

## **Chapitre I: Solutions et phénomène de solubilisation**

- 1- Rappels de quelques définitions
- 2 - Ionisation et constante de dissociation.
- 3 - Concentrations et activités.
- 4 -Conductibilité électrique.
- 5- Solutions moléculaires et ioniques

## 1. Rappels de quelques définitions :

### 1. Etude des solutions.

#### 1.1 Définition :

Une solution est définie comme un mélange homogène d'espèces chimiques différentes constitué par un solvant liquide en grande quantité et un ou plusieurs composés appelés solutés, dissous en petites quantités. L'espèce chimique mise en solution (soluté) peut être constituée de :

- molécules (solide moléculaire, liquide ou gaz)
- ions (solides ioniques).

Une **solution aqueuse** s'obtient en dissolvant, avec des proportions variables, un ou plusieurs **solutés** (gazeux, liquides ou solides) dans de **l'eau** qui constitue le **solvant**. Dans une solution, les *solutés* (sous forme solide, liquide ou gaz) sont usuellement présents en faible quantité, contrairement au solvant qui est l'espèce très largement majoritaire

#### **Exemples**

- Dissolution du sucre (le glucose) dans l'eau: on obtient une solution sucrée qui est une solution aqueuse qui contient des molécules de glucose.
- Dissolution du permanganate de potassium dans l'eau: on obtient une solution aqueuse colorée qui contient des ions permanganate et des ions potassium.
- Dissolution de chlorure de sodium dans l'eau: on obtient une solution aqueuse salée qui contient des ions chlorure et des ions sodium.

#### 1.2 Caractères des solutions

La solution obtenue par interaction du solvant et du composé dissous doit répondre à des critères bien précis.

**1°) Absence de réaction chimique entre solvant et soluté :** Par évaporation, le corps qui a été dissous se retrouve intact. Il a été dispersé physiquement dans la solution. En revanche, la dissolution de carbonate de calcium dans une solution chlorhydrique

aqueuse est une réaction irréversible qui conduit non à une solution de carbonate de calcium mais de chlorure de calcium.

**2°) Homogénéité de la solution :** Au moins au niveau macroscopique, la solution doit être homogène, c'est-à-dire qu'elle doit contenir la même proportion de solvant et de soluté en tout point. Ceci n'est pas en contradiction avec l'hétérogénéité évidente à l'échelle moléculaire (microscopique), comme le cas des solutions

### **1.3 Dissolution**

Le phénomène de dissolution est une **dispersion** de solutés dans un solvant sous forme d'ions, de molécules ou de groupes de molécules solvatés. Ce phénomène est limité : au-delà d'une certaine quantité ajoutée, le soluté ne se dissout plus; on dit alors que la **solution est saturée**.

## **2 - Ionisation et constante de dissociation.**

### **2.1 . La dissociation ionique:**

La dissociation en chimie et biochimie est un processus général dans lequel des molécules (ou composés ioniques tels que des sels, ou complexe) se dissocient ou se séparent en des particules plus petites telles que des atomes, ions ou radicaux, de manière souvent réversible. Ainsi, quand un acide se dissout dans de l'eau, une liaison covalente entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène est rompue par hétérolyse, ce qui donne un ion hydronium ( $H^+$ ) et un ion négatif. La dissociation est la réaction opposée à l'association et la recombinaison.

La dissociation des sels par solvatation dans une solution, par exemple aqueuse, correspond à la séparation en anions et cations. Le sel peut être récupéré par évaporation du solvant.

Un électrolyte est une substance qui contient des ions libres et peut servir de milieu conducteur électrique. Dans un électrolyte faible, la plupart du soluté ne se dissociera pas, tandis que dans un électrolyte fort, il y aura un rapport plus élevé de soluté dissocié pour former des ions libres.

Un électrolyte faible est une substance dont le soluté existe dans une solution principalement sous forme de molécules, avec une petite fraction sous forme ionique. Ce n'est pas parce qu'une substance ne se dissout pas immédiatement que cela en fait un électrolyte faible. L'acide acétique ( $CH_3COOH$ ) et l'ammonium ( $NH_4^+$ ) sont de bons

exemples. L'acide acétique, un acide faible, est extrêmement soluble dans l'eau ; en solution aqueuse, le taux d'ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{H}^+$  est très faible. La plupart des composés se dissolvent principalement en molécules, en faisant des électrolytes faibles. Des bases faibles et des acides faibles font généralement des électrolytes faibles.

