

14. LES SOLUTIONS

14.1. DEFINITIONS

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs corps simples ou composés. Les solutions peuvent être gazeuses, liquides ou solides. L'exemple le plus familier de *solution gazeuse* est l'air, qui contient de l'oxygène, de l'azote et d'autres gaz (en trace). Les gaz sont toujours miscibles entre eux et un mélange de gaz est toujours homogène.

L'aptitude à former des *solutions solides* est particulièrement importante parmi les métaux ; de telles solutions s'appellent "alliages". Le cuivre et le nickel qui ont pratiquement les mêmes dimensions, forment des solutions solides dans toutes les proportions.

Les *solutions liquides* prennent une importance particulière en chimie parce qu'un grand nombre de réactions se déroulent en phase liquide. La mise en solution assure un bon contact entre les réactifs, dans un milieu homogène, et elle permet une grande précision dans la détermination des quantités en réaction. Un liquide peut contenir soit un gaz (par exemple les boissons gazeuses, contenant du CO₂), soit un autre liquide (par exemple les boissons alcoolisées qui contiennent l'éthanol dans l'eau), soit un solide (cas de l'eau de mer qui contient divers sels).

On distingue les *solutions vraies* dans lesquelles les particules sont réellement dissoutes, des solutions colloïdales dans lesquelles les particules sont dispersées (en suspension).

Dans une solution vraie, les particules dissoutes sont des ions ou des molécules de grandeur comprise entre 0,1 et 1 nm. Ces solutions paraissent toujours claires et homogènes à l'observation visuelle. C'est le cas de l'eau potable qui est une solution de sels dans l'eau.

Par contre, dans une *solution colloïdale*, les particules de matières dissoutes sont des molécules ou des agrégats de molécules de grandeur comprise entre 1 et 100 nm. Ces solutions peuvent paraître claire et transparentes à l'observation visuelle ; mais si un rayon lumineux les traverse, les particules en suspension dispersent la lumière de telle sorte que le rayon soit visible. L'exemple le plus familier de solution colloïdale est le lait liquide.

Par convention, on appelle solvant, le constituant le plus abondant dans la solution. Les corps qui s'y trouvent en faibles quantités sont appelés *corps dissous* ou *solutés*.

Une solution dans laquelle l'eau est le solvant est dite "*solution aqueuse*". Une solution qui contient une quantité relativement élevée de soluté est dite *concentrée*. Si la quantité de soluté est faible, la solution est dite *diluée*.

Dans une solution, il existe toujours des interactions (forces intermoléculaires) entre les solutés et entre solutés et solvant. La *solution* est dite *idéale* lorsque les forces intermoléculaires entre molécules différentes sont égales à celles entre molécules identiques. Dans les autres cas, on parle de *solution non idéale*.

14.2. TYPES DE SOLUTIONS

14.2.1. Solutions moléculaires

Les solutions moléculaires sont celles dont le soluté reste à l'état moléculaire. On trouve ce type de solution en dissolvant un composé covalent dans un solvant. De telles solutions ne conduisent pas le courant électrique. C'est le cas notamment des solutions aqueuses d'alcools. La dissolution de ces derniers dans l'eau est facilitée par la formation des liaisons hydrogène entre molécules d'alcools et molécules d'eau. Les composés covalents peu solubles dans l'eau ont souvent un moment dipolaire nul : C₆H₆, CCl₄.

14.2.2. Solutions ioniques

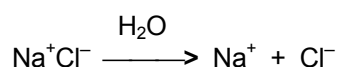
Les solutions ioniques sont obtenues par dissolution de certains composés covalents polaires et de tous les composés ioniques dans un solvant polaire. Après dissolution, le composé se dissocie en

ses ions. Dès qu'un ion est libéré, il est immédiatement enrobé d'une couche de molécules de solvant qui orientent vers lui leur pôle de signe contraire au sien (interaction ion-dipôle). Le phénomène porte le nom de "solvatation" dans le cas général et "d'hydratation" dans le cas particulier de l'eau. Le nombre de molécules de solvant qui viennent s'associer à un ion n'est pas strictement déterminé, et il dépend du volume de cet ion. La solvatation empêche les ions de s'approcher à courte distance et de se recombiner.

Exemples :

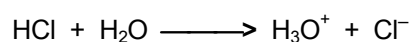
- Cas de NaCl dans l'eau

NaCl est un composé ionique dans lequel les ions Na^+ et Cl^- existent en permanence. La mise en solution dans l'eau provoque la dissociation de ces ions.



- Cas de HCl dans l'eau

HCl est un composé covalent polaire. Ce composé est de structure moléculaire à l'état gazeux. Il se dissout dans l'eau en formant des ions H^+ et Cl^- . L'ion H^+ en raison de son faible rayon, crée autour de lui un champ électrique intense. Par ailleurs, il possède une orbitale vide de basse énergie particulièrement apte à former une liaison de coordinence. Il forme ainsi avec H_2O , l'ion hydronium H_3O^+ (comme il forme avec NH_3 l'ion ammonium NH_4^+).



Les composés qui comme NaCl et HCl, se dissocient en ions dans leurs solutions aqueuses sont des *électrolytes*. Leurs solutions conduisent le courant électrique. Les électrolytes qui en solution sont complètement dissociés en leurs ions sont dits "*électrolytes forts*". A l'inverse, ceux qui se dissocient partiellement en ions sont des "*électrolytes faibles*".

Il faut noter que certains ions forment avec le solvant, avec l'eau notamment, un ion complexe, édifice stable et véritable composé défini. Ainsi, l'ion Al^{+3} n'existe pas dans l'eau, où il forme un ion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, avec une libération d'énergie de 4680 kJ.mol^{-1} . De même l'ion cuivrique Cu^{2+} forme avec l'eau le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ de coloration bleue, responsable de la couleur bleue des solutions aqueuses de sels de cuivre (II). Ces réactions de complexation sont à distinguer de la solvatation.

14.2.3. Solutions colloïdales

Un colloïde est une substance dispersée au sein d'autres appelées milieu de dispersion, à l'état de particules assez fines pour traverser les filtres usuels, mais ayant des dimensions très supérieures à celles des molécules (entre 10^{-7} et 10^{-4} cm). Ces particules sont soit des agrégats comprenant un grand nombre de molécules, soit des macromolécules (polymères, protéines). La solution est dite colloïdale. Les suspensions colloïdales sont séparables des solutions vraies par dialyse au travers des ultrafiltres.

L'une des propriétés des surfaces des colloïdes est leur capacité à accrocher des espèces en solution ; ce phénomène de surface s'appelle "adsorption". Dans leur formation, certaines particules colloïdales adsorbent un grand nombre d'ions à partir de la solution et deviennent électriquement chargées. Les unes ont la forme sphérique, d'autres ont la forme de bâtonnets ou de lamelles. Un colloïde électrolyte est une substance formée de deux ions, dont l'un a des dimensions colloïdales (micelle) et l'autre, les dimensions normales d'un ion.

La charge d'un colloïde est la cause qui le maintient en suspension à l'état de sol. Par exemple, dans une solution colloïdale de silice (SiO_2), les particules adsorbent des ions OH^- en préférence à d'autres ions. Il en résulte que toutes les particules colloïdales acquièrent une charge négative, de sorte

qu'elles se repoussent les unes des autres. C'est cette répulsion mutuelle qui contrecarre la force de gravité et maintient ces particules en suspension.

Ce facteur électrostatique explique le comportement différent des colloïdes vis-à-vis de solvants. On distingue à cet effet deux classes : les colloïdes lyophobes (qui fuient le solvant) et les colloïdes lyophiles (qui aiment le solvant). Ces derniers doivent leur stabilité à la capacité de gonfler dans un solvant et de demeurer suspendus. Lorsque le milieu de suspension est l'eau le préfixe "lyo" est remplacé par "hydro" (hydrophobe et hydrophile).

On peut distinguer les catégories suivantes de systèmes colloïdaux :

- un *aérosol* est une dispersion d'un liquide dans un gaz;
- un *sol* est une dispersion d'un solide dans un gaz, un liquide ou un autre solide ;
- l'*émulsion* est une dispersion d'un liquide dans un liquide ;
- l'*écume* (mousse) est la dispersion d'un gaz dans un liquide ou un solide.

Le tableau 14.1 reprend quelques exemples de ces catégories de colloïdes.

Tableau 14.1 : Quelques types courants de colloïdes

Phase dispersée	Milieu de dispersion	Type de colloïde	Exemples
Solide	liquide	sol	sols d'argile
liquide	liquide	émulsion	huile dans l'eau, lait, mayonnaise, margarine
gaz	liquide	écume	lessive de savon et détergents, crème fouettée
solide	gaz	aérosol	fumée, air chargé de poussière
liquide	gaz	aérosol	brouillard, brume (comme les produits en aérosol)
solide	solide	sol solide	verre de rubis, diamant bleu
liquide	solide	émulsion solide	opale, perle
gaz	solide	écume solide	pierre ponce, coulée de lave, cendre volcanique.

Beaucoup de systèmes colloïdaux ne peuvent pas être catégorisés dans ce tableau. C'est le cas par exemple des eaux d'égouts qui contiennent à la fois des substances solides et liquides en suspension. Certaines de ces substances sont d'origine inorganique et d'autres d'origine biologique (tels que les bactéries et les virus). Il faut ajouter que les eaux usées contiennent aussi des solutés variés en solution vraie.

Dans les processus de purification des eaux, il est parfois nécessaire de précipiter les particules d'argile ou les autres substances en suspension. On obtient souvent cette précipitation en traitant l'eau avec un composé d'aluminium, tel que $Al_2(SO_4)_3$. Les particules d'argile, qui sont chargées négativement, sont neutralisées par les ions Al^{+3} et coagulent ou se déposent. Les sols d'argiles sont aussi suspectés d'adsorber des substances organiques, tels que les pesticides et les répandent dans l'environnement.

14.3. PROPRIETES DES SOLVANTS

14.3.1. Solubilisation des solutés

Lorsque l'on place dans un solvant liquide un soluté solide moléculaire, les molécules se trouvant à la surface du solide la quittent et se dispersent au sein du solvant. Les distances entre les molécules au sein du solvant deviennent beaucoup plus grandes que dans le solide et, de ce point de vue, il y a une analogie entre ce phénomène et la vaporisation ; la seule différence importante est que l'espace entre les molécules du soluté est rempli par les molécules de solvant, au lieu d'être vide comme entre les molécules d'un gaz. Il s'établit donc un échange de matière entre la phase solide (soluté) et la

phase liquide (solvant). Simultanément, des molécules du solide partent dans le solvant et d'autres qui s'y trouvent déjà reviennent se fixer à la surface du solide. Au début, les retours à l'état solide sont peu nombreux, mais deviennent plus fréquentes à mesure que le nombre de molécules à l'état dissous augmente. Le moment où les départs compensent les retours marque la présence d'un équilibre stationnaire ; le solide restant ne se dissout plus. La concentration du soluté est maximale. La solution est dite *saturée*. La concentration maximale du soluté dans la solution s'appelle "*solubilité*" ; sa valeur varie avec la température. Par exemple, à température ordinaire, on peut dissoudre au maximum 365 g de chlorure de sodium dans un litre d'eau.

La dissolution s'accompagne généralement d'un effet thermique qui a pour origine les modifications dans les forces intermoléculaires. En effet, au cours de la dissolution, deux types d'interactions sont rompues : celles qui assurent la cohésion du solide, pour libérer les molécules du soluté et celles qui existent entre les molécules du solvant, pour faire place aux molécules de soluté. Pour vaincre ces interactions, il faut fournir une certaine énergie. Par ailleurs, il se forme des interactions nouvelles soluté-solvant dont la formation nécessite une perte d'énergie du système.

Par convention, les énergies reçues par le système sont comptées positivement, tandis que celles fournies par lui sont comptées négativement. Lorsque le bilan global (somme algébrique) des énergies mises en jeu est positif, la dissolution est endothermique, la solution se refroidit et, après retour à la température initiale, le système a gagné de l'énergie, empruntée au milieu environnant. A l'inverse, en cas de bilan négatif, la dissolution est exothermique ; la solution s'échauffe et, après retour à la température initiale, le système a perdu de l'énergie, qui s'est dissipée dans le milieu environnant. On appelle "*chaleur de dissolution*" la quantité de chaleur fournie, ou à fournir, pour la dissolution d'une mole de soluté.

Qu'est ce qui fait que fondamentalement une substance puisse se dissoudre dans un solvant donné plutôt que dans un autre ? Il y a une règle d'or qui dit : "*le semblable se dissout dans le semblable*". En règle générale, la solubilité des substances est d'autant plus grande que le composé à dissoudre présente davantage d'analogie chimiquement et physiquement avec les molécules de solvant.

D'une manière générale, la solubilisation d'un soluté dans un solvant est d'autant plus facile que:

- les molécules de soluté sont facilement séparées, c'est-à-dire que les forces de cohésion dans le soluté sont facilement surmontées ;
- que les molécules de solvant, qui occupent désormais l'espace entre les molécules du soluté, contractent de nouvelles interactions suffisamment stables (interactions polaires soluté-solvant, liaisons hydrogène soluté-solvant).

