

# Propriétés des Solutions

- Unités
- Solubilité
- Enthalpie de dissolution (solvatation)
- Solutions idéales et diluées idéales
- Propriétés colligatives des solutions

# Unités de concentrations

Concentration	Unités	Définition
Molarité, M	mol/litre	nombre de moles de soluté par litre de solution
Molalité, m	mol/kg	nombre de moles de soluté par kg de solvant
Fraction molaire $\chi$	--	$n(\text{soluté})/[n(\text{soluté})+n(\text{solvant})]$
% volumique		$V(\text{soluté}) / V(\text{solution}) \times 100$
% masse		$m(\text{soluté})/m(\text{solution}) \times 100$

Molarité( M ) est l'unité de concentration la plus fréquemment utilisée en chimie

M : dépend de la température

m : Indépendant de la température



# Solubilité

## Définition



Concentration molaire d'une substance dans la solution saturée (équilibre dynamique entre soluté dissous et soluté non dissous)

## Facteurs de solubilité

La solubilité d'une substance dans un solvant donné dépend de :

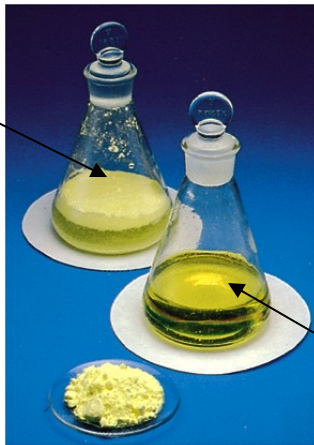
- nature du solvant (règle de similitude)
- pression partielle (solubilité d'un gaz dans un liquide ou un solide)
- température

Les molécules aux caractéristiques semblables peuvent agir réciproquement comme solvant et soluté.



règle de similitude

soufre élémentaire  
non soluble dans  $H_2O$



soufre élémentaire  
soluble dans  $CS_2$

# Solubilité: règle de similitude

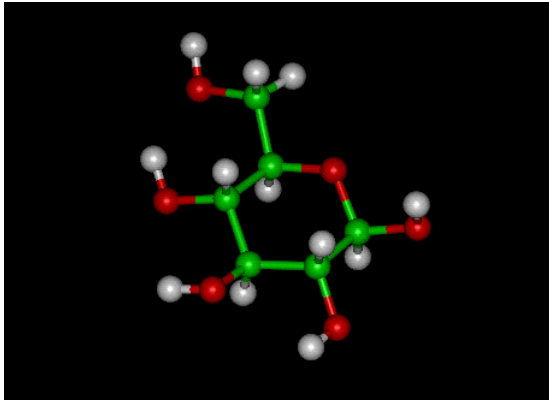
## Solvants polaires

molécules porteuses d'un dipôle électrique



solubilise des solides ioniques et des molécules polarisables

substance hydrophile



Glucose (polaire): substance hydrophile

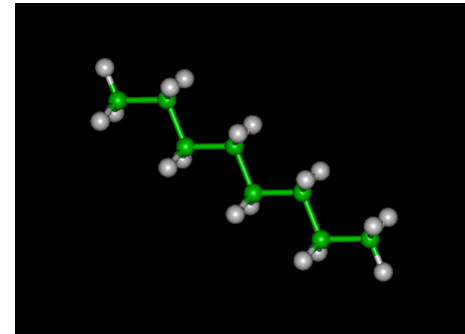
## Solvants apolaires

molécules apolaires : pas de dipôle électrique ni de charge électrostatique



solubilise des molécules apolaires

substance hydrophobe



Octane : substance hydrophobe

# Molécules amphiphiles



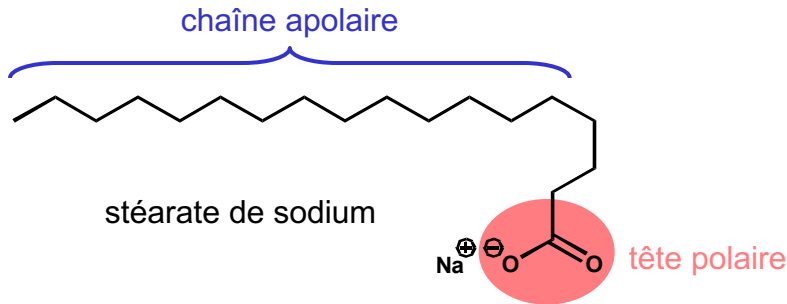
Molécule




partie apolaire hydrophobe

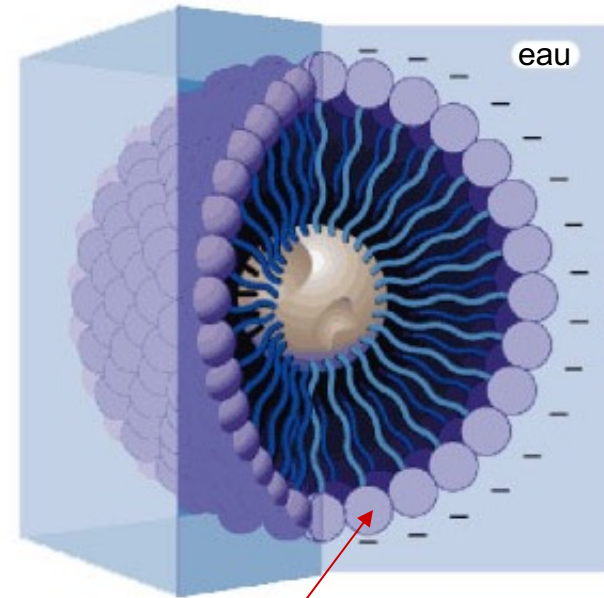
partie polaire hydrophile

Exemple : détergents



Les chaînes apolaires plongent dans la goutte de graisse en formant une sphère

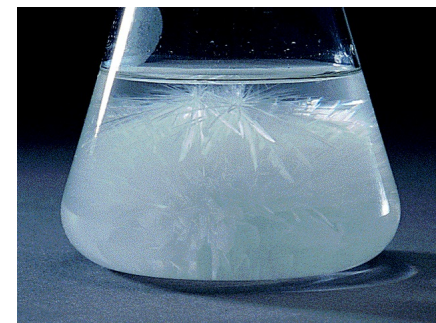
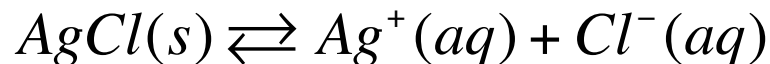
 micelle qui minimise les interactions hydrophobes



