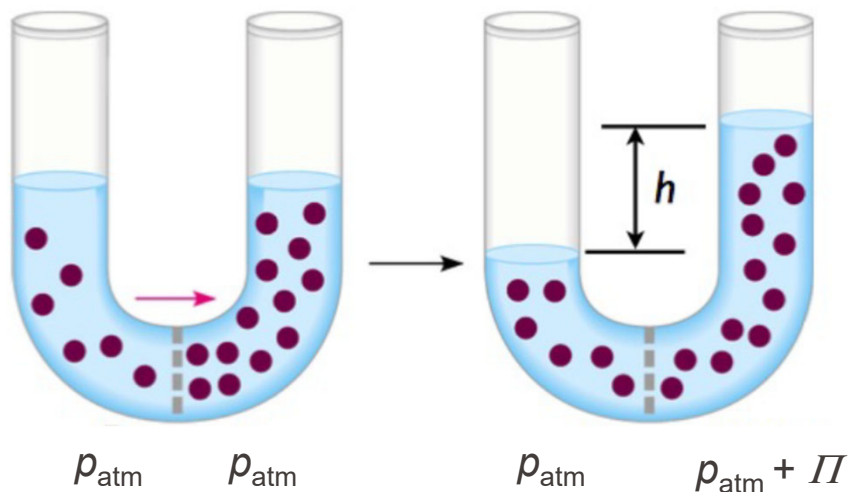
- Antigel
- Salage des routes enneigées
- Détermination de la masse molaire d'un soluté B par cryoscopie :

$$M_B = 1000 \cdot K_{\text{cr}} \cdot i \cdot \frac{m_B}{m_{\text{solv}}} \cdot \frac{1}{\Delta T_{\text{fus}}}$$



Définition :

- Passage d'un solvant pur d'une solution diluée à une solution concentrée à travers une **membrane semi-perméable** séparant les deux solutions (pores nanométriques laissant passer le solvant mais pas le soluté).



Le solvant circule du compartiment de plus faible concentration en soluté vers le compartiment de plus forte concentration et tend à égaliser les concentrations.

La pression osmotique  $\Pi$  est la pression que l'on doit appliquer pour stopper le flux de solvant.

Dans le dispositif ci-dessus, la pression qui s'oppose au passage du solvant est due à la hauteur  $h$  de la colonne de solvant, ce qui en permet sa mesure :  $\Pi = \rho \cdot g \cdot h$

La pression osmotique est une propriété colligative et ne dépend donc que du nombre de particule de soluté. Si une seule solution contient du soluté :

$$\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot c$$

← Molarité du soluté (en mol/L)

↑  
Constante des gaz parfaits

↑  
Facteur de van't Hoff (nombre de particules)

Substance non dissociée  
(Glucose):  $i = 1$

Substance dissociée

MX:  $i = 2$  (NaCl)    MX<sub>2</sub>:  $i = 3$  (CaCl<sub>2</sub>)

Limite de validité : Solutions idéales et solutions fortement diluées

La pression osmotique est proportionnelle à la concentration **molaire** colligative,  $i \cdot c$ .

## Généralisation :

- 1) Lorsque les deux solutions contiennent du soluté,  $i \cdot c$  est alors la différence de concentration molaire colligative entre les solutions.
- 2) Lorsque il y a plusieurs solutés (B, C, D, etc.),  $i \cdot c$  représente alors la différence de concentration molaire colligative totale entre les deux solutions.

- Calculer la pression osmotique de l'eau de mer qui contient environ 30 g/L de NaCl (par rapport à l'eau pure).

$$\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot c$$

$$n = \frac{30}{58,44} = 0,513 \text{ mol} \quad c = \frac{n}{V} = \frac{0,513}{1} \text{ mol/L}$$

$$\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot c = 8,314 [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot 298 [\text{K}] \cdot 2 \cdot 0,513 [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] = 2544 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$$