Ces deux conditions sont généralement remplies lorsque le composé à dissoudre présente davantage d'analogie chimiquement (fonctions) et physiquement (polarité) avec les molécules de solvant.

On peut à cet effet distinguer deux types limites de solvants : les hydrocarbures (solvants apolaires), tels que le benzène, l'essence d'automobile, le gasoil etc. et l'eau (solvant polaire). Une molécule est d'autant plus soluble dans les hydrocarbures qu'elle présente une portion paraffinique (apolaire) plus importante. Par exemple, l'octanol-1 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2\text{OH}$ est plus soluble dans les hydrocarbures que le méthanol CH_3OH .

En revanche, une molécule est d'autant plus soluble dans l'eau qu'elle renferme davantage des groupes hydroxyles (polarité et formation des liaisons hydrogène). Ainsi, le méthanol CH_3OH , l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, l'éthanediol $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, le glucose $\text{OHCH}_2(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$ etc. sont solubles dans l'eau et insolubles dans les hydrocarbures.

Les groupes fonctionnels tels que -OR, tout en conservant la solubilité des composés dans les hydrocarbures, confèrent aux molécules une légère solubilité dans l'eau (formation de liaisons hydrogène avec l'eau). C'est le cas notamment de l'éther $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, qui est une molécule de faible polarité.

Les molécules présentant une proportion équilibrée de deux types de groupes sont solubles dans les deux types de solvants. C'est le cas entre autres de l'acétone $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Les *liquides* qui se dissolvent les uns avec les autres dans toutes proportions sont dits *miscibles*. Ceux qui ne se dissolvent pas les uns avec les autres sont *immiscibles*. C'est le cas par exemple du pétrole lampant avec l'eau.

14.3.2. Polarité des solvants

L'influence de l'analogie physique du soluté vis-à-vis du solvant sur la solubilisation, est essentiellement le fait des effets polaires, quantifiables au moyen respectivement du moment dipolaire du solvant et de sa constante diélectrique.

Moments dipolaires

Lorsque le soluté est une molécule polaire, ses interactions avec le solvant sont importantes si celui-ci est également polaire. Ce sont des interactions de type "attraction dipôle-dipôle". Les solvants polaires dissolvent les solutés polaires. De même, les solvants apolaires dissolvent les solutés apolaires. Le pouvoir solubilisant va donc de paire avec les moments dipolaires respectifs du solvant et du soluté.

De même, le pouvoir solvatant du solvant vis-à-vis des ions, c'est-à-dire la faculté d'association des molécules de solvant avec les ions, est en relation avec le moment dipolaire.

Il faut signaler que certains composés de symétrie élevée n'ont pas de moment dipolaire: c'est le cas notamment du tétrachlorure de carbone et du benzène. Voici les moments dipolaires de quelques solvants courants :

Benzène	0,00 D	
Tétrachlorure de carbone	0,00 D	
Ethanol	1,66 D	
Acide acétique	1,68 D	
Eau	1,90 D	
Acétone		2,69 D
Méthanol	2,87 D	

Constante diélectrique

Outre leur polarisation permanente mesurée par le moment dipolaire μ , les molécules de solvant peuvent présenter une aptitude supplémentaire à la polarisation, sous l'action d'un champ électrique extérieur. Cette aptitude est mesurée par une grandeur physique appelée " *constante diélectrique* ϵ (voir paragraphe 11.2.3).

La constante diélectrique ϵ et le moment dipolaire μ sont reliés par la relation suivante dite "relation de Clausius-Mosotti" :

$$\frac{4\pi N\mu^2}{9kT} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \times \frac{M}{d}$$

où N est le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, M la masse molaire moléculaire et d la densité.

Bien que les variations du moment dipolaire et de la constante diélectrique ne soient pas toujours parallèles, on observe néanmoins une séquence de classement par constantes diélectriques croissantes peu différente de la séquence des moments dipolaires.

<u>Solvant</u>	ϵ	
Vide (air)	1,00	
Ethanol	24,25	
Acide acétique	6,15	
Eau	80,10	
Acétone		20,7

Méthanol 32,70

Les solvants à constante diélectrique élevée facilitent la séparation des charges dans la solution et exercent de la sorte, une action favorable dans les réactions qui impliquent les ions.

Par exemple, lorsqu'un cristal ionique est plongé dans l'eau, la force de cohésion qui maintient ensemble deux ions de charge opposée est diminuée de 80 fois. Le pouvoir de séparer les charges est 80 fois plus élevé pour l'eau comparativement à celui du vide.

14.3.3. Acidité et basicité

Certains solvants comme l'éther $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$, présentent des doublets libres et ont un caractère basique (donneur de doublets électroniques). Ils sont susceptibles de jouer un rôle favorable dans certaines réactions.

De même, les solvants à caractère acide (donneur de protons) sont susceptibles de jouer un rôle de catalyseurs dans certaines réactions. On les appelle "*solvants protiques*". C'est le cas notamment de l'eau, des alcools, et des acides carboxyliques.

14.3.4. Pouvoir complexant

Certains ions métalliques forment avec les molécules de solvant un composé défini, stable, dans lequel l'interaction entre l'ion et chaque molécule de solvant est une véritable liaison chimique. Ainsi, l'ion Cu^{2+} forme avec l'eau l'hydrate $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, responsable de la couleur bleue des solutions de sels de cuivre (II). De tels hydrates sont des *ions complexes* ou des *complexes*. Le phénomène s'appelle *complexation*. On dit que le solvant a complexé le cation.

Considérons l'exemple où un composé ionique M^+A^- est dissous dans un milieu réactionnel, dans lequel seul l'ion A^- est nécessaire à la réaction. La réactivité de A^- sera gênée par la proximité de M^+ qui continue à l'attirer. On peut alors utiliser un solvant qui a le pouvoir de complexer M^+ , le bloquant et rendant de la sorte l'ion A^- libre et donc plus actif.

14.4. EXPRESSIONS DES CONCENTRATIONS ANALYTIQUES

14.4.1. Notion de concentration

La définition de la composition d'une solution est complète si les quantités de tous les composants sont précisées. Au lieu de mentionner les quantités absolues de tous les composants (solvant et solutés), il est plus intéressant de caractériser la solution en définissant les quantités relatives de chacun des solutés par rapport à la quantité de solution ou par rapport à la quantité de solvant. Cette quantité relative d'un soluté est la *concentration*; elle ne peut être confondue avec la quantité absolue de soluté introduite dans la solution.

Toutefois, lorsqu'une solution moléculaire ou ionique est suffisamment concentrée, on ne peut plus considérer les espèces en solution comme indépendantes, elles subissent des interactions. La concentration "C" n'a plus de sens thermodynamique et doit être remplacée par l'activité $a = \gamma C$, qui est la concentration efficace. γ est le coefficient d'activité déterminé expérimentalement pour chaque composé. Lorsque les concentrations sont inférieures à environ 0,1 M (voir 14.4.5.), on peut considérer la solution comme diluée et de ce fait proche de la solution idéale, de sorte que $\gamma = 1$. Dans le cas de solutions concentrées, on donne à γ une valeur telle que le produit $\gamma \times C$ la vérifie. En d'autres termes, la valeur de γ est d'autant plus proche de 1 que la concentration des solutions est faible (ces conditions minimisent les interactions). Dans la suite, on supposera toujours les solutions idéales, et on fera l'approximation de donner à γ la valeur 1 ($a \approx C$).

Le coefficient d'activité des ions dépend de la charge et de la concentration de toutes les espèces ioniques présentes dans la solution, plus précisément de la *force ionique* I .

$$I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

Z représente la charge de l'ion "i", tandis que \sum indique que l'on doit faire pour tous les ions la

somme des produits $C.Z^2$ ("C" est exprimé en moles par litre).

Les corrections dues aux interactions ioniques dans les solutions concentrées assez laborieuses et il est souvent intéressant de ne comparer que les données établies pour la même force ionique.

14.4.2. Types de concentrations

1. Masse de soluté par unité de masse de solution (P/P)

Le titre pondéral d'une solution est la masse de soluté contenue dans 100 grammes de solution. Ce titre s'exprime en pour cents.

$$\% \text{ P/P} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse du soluté} + \text{masse du solvant}} \times 100$$

Exemple :

Une solution contenant 5 grammes de soluté dans 100 grammes de solution est une solution à 5 %. 5,00 g de sucrose dans 100 g de solution signifie qu'une solution doit être préparée en pesant 5,00 g de sucrose et en les dissolvant dans 95,00 g d'eau. Cette solution est appelée solution de sucrose à 5 % en poids (ou en masse).

2. Volume de soluté par unité de volume de solution (V/V)

Lorsque le soluté est un liquide, on préfère souvent exprimer la concentration en fonction du volume. Cette concentration définit le volume de corps dissous par rapport à la somme des volumes des solutés et du solvant.

Exemple :

On obtient une solution aqueuse d'éthanol à 5,00 % en volume (V/V), en dissolvant 5,00 ml d'éthanol dans un volume suffisant d'eau de manière à produire 100,0 ml de solution.

Cette méthode est utilisée pour exprimer le taux d'alcool éthylique dans les boissons. *Proof* est le terme utilisé pour exprimer ce taux d'alcool, il représente le double de la concentration V/V. Par exemple, un vin qui contient 40 % d'alcool, est dit 80 % proof.

3. Masse de soluté par unité de volume de solution (P/V)

Dans ce système, on définit la masse de corps dissous dans 100 ml de solution.

Exemple :

Une solution aqueuse à 3 % (P/V) de chlorure de sodium contient 3 g de sel dans 100 ml de solution. On pèse 3 g de sel qu'on place dans un ballon jaugé de 100 ml. On ajoute ensuite de l'eau distillée (en agitant pour dissoudre) jusqu'au trait de jauge.

4. Parties par million (ppm)

Certains solutés, tels que les polluants dans l'eau ou dans l'air, se trouvent en si faibles concentrations qu'il faut utiliser des pourcentages avec plusieurs décimales. L'unité "*parties par million*" évite en pareils cas l'utilisation des décimales. Comme la concentration en "pour cent", l'unité "ppm" peut se référer à la composition en masse par masse, masse par volume ou volume par volume. Un ppm est une partie du soluté par million de parties de solution.

Exemple :

Lorsqu'un polluant est contenu dans l'eau à raison de 0,0005 g par 100 ml de solution, sa concentration est de 0,0005 %. Exprimée en termes de parties par million, cette concentration est de 5 ppm.

5. Moles de soluté par unité de volume de solution (Molarité M)

La *formalité* est une des expressions de concentration les plus fréquemment utilisées en chimie. C'est le nombre de formule-grammes dissoutes par litre de solution. La formule-gramme contient $6,023 \cdot 10^{23}$ entités correspondant à la formule de soluté. En d'autres termes, c'est la concentration d'une solution exprimée en moles d'unités de formules par litre de solution.

La concentration est généralement exprimée en termes de nombre de moles de soluté (molécules, ions) par litre de solution. On la désigne par le terme "*molarité M*".

$$M = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{nombre de litres de solution}}$$

La concentration à l'équilibre en moles par litre de solution est couramment représentée par la formule du soluté placée entre crochets. Par exemple $[\text{Na}^+]$ représente la concentration des ions Na^+ à l'équilibre exprimée en moles par litre.

La distinction entre la formalité et la molarité est assez subtile. La formalité se rapporte à ce qui est formellement placé en solution, alors que la molarité s'applique aux espèces de solutés tels qu'ils existent en solution.

Exemples :

Une solution contenant une mole de NaCl dissoute par litre a une formalité de 1; on dit que cette solution est 1 F (une fois formelle). Une solution contenant 0,1 mole de NaCl par litre de solution est dixième formelle (0,1 F).

Lorsque dissous dans l'eau, les unités de formules NaCl sont dissociées en ions Na^+ et Cl^- . Ces espèces constituent les solutés et leur concentration exprimée en molarité est de une fois molaire en Na^+ (1 M) et également une fois molaire en Cl^- (1 M). On voit dans ce cas qu'une solution de NaCl 1 F est également 1 M.

Par contre lorsqu'on dissout une mole de MgCl_2 dans un litre de solution, celle-ci contiendra 1 mole d'ions Mg^{2+} et 2 moles d'ions Cl^- . Cette solution est 1 F MgCl_2 , mais 1 M Mg^{2+} et 2 M Cl^- .

6. Moles de solutés par kilogramme de solvant (Molalité m)

La "*molalité m*" est le nombre de soluté par kilogramme de solvant :

$$m = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{nombre de kg de solvant}}$$

Cette expression de la concentration n'est que peu utilisée ; elle présente l'avantage d'être indépendante de la température de la solution.

Par exemple, une solution dans laquelle 1 mole de NaCl est dissoute dans 1000 g d'eau, est désigné par 1 m NaCl.