têtes ioniques en surface qui assurent la solubilité de l'ensemble dans l'eau

# Produit de solubilité $K_s$

Solution saturée: équilibre entre soluté en solution et soluté non dissous:



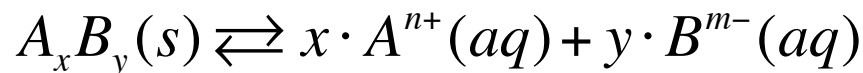
Produit de solubilité:  $K_s = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = 1.8 \cdot 10^{-10}$

$$K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} \left( \frac{mol}{l} \right)^2$$

= constante d'équilibre pour l'équilibre de dissolution !

Écrit pour 1 mole de composé, valeurs tabulées

En général:



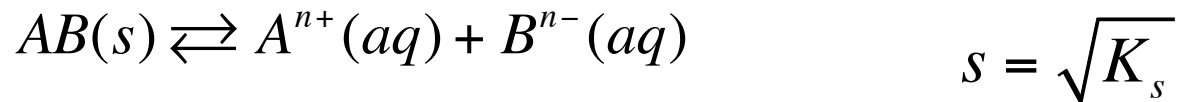
$$K_s = a_{A^{n+}}^x a_{B^{m-}}^y \quad K_s = [A^{n+}]^x \cdot [B^{m-}]^y \left( \frac{mol}{l} \right)^{x+y}$$

# Solubilité molaire s

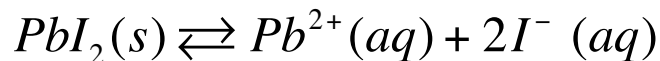
**Solubilité molaire s** = molarité d' une solution saturée =  
nombre de moles de soluté par litre de solution saturée (mol/L):

La relation entre  $K_s$  et s dépend de la stoechiométrie de la dissolution:

Dans une solution avec un seul composé ionique AB:  $K_s = [A^{n+}] [B^{n-}] = s^2$



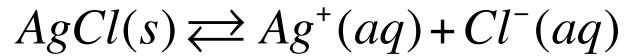
Exemple: Calculer la solubilité molaire pour l' iodure de plomb ( $PbI_2$ ) avec  $K_s=1,4 \times 10^{-8}$



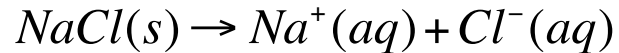
1 mol  $PbI_2(s)$  donne 1 mol  $Pb^{2+}(aq)$  et 2 mol  $I^{-}(aq)$   $\Rightarrow [Pb^{2+}] = s$  et  $[I^{-}] = 2s$

$$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \quad s = \left( \frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l}$$

# L'effet de l'ion commun : précipitation



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} \quad (\text{mol} / \text{l})^2$$



Si on augmente  $[\text{Cl}^-]$  avec  $\text{NaCl}(s)$ ,  $[\text{Ag}^+]$  doit diminuer => précipitation de  $\text{AgCl}(s)$

Principe de Le Châtelier

L'effet d'ion commun est la diminution de la solubilité d'un sel peu soluble en présence d'un sel soluble qui a un ion commun avec lui.



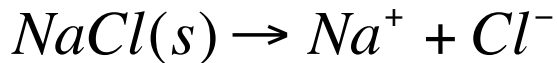
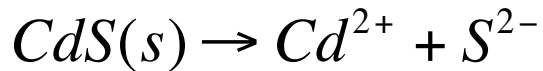
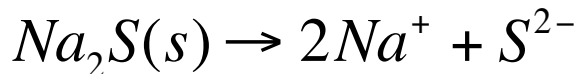
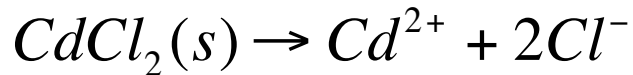
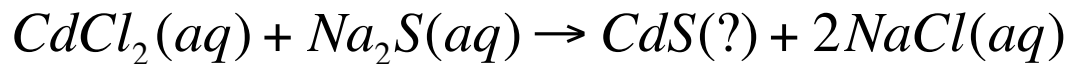
Application: élimination des métaux toxiques des eaux usées

**Remarque : si la solubilité s varie avec l'addition d'un ion commun, la constante de solubilité est inchangée**

# Prévoir la précipitation

On peut utiliser le produit de solubilité pour prévoir si un précipité a tendance à se former lorsqu'on mélange deux solutions.