Un électrolyte fort est un soluté qui existe dans une solution complètement ou presque sous forme d'ions. Encore une fois, la force d'un électrolyte est définie par le pourcentage de soluté sous forme d'ions au lieu de molécules. Plus le pourcentage est élevé, plus l'électrolyte est fort. Ainsi, même si une substance n'est pas très soluble, mais se dissocie complètement en ions, la substance est alors par définition un électrolyte fort. La même logique s'applique à l'électrolyte faible.

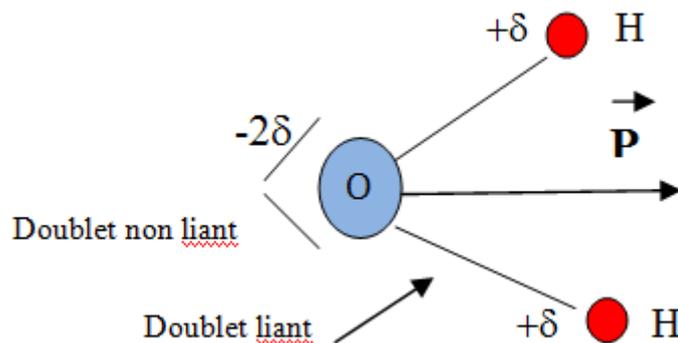
### 2.1.1. Dissolution d'un solide ionique dans un solvant polaire.

#### 1. Dissolution d'un solide ionique dans l'eau.

##### L'eau et ses propriétés

L'eau étant le solvant le plus utilisé en chimie des solutions, il est nécessaire de préciser quelques propriétés de ce liquide.

- La molécule d'eau est coudée. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que celui d'hydrogène, la molécule d'eau est polaire (*figure 1*) ; son **moment dipolaire est élevé** :  $p(\text{H}_2\text{O})$  (ou  $\mu$ ) = 1,85 D à 20 °C (*Le debye, de symbole D, est l'unité de moment dipolaire utilisée en Chimie : 1,00 D  $\approx$  3,33. 10<sup>-30</sup> C. m*).

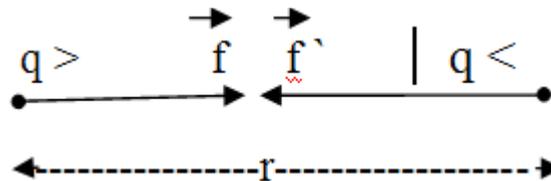


**Figure 1: polarité de la molécule d'eau**

- Le pouvoir ionisant du solvant est d'autant plus grand que  $p$  est élevé et son pouvoir

dissociant croît avec la **constante diélectrique**  $\epsilon_r$ .

• L'eau possède également une **constante diélectrique élevée**, à 20 °C :  $\epsilon_r \approx 80$  ; cela signifie, par exemple, que la force électrostatique entre un anion et un cation est environ 80 fois plus faible dans l'eau que dans le vide.



La loi de Coulomb dans le vide et dans un solvant de constant diélectrique,  $\epsilon_r$

dans le vide

$$|\vec{f}_V| = |\vec{f}'_V| = \frac{|q_1 q_2|}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$

dans un solvant

$$|\vec{f}_S| = |\vec{f}'_S| = \frac{|q_1 q_2|}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2} = \frac{|\vec{f}_V|}{\epsilon_r} \quad (2)$$

• Dans l'eau, les ions s'entourent de molécules d'eau : on dit qu'ils sont **solvatés** ou, plus précisément ici, **hydratés**. Le nombre de molécules d'eau entourant un ion est d'autant plus élevé que celui-ci est petit et fortement chargé (*Les ions en solution aqueuse* seront généralement notés sans la précision (aq) par souci de simplification).

• En assimilant les molécules d'eau à des dipôles électrostatiques, il est possible d'interpréter : la dissolution d'un solide ionique, l'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau.

Comment l'eau, mise en contact avec un solide soluble, le dissout-elle ?

**Exemple : dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.**

Un **solide (cristal) ionique** est un assemblage régulier des cations et d'anions (*figure 2*). La cohésion de l'édifice est due aux attractions électrostatiques. La stoechiométrie est telle que l'ensemble est électriquement neutre.