7. Fraction molaire (X_i)

La molarité et la molalité expriment la quantité de solutés en termes de nombre (moles) et la quantité de solvant ou de solution en termes de volume ou de masse. Pour relier les propriétés physiques des solutions à la concentration de la solution, il est parfois nécessaire d'utiliser une unité de concentration dans laquelle tous les constituants de la solution sont exprimés sur base d'un nombre. La *fraction molaire* est une unité de concentration où les quantités de solutés ou de solvant sont exprimées en termes de nombre de moles.

La fraction molaire X_i d'un des composants (i) est le nombre de moles de ce composant rapporté au nombre total de moles de la solution :

$$X_i = \frac{\text{nombre de moles du constituant } i}{\text{nombre total de moles de tous les constituants}}$$

La somme des fractions molaires de tous les composants est égale à l'unité :

$$X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n = 1$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n}$$

Une autre unité de concentration reliée à la fraction molaire est la *mole pour cent*. La mole pour cent d'un constituant d'une solution est le pourcentage de toutes les moles d'un type donné. La mole % est simplement la fraction molaire multipliée par 100.

8. Normalité (N)

La normalité d'une solution est le nombre d'équivalent-grammes de soluté par litre de solution. La définition de l'équivalent-gramme est liée au type de réaction dans laquelle le soluté doit être engagé.

Dans les *réactions acide-base*, l'équivalent-gramme d'acide est la molécule-gramme (mole) divisée par le nombre d'hydrogènes substituables (acides), en d'autres termes, la quantité d'acide susceptible de libérer un ion-gramme de H^+ . De même, l'équivalent-gramme de base est la molécule-gramme divisée par le nombre de groupement OH de la molécule ou la quantité de base susceptible de libérer un ion-gramme de HO^- ou de fixer un ion-gramme de H^+ . Une solution 0,1 N (dixième normale) contient un dixième d'équivalent-gramme par litre de solution. Par exemple, un équivalent-gramme de HCl (comme KCl) contient la masse molaire, alors qu'un équivalent-gramme de H_2SO_4 (comme Na_2SO_4) contient seulement la moitié de la masse molaire et un équivalent-gramme de H_3PO_4 (comme K_3PO_4) contient le tiers de la masse molaire.

De même, un équivalent-gramme de NaOH représente la masse molaire de NaOH, alors qu'un équivalent-gramme de $Ca(OH)_2$ contient seulement la moitié de la masse molaire.

Dans les *réactions d'oxydoréduction*, l'équivalent-gramme est la molécule-gramme divisée par la variation du nombre d'oxydation que subit une mole de substance dans la réaction considérée. Dans le cas où la réaction se réduit à un échange d'électrons, l'équivalent-gramme représente la quantité de substance qui cède ou accepte un électron-gramme.

L'expression des concentrations en normalités permet d'écrire des relations entre les volumes de réactifs, indépendantes des coefficients stoechiométriques de l'équation chimique. C'est cette facilité d'utilisation qui a justifié l'introduction des normalités.

14.5. LA DILUTION DES SOLUTIONS

Il est souvent nécessaire de préparer une solution de concentration désirée en diluant une solution plus concentrée. Dans ce processus, l'addition du solvant augmente le volume et il en résulte la diminution de la concentration du soluté. Cependant, le nombre total de moles du soluté n'a pas changé. Puisque le produit du volume par la molarité donne le nombre de moles, on peut écrire :

$$V_{\text{initial}} \times M_{\text{initiale}} = \text{moles} = V_{\text{final}} \times M_{\text{finale}}$$

$$V_{\text{final}} = V_{\text{initial}} + V_{\text{solvant}}$$

Exemples :

1. On prépare 1 litre d'une solution de AgNO_3 en ajoutant 900 ml d'eau à 100 ml d'une solution 2,0 M de AgNO_3 . Quelle est la molarité de la nouvelle solution ?

Solution

On obtient le nombre de moles en multipliant le volume par la molarité de la solution initiale : $0,100 \text{ l} \times 2 \text{ moles/l} = 0,20 \text{ mole}$

Le nombre de moles dans la nouvelle solution est inchangé, d'où :

$$M_{\text{finale}} \times 1 \text{ l} = 0,20 \quad \text{et } M = 0,20$$

La nouvelle solution est 0,20 M.

2. Combien de ml d'eau doivent-ils être ajoutés à 50 ml d'une solution de NaCl 0,40 M pour obtenir une solution 0,005 M ?

Solution

$$\text{On a : } 0,050 \text{ l} \times 0,40 \text{ M} = V_{\text{final}} \times 0,005 \text{ M}$$

$$\text{d'où : } V_{\text{final}} = 0,40 \text{ litre.}$$

Le volume du solvant à ajouter peut être obtenu par simple soustraction :

$$V_{\text{solvant}} = V_{\text{final}} - V_{\text{initial}}$$

$$V_{\text{solvant}} = 0,40 \text{ l} - 0,050 \text{ l}$$

$$V_{\text{solvant}} = 0,35 \text{ l.}$$

Lorsque la concentration du soluté est exprimée autrement que par la molarité (g/l ou normalité), le principe pour la dilution reste le même. La quantité de soluté en grammes ou en équivalents-gramme ne change pas.

$$N_{\text{initiale}} \times V_{\text{initial}} = N_{\text{finale}} \times V_{\text{final}}$$

$$(\text{Volume})_{\text{initial}} \times (\text{Concentration})_{\text{initiale}} = (\text{Volume})_{\text{final}} \times (\text{Concentration})_{\text{finale}}$$

15. ANALYSE VOLUMETRIQUE DES SOLUTIONS

15.1. INTRODUCTION

L'analyse volumétrique ou *titration* a pour but la détermination de la quantité d'une substance par la mesure du volume d'une solution d'un réactif approprié, de concentration connue nécessaire pour convertir complètement la substance à doser. L'analyse se fait par titrage; la solution titrante de concentration connue, appelée également *solution étalon*, est ajoutée progressivement, à partir d'une burette graduée au dixième du millilitre, à la substance à doser, qu'on appelle aussi *analyte* généralement en solution aqueuse. L'utilisation d'un indicateur permet de reconnaître le *point d'équivalence*, c'est-à-dire, le moment où la quantité de réactif ajouté est chimiquement équivalente à la quantité inconnue de la substance à doser. On lit sur la burette le volume exact de la solution titrante nécessaire pour atteindre le point d'équivalence; on déduit la quantité inconnue par la différence entre le volume initial et le volume final de l'étalon.

On préfère parfois ajouter un excès de titrant étalon et déterminer ensuite la quantité en excès par un *titrage en retour* à l'aide d'un second titrant étalon.

Ainsi, lors du titrage du chlorure de sodium (NaCl) par le nitrate d'argent (AgNO₃), on atteint le point d'équivalence après avoir ajouté exactement une mole d'ions argent pour chaque mole d'ions chlorure présente dans l'échantillon. Le point d'équivalence du titrage de l'acide sulfurique (H₂SO₄) par l'hydroxyde de sodium (NaOH) est atteint après l'addition de deux moles de base par mole d'acide.

Les *titrages gravimétriques* ne diffèrent que par le fait que l'on mesure la masse du réactif étalon plutôt que son volume.

Dans les *titrages coulométriques*, le réactif est l'électron fourni par un courant électrique continu d'intensité constante et connue qui réagit directement ou indirectement avec l'analyte ; dans ce cas, on mesure le temps nécessaire pour mener à terme la réaction électrochimique.

Pour la compréhension du processus de titrage, il faut connaître parfaitement les notions suivantes : équations chimiques, mole, valence et nombre d'oxydation, équivalent gramme; auxquelles doivent parfois s'ajouter des connaissances dans les domaines suivants: protolyse, notion de pH, indicateurs, processus d'oxydation et de réduction, réactions de précipitation, formation de complexes.

Pour qu'une réaction chimique serve de base à une titration, différentes conditions doivent être remplies :

- la réaction doit se passer à une très grande vitesse, intégralement et d'après l'équation stœchiométrique ;
- la réaction doit être reproductible, l'écart doit être inférieur à 0,5 % ;
- la fin de la réaction doit être très visible.

15.2. TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Les titrages par neutralisation sont des méthodes de dosage des bases et des acides. Dans ce but, on fait réagir l'acide à doser avec une quantité (volume) bien définie de base de teneur connue.

Lors d'un titrage d'un acide par une base par exemple, le nombre de moles de base nécessaire pour atteindre le point d'équivalence est déduit du volume utilisé, lu sur la burette, et de la normalité (N) de la solution. En effet, dans toute transformation, n_1 équivalents du corps 1 réagissent avec le même corps d'équivalents du corps 2. Dans les réactions acido-basiques, on aura toujours à l'équivalence :

Nombre d'équivalents d'acide = Nombre d'équivalents de base

$$N_A \times V_A = N_B \times V_B$$

Connaissant la masse d'un équivalent gramme, on peut déduire la quantité, en grammes (m) de la substance dosée :

$$m = \text{nombre d'équivalents} \times \text{masse de l'équivalent gramme.}$$

Inversement, le titrage permet de déterminer la valeur de l'équivalent gramme d'une substance ou, si le corps est connu, la pureté de l'échantillon qui le contient.

Pour déterminer à partir du nombre d'équivalents ou de la normalité de la solution, le nombre de moles ou la molarité, il faut connaître la réaction réalisée et donc la fonctionnalité de l'acide et de la base.

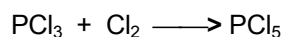
S'il s'agit d'un acide monofonctionnel (HCl par exemple) en face d'une base également monofonctionnelle (NaOH), le nombre de moles de base utilisé est égal au nombre de moles d'acide : $M_A \times M_A = M_B \times M_B$

S'il s'agit d'un acide bifonctionnel (H₂CO₃ par exemple) dont les deux fonctions sont neutralisées par la base monofonctionnelle, il faut deux moles de base pour neutraliser une mole d'acide.

15.3. TITRAGES D'OXYDO- REDUCTION

Le principe des dosages oxydo-réduction est le même que celui des dosages acido-basiques.

Il faut rappeler que l'oxydation est une réaction au cours de laquelle un atome donne des électrons ; par conséquent son nombre d'oxydation augmente :



L'atome de phosphore a perdu deux électrons, il est oxydé ; son nombre d'oxydation passe de 3 à 5.

De même, la réduction est une réaction dans laquelle un atome gagne des électrons; son nombre d'oxydation diminue. Dans la réaction ci-dessus, chaque atome de chlore dans Cl₂ a gagné un électron ; son nombre d'oxydation passe de 0 à - 1. L'atome de chlore est réduit. On a :

Nombre d'équivalents d'oxydant = Nombre d'équivalents de réducteur

$$N_{ox} \times V_{ox} = N_{red} \times V_{red}$$

Avant tout titrage d'oxydo-réduction, l'analyte doit se trouver dans un état d'oxydation bien défini. Toutefois, les étapes qui précèdent le titrage (dissolution de l'échantillon et élimination des interférences) amènent fréquemment l'analyte à plusieurs états d'oxydation. Ainsi, lors de la dissolution d'un échantillon contenant du fer, la solution obtenue contient usuellement un mélange d'ions fer(II) et fer(III). Si l'on doit doser le fer au moyen d'un étalon oxydant, il faut d'abord traiter la solution d'échantillon par un réducteur auxiliaire, de manière à n'avoir que les ions fer(II) comme analyte. Par contre, si l'on veut titrer au moyen d'un réducteur étalon, il faudra au préalable traiter la solution d'analyte avec un oxydant auxiliaire, de manière à avoir comme seul analyte, le fer(III).

Comme réactifs réducteurs auxiliaires, on fait souvent appel à certains métaux connus comme de bons réducteurs. On peut citer le zinc, l'aluminium, le cadmium, le plomb, le nickel, le cuivre et l'argent (en présence d'ions chlorure).

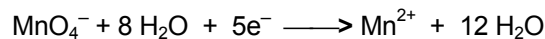
Comme réactifs oxydants auxiliaires, on utilise généralement le bismuthate de sodium (NaBiO₃), un oxydant puissant, capable notamment d'oxyder quantitativement le manganèse(II) en ion permanganate. Comme il est un solide très peu soluble, il est utilisé en suspension dans une solution d'analyte; le réactif en excès est ensuite éliminé par filtration. Le persulfate d'ammonium [(NH₄)₂S₂O₈] est également un oxydant puissant susceptible d'être utilisé comme préoxydant. Enfin, les peroxydes de sodium (Na₂O₂) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), sont des oxydants d'un emploi commode.

Titration avec des oxydants étalons

Les cinq oxydants les plus utilisés en volumétrie sont : le permanganate de potassium (KMnO_4), le cérium(IV), le bromate de potassium (KBrO_3), le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) et l'iode (I_2).