Par exemple, on mélange des volumes égaux des deux solutions  
 $\text{CdCl}_2(\text{aq})$  0.3 M et  $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$  0.6 M:



$K_{\text{CdCl}_2}$  et  $K_{\text{Na}_2\text{S}}$ : grand,

$K_s(\text{CdS}) = 10^{-27}(\text{mol/l})^2$  sulfure de cadmium

$K_s(\text{NaCl}) = 36 (\text{mol/l})^2$  chlorure de sodium

$$Q_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.15 \text{ mol/l} \cdot 0.3 \text{ mol/l} = 4.5 \cdot 10^{-2}(\text{mol/l})^2 \gg K_s = 10^{-27}(\text{mol/l})^2$$

=> Précipitation du  $\text{CdS}(\text{s})$

$$Q_s = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = 0.6 \text{ mol/l} \cdot 0.3 \text{ mol/l} = 1.8 \cdot 10^{-1}(\text{mol/l})^2 \ll K_s = 36 (\text{mol/l})^2$$

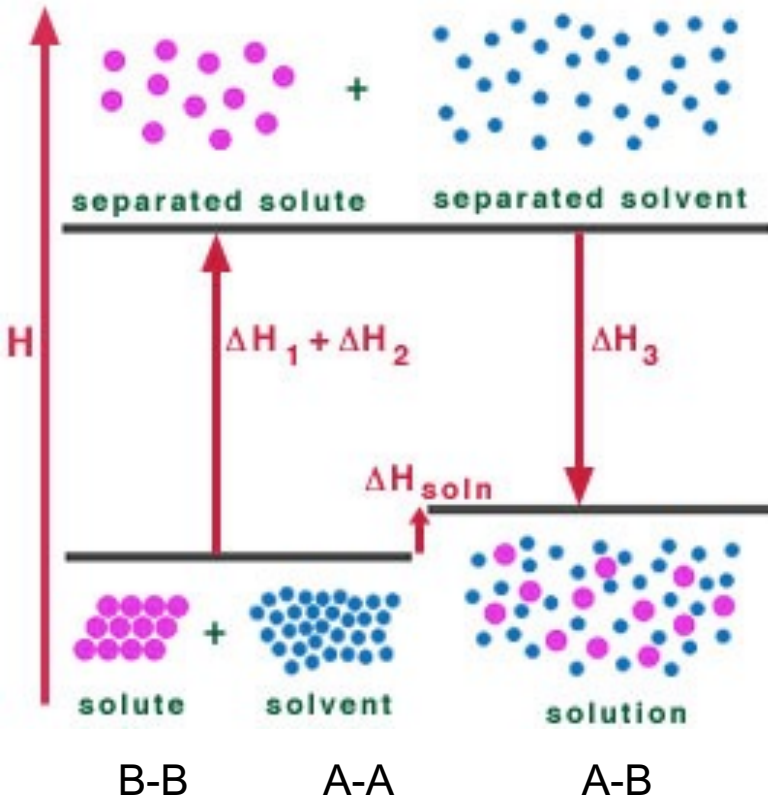
=> pas de précipitation de  $\text{NaCl}$ , il reste en solution.



# Enthalpie de dissolution $\Delta_{\text{sol}}H^0$

## 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 trois processus hypothétiques



- (1) Séparation des molécules du solvant  
Enthalpie réticulaire :  $\Delta H_1 > 0$
- (2) Séparation des molécules du soluté  
Enthalpie réticulaire :  $\Delta H_2 > 0$
- (3) Dissolution des molécules de soluté dans le solvant.  $\Delta H_3 < 0$

$\Delta_{\text{sol}}H = 0$ : toutes les forces intermoléculaires (AA, BB, AB sont les mêmes: **solution idéale**)

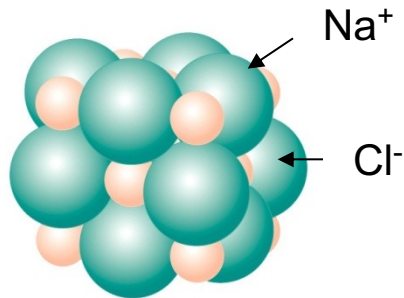
$\Delta_{\text{sol}}H < 0$ : dissolution exothermique  
interactions  $2 AB > AA + BB$

$\Delta_{\text{sol}}H > 0$ : dissolution endothermique:  
interactions  $2 AB < AA + BB$

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

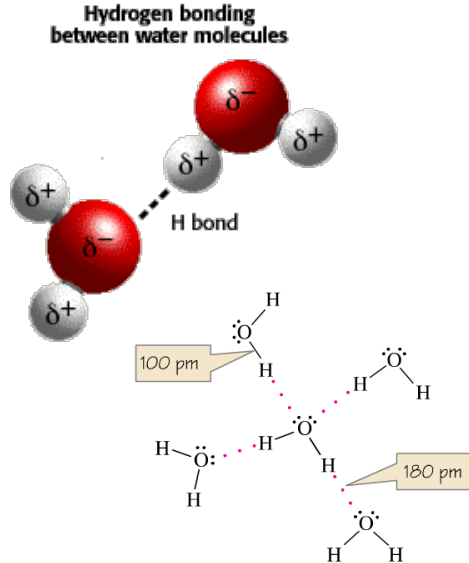
$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

# Forces intermoléculaires de cohésion du solide NaCl et du solvant H<sub>2</sub>O(l)



Liaison ionique (interactions: ion/cation)

Force de Coulomb



Interactions dipôles/dipôles

Cas dominant pour l'eau : Liaisons hydrogène

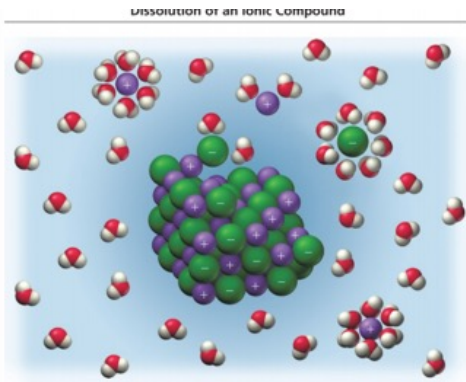
Un certain nombre de ponts hydrogène

Entre les molécules d'eau doivent être rompues

Pour permettre l'insertion des ions

Environ 50 kJ/mol

# Forces intermoléculaires d'hydratation du solide NaCl



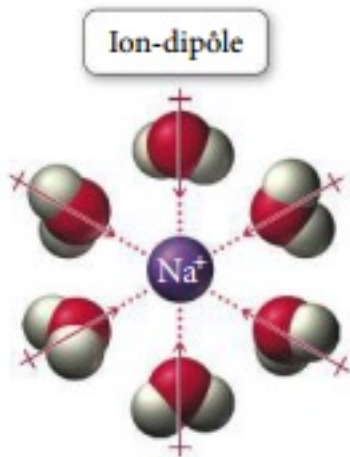
## 1. Interaction électrostatique entre les ions $\text{Na}^+$ et $\text{Cl}^-$

Loi de Coulomb:

l'énergie potentielle (attractive entre ions de charges opposées) est proportionnelle aux charges des anions et cations et inversement proportionnelle à la distance entre les ions

Les charges effectives de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont toutefois atténuées par l'alignement des dipôles des molécules d'eau.