- D'une part le chlorure de sodium est un solide ionique. C'est un empilement compact et ordonné d'ion sodium et d'ions chlorure, d'autre part, l'eau est un solvant polaire.

- La dissolution du cristal se fait en plusieurs étapes :
- **Première étape : Dissociation du solide ionique.**
- Les ions sodium sont attirés par les pôles négatifs des molécules d'eau et les ions chlorure sont attirés par les pôles positifs des molécules d'eau.
- Ce phénomène entraîne la diminution des interactions entre les cations et les anions du cristal.
- Les ions sodium et chlorure se dissocient du cristal ionique.

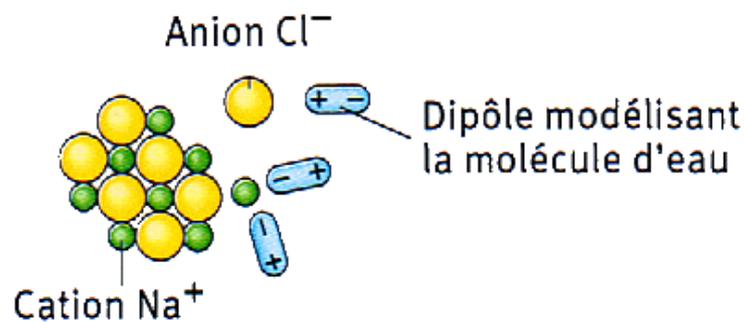


Figure 2 : Dissociation du solide ionique

- **Deuxième étape : Hydratation des ions.**
- Les ions sodium  $\text{Na}^+$  et les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  s'entourent d'un cortège de molécules d'eau, Ils sont hydratés.

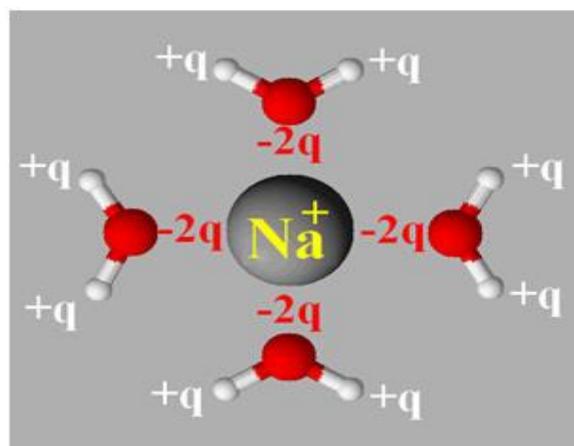


Figure 3 : Hydratation des ions

► **Troisième étape : La dispersion des ions.**

- Les ions hydratés se déplacent dans le solvant et s'éloignent sous l'effet de l'agitation thermique. Ils se dispersent dans l'eau avec leur cortège respectif de molécules d'eau. Ce cortège masque en partie la charge portée par les ions et empêche l'agrégation des ions.

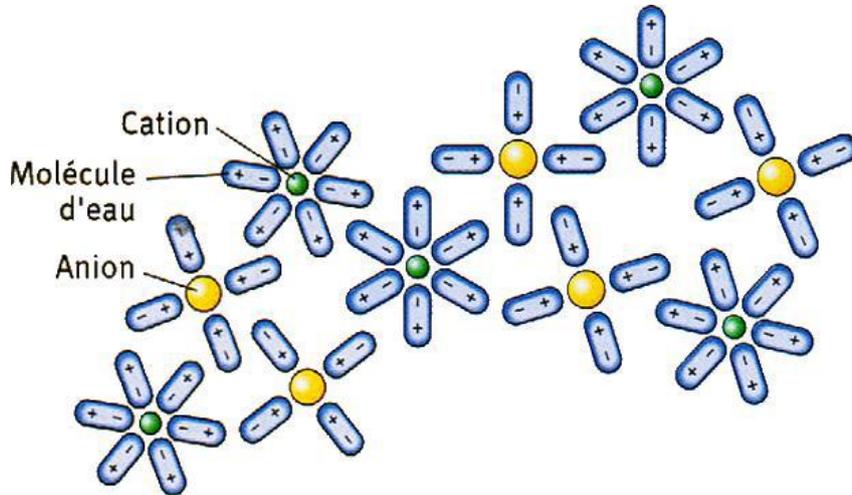


Figure 4: La dispersion des ions hydratés

**Remarque : Les solides ioniques sont très solubles dans les solvants polaires.**

L'importance de la dissociation ionique est fonction du pouvoir dissociant du solvant, ce pouvoir pouvant être caractérisé par la constante diélectrique  $\epsilon_r$ . plus la constante diélectrique  $\epsilon_r$  est grande, plus elle empêche les interactions électrostatiques entre ions de charge opposée.