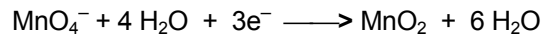
Comme le permanganate est un oxydant fort, il permet le dosage d'un grand nombre de réducteurs. Les solutions de permanganate ont une coloration rouge violette, très intense, tandis que les sels manganés sont très peu colorés ; lorsque le point d'équivalence est atteint, l'addition d'une goutte de la solution de permanganate colore la solution en rouge clair. Dans ce cas, le réactif lui-même sert d'indicateur.

En milieu fortement acide, l'équation générale de la réaction d'oxydoréduction s'écrit :



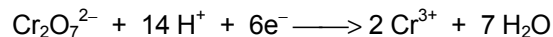
Rouge violette Incolore

En milieu faiblement acide, neutre ou basique, on a :

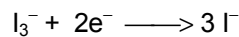


Rouge violette Peu colorés

Dans ses utilisations analytiques, l'ion dichromate est réduit en ion Cr^{+3} de couleur verte :

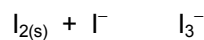


Les solutions d'iode, faiblement oxydantes sont utilisées pour le dosage des réducteurs puissants. La demi-réaction qui survient dans de telles conditions est :



où I_3^- est l'ion triiodure. L'iode constitue lui-même un indicateur de virage sensible et réversible. Les solutions d'iode ne sont pas généralement stables et doivent être régulièrement étalonnées.

L'iode n'est pas très soluble dans l'eau (0,001M). Pour obtenir des solutions de concentration utilisable, on dissout habituellement l'iode dans des solutions relativement concentrées en iodure de potassium. Dans ce milieu, l'iode est relativement soluble du fait de la réaction

Titration avec des réducteurs étalons

Dans la plupart des cas, les solutions étalons de réducteurs ont tendance à réagir avec l'oxygène de l'air. Par conséquent, ces réducteurs sont rarement utilisés pour le titrage direct d'analytes oxydants ; on préfère utiliser des méthodes indirectes les plus courantes, qui reposent sur l'utilisation de solutions étalons de fer(II) et de thiosulfate de sodium.

De nombreux oxydants se dosent aisément en ajoutant un excès connu de fer(II) étalon à la solution d'analyte et en titrant immédiatement l'excès de réducteur par une solution étalon de dichromate de potassium ou de cérium(IV).

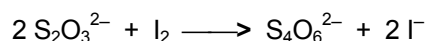
Quant à l'ion thiosulfate, c'est un réducteur de force moyenne qui est couramment utilisé pour doser des oxydants par une méthode indirecte impliquant l'iode comme intermédiaire. En présence d'iode, l'ion thiosulfate est oxydé quantitativement en ion tétrathionate selon la demi-réaction



seul l'iode n'oxyde quantitativement le thiosulfate qu'en tétrathionate ; les autres oxydants oxydent ce

dernier, totalement ou partiellement, en ion sulfate.

Pour doser un oxydant, on ajoute d'abord un excès indéterminé d'iodure de potassium à la solution légèrement acidifiée. La réduction de l'analyte produit une quantité d'iode qui lui est stœchiométriquement équivalente. L'iode ainsi libéré est ensuite titré par une solution étalon de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, un des rares réducteurs qui soit stable au contact de l'air. Si la solution de l'analyte est incolore, la disparition de la couleur de l'iode peut servir d'indicateur dans les titrages par le thiosulfate de sodium.



En pratique, on opère de la manière suivante : dans une solution de thiosulfate de sodium, en concentration inconnue, on introduit quelques gouttes d'amidon. A l'aide d'une burette, on ajoute progressivement la solution d'iode de titre connu ; l'iode oxyde le thiosulfate et se convertit en iodure : la coloration bleu n'apparaît pas. Lorsque la quantité d'iode ajoutée est celle nécessaire pour oxyder la totalité du thiosulfate, l'addition d'une goutte supplémentaire d'iode provoque l'apparition de la coloration caractéristique. On peut donc déterminer avec précision le volume de la solution d'iode de titre connu, nécessaire pour oxyder une quantité inconnue de thiosulfate. Celle-ci se calcule alors aisément. En effet, l'équation stœchiométrique montre que une demi mole d'iode (127 grs) oxyde une mole de thiosulfate (158 grs). Ces deux quantités sont équivalentes ; elles représentent chacune un équivalent.

La réaction ci-dessus décrite est également utilisée pour le dosage de l'iode par une solution de thiosulfate de titre connu. Dans ce cas, la solution sera colorée en présence d'amidon aussi longtemps que la quantité de thiosulfate ajoutée est inférieure à celle nécessaire pour réduire la totalité de l'iode ; le point d'équivalence correspond à la disparition de cette coloration.

15.4. TITRAGES PAR PRECIPITATION

Les titrages par précipitation sont des méthodes analytiques dans lesquelles des précipités de constitution connue sont formés. Le résultat d'une analyse par précipitation devient plus précis si les conditions suivantes sont remplies :

- la solubilité du précipité doit être la plus faible possible ;
- la concentration initiale de la solution à doser doit être assez grande (détermination nette du point final).

Un certain nombre de sels, et en particulier les sels d'argent, sont peu solubles. Les réactions de précipitation se font complètement et rapidement et peuvent être utilisées à des titrages. Le réactif précipitant le plus important est le nitrate d'argent qui est utilisé pour le dosage des halogénures, de quelques anions semblables aux halogénures (SCN^- , CN^- , CNO^-), des mercaptans, des acides gras et de plusieurs anions inorganiques divalents. Les méthodes de titrage basées sur le nitrate d'argent sont parfois appelées *méthodes argentimétriques*.

Le chlorure d'argent est un sel peu soluble. La réaction de précipitation peut être mise à profit également pour le dosage des ions argent.

Si l'on désire titrer une solution de chlorure de sodium, on ajoute progressivement comme solution titrante, une solution de nitrate d'argent. Il se forme un précipité de AgCl ; la solution ne contiendra pas d'ions Ag^+ aussi longtemps que l'équivalence n'est pas atteinte. On peut utiliser trois types de points de fin de titrage : chimiques, potentiométriques et ampérométriques. Le point de fin de titrage induit par un indicateur chimique consiste usuellement en un changement de couleur, ou parfois en l'apparition d'un trouble dans la solution titrée.

Dans la *méthode de Mohr*, on utilisera le chromate de potassium comme indicateur de fin de titrage ; celui-ci donne un précipité de chromate d'argent rouge qui n'apparaît que lorsque tous les ions Cl^- ont précipité. Cette méthode n'est pas utilisable en milieu acide.

Dans la *méthode de Volhard*, on titre les solutions d'ions Ag^+ en milieu acide, par une solution étalon de thiocyanate ou sulfocyanure de potassium ; il se forme un précipité blanc. L'indicateur de fin de réaction est un sel double de fer (III) et d'ammonium qui, en présence d'ions sulfocyanure, donne naissance à un complexe rouge.



excès	blanc
$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$	AgSCN(s) Blanc
$\text{Fe}^{+3} + \text{SCN}^-$	$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ rouge

Pour titrer les ions Cl^- par cette méthode, on ajoute à la solution un volume connu d'une solution de nitrate d'argent de titre connu. Le sel d'argent doit être introduit en excès pour permettre la précipitation de la totalité des ions Cl^- . La quantité excédentaire de sel d'argent soluble est titrée en retour par le sulfocyanure. On déduit par différence la quantité de chlorure d'argent qui a précipité et, par voie de conséquence, le titre de la solution en ions Cl^- .

Dans la *méthode de Fajans*, on utilise un indicateur d'adsorption, qui est un composé organique qui tend à s'adsorber sur la surface du solide lors d'un titrage par précipitation. Idéalement, l'adsorption (ou la désorption) doit se produire près du point d'équivalence ; il en résultera pas seulement un changement de couleur mais aussi un transfert de couleur de la solution vers le solide (ou l'inverse). La fluorescéine est l'indicateur d'adsorption qui est le plus utilisé pour le titrage de l'ion chlorure par le nitrate d'argent. En solution aqueuse, la fluorescéine se dissocie partiellement en un ion hydronium et un anion fluorescéinate et de couleur vert jaunâtre. L'ion fluorescéinate forme avec l'argent un sel d'un rouge intense.

15.5. TITRAGES COMPLEXOMETRIQUES

Rappelons que les complexes sont des unités (molécules ou ions) formées d'un atome métallique central (ion métallique) autour duquel sont fixés par liaisons covalentes, plus ou moins solidement, d'autres atomes ou groupes d'atomes (donneurs de paires d'électrons), appelés ligands. Ces complexes jouent un rôle dans la chimie analytique pour la précipitation ou la détermination quantitative des métaux. Des substances biologiques importantes telles que la chlorophylle, un complexe de magnésium (colorant des plantes), et l'hémoglobine, un complexe ferreux lié aux protides (colorant rouge du sang), appartiennent à cette catégorie.

Un certain nombre d'ions complexes sont colorés en solution. Cette caractéristique résulte de l'absorption de la radiation électromagnétique dans la lumière visible, laquelle engendre des transitions d'électrons d'un niveau énergétique à un autre.

Le phénomène utilisé dans un dosage complexométrique est le suivant :

Un réactif (ligand) forme un complexe stable, sans réaction secondaire, avec l'ion métallique à doser, c'est pourquoi la concentration en ions métalliques diminue brusquement et devient infiniment petite au point d'équivalence. Le point d'équivalence des titrages complexométriques est indiqué au moyen d'indicateurs spécifiques à chaque métal à doser.

La formation de complexe peut être également utilisée pour :

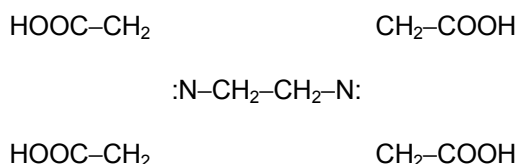
- dissimuler des ions qui seraient gênants dans un dosage par exemple, en raisons d'interférences avec la réaction principale ;
- réaliser des séparations par solubilisation sélective à partir d'un mélange de précipité;
- caractériser un ion par formation d'un complexe présentant une couleur particulière.

Un chélate est un complexe cyclique qui se forme lorsqu'un cation est lié par au moins deux groupements donneurs portés par un seul ligand. Un ligand qui possède un seul groupement donneur d'électrons, comme l'ammoniac, est dit *monodenté* (qui a une dent), tandis qu'un ligand qui a deux groupements disponibles pour former des liaisons covalentes est *bidenté*. Il existe également des agents chélatants *tridentés*, *tétradentés*, etc..

Les ligands polydentés, particulièrement ceux qui ont quatre ou six groupements donneurs, possèdent deux avantages sur les monodentés en tant qu'agents titrants. En premier lieu, ils réagissent généralement d'une manière plus complète avec les cations et donnent donc des points de fin de titrage

plus nets. De plus, ils réagissent habituellement avec les ions métalliques en une seule étape, alors que la formation de complexes avec les ligands monodentés implique usuellement la formation de deux ou plusieurs espèces intermédiaires. Par conséquent, les titrages complexométriques s'appuient préférentiellement sur les ligands polydentés.

Les amines tertiaires (R_3N) qui ont incorporé des groupements acide carboxylique ($RCOOH$) forment des chélates extrêmement stables avec de nombreux ions métalliques. L'acide éthylènediaminetétraacétique, qui est plus connu sous l'abréviation EDTA, est le titrant complexométrique le plus largement utilisé. L'EDTA possède la structure :



La molécule d'EDTA possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : les quatre groupements carboxyliques et les deux groupements amine qui portent tous une paire libre d'électrons. L'EDTA est donc un ligand hexadenté. Ses solutions sont particulièrement appréciées comme titrants parce que ce réactif se combine avec les ions métalliques dans un rapport 1:1 indépendamment de la valeur de la charge. C'est un réactif remarquable non seulement parce qu'il forme des chélates avec tous les cations, mais également la plupart de ces chélates sont suffisamment stables pour constituer la base d'une méthode de titrage.

Une liste d'environ 200 composés organiques ont été testés comme indicateurs potentiels pour le titrage d'ions métalliques par l'EDTA. En général, ces indicateurs sont des colorants organiques qui forment des chélates colorés avec les ions métalliques dans un domaine de pM ($-\log[M]$) qui est caractéristique du cation et du colorant. Ces complexes, souvent très colorés, sont détectables visuellement à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} M. Le noir d'ériochrome T est un indicateur d'ion métallique qui est utilisé pour le titrage de plusieurs cations courants. Il forme des complexes rouges avec plus de 24 ions métalliques.

16. DIAGRAMMES D'ETATS DES SOLUTIONS

16.1. EQUILIBRE ENTRE UNE SOLUTION LIQUIDE ET SES CONSTITUANTS SOLIDES

16.1.1. Equilibre entre la solution et le soluté solide

Le système est composé d'une solution saturée du soluté, et du soluté pur à l'état solide.

Dans le cas d'une dissolution endothermique, une augmentation de la température favorise la dissolution et conduit à une concentration plus élevée de la solution. Dans la figure 16.1, le lieu des points d'équilibre entre la solution et le soluté solide est la courbe E-B, où B est le soluté et A le solvant. La température figure en ordonnée, la concentration exprimée en fraction molaire de soluté (X_B) figure en abscisse.