Les interactions électrostatiques sont environ 78 x plus faibles dans l'eau à 298 K que dans le vide.



## 2. Interactions entre les ions et les dipôles d'eau.

L'interaction dépend de la charge de l'ion, du moment dipolaire du solvant et de la distance entre l'ion et les molécules de solvant.

On distingue:

Sphère d'hydratation primaire (molécules d'eau entourant l'ion)

Sphère d'hydratation secondaire: les couches d'eau plus éloignées

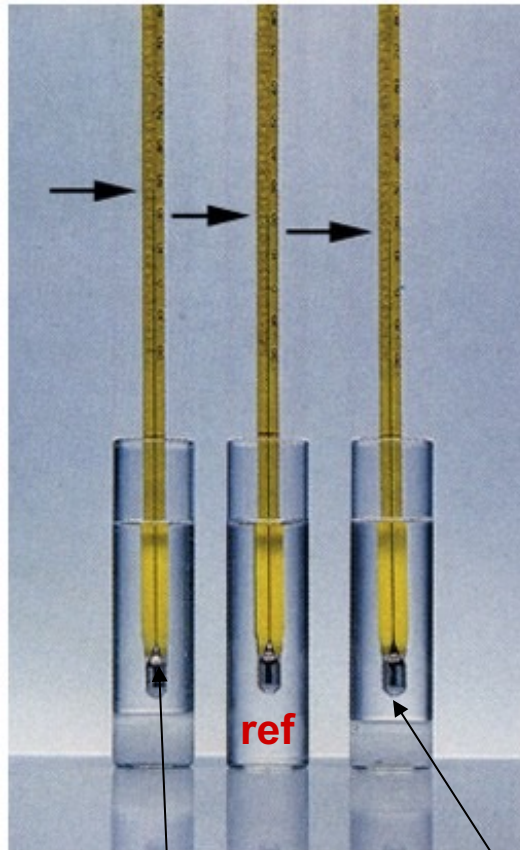
Eau normale (bulk) où l'influence de l'ion est négligeable

# Enthalpie de dissolution $\Delta_{\text{sol}}H^0$

**Table 2.4** Limiting enthalpies of solution at 298 K,  $\Delta_{\text{sol}}H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Li <sup>+</sup>	+4.9	-37.0	-48.8	-63.3	-23.6	-18.2	-2.7	-29.8
Na <sup>+</sup>	+1.90	+3.89	-0.6	-7.5	-44.5	-26.7	+20.4	-2.4
K <sup>+</sup>	-17.74	+17.22	+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			+25.69	+6.6
Ag <sup>+</sup>	-22.5	+65.5	+84.4	+112.2		+41.8	+22.6	+17.8
Mg <sup>2+</sup>	-17.7	-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

The entry for X<sup>+</sup>Y<sup>-</sup> is the limiting enthalpy of the process XY(s) → X<sup>+</sup>(aq) + Y<sup>-</sup>(aq).  
Source: NBS



+ CaCl<sub>2</sub>  
Exothermique  
-81.3 kJ/mol

+ KNO<sub>3</sub>  
Endothermique  
+34.9 kJ/mol

L'enthalpie de dissolution peut être positive ou négative.

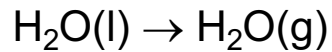
Pour une **solution idéale**:  $\Delta_{\text{sol}}H^0 = 0$

L'entropie de solution est généralement positive  
(mais pas toujours: le solvant adopte parfois  
une structure très ordonnée autour du soluté)



Remarque NaCl: enthalpie de dissolution positive  
. Pourquoi en met-on sur les routes enneigées l'hiver?

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



$$\Delta H_1^0 = +44 \text{ kJ/mol}$$

Séparation des molécules de solvant  
 $\Delta_{\text{vap}}H^0$



$$\Delta H_2^0 = +769 \text{ kJ/mol}$$

Séparation des molécules de soluté



enthalpie d'hydratation:  $\Delta_{\text{hydr}}H^0$

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

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 (\text{NaCl}) = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = 3.8 \text{ kJ/mol}$$

Pour déterminer si la dissolution de NaCl dans l'eau est spontanée aux conditions standard, à 298 K

Il faut aussi considérer  $\Delta_{\text{sol}}S^0 (\text{NaCl}) > 0$  : (+ 43 J/K mol)

contribution positive: la séparation des molécules d'eau et la séparation des molécules de soluté

contribution négative: l'hydratation car les molécules d'eau sont beaucoup plus ordonnées en présence d'ions

# Solutions idéales / loi de Raoult

## 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)

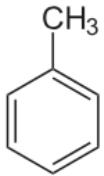
$$\Delta_{\text{sol}}H = 0, \Delta_{\text{sol}}S > 0 \quad \Delta_{\text{sol}}G < 0$$

Une solution idéale suit la loi de Raoult:

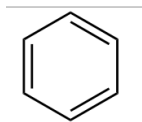
La pression de vapeur (saturante)\* d'un solvant  $P_A$  au-dessus d'une solution idéale est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide.

