

# Chapitre I

## Les solutions

La chimie des solutions fait partie de notre quotidien. Du fait de sa prédominance naturelle, l'eau est le solvant de base pour réaliser des réactions chimiques. L'hydrométallurgie est l'un des exemples les plus importants de l'application de la chimie des solutions aux procédés industriels. Ainsi la préparation du combustible nucléaire fait appel à des procédés en solution. Il en est de même du traitement (séparation) des produits de fission de ce combustible. Dans un autre domaine, la séparation des terres rares (lanthanides) suit un procédé d'extraction liquide/liquide sélectif. Enfin, les réactions biochimiques opèrent en milieux aqueux.

### 1 Définitions

Une solution est un mélange d'un solvant, composé majoritaire, et de solutés qui peuvent être solides, liquides ou gazeux. Pour décrire les solutions, il faut donner la composition du système. Suivant les cas, on utilise :

concentration molaire (molarité), [ ] ou C	mol.L <sup>-1</sup>	nombre de moles de composé dissous dans un litre de solution, mol.L <sup>-1</sup> ≡ mol.dm <sup>-3</sup> ≡ M
concentration massique ou pondérale, C <sub>m</sub>	g.L <sup>-1</sup>	masse du composé dissous dans un litre de solution
molalité, m	mol.kg <sup>-1</sup>	nombre de moles de composé dissous dans un kg de solvant (unité thermodynamique).
équivalent par litre	eq.L <sup>-1</sup>	nombre de moles d'ions monovalents équivalents dissous dans un litre de solution
fraction molaire (titre molaire), x	% = 100 x ou x	$\frac{\text{nombre de moles du composé}}{\text{nombre total de moles}}$
fraction massique (titre massique), w	% = 100 w ou w	$\frac{\text{masse du composé}}{\text{masse du mélange}}$
unités d'analyse	ppm	1 partie par million 10 <sup>6</sup> pour les solutions, 1 ppm = 1 mg.L <sup>-1</sup>
	ppb	1 partie par milliard (billion) 10 <sup>9</sup> pour les solutions, 1 ppb = 1 µg.L <sup>-1</sup>

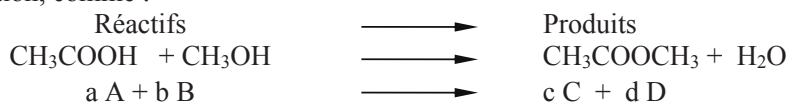
Une solution peut être préparée soit par pesée du soluté, soit par dilution d'une solution mère :

Pesée – la masse à peser  $m = C V M_{\text{mol}}$  avec V le volume de la fiole jaugée choisie, C la concentration souhaitée et  $M_{\text{mol}}$  la masse molaire du soluté, à corriger selon la pureté, pesée = 100.m / %pureté ;

**Dilution** – on applique la conservation du nombre de moles  $C_i V_i = C_f V_f$  avec  $V_f$  le volume de la fiole jaugée choisie,  $C_f$  la concentration souhaitée,  $C_i$  la concentration initiale (solution mère) et  $V_i$  le volume à introduire dans la fiole que l'on complète avec le solvant  $V_i = C_f V_f / C_i$ .

## 2 Rappels de thermochimie