Les solvants peuvent donc être classés en solvants :

- dissociants ( $\epsilon_r > 40$ , la dissociation ionique est partielle ou totale):  
 $\epsilon_r = 80$  pour  $\text{H}_2\text{O}$
- non dissociants ( $\epsilon_r < 15$ , la dissociation ionique est nulle) :  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

## 1.2 Équation d'une réaction de dissolution dans l'eau d'un solide ionique.

► Exemple : la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.

- La formule du cristal : **NaCl** (s)
- Formule des ions hydratés : on utilise la notation simplifiée suivante :

- $\text{Na}^+$  (aq) et  $\text{Cl}^-$  (aq)
- On ne précise pas le nombre de molécules d'eau qui entoure chaque ion.
- Équation de dissolution :

eau

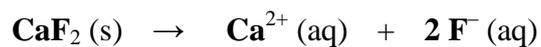


Règles de conservation :

- L'équation de dissolution doit respecter la conservation des éléments chimiques et la conservation de la charge.

Exemple : On dissout de la fluorine (fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$ ) dans l'eau., l'équation de dissolution. :

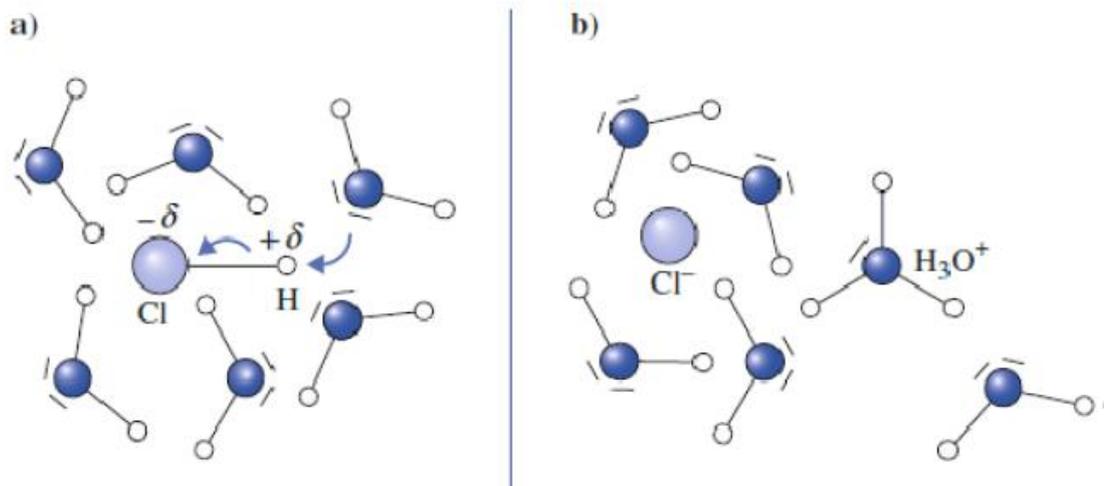
eau



### 2.1.2. L'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau :

La dissolution d'un composé moléculaire dans l'eau, par exemple  $\text{HCl}$  s'opère en deux étapes :

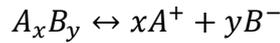
L'eau et le chlorure d'hydrogène étant des molécules polaires, elles interagissent (**a**); il se forme alors deux ions solvatés (ici  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). L'eau ayant une constante diélectrique élevée ( $\epsilon_r \approx 80$ ), ces ions, sous l'effet de l'agitation thermique, se séparent et les ions hydratés se dispersent (**b**)



En conclusion, grâce à son **moment dipolaire** et à sa **constante diélectrique élevée**, l'eau est un solvant *hydratant, ionisant, dissociant et dispersant*.