Figure 16.1 : Diagramme de solidification et de solubilité de deux corps non miscibles en phase solide.

La concentration varie de 0 (solvant pur) à 1 (soluté pur). La température d'équilibre pour l'abscisse 0 est le point de fusion du solvant A ; la température d'équilibre pour l'abscisse 1 est le point de fusion du soluté B. Cette courbe E-B est la *courbe de solubilité* du soluté dans le solvant considéré.

16.1.2. Equilibre entre la solution et le solvant

A des concentrations de soluté suffisamment basses, un refroidissement de la solution conduit à la cristallisation du solvant. Cette cristallisation conduit donc à une augmentation de la concentration du soluté. Le lieu des points de cet équilibre est la courbe A-E du graphique 16.1. Cette courbe est la *courbe de solidification* du solvant.

Equilibre entre la solution et les deux phases solides

Les courbes A-E et E-B du graphique 16.1 se coupent au point E qui se caractérise par la coexistence de la solution et des deux phases solides (une partie de solvant, une partie de soluté). ce point est un *point eutectique*, caractérisé par une température et une composition eutectiques.

Le refroidissement d'une solution de composition eutectique entraîne la précipitation simultanée du solide A et du solide B. Le refroidissement d'une solution dont la concentration est supérieure à celle du système eutectique entraîne la précipitation du solide B (soluté). Enfin, le refroidissement d'une solution de concentration inférieure à celle du système eutectique entraîne la précipitation du solvant A ; la concentration du soluté dans la solution augmente alors jusqu'à la composition eutectique où les deux solides précipitent simultanément.

16.1.3. Point de fusion congruent ou distectique

Lorsque les constituants du système forment un composé défini, le diagramme de solidification et de solubilité se caractérisent par un maximum pour une concentration qui correspond à la stœchiométrie du composé formé (figure 16.2).

Figure 16.2 : Point de fusion congruent

Dans le cas particulier du graphique 16.2, la fraction molaire qui correspond au maximum est de

1/2, le composé formé comporte donc un nombre égal de molécules de A et de B, sa formule est AB.

Exemples

1. Système $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$

Figure 16.3 : Système $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$

Le composé formé contient autant de molécules de H_2SO_4 que de SO_3 . Le point distectique correspond à une fraction molaire de 0,5.

2. Système $\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3$

Ce système peut former les composés définis suivants :

- $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, qui contient 2 FeCl_3 pour 12 H_2O , ce qui correspond à une fraction molaire en FeCl_3 de 2/14, soit 0,14 ;
- $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qui correspond à une fraction molaire de 0,22 ;
- $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui correspond à une fraction molaire de 0,29 ;
- $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui correspond à une fraction molaire de 0,33.

Figure 16.4 : Système $\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3$

Comme on peut l'observer dans la figure 16.4, il y a plusieurs points distectiques correspondant aux fractions molaires respectives de 0,14, 0,22, 0,29, et 0,33.

16.1.4. Point de fusion non-congruent

Le composé défini formé par les deux constituants du système, peut être à ce point instable qu'il se décompose à une température inférieure à celle du point distectique. Celui-ci n'apparaît donc pas, et le graphique d'équilibre se caractérise par une discontinuité supplémentaire pour chacun des composés formés. Dans le cas du système $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, une telle discontinuité apparaît pour une température et une composition supérieures à celles du point eutectique. Ce point de discontinuité est un *point de fusion non-congruent* ; il correspond à la précipitation de l'hydrate $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A des températures supérieures, l'hydrate $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est instable et le chlorure de sodium précipite à l'état anhydre.

Figure 16.5 : Système H₂O – NaCl**16.1.5. Application : Purification d'un corps par cristallisation**

Soit un corps X souillé d'une impureté Y. Pour purifier ce corps, on le dissout dans un solvant dans lequel la solubilité de Y est la plus grande possible. En concentrant la solution par évaporation du solvant, on arrive à saturer la solution en X qui précipite à l'état pur. Y, très soluble et en faible concentration ne précipite pas. Par filtration, on sépare X pur solide de la solution résiduelle contenant toujours en solution X et Y.

16.2. EQUILIBRE ENTRE UNE SOLUTION ET UN GAZ SOLUBLE

Soit un système composé d'un solvant et d'un gaz soluble dans ce solvant. La concentration du gaz dans la solution dépend à la fois de la température et de la pression.

La dissolution d'un gaz étant généralement exothermique, une augmentation de la température diminue sa solubilité (application du principe de Lechâtelier).

De même une augmentation de pression s'accompagne d'une augmentation de la solubilité, puisqu'elle produit une diminution de volume. Dans un grand nombre de cas, la relation entre la solubilité d'un gaz et sa pression est exprimée par la loi de Henry (1803).

$$P_{\text{gaz}} = k_h \times M_{\text{gaz}}$$

"M" est la molarité du gaz dissous ; k_h est la constante de proportionnalité, sa valeur dépend des unités utilisées pour M_{gaz} et P. k_h s'appelle la *constante de la loi de Henry*.

Des écarts à la loi de Henry se manifestent lorsque les molécules de gaz ont une complexité différente dans la phase gazeuse et dans la solution, ou lorsque le gaz réagit avec le solvant et en particulier lorsque la dissolution du gaz entraîne une ionisation.

Exemple :

Les solutions d'ammoniac dans l'eau ne suivent pas la loi de Henry. Cet écart peut être attribué à la réaction suivante :



La loi de Henry stipule donc que si on double la pression, par exemple, de O₂ à l'état gazeux au-dessus d'une masse donnée d'eau liquide, il s'ensuit alors que la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau double également. Le fait d'augmenter par un facteur de deux la pression d'un gaz au-dessus d'une solution double la concentration dudit gaz et multiplie donc la vitesse à laquelle les molécules du gaz pénètrent dans la solution.

Illustration

- L'air que respire un plongeur sous-marin accuse une pression qui est nettement supérieure à la pression atmosphérique, parce que celui-ci doit expirer cet air dans un environnement dont la pression est plus grande que la pression atmosphérique. Ainsi, par exemple, à une profondeur de 30 mètres, la pression avoisine 4,0 atm de sorte que le plongeur doit respirer de l'air sous 4,0 atm. Sous une telle pression, les solubilités de N₂ et de O₂ dans le sang sont quatre fois supérieures à ce qu'elles valent au niveau de la mer. Si un plongeur remonte trop rapidement à la surface, la diminution brutale de la pression amène l'azote dissous à former une multitude de minuscules bulles de gaz dans son sang. Ce phénomène, qui est extrêmement douloureux et qui peut entraîner des conséquences mortelles, est ce qu'on appelle les *bends*, parce que le plongeur est courbé de mal. Quant à l'oxygène, qui est rapidement métabolisé, il ne s'accumule pas sous forme de bulles dans le sang. Cependant, l'administration d'oxygène pur est hors de question : les fortes pressions sous lesquelles les plongeurs respireraient un tel gaz diminuerait,

à la longue, trop dangereusement le besoin de respirer. Dès lors, le CO_2 s'accumulerait dans le torrent sanguin et provoquerait une asphyxie au CO_2 . La solution à ce problème fut apportée par le chimiste Joel Hildebrand, qui fut professeur de chimie à l'Université de Californie. Il proposa de remplacer l'azote par de l'hélium. La solubilité de l'hélium dans le sang n'est qu'à peu près deux fois plus faible que celle d'azote; dès lors, le risque est réduit de moitié. Les bonbonnes d'air des plongeurs contiennent un mélange de He et de O_2 dans des proportions telles qu'à la profondeur maximale qu'atteindra le plongeur, la pression de l'oxygène vaut environ 0,20 atm, ce qui permet également d'éviter le problème de l'asphyxie par le CO_2 .

Par ailleurs, la solubilité des gaz dans les liquides diminue lorsque la température augmente, à cause de la tendance à l'échappement plus marquée du soluté lorsque la température s'accroît. Une eau froide en équilibre avec l'air a une concentration en oxygène dissous qui est supérieure à celle d'une eau chaude. La diminution de la solubilité de l'oxygène lorsque la température est plus élevée explique pourquoi la plupart des poissons, en particulier les plus actifs, comme la truite préfèrent les eaux plus froides.

Tableau 16.1 : Constantes de la loi de Henry relatives à divers gaz dans l'eau à 25°C

Gaz	k_h (atm.M ⁻¹)
He	$2,7 \times 10^2$
N ₂	$1,6 \times 10^2$
O ₂	$7,8 \times 10^2$
CO ₂	29
H ₂ S	10

Exemple :

Calculer la concentration de O_2 dans de l'eau qui est en équilibre avec l'air à 25°C. La constante de la loi de Henry relative à l'oxygène est égale à 25°C, à 780 atm.M^{-1} .

Solution

La pression partielle de O_2 dans l'atmosphère vaut 0,20 atm; on a dès lors, grâce à l'équation de la loi de Henry :

$$M_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{K_h} = \frac{0,20 \text{ atm}}{780 \text{ atm.M}^{-1}} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Problème d'application

La constante de la loi de Henry relative à la dissolution de H_2S dans de l'eau à 25°C, est égale à 10 atm.M^{-1} . Calculer la concentration de H_2S dissous dans une solution aqueuse qui est en équilibre avec H_2S gazeux sous une pression de 1,00 atm. Réponse : 0,10 M.

16.3. PARTAGE D'UN SOLUTE ENTRE DEUX SOLVANTS IMMISCIBLES

Soit un soluté B soluble dans deux solvants A_1 et A_2 immiscibles. Le composé B se partage entre les deux solvants.

Soient $[B]_1$ et $[B]_2$ les concentrations respectives de B dans A_1 et A_2 à la température T et sous la pression de 1 atmosphère.

Pour trouver la relation qui existe entre $[B]_1$ et $[B]_2$, on doit considérer l'équilibre



La thermodynamique des solutions nous apprend qu'à une température définie, le rapport des fractions molaires du soluté dans les deux phases en présence est une constante appelée "*coefficient de partage*".

$$K = \frac{X_2}{X_1} = \text{coefficient de partage}$$

Si les solutions sont diluées, le rapport des fractions molaires est presque le même que celui des concentrations, soit en moles par litre de solution, soit en moles par 1000 g de solvant de sorte que:

$$K = \frac{[B]_2}{[B]_1}$$

Mais sous cette forme, la loi néglige les écarts qui se font sentir à haute concentration; elle ignore l'influence qu'un corps dissous peut exercer sur la solubilité mutuelle (miscibilité) des solvants en présence et ne tient pas compte que, dans l'un ou l'autre des solvants, les molécules peuvent s'associer ou se dissocier.

Cette loi devrait en effet valoir et pour les solutions diluées et pour les solutions saturées en équilibre avec une phase solide ; en d'autres mots, le coefficient de partage devrait être égal au rapport des solubilités, c'est-à-dire à la concentration des solutions saturées. Tel n'est pas le cas en général, et les écarts sont souvent forts importants. Cependant, cette relation permet de porter un premier choix sur le solvant approprié à une extraction.

Extractions successives

Considérons un volume donné V_1 d'une solution renfermant "a" moles d'un corps dissous qui est soumis à l'extraction au moyen de V_2 ml d'un solvant choisi. Si "x" est le nombre de moles extraites, à l'équilibre, le coefficient de partage du corps dissous entre les deux solvants vaut :

$$K = \frac{x/V_2}{a - x/V_1}$$

$$\text{d'où } x = a \cdot \frac{K \cdot V_2 / V_1}{K \cdot V_2 / V_1 + 1}$$

$$\text{ou } x = a \cdot \frac{K \cdot V_2}{K \cdot V_2 + V_1}$$

Le nombre de moles restantes est par conséquent :

$$a - x = \frac{x \cdot V_1}{K \cdot V_2}$$

En termes de masse, l'expression peut s'écrire :

$$K = \frac{m_2/V_2}{m_1/V_1}$$

où "m" est la masse à extraire dans le solvant initial, m_1 et m_2 représentent respectivement la masse du corps dans le solvant initial et dans le solvant d'extraction à l'équilibre. Il faut noter que $m = m_1 + m_2$.

$$\text{d'où } m_2 = m \times \frac{KV_2}{K.V_2 + V_1}$$

$$\text{et } m_1 = m \times \frac{V_1}{K.V_2 + V_1}$$

On montre facilement que la quantité de corps dissous m_n restant après la $n^{\text{ième}}$ extraction est :

$$m_n = m \left\{ \frac{V_1}{K.V_2 + V_1} \right\}^n$$

Cette formule permet de définir les meilleures conditions pour réaliser une extraction efficace :

Technique d'extraction

Soit un mélange de composés B_1, B_2, B_3, \dots en solution dans un solvant A_1 . Pour extraire sélectivement un de ces composés du mélange (par exemple B_1), on traite la solution par un solvant A_2 immiscible au premier (A_1) et dans lequel B_1 est soluble, B_2 et B_3 insolubles.