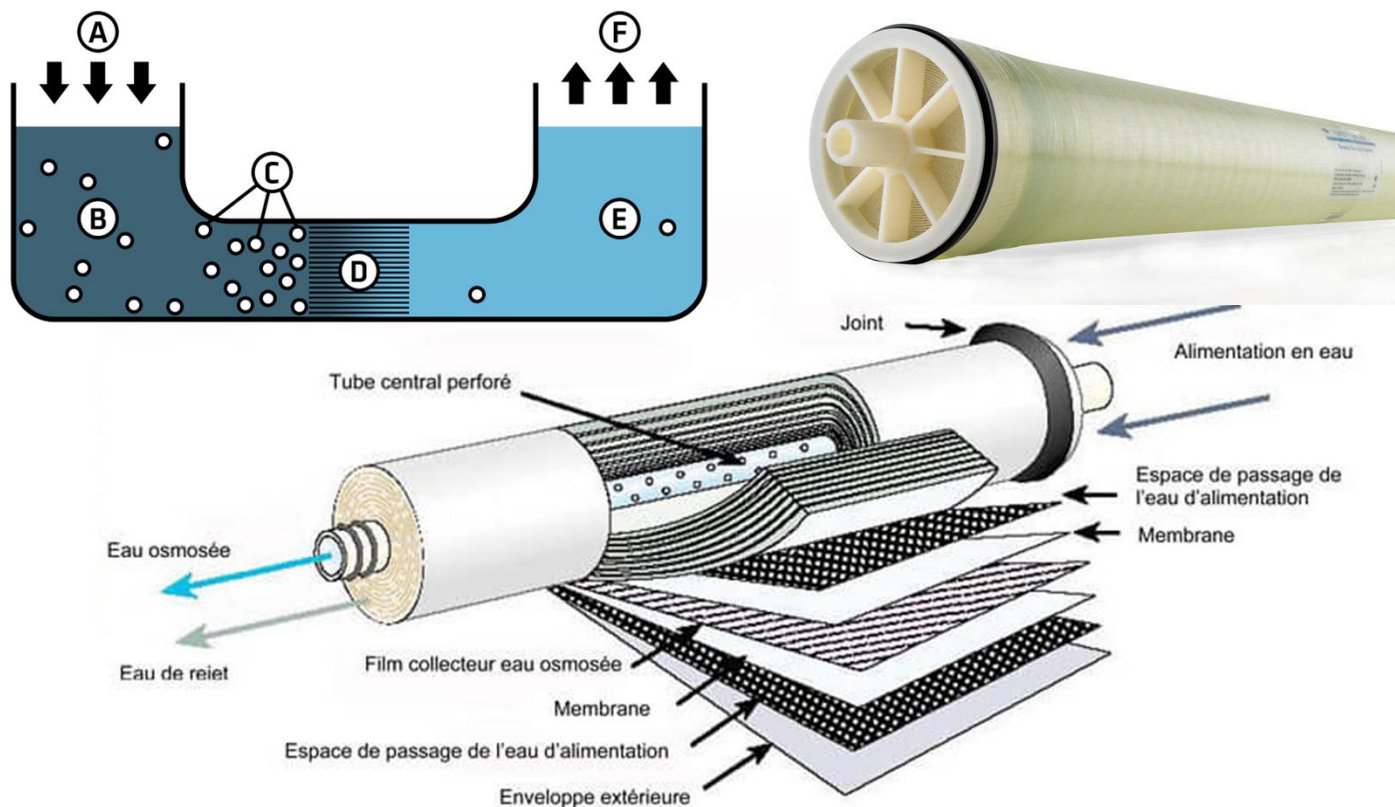
$$2544 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1} = 2544 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{dm}^{-3} = 2544 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 2,544 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 25,44 \text{ bar}$$

Ce qui correspond à une colonne d'eau de mer d'une hauteur  $h$  :

$$h = \frac{\Pi}{\rho \cdot g} = \frac{2,544 \cdot 10^6}{1025 \cdot 9,81} = 253 \text{ m}$$

# Désalinisation de l'eau de mer par osmose inverse

- En appliquant une pression hydraulique sur l'eau de mer, on peut forcer l'eau pur à travers la membrane et faire une osmose inverse qui «filtre» le sel.



Il faut environ 1 L de pétrole pour 1000 L d'eau douce... Plus économique que la distillation.

## Ce qu'il faut savoir... (solutions)

- Connaître la thermodynamique de la solvatation.
- Utiliser et calculer des produits de solubilité d'un solide ou d'un sel en présence ou non d'un ion commun.
- Savoir calculer des constantes de partage entre deux solvants non-miscibles et les distributions d'un composé entre ces deux phases.
- Connaître les propriétés d'une solution idéale et d'une solution diluée idéale.
- Appliquer la loi de Henry ou de Raoult pour calculer la pression de vapeur saturante.
- Appliquer la loi de Henry pour estimer la solubilité d'un gaz dans un solvant liquide.
- Calculer les variations des points d'ébullition et de congélation d'une solution.
- Comprendre de manière qualitative le phénomène de l'osmose.
- Calculer la pression osmotique d'une solution avec la loi  $\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot c$