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

La solution de toluène et benzène à 80° C peut être considérée comme une solution idéale.



Toluène



Benzene

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.

# Solutions diluées idéales

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

$$P_A = x_A P_A^* \quad x_i \rightarrow 1$$

$P_A^*$  est la pression de vapeur saturante du solvant pur

## 2) La loi de Henry s'applique pour le soluté B (sile soluté est volatil)

$$P_B = x_B K_H \quad x_i \rightarrow 0$$

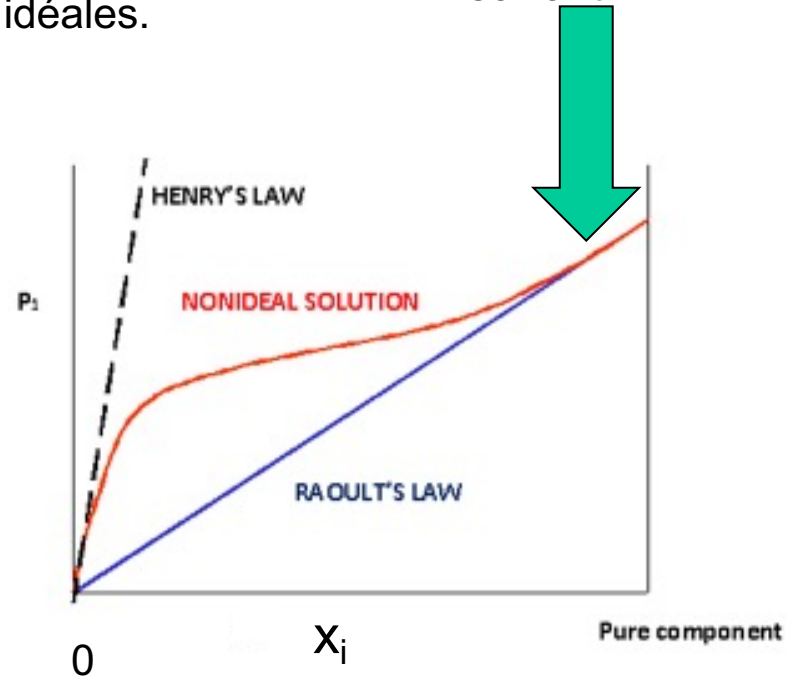
$K_H$  est une constante expérimentale appelée constante de Henry

Remarque

Pour une solution idéale, la loi de Henry devient identique à la loi de Raoult

$$P_B = x_B K_H = x_B P_B^*$$

La loi de Raoult  
S'applique pour le solvant



$x_i$  petit  
i est le soluté

$x_i$  grand  
i est le solvant

# Propriétés colligatives des solutions



- Ne dépendent que du nombre de particules de soluté et non pas de leur nature chimique.
- Origine physique: effet entropique qui favorise le mélange (la solution) par rapport au solvant pur.
- Domaine de validité: solutions idéales et solutions diluées idéales

## Effets du soluté:

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

# Abaissement de la pression de vapeur saturante

## Loi de Raoult

La pression de vapeur saturante d'un solvant en présence d'un soluté est proportionnelle à la fraction molaire du solvant