Par agitation de la première solution avec le solvant A_2 , on transfère une partie de B_1 , de A_1 en A_2 de manière à satisfaire la condition d'équilibre :

$$K = \frac{[B]_2}{[B]_1}$$

Après séparation des deux phases liquides, la solution résiduelle dans A_1 est traitée par un volume frais de A_2 . Une nouvelle fraction de B_1 passe de A_1 en A_2 .

Exemple :

Soit l'extraction d'une solution de 4 g d'acide valérique dans 150 ml d'eau à 20°C, par 100 ml d'éther. Le coefficient de partage entre l'éther et l'eau est de 3.

Envisageons le cas d'une extraction unique par la totalité de solvant disponible :

$$m_2 = 4 \text{ g} \times \frac{3 \times 100}{(3 \times 100) + 150} = 2,67 \text{ g}$$

$$\text{et } m_1 = 4 \text{ g} \times \frac{150}{(3 \times 100) + 150} = 1,33 \text{ g}$$

et dans le cas d'extractions successives par deux portions de 50 ml d'éther chacune:

$$m_1 = 4 \text{ g} \times \left\{ \frac{150}{(3 \times 50) + 150} \right\}^2 = 1 \text{ g}$$

Ceci montre que, pour un volume donné de solvant, plusieurs extractions avec des parties aliquotes donnent des meilleurs résultats qu'une extraction simple avec le volume total de solvant.

Par analogie, il est préférable de laver ou de rincer sa vaisselle plusieurs fois avec peu d'eau qu'une seule fois avec beaucoup d'eau.

16.4. EQUILIBRE ENTRE UNE SOLUTION D'UN SOLUTE NON VOLATIL AVEC SA VAPEUR

Soit une solution non saturée d'un soluté B non volatil dans un solvant A. L'addition du soluté B au solvant A, cause la diminution de la pression de vapeur du solvant :

$$\Delta P = P_A^\circ - P_A$$

P_A° et P_A sont respectivement la pression de vapeur du solvant pur A et de la solution.

Le chimiste français RAOULT a montré expérimentalement en 1880 que la diminution de la pression de vapeur est égale au produit de la concentration (en fraction molaire) du soluté et de la pression de vapeur du solvant pur :

$$\Delta P = X_B \cdot P_A^\circ$$

Sachant que $X_A + X_B = 1$;

on a : $X_B = 1 - X_A$

d'où $\Delta P = P_A^\circ - P_A = (1 - X_A)P_A^\circ$

$$P_A^\circ - P_A = P_A^\circ - X_A \cdot P_A^\circ$$

d'où $P_A = X_A \cdot P_A^\circ$

La pression de vapeur du solvant en solution, est égale au produit de sa pression de l'état pur par sa fraction molaire en solution, pour autant que la solution soit suffisamment diluée.

Puisque la tension de vapeur diminue, il en découle une élévation de la température d'ébullition. Pour établir la relation qui existe entre l'élévation du point d'ébullition du solvant et la concentration du soluté dans la solution, on considère l'équilibre suivant :



auquel correspond la constante

$$K = \frac{[\text{Solvant}]_{\text{vapeur}}}{[\text{Solvant}]_{\text{solution}}} = \frac{X'_A}{X_A} = \frac{1}{X_A}$$

En solution, la concentration du solvant vaut X_A et celle en phase vapeur vaut $X'_A = 1$.

d'où $K = \frac{1}{X_A}$

$$X_A$$

Les solutions pour lesquelles chacun des constituants obéit à la loi de Raoult à toutes les concentrations sont appelées des solutions idéales.

16.5. EQUILIBRE ENTRE UNE SOLUTION ET SA VAPEUR, LES CONSTITUANTS VOLATILS

Soient A le solvant et B le soluté ; A et B sont volatils. La phase liquide comprend A en concentration X_A et B en concentration X_B . La phase vapeur contient A en concentration X'_A et B en concentration X'_B .

Si la loi de Raoult est vérifiée et pour A et pour B (A et B étant considérés tour à tour comme solvant et soluté), on dit que la solution est idéale.

$$P_A = X_A \cdot P_A^\circ$$

$$P_B = X_B \cdot P_B^\circ$$

Dans un diagramme (tension de vapeur - composition, figure 16.6), la première relation est figurée par une droite allant du point $P_A = P_A^\circ$ pour $X_A = 1$, au point $P_A = 0$ pour $X_A = 0$. La deuxième relation est également représentée par une droite.

Figure 16.6 : Equilibre entre une solution et sa vapeur, cas de deux constituants volatils

La tension de vapeur du mélange vaut la somme des tensions de vapeur individuelles.

$$P = P_A + P_B$$

Sa dépendance vis-à-vis de la concentration est représentée par la droite joignant le point $P = P_A^\circ$ pour $X_B = 0$, au point $P = P_B^\circ$ pour $X_B = 1$.

La figure 16.6 montre que, à une composition déterminée de la phase liquide, correspond une phase gazeuse enrichie en constituant volatil. Il apparaît par exemple que pour une composition de $X_B = X_A = 0,5$, la tension de vapeur de B est supérieure à celle de A ($P_A < P_B$). Les nombres de moles de A et de B en phase gazeuse sont respectivement :

$$n_A = \frac{P_A V}{RT} \quad \text{et} \quad n_B = \frac{P_B V}{RT}$$

RT

RT

V étant le volume de la phase gazeuse.

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{P_B}{P_A} = \frac{\frac{n_B}{n_B + n_A}}{\frac{n_A}{n_B + n_A}} = \frac{X'_B}{X'_A} > 1$$

Il vient que $X'_B > X'_A$ alors que $X_B = X_A$.

La fraction molaire du constituant le plus volatil (celui dont la pression de vapeur à l'état pur est la plus élevée) en phase gazeuse est donc supérieure à sa fraction molaire dans la phase liquide.

Si au lieu d'exprimer la tension de vapeur du mélange en fonction de la fraction molaire de la phase liquide, on relie cette tension de vapeur à la composition de la phase gazeuse, le lieu des points d'équilibre serait la courbe interrompue (---).

La figure 16.6 représente donc les conditions d'équilibre imposées aux variables "tension de vapeur et composition" pour une température constante. La tension de vapeur du mélange augmente linéairement avec la fraction molaire du constituant le plus volatil ; la température d'ébullition du mélange augmente dans le même sens. Le graphique 16.7 illustre la dépendance de la température avec la composition. Il explicite les conditions d'équilibre imposées aux variables "température et composition" pour une tension de vapeur du mélange égale à une atmosphère.

Si la température d'ébullition est portée en fonction de la composition de la phase liquide on obtient la courbe inférieure, appelée "*courbe d'ébullition*" du mélange.

Si la température est portée en fonction de la composition de la phase gazeuse, on obtient la courbe supérieure appelée "*courbe de condensation*" ou "*courbe de rosée*".

Figure 16.7 : Dépendance de la température d'ébullition vis-à-vis de la composition

L'ensemble des deux courbes est le diagramme de distillation du mélange. Ce diagramme permet de comprendre la séparation de deux constituants d'une solution par distillation. Soit au départ une solution de A et de B d'une fraction molaire de $X_B = 0,25$. A sa température d'ébullition t_1 , le liquide (point 1) est en équilibre avec une vapeur (point 2) dont la fraction molaire est $X'_B = 0,56$. La condensation de cette vapeur produit un liquide de fraction molaire $X_B = 0,56$ (point 3). Portée à sa température d'ébullition t_3 , ce liquide se trouve en équilibre avec une vapeur (point 4) de fraction molaire $X'_B = 0,81$. Le liquide de composition $X_B = 0,81$ obtenu par condensation de la vapeur précédente s'équilibre à la température t_5 avec une vapeur de fraction molaire $X'_B = 0,95$. La continuation de ce processus conduit finalement au constituant volatil pur. C'est une illustration de distillation fractionnée.

Cas des solutions non-idéales

Lorsque les forces qui s'exercent entre molécules identiques sont différentes de celles qui s'exercent entre molécules différentes, les solutions n'obéissent plus à la loi de Raoult et les diagrammes P–X et t–X manifestent des écarts vis-à-vis de l'idéalité. Les dépendances des tensions de vapeur individuelles et de la tension de vapeur du mélange ne sont plus linéaires, elles sont représentées par des courbes. Dans certains cas, les écarts sont tellement importants qu'il apparaît dans la courbe P–X un maximum ou un minimum. On parle respectivement d'*azéotropisme positif* ou d'*azéotropisme négatif*. Ce point maximum ou minimum est un point azéotropique. Le mélange dont la composition correspond à l'abscisse du point azéotropique est un **azéotrope**. Le point d'ébullition d'un azéotrope est soit supérieur, soit inférieur aux points d'ébullition des constituants purs. Le mélange azéotrope se comporte comme un composé défini.

Azéotropisme négatif

Si les forces d'attraction intermoléculaires sont plus fortes dans le cas du mélange que dans le cas des corps, la tension de vapeur du mélange est inférieure à la tension de vapeur d'un mélange idéal.

Figure 16.8 : Azéotropisme négatif

La figure 16.8 illustre ce phénomène. Les droites en pointillé représentent le comportement idéal du système. Le minimum de la courbe est le point azéotropique (Az) auquel correspond la composition azéotropique. Pour cette composition, la tension de vapeur de la solution est inférieure aux tensions de vapeur des constituants individuels (A et B). La température d'ébullition sera donc inférieure à celle des corps purs. La figure 16.9 (t-X) montre que les courbes d'ébullition et de rosée se rencontrent au point azéotropique.

Figure 16.9 : Diagramme de distillation d'un azéotrope à point d'ébullition maximum

L'ébullition d'une solution de concentration X_{B1} , se fait à une température T_1 en fournissant une vapeur de fraction molaire X'_{B2} plus riche en A et dont la condensation fournit un liquide de composition X_{B2} dont le point d'ébullition est T_2 . Si la vapeur est plus riche en A, le liquide s'enrichit progressivement en B; sa composition se rapproche de la composition azéotropique. Dès que cette concentration est atteinte pour le liquide, la séparation des constituants n'est plus possible, puisque l'ébullition du liquide produit une phase vapeur de même composition. Pour des compositions supérieures à la composition azéotropique, la phase vapeur est plus riche en constituant B que la phase liquide. Celle-ci s'enrichit donc progressivement en A et sa composition se rapproche de celle de l'azéotrope.

Exemple :

H₂O et HCl forment un azéotrope à point d'ébullition maximum ; la composition azéotropique correspond à une fraction molaire 0,2 en HCl.

Azéotropisme positif

Ce cas se présente lorsque les forces d'attraction entre les molécules sont moins fortes dans la solution que dans les corps purs. La tension de vapeur du mélange présente alors un maximum, tandis que le diagramme de distillation présente un minimum.

Figure 16.10 : Azéotropisme positif

Figure 16.11 : Diagramme de distillation d'un azéotrope à point d'ébullition minimum

Exemple :

L'eau et l'alcool éthylique forment un mélange azéotrope à point d'ébullition minimum. La composition azéotrope correspond à une fraction molaire de 0,95 en alcool éthylique.

Remarque :

La séparation des constituants d'un mélange azéotropique ne peut se faire par distillation simple. Il est possible d'obtenir cette séparation en procédant à des distillations alternatives à haute et à basse pression. La composition azéotropique dépend en effet de la pression. Cette séparation peut encore être atteinte en ajoutant un troisième constituant au mélange. On obtient alors un mélange ternaire dont le diagramme de distillation est éventuellement favorable à la séparation de deux constituants initiaux.

Exemple d'un mélange idéal :

Sachant que la tension de vapeur à l'équilibre du benzène pur et du toluène pur valent respectivement, 183 mmHg et 59,2 mmHg, calculer a) la tension de vapeur totale qui règne au-dessus d'une solution pour laquelle $X_{\text{benzène}} = X_{\text{toluène}} = 0,50$ et b) la fraction molaire du benzène $X'_{\text{benzène}}$ dans la phase vapeur.