## 2.2. La constante de dissociation

La **constante de dissociation** est la constante de réaction associée à la dissociation d'un composé chimique. Si un composé de formule  $A_xB_y$  se dissocie selon la réaction



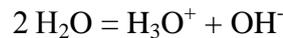
alors la constante de dissociation  $K_d$  est

$$K_d = \frac{[A^+]^x \times [B^-]^y}{[A_xB_y]} \quad (3)$$

On définit aussi le  $pK_d$  comme étant

$$pK_d = -\log K_d \quad (4)$$

La constante de dissociation de l'eau, notée  $K_e$  est la constante de réaction associée à la réaction chimique d'autoprotolyse de l'eau



Les produits de cette réaction sont les ions oxonium et hydroxyde. À l'équilibre, et pour des solutions diluées, le  $K_e$  est égal au produit des concentrations en ions oxonium et hydroxyde.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] \quad (5)$$

Dans les conditions normales de température et de pression:

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (6)$$

et

$$pK_e = -\log(K_e) = 14 \quad (7)$$

## 3. Concentrations et activités.

La composition d'une solution est toujours donnée par une **grandeur intensive**.

### 3.1. La concentration

La concentration de la solution est déterminée par la connaissance de la concentration en soluté (s) qui est la quantité relative de soluté par rapport à la quantité de solvant ou de solution.

### **3.1.1. Expressions se fondant sur un rapport masse/volume (m/v)**

**a) Molarité (concentration molaire,  $C_M$ )** : C'est le nombre de moles du soluté considéré par litre de solution (ou par unité de volume de solution).

La molarité est égale au rapport :

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad (8)$$

$n$  : nombre de moles du soluté ( $mol$ ),

$V$  : volume de la solution en litre ( $L$ )

#### **Application 1 :**

Calculer la concentration molaire ( $C_M$ ) des solutions contenant :

5.85 g /L de chlorure de sodium

72.1 mg/cm<sup>3</sup> de sulfate disodique de sodium

22g de phosphate trisodique dodécahydraté dans 500 mL

**b) Normalité ( $N$ )** : La normalité est le nombre d'équivalent-gramme d'un soluté ( $i$ ) présent dans un litre de solution. Une solution normale (ou une fois normale) contient un équivalent-gramme par litre.

Normalité ( $N$ ) et concentration molaire ( $C_M$ ) sont reliées par la relation suivante :

$$N = nC_M \quad (9)$$

$n$  : nombre de protons échangés au cours des réactions acido-basiques ou d'électrons dans le cas des réactions d'oxydoréduction.

#### **Application 2:**

Quelle est la normalité d'une solution d'acide sulfurique contenant 12.25 g d'acide par 500 cm<sup>3</sup>.

**c) Pourcentage masse / volume % (m/v)** : C'est le nombre de gramme d'un soluté dans 100 ml (ou 100 cm<sup>3</sup>) de solution.

**Exemple** : Une solution de 50 %(m/v) de  $H_2SO_4$ , signifie qu'une telle solution contient 50 g de  $H_2SO_4$  dans 100 ml d'eau.

**Remarque** : le volume des liquides variant avec la température, les titres définis plus haut dépendent donc de la température.

### 3.1.2 Expressions se fondant sur un rapport masse/masse (m/m)

Les titres ainsi définis ne dépendent pas de la température.

**a) Partie par million (ppm) :** La concentration en ppm (parties par million) représente le nombre de portions de soluté dissoutes dans 1 million de parties de solution :

$$1\text{ppm} = 1 / 10^6$$

Cette concentration est souvent utilisée pour quantifier des traces (c'est-à-dire en quantités trop faibles) de solutés contenues dans une solution quelconque.

Une partie par million correspond aussi à un milligramme par kilogramme ( $1\text{mg}/\text{Kg}$ ) ou un milligramme par un litre de solution ( $1\text{mg}/\text{L}$ ).

**Application :**

Calculer, en ppm, la concentration d'une solution aqueuse de NaCl de concentration égale à  $26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

**Corrigé :**

Rappelons :  $1 \text{ ppm} = 1 \text{ partie par million} = 1 \text{ mg par million de mg} = 1\text{mg}/\text{Kg}$

NaCl a une masse molaire de :  $M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}} = 23 + 35.5 = 58.5 \text{ g/mol}$

Une solution  $26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  contient donc  $26 \times 10^{-4} \times 58.5 = 0.152 \text{ g/L}$

Si l'on assimile qu'un volume de  $1 \text{ L}$  de solution de NaCl vaut  $1 \text{ Kg}$  en masse, alors cela implique

que la solution NaCl contient  $0.152 \text{ g/Kg}$ , c'est-à-dire :  $152 \text{ mg/Kg} = \mathbf{152 \text{ ppm}}$

**b) Molalité (concentration molale) :** C'est le nombre de moles de soluté considéré par kilogramme de solvant . Elle donnée par la relation suivante :

$$\text{molalité} = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \quad (10)$$

**Application :**

On dispose d'une solution aqueuse d'acide acétique à  $856 \text{ g}$  d'acide par litre et de masse volumique  $1.07 \text{ Kg/L}$ . Quelle est la molalité de cette solution ?