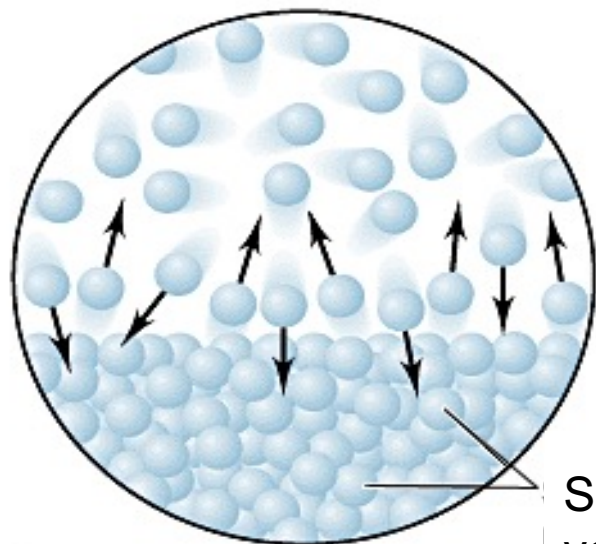
$$P_A = x_A \cdot P_A^*$$

$x_{\text{solvant}} < 1$  dans un mélange

$P_A^*$  : pression de vapeur du solvant pur

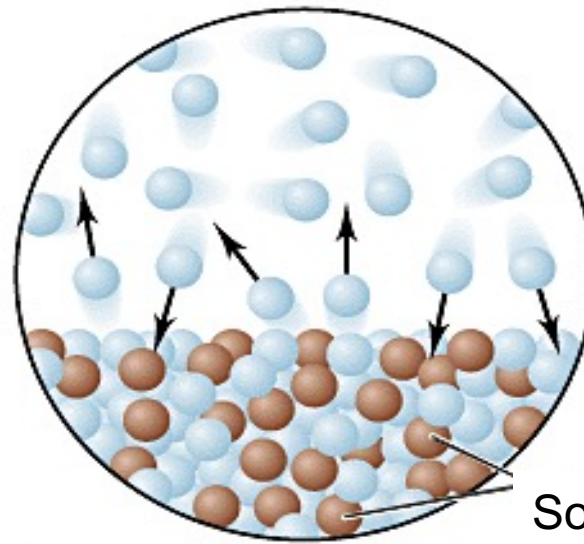
$x_A$  : fraction molaire du solvant

$P_A$  : pression de vapeur du solvant dans la solution



A

Solvant volatil

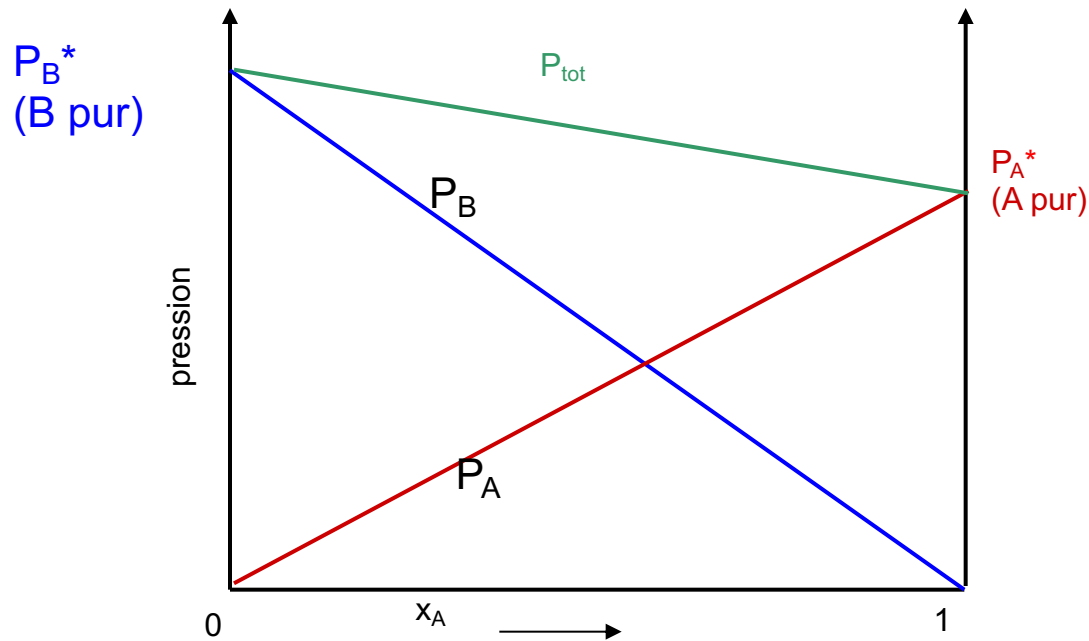


B

Solvant avec soluté (non volatil)

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.

# Abaissement de la pression de vapeur



Pour une solution **idéale** de deux substances volatiles A et B la loi de Raoult s'exprime comme ci-contre:

$$P_A = x_A \cdot P_A^*$$

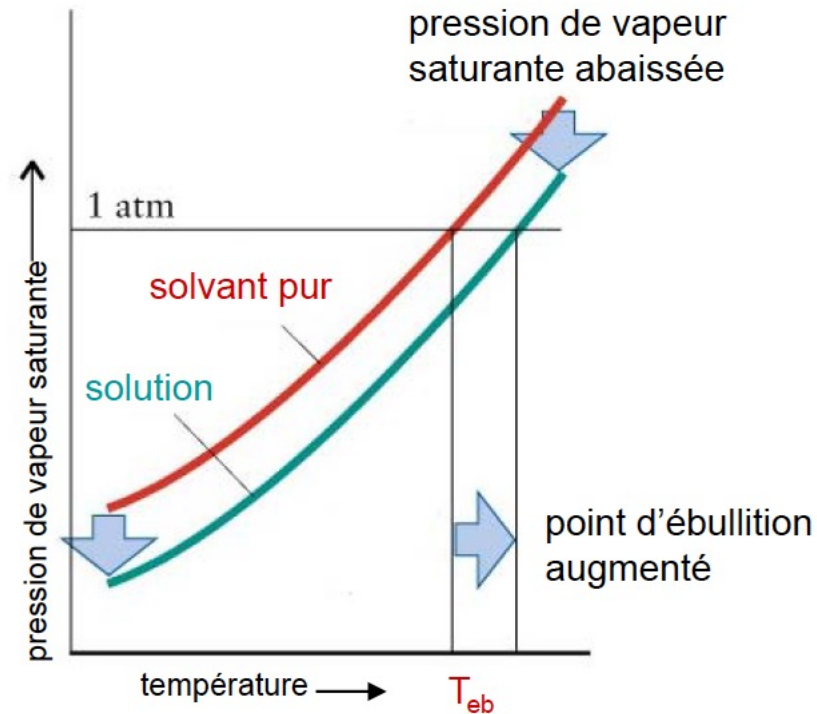
$$P_B = x_B \cdot P_B^*$$

Loi de Raoult

$$P_{tot} = P_A + P_B \leq P_A^* + P_B^*$$

$$x_A + x_B = 1$$

# Elévation de la température d'ébullition



Température **normale** d'ébullition  
Lorsque  $P_{\text{vap}} = 1 \text{ atm}$

↳ Pour une solution il faut une température plus élevée pour amener la pression de vapeur  $P_{\text{vap}}$  jusqu'à  $P_{\text{atm}}$  où l'ébullition commence.

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

$K_{\text{éb}}$ : (solvant)  $K_{\text{éb}}(\text{H}_2\text{O}) = 0.512 \text{ } ^\circ \text{C kg/mol}$   
Concentration du soluté ( $m$ , molal)  
 $i$ : facteur de van't Hoff (nombre de particules)

Substance non dissociée  
(Glucose):  $i = 1$   
Substance dissociée  
 $\text{MX}$ :  $i = 2$  (NaCl)  
 $\text{MX}_2$ :  $i = 3$  ( $\text{CaCl}_2$ )