Solution :

a) Les pressions partielles du benzène et du toluène qui règnent au-dessus de la solution sont données par la loi de Raoult :

$$P_{\text{benz}} = X_{\text{benz}} \cdot P^{\circ}_{\text{benz}} = (0,500)(183 \text{ mmHg}) = 91,5 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{tol}} = X_{\text{tol}} \cdot P^{\circ}_{\text{tol}} = (0,500)(59,2 \text{ mmHg}) = 29,6 \text{ mmHg}$$

La tension de vapeur totale est la somme des pressions partielles :

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{benz}} + P_{\text{tol}} = 91,5 \text{ mmHg} + 29,6 \text{ mmHg} = 121,1 \text{ mmHg}$$

b) La pression d'un gaz est directement proportionnelle au nombre de moles dudit gaz, de sorte que la fraction molaire du benzène dans la vapeur X'_{benz} est donnée par :

$$X'_{\text{benz}} = \frac{n_{\text{benz}}}{n_{\text{benz}} + n_{\text{tol}}} = \frac{P_{\text{benz}}}{P_{\text{benz}} + P_{\text{tol}}} = 0,756 \text{ mmHg}$$

Problème d'application :

Sachant que la pression totale qui règne au-dessus d'une solution de benzène et de toluène s'élève à 100,0 mmHg, calculer la fraction molaire du benzène, à la fois dans la phase liquide et dans la phase vapeur. (pour information , $P^{\circ}_{\text{tol}} = 59,2 \text{ mmHg}$ et $P^{\circ}_{\text{benz}} = 183 \text{ mmHg}$. Réponse : $X_{\text{benz}} = 0,330$; $X'_{\text{benz}} = 0,604$)

Dans l'exemple précédent, la vapeur qui se trouve au-dessus d'une solution de benzène et de toluène est plus riche en benzène que ladite solution parce que le benzène est le composant le plus volatil. Si cette vapeur est condensée puis réévaporée, la vapeur résultante sera encore plus enrichie en benzène. Si ce processus de condensation-évaporation est répété un grand nombre de fois, il est alors possible de séparer le benzène du toluène. Un tel procédé est appelé une *distillation fractionnée* et s'effectue automatiquement à l'aide d'une colonne de distillation (remplie de billes de verres, d'anneaux de verres ou de laine de verre). Ces matériaux de remplissage donnent lieu à une très grande surface, ce qui permet de réaliser des processus de condensation-évaporation de manière répétée.

17. PROPRIETES COLLIGATIVES DES SOLUTIONS

17.1. INTRODUCTION

Beaucoup de propriétés des solutions, par exemple la concentration d'une solution saturée, dépendent de la nature du soluté. Mais il y a quatre propriétés dont les valeurs en première approximation dépendent uniquement du nombre de particules (molécules ou ions) de soluté en solution et non pas de la nature du soluté. Il s'agit de : abaissement de la pression de vapeur, élévation du point d'ébullition, abaissement du point de congélation, et la pression osmotique. Ces propriétés sont dénommées "*propriétés colligatives*".

Pour bien comprendre les propriétés colligatives, il est essentiel de réaliser que c'est le rapport entre le nombre de particules de soluté et le nombre de particules de solvant qui détermine l'ampleur de l'effet colligatif. Il est plus commode d'exprimer ce rapport en termes de fraction molaire ou de molalité, car ces mesures de concentration ne varient pas avec la température. Une solution aqueuse de NaCl 0,10 m contient deux fois plus de particules de soluté par mole d'eau qu'une solution aqueuse de saccharose 0,10 m, parce que NaCl est un électrolyte fort qui, de ce fait, se dissocie complètement dans l'eau en Na^+ et en Cl^- , alors que le saccharose existe dans la solution sous forme de molécules $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ intactes. Ce résultat peut être exprimé sous forme d'une équation de la manière suivante :

$$m_c = im$$

où i est le nombre de particules de soluté qui sont produites par entité formulaire lorsque le soluté est dissous dans le solvant. Il faut donc faire la distinction entre la molalité d'un soluté, que l'on désigne par m , et la molalité colligative d'un soluté, que l'on désigne par m_c .

Il existe de nombreuses applications des propriétés colligatives. Leur étude a contribué de manière significative au développement de la théorie des solutions, et a procuré d'importantes méthodes pour la détermination des masses molaires.

17.2. ABASSEMENT DE LA PRESSION DE VAPEUR

Comme nous l'avons vu au paragraphe 16.4., une solution contenant un soluté non volatil, a une pression de vapeur plus faible que le solvant pur. L'abaissement de la tension de vapeur est consécutive à la présence à la surface de la solution, des molécules ou ions de soluté, diminuant ainsi la tendance des molécules de solvant à s'échapper en phase gazeuse. Par exemple, la présence des ions Na^+ et Cl^- dans l'eau diminue sa tendance à s'évaporer.

L'abaissement de la pression de vapeur est reliée à la concentration des particules de soluté présentes en solution (loi de RAOULT).

Une solution dont tous les constituants respectent la loi de RAOULT, est dite idéale. Dans la majorité des solutions diluées, la loi de RAOULT s'applique au solvant et pas au soluté.

Exemple :

A 80°C, la tension de vapeur de l'eau égale 355 mmHg. En se basant sur la loi de Raoult,

calculer la tension de vapeur d'une solution qui a été préparée en dissolvant 56,0 g de saccharose (un solide non volatil dont la formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$) dans 100,0 g d'eau. Calculer également l'abaissement de la tension de vapeur de l'eau.

Solution :

Le nombre de moles d'eau vaut :

$$n_e = \frac{100,0 \text{ g}}{18,02 \text{ g.mol}^{-1}} = 5,549$$

Le nombre de moles de saccharose vaut :

$$n_s = \frac{56,0 \text{ g}}{342,3 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,1636$$

Si X_e est la fraction molaire de l'eau, on peut écrire :

$$X_e = \frac{5,549}{5,549 + 0,1636} = 0,971$$

La tension de vapeur (à l'équilibre) de l'eau au-dessus de la solution est donnée par la loi de Raoult :

$$P_e = X_e \cdot P_e^\circ = (0,971)(355 \text{ mmHg}) = 345 \text{ mmHg}$$

L'abaissement de la tension de vapeur de l'eau dû au saccharose qui y est dissous est égal à :

$$\Delta P_e = P_e^\circ - P_e = 355 \text{ mmHg} - 345 \text{ mmHg} = 10 \text{ mmHg}$$

ce qui correspond à une diminution de la tension de vapeur de l'eau égale à 2,8 %.

Problème d'application

Un échantillon de 41,3 g d'une solution de naphthalène, $C_{10}H_8$, dans du benzène, C_6H_6 , accuse, à 30°C, une tension de vapeur égale à 103 mmHg. A cette même température, la tension de vapeur du benzène pur est égale à 120 mmHg. En supposant que la tension de vapeur du naphthalène est négligeable, calculer, grâce à l'abaissement de la tension de vapeur, la fraction molaire du naphthalène ainsi que le nombre de grammes de naphthalène qu'il y a en solution.

Réponse : $X_{\text{naphthalène}} = 0,141$; 8,82 g.

17.3. ELEVATION DU POINT D'EBULLITION

Considérons une solution dont le soluté n'est pas volatil. L'abaissement de la pression de vapeur signifie que la solution requiert une température plus élevée pour faire passer la pression de vapeur à la valeur de la pression atmosphérique. Il en résulte logiquement une élévation de la température d'ébullition de la solution par rapport au solvant pur.

Il existe une relation entre l'élévation du point d'ébullition et le nombre relatif de molécules de solvant et de soluté. L'élévation est proportionnelle à la fraction molaire du soluté. Pour les solutions diluées, cette proportionnalité peut être étendue à la concentration en termes de molalité " m ".

$$\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}} \times m$$

ΔT est la variation de la température d'ébullition; $K_{\text{éb}}$ est la constante de proportionnalité, appelée également *constante ébullioscopique*, c'est l'élévation du point d'ébullition d'un solvant, causée par l'addition d'un non-électrolyte en quantité suffisante pour produire une solution 1 m .

Constantes ébullioscopiques de quelques solvants

Eau	0,52
Benzène	2,53
Acide acétique	2,93
Nitrobenzène	5,24
Phénol	3,56

Il faut souligner que la constante ébullioscopique ne dépend que de la nature du solvant et pas de celle du soluté, dont seul le nombre de particules (molécules ou ions) intervient.

Applications :

Une des grandes applications de l'élévation du point d'ébullition, est la détermination des masses molaires. La méthode s'appelle "*ébullioscopie*".

En effet on peut écrire :

$$\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}} \times m_c \text{ ou } m_c = n/1000 \text{g de solvant (n = nombre de moles de soluté)}$$

Or $n = m(\text{grs})/M$ (m est la masse de soluté en grammes et M sa masse molaire).

D'où

$$M = \frac{K_{\text{éb}} \times m(\text{grs})}{\Delta T_{\text{éb}} \times 1000 \text{ grs de solvant}}$$

Exemple :

Calculer le point d'ébullition d'une solution aqueuse d'éthylèneglycol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (antigel des circuits de refroidissement des automobiles), constituée de 50,0 g d'eau et de 55,0 g d'éthylèneglycol. On supposera que la tension de vapeur de l'éthylèneglycol au-dessus de la solution est négligeable.

Solution :

Le nombre de moles de l'éthylèneglycol vaut :

$$n = 55,0 \text{ g} / 62,07 \text{ g.mol}^{-1} = 0,886$$

L'éthylèneglycol ne se dissocie pas dans l'eau; sa molalité colligative vaut donc :

$$m_c = 0,886 \text{ mole} / 0,050 \text{ kg} = 17,7 m_c$$

En appliquant la relation :

$$\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}} \times m_c$$

on a : $\Delta T_{\text{éb}} = (0,52 \text{ K} \cdot \text{m}_c^{-1})(17,7 \text{ m}_c) = 9,2^\circ\text{K}$

La grandeur d'un degré Celsius est identique à celle d'un kelvin et $T_{\text{éb}}^\circ = 373,2^\circ\text{K}$ ou $100,0^\circ\text{C}$. Dès lors, le point d'ébullition de la solution est, en degrés Celsius, égal à $109,2^\circ\text{C}$.

Problèmes d'application

1. L'eau de mer contient à peu près 3,5 % (masse / masse) de solides dissous. Une bonne approximation consiste à supposer que les solides dissous sont uniquement du NaCl, c'est-à-dire que la solution est constituée de 3,5 g de NaCl dans 96,5 g d'eau. Estimer la valeur du point d'ébullition normal de l'eau de mer. Réponse : $100,64^\circ\text{C}$.

2. Un échantillon d'un composé non-électrolyte est dissous dans 40,0 g d'eau de manière à produire une solution qui bout à $100,52^\circ\text{C}$. Quel est le poids moléculaire de cette substance ? Réponse : $150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

17.4. ABAISSEMENT DU POINT DE CONGELATION

Sous une pression donnée, la température de fusion / solidification de la solution est abaissée par rapport à celle du solvant pur. Cet écart peut se justifier en considérant que la présence du solide dans le solvant augmente le désordre et contrarie le passage à l'état ordonné du solide.

Pour une solution idéale d'un soluté non-dissocié, l'abaissement du point de congélation vaut:

$$\Delta T_f = K_f \times m_c$$

où m_c est la molalité colligative de la solution et K_f la constante cryoscopique du solvant.

Constantes cryoscopiques de quelques solvants

Eau	– 1,86
Benzène	– 5,10
Acide acétique	– 3,90
Camphre fondu	– 40,00
Nitrobenzène	– 6,87
Phénol	– 7,40

La constante cryoscopique mesure l'abaissement du point de congélation pour une solution 1 m d'un non-électrolyte.

Illustration

Lorsqu'une solution aqueuse commence à se congeler, le solide qui prend naissance est normalement de la glace pure. Ainsi par exemple, la glace qui se forme à partir de l'eau de mer est exempte de sel. C'est pour cette raison qu'une des méthodes de préparation de l'eau (potable) à partir de l'eau de mer consiste à congeler celle-ci. Lorsqu'une solution aqueuse telle que NaCl(aq) ou de l'eau de mer commence à geler, on se trouve en présence de glace pure en équilibre avec la solution.

La glace pure et la solution salée ne peuvent coexister en équilibre que si leurs tensions de vapeur sont identiques. Or, la tension de vapeur de l'eau au-dessus de la solution de NaCl(aq) est inférieure à celle de l'eau pure, de sorte que la tension de vapeur de la glace doit être moindre que si celle-ci était en équilibre avec l'eau pure. Par conséquent, la température de la glace doit être inférieure à 0°C et le point de congélation de la solution doit être abaissé par rapport à celui de l'eau pure. Ainsi donc, on constate que la diminution de la tension de vapeur d'un solvant par un soluté aboutit à un abaissement du point de congélation de la solution par rapport à celui du solvant pur.

Applications

1. L'une des applications de l'abaissement du point de congélation des solutions est la préparation des liquides "antigels", utilisés notamment dans les radiateurs d'automobiles. On recherche à la fois une bonne efficacité (abaissement important pour une concentration aussi faible que possible) et la stabilité dans le temps. C'est pourquoi on choisit généralement le glycol HO-CH₂-CH₂-OH qui est très soluble et très peu volatil. Une solution d'éthylèneglycol dans l'eau dans laquelle l'éthylèneglycol représente 50 % (volume / volume) est caractérisée par un point de congélation d'à peu près - 36°C.

Exemple :

Estimer le point de congélation d'une solution aqueuse d'éthylèneglycol 5,0 m_c.

Solution :

$$\text{On a : } \Delta T_f = K_f \times m_c = (1,86^\circ\text{K}\cdot\text{m}_c^{-1})(5,0 \text{ m}_c) = 9,3^\circ\text{K}$$

Le point de congélation de la solution se situe à 263,9°K ou - 9°C.

Problème d'application

Calculer la molalité (m) d'une solution de CaCl₂(aq) qui se congèle à - 5,25°C.

Réponse : 0,941 m.