**Corrigé :**

Masse du soluté  $\text{CH}_3\text{COOH} = 856 \text{ g}$

Masse molaire du soluté =  $60 \text{ g/mol}$

Nombre de moles d'acide contenues dans un litre de solution :

$$n_{\text{soluté}} = m_{\text{soluté}} / M_{\text{soluté}} = 856 / 60 = \mathbf{14.26 \text{ mole}}$$

1 litre de solution pèse  $1070 \text{ g}$  :

$$\text{masse d'eau} = \text{masse solution} - m_{\text{soluté}} = 1070 - 856 = \mathbf{214 \text{ g} = 0.214 \text{ Kg}}$$

molalité =  $n$  (soluté) /  $m$  (eau) =  $14.26 / 0.214 = 66.63 \text{ mol/Kg}$

**c) Pourcentage masse / masse (% m/m) (% pourcentage massique) :** C'est le nombre de gramme d'un soluté quelconque contenus dans cent grammes de solution.

**Exemples :** Une solution de 15%  $m/m$  de  $KOH$ , signifie qu'une telle solution contient 15 g de  $KOH$  dans 100 g d'eau.

### 3.2. L'activité chimique

En thermodynamique, l'activité chimique ( $a_i$ ), ou activité, d'une espèce chimique  $_i$  exprime l'écart entre les propriétés de cette espèce pure ou dans un mélange réel et les propriétés de cette même espèce dans un état standard à la même température. La notion d'activité chimique est surtout employée pour les phases liquide et solide.

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (11)$$

Le coefficient d'activité ( $\gamma_i$ ) exprime l'écart entre le potentiel chimique ( $\mu_i$ ) d'un corps dans un mélange réel et le potentiel chimique ( $\mu_i$ ) de ce corps dans la solution idéale aux mêmes pression, température et composition (fractions molaires), dans la même phase (gaz, liquid ou solide) :

$\gamma_i$  : coefficient d'activité (terme correctif de la concentration). Il est compris entre 0 et 1.

Il est égal à 1 pour les solutions idéales.

Pour les solutions diluées (inférieure à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), l'activité est proche de la concentration.

Pour les corps purs et le solvant, l'activité est égale 1.

L'activité est toujours inférieure à la concentration molaire ( $a < C$ ) sauf à dilution infinie ou  $a \approx C$ .

### 4. La conductivité dans les électrolytes

La conductivité d'une solution est une mesure de la capacité d'un soluté à transporter une charge, la conductivité d'un électrolyte résulte de la mobilité des ions à l'intérieur de la solution. Le courant électrique, induit par une différence de potentiel, résulte du déplacement d'électrons dans les métaux et d'ions dans les solutions. La conductivité d'une solution est déterminée en mesurant sa résistance électrique  $R$ .

## **5. Solutions moléculaires et ioniques.**

Selon la nature moléculaire ou ionique du soluté, la solution obtenue a des propriétés différentes

On classe les solutions en deux grandes types de solutions aqueuses:

✓ Solution ioniques

✓ Solution moléculaires

1- La solution est ionique si la solution obtenue est formée d'ions parmi des molécules d'eau.

C'est le cas de la solution aqueuse de sulfate de cuivre **II**. La solution contient des ions cuivre **II** et des ions sulfate. Lors de la réalisation de la solution avec le cristal ionique, le soluté réagit avec l'eau.

2- La solution est moléculaire si elle contient des molécules de soluté (soluté moléculaire) et des molécules d'eau.

C'est le cas de la solution aqueuse de saccharose. La solution contient des ions cuivre **II**

- Une solution électrolytique (solution ionique) est une solution qui contient des ions. Elle conduit le courant électrique alors qu'une solution moléculaire est isolante