# Abaissement de la température de congélation

→  $\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot i \cdot m$

$K_{cr}(\text{H}_2\text{O}) = 1.86 \text{ }^\circ \text{C kg/mol}$

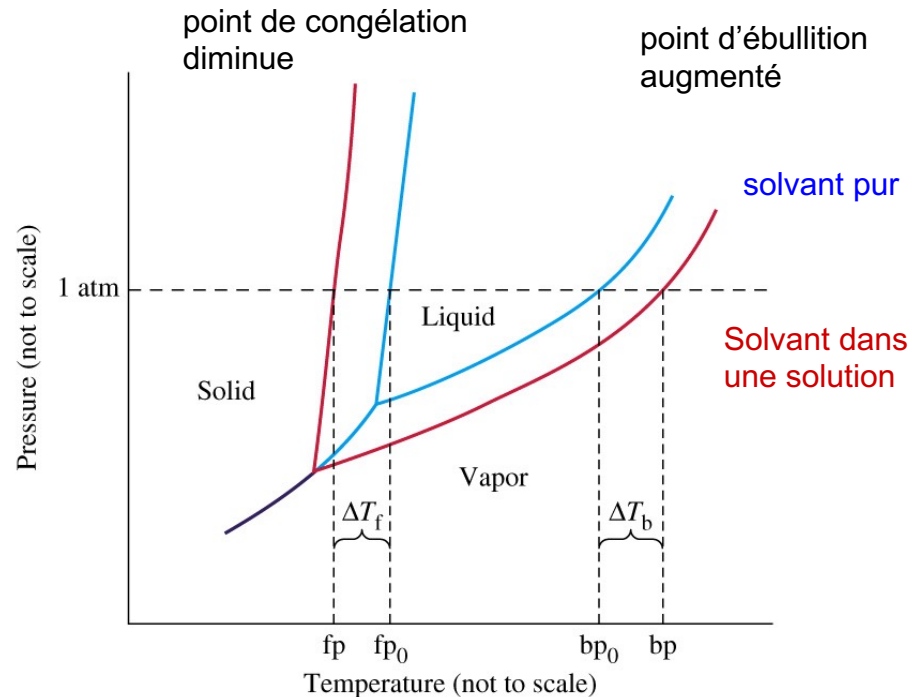
$\Delta T_{cr}$  pour une solution aqueuse de 1 m NaCl  
 $\Delta T_c = 1.86 \text{ }^\circ \text{C kg mol}^{-1} \cdot 2 \cdot 1 \text{ mol NaCl kg}^{-1} = 3.7 \text{ }^\circ \text{C}$   
 $i = 2$  pour NaCl qui se dissocie en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$

Applications:

Détermination de la masse moléculaire par cryoscopie

Antigel radiateur

Salage des routes enneigées



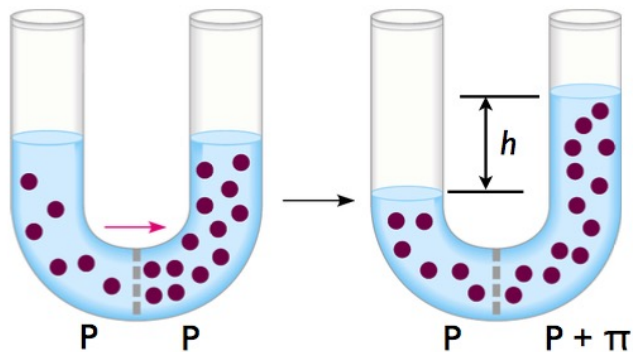
Dessin pour une solution non aqueuse avec soluté non volatil.

$dP/dT < 0$  pour la courbe solide/liquide

# Osmose

## Définition

Passage d'un solvant pur dans une solution dont il est séparé par une **membrane semi-perméable** (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

$$\Pi = \rho \cdot g \cdot h$$

Pression osmotique  $\Pi$

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

$M$ : concentration molaire du soluté dans la solution

$i$  = facteur van t'Hoff qui représente le nombre de particules qui résulte de chaque molécule de soluté qui se dissout:  $i=2$  pour  $\text{NaCl}$ ,  $i=3$  pour  $\text{CaCl}_2$

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

La pression osmotique est proportionnelle à la concentration molaire colligative,  $i \cdot M$ .  
 $i$  = facteur van t'Hoff qui représente le nombre de particules qui résulte de chaque molécule de soluté qui se dissout:  $i=2$  pour NaCl,  $i=3$  pour  $\text{CaCl}_2$

**Généralisation:** cette expression est aussi valable lorsque

1. les deux solutions contiennent du soluté.

$M$  est alors la différence de concentration molaire colligative entre les solutions

2. Lorsque il y a plusieurs solutés, B, C, D etc. :

$M$  représente alors la concentration molaire colligative totale

**Limites de validité**

Solutions diluées idéales

# Pression osmotique : calcul approché car l'eau de mer n'est pas une solution idéale

Calculer la pression osmotique pour l'eau de mer qui contient environ 30 g/L de NaCl.

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

$$n = \frac{30 \text{ g}}{(23 + 35.5) \text{ g/mol}} = 0.513 \text{ mol} \quad M = 0.513 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \Pi &= 8.31 \left[ \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \right] \cdot 298 \text{ K} \cdot 2 \cdot 0.513 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] = 2540 \frac{\text{J}}{\text{L}} \\ &= 2540 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 2540 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 2,54 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 25.4 \text{ bar} ! \end{aligned}$$

Ce qui correspond à une hauteur de colonne d'eau de hauteur h,

$$h = \frac{\Pi}{\rho g} = \frac{2.54 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}}{1025 \text{ kgm}^{-3} \cdot 9.81 \text{ ms}^{-2}} = 252.6 \text{ m}$$