2. Une autre application est la détermination des masses molaires. La méthode, qui s'appelle "**cryoscopie**", est basée sur un principe similaire à l'ébullioscopie. En effet on peut écrire :

$$\Delta T_f = K_f \times m_c \text{ ou } m_c = n/1000\text{g de solvant (n = nombre de moles de soluté)}$$

$$\text{Or } n = m(\text{grs})/M \text{ (m est la masse de soluté en grammes et M sa masse molaire).}$$

D'où

$$M = \frac{K_f \times m(\text{grs})}{\Delta T_f \times 1000 \text{ grs de solvant}}$$

Exemple :

0,80 g d'une substance non-électrolyte est dissoute dans 20,0 g d'eau et le point de congélation de la solution résultante est - 0,93°C. Quel est le poids moléculaire de la substance ?

Solution

La molalité colligative de la solution est de 0,50 m_c ;

D'où, 0,80 g du composé représente 0,010 mole ;

D'où, le poids moléculaire = masse / nombre de moles = 80 g par mole.

3. Le point de congélation de l'eau de mer avoisine - 1,85°C; cette température est, dès lors, celle de l'eau de mer qui entoure les falaises de glace de l'Antarctique. Il existe deux espèces de poissons qui peuvent vivre dans l'eau froide de la mer de Ross. En se basant sur la concentration totale des solutés dissous dans le sérum sanguin de ces poissons, le point de congélation dudit sérum se situerait à - 1,46°C. Ainsi donc, le sang de ces poissons devrait geler dans l'eau à - 1,85°C. Mais ce n'est pas le cas

parce que ces poissons sont protégés du gel par la présence des protéines "antigel" dans leur sang. Ces protéines sont capables d'abaisser de manière notable le point de congélation de l'eau. Cet abaissement est beaucoup plus important que celui que laisse prévoir l'équation $\Delta T_f = K_f \times m_c$. Le point de congélation du sérum sanguin du poisson se situe à $-0,60^\circ\text{C}$, après qu'on en a enlevé la totalité des sels (mais pas les protéines antigel). La concentration de ces protéines antigel dans le sang de ces poissons oscille, d'après les mesures, aux alentours de $3 \times 10^{-4} \text{ m}_c$. Ce qui d'après l'équation ci-dessus devrait conduire à un point de congélation de $-0,0006^\circ\text{C}$, alors qu'en réalité il est de $-0,60^\circ\text{C}$. Le point de congélation observé est donc 1000 fois supérieur à ce que laisse entrevoir l'équation. Le mécanisme d'action de la protéine antigel est encore mal compris. Il semble, d'après les hypothèses les plus plausibles, que ces protéines soient adsorbées sur les germes de la glace en formation, ce qui bloquerait la croissance de ces cristaux.

Dans le cas de solutés qui se dissocient ou s'associent, l'abaissement du point de congélation des solutions permet de calculer le taux de dissociation ou d'association. L'équation relative à l'abaissement du point de congélation peut donc être corrigée de façon à tenir compte du nombre réel de particules en solution. L'équation pourrait s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta T_f = K_f \times m_c \times i$$

i est appelé le *facteur i de van't Hoff*, lequel facteur représente le nombre de particules de soluté qui résulte de chaque entité formulaire qui se dissout. Pour NaCl (un électrolyte fort), qui fournit deux ions par entité formulaire dissoute dans l'eau, $i = 2$.

Cette nouvelle équation peut être mise à profit pour déterminer le pourcentage de dissociation d'un électrolyte faible en solution aqueuse aux alentours de 0°C . Pour ce faire, on mesure le point de congélation d'une solution de l'électrolyte faible tel que l'acide acétique, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ qui se dissocie partiellement en solution aqueuse selon l'équation suivante :



Seul un faible pourcentage ($< 5\%$) de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ se dissocie dans la solution. La dissociation partielle donne lieu à un facteur i de van't Hoff qui se situe dans la fourchette $1,00 < i < 2,00$. Supposons qu'on observe que le point de congélation d'une solution d'acide acétique $0,0500 \text{ m}$ soit égal à $-0,095^\circ\text{C}$. Quelle est la valeur de i ?

$$i = \frac{\Delta T_f}{K_f \cdot m_c} = \frac{0,095^\circ\text{K}}{(1,86^\circ\text{K} \cdot \text{m}^{-1})(0,0500 \text{ m})} = 1,02$$

Etant donné que chaque molécule d'acide qui se dissocie donne naissance à deux particules de soluté, une valeur de i égale à 1,02 signifie qu'environ 2 % c'est-à-dire $(1,02 - 1,00) \times 100 = 2 \%$ des molécules d'acide acétique sont dissociées dans une solution aqueuse $0,0500 \text{ m}$ en acide.

Exemple :

L'abaissement du point de congélation d'une solution de $\text{HF}(\text{aq})$ $0,10 \text{ m}$ est égal à $-2,01^\circ\text{C}$. Calculer le pourcentage des molécules de $\text{HF}(\text{aq})$ qui, dans cette solution, sont dissociées en ions.

Solution

En appliquant l'équation, on obtient :

$$i = \frac{\Delta T_f}{K_f \cdot m_c} = \frac{2,01^\circ\text{K}}{(1,86^\circ\text{K} \cdot \text{m}^{-1})(0,10 \text{ m})} = 1,08$$

Ainsi donc, près de 8 % des molécules de HF sont dissociées.

Problème d'application

Une solution de 1,0 m d'acide acétique dans le benzène, donne lieu à un abaissement du point de congélation égal à 2,25°K. Calculer la valeur de i et proposer une explication à ce résultat insolite. (Indication : si i est inférieur à 1,0, cela signifie que chaque entité formulaire qui se dissout fournit moins d'une particule de soluté, et ce résultat suggère que les particules de soluté s'associent.) Réponse : $i = 0,50$; formation de dimères.

17.5. PRESSION OSMOTIQUE

Certaines membranes ont des pores qui permettent le passage de petites molécules de solvant, mais arrêtent le passage des molécules de soluté. Les membranes de ce type sont dites "*membranes semi-perméables*". Elles peuvent être d'origine végétale ou animale, naturelle (cellules) ou non.

Considérons une cuve à deux compartiments, dans lesquels ont été placés une solution (par exemple l'eau de mer) et du solvant pur (eau pure). Ils sont séparés par une cloison poreuse "semi-perméable", laissant passer les molécules du solvant mais pas celles de soluté.

On constate que le solvant pur a tendance à migrer dans le compartiment de la solution. Les variations de volume dans chaque compartiment se traduisent par une variation du niveau dans les deux tubes : il baisse du côté du solvant, et il en résulte une différence de pression entre les deux faces de la cloison. C'est le phénomène de l'*osmose*. Ce phénomène s'arrête lorsque la différence de niveau crée une surpression hydrostatique suffisante pour s'opposer à l'entrée du solvant dans le compartiment de la solution. On appelle cette pression "*pression osmotique*".

La pression osmotique dépend du nombre de particules par unité de volume de la solution et pas de la nature du soluté. C'est donc une propriété colligative. Elle est proportionnelle à la concentration molaire (molarité) de la solution et à la température absolue

$$\pi = \frac{n}{V} \times R.T \quad (\text{loi de Van't Hoff})$$

(n = nombre de moles dissoutes dans le volume V ; R = constante des gaz parfaits).

Cette relation peut s'écrire : $\pi.V = n.R.T$

On observe la présence de la constante R des gaz, alors que l'expression s'applique aux

solutions liquides. Cela s'explique par le fait qu'il s'agit des solutions diluées, dans lesquelles les particules de soluté ont la latitude de se déplacer librement dans un grand volume à l'instar des particules d'un gaz. La pression osmotique n'obéit à cette loi que si la solution est peu concentrée.

Lorsque la concentration est exprimée en molarité M , la loi de van't Hoff peut s'écrire :

$$\pi = R.T.M_c$$

la valeur M_c est donnée par $M_c = i \times M$ où i est le nombre de particules de soluté qui sont produites par entité formulaire qui se dissout. La molalité colligative est analogue à la molarité colligative. Pour des solutions aqueuses diluées, $M_c \approx m_c$.

Illustration :

On a montré qu'il est possible d'augmenter la tendance d'échappement de l'eau à partir d'une solution aqueuse, soit en diminuant la concentration du soluté, soit en augmentant la température de la solution. La tendance d'échappement de l'eau à partir d'une solution peut également être accentuée en exerçant une pression sur la solution. L'augmentation de la pression a pour effet d'accroître l'énergie moyenne des molécules du solvant de sorte que la tendance que celles-ci manifestent à s'échapper est exacerbée. Cet effet est la base de ce qu'est la pression osmotique. C'est la pression qu'il faut appliquer à la solution pour augmenter la tension de vapeur (la tendance d'échappement) du solvant jusqu'à une valeur égale à la tension de vapeur du solvant pur à cette température.

Exemple :

A peu de choses près, on peut estimer que l'eau de mer correspond à une solution aqueuse de NaCl 0,55 M. Evaluer la pression osmotique de l'eau de mer à 15°C.

Solution :

La molarité colligative de l'eau de mer vaut à peu près $2 \times 0,55$ M parce que NaCl se dissocie dans l'eau de manière à fournir deux ions par entité formulaire. On peut calculer la pression osmotique de l'eau de mer comme suit :

$$\pi = R.T.M_c = (0,0821 \text{ l.atm}^\circ\text{K}^{-1})(288^\circ\text{K})(2 \times 0,55 \text{ mol.l}^{-1}) = 26 \text{ atm}$$

La pression osmotique de l'eau de mer est donc 26 fois plus élevée que la pression atmosphérique. L'effet de la pression osmotique dépasse de loin par son importance tous les autres effets dus à des propriétés colligatives.

Problème d'application :

Estimer la valeur de la pression osmotique, à 25°C, d'une solution de $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ 0,10 molaire.
Réponse : 7,3 atm.

Osmose inverse

Si on exerce une pression extérieure supérieure à 26 atm sur l'eau de mer à 15°C, la tendance d'échappement de l'eau à partir de l'eau de mer dépassera alors celle qui est relative à l'eau pure. Par conséquent, il est possible d'obtenir de l'eau pure à partir de l'eau de mer grâce à une membrane semi-perméable rigide, pour autant qu'on applique une pression extérieure qui dépasse la pression osmotique de 26 atm. Ce procédé s'appelle l'osmose inverse. Des appareils à osmose inverse sont disponibles dans le commerce et sont mis à profit pour obtenir de l'eau douce à partir d'eaux salées. La membrane la plus couramment utilisée est l'acétate de cellulose.

Applications

1. La pression osmotique joue un rôle très important dans les mécanismes biologiques d'échanges à travers les parois des cellules vivantes. En particulier, la pression osmotique des solutions présentes dans les tissus ne doit pas varier ; un globule rouge en équilibre osmotique avec le sang, éclate dans l'eau pure sous l'effet de l'osmose qui permet à l'eau d'y pénétrer avec force. La pression osmotique associée avec le fluide dans la cellule est équivalente à celle d'une solution de NaCl 0,95 %. Donc, si les cellules sont placées dans une solution de NaCl à cette concentration, il n'y aura pas de flux net d'eau à travers les parois cellulaires, et les cellules n'éclateront pas. Une telle *solution*, est dite "*hypertonique*". Si la concentration du sel est inférieure à 0,95 %, l'eau pénètre dans la cellule, et la solution est dite "*hypotonique*". Des solutions qui ont la même pression osmotique, quelle que soit la nature de leurs solutés, sont *isotoniques*.

2. La mesure de la pression osmotique constitue un procédé de détermination des masses molaires, utilisé en particulier pour les composés à haute masse molaire. La relation ci-dessus peut en effet être mise sous la forme :

$$\pi \times V = (m/M) \times R \times T$$

où "m" est la masse du composé dissous dans le volume V de solvant, et M sa masse molaire, d'où :

$$M = m.R.T/\pi.V$$

Il faut noter que les physiologistes utilisent l'osmole et l'osmolarité pour calculer la pression osmotique. Une osmole d'une substance est la masse molaire ou de formule de la substance en grammes divisée par le nombre de particules que la substance génère en solution. Ainsi 58,5 g de NaCl correspond à 1 mole, mais à 2 osmoles.

Exemple :

Un échantillon de 4,00 g d'hémoglobine humaine (ne se dissociant pas en solution) est dissout dans l'eau de manière à obtenir 0,100 l de solution. On établit ensuite que la pression osmotique de cette solution s'élève, à 7°C, à 10 mmHg, soit 0,0132 atm. Estimer la masse moléculaire de l'hémoglobine.

Solution :

en appliquant la relation

$$M_c = \frac{\pi}{RT}$$

On obtient $M_c = 5,74 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Or, on sait que la masse moléculaire = masse / nombre de moles

Le nombre de moles dans 0,100 litre est $5,74 \times 10^{-5}$

La masse est de 4,00 g

D'où la masse moléculaire = $4,00 \text{ g} / 5,74 \times 10^{-5} \text{ mol} = 69.686 \text{ g mol}^{-1}$