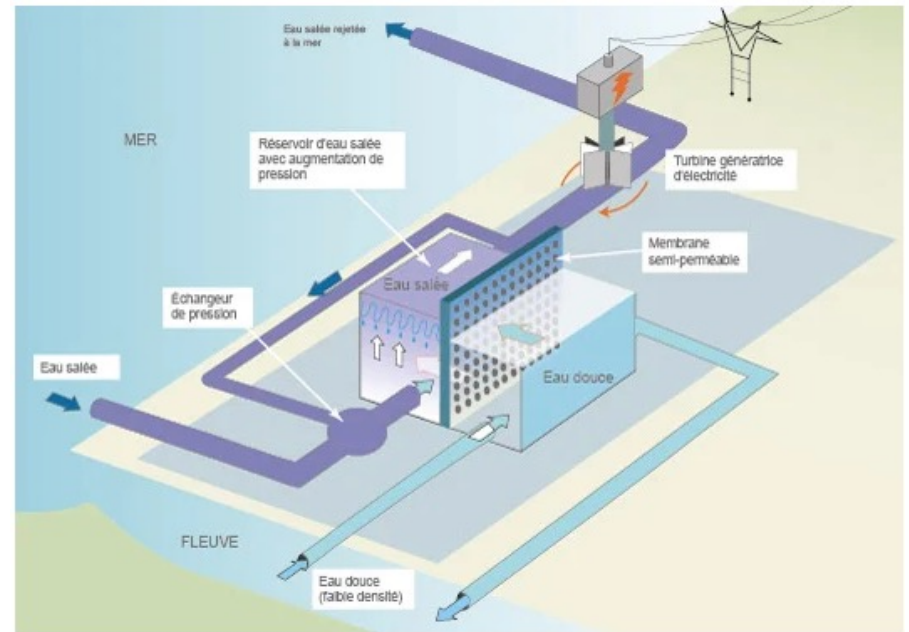
$$1\text{N} = 1\text{kg m s}^{-2}$$

1.025 kg/L: densité de l'eau de mer

# Application: production d'énergie (électricité)?

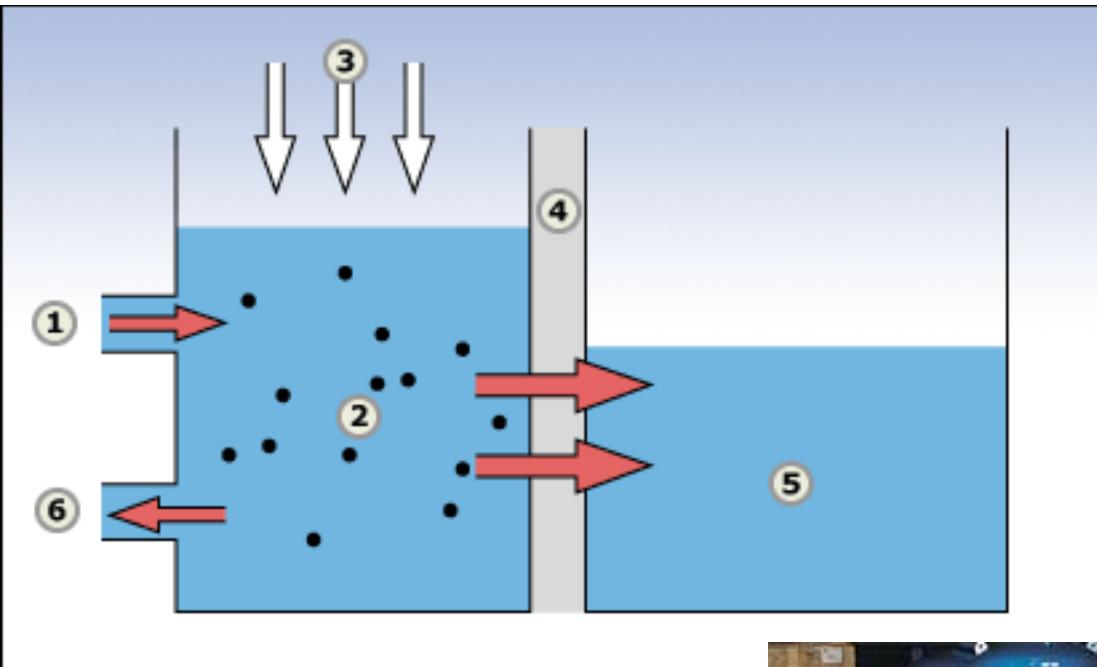


Prototype Statkraft en Norvège



Entretien des membranes : encore trop cher  
Bilan énergétique à prouver (beaucoup de pompage nécessaire)

# Désalination de l'eau de mer par osmose inverse



**Technologie bien établie**

Il faut environ 1 l de pétrole pour  
1000 L d'eau douce

Plus économique que la distillation

Problème: entretien des membranes



# Pertinence biologique de l'osmose

-Fonctionnement des reins

-Apport d'eau vers les feuilles jusqu'au bout des arbres

## -QUESTIONS

-Si on a soif, faut-il boire de l'eau de mer?

-Est-ce que les poissons d'eau douce boivent de l'eau (douce) ?

-Est-ce que les poissons de mer boivent de l'eau (de mer)?

# Applications en biologie: solutions isotoniques

Hypertonic



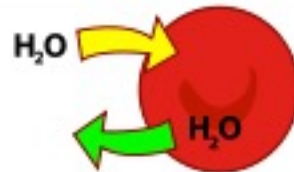
Isotonic



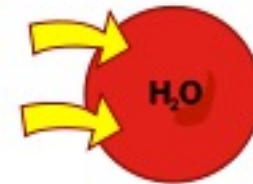
Hypotonic



$$M > M_{cel.}$$



$$M = M_{cel.}$$



$$M < M_{cel.}$$

# Ce qu'il faut savoir

## Propriétés des solutions

Utiliser les différentes unités de concentration d'une solution

Résoudre des problèmes de solubilité

Connaître la thermodynamique de la solvation

Connaître les propriétés d'une solution idéale et d'une solution diluée idéale

Calculer les variations des points d'ébullition et de congélation d'une solution

Calculer la pression osmotique d'une solution avec la loi de van't Hoff

Appliquer ~~la loi de Henry ou de Raoult~~ pour calculer la pression de vapeur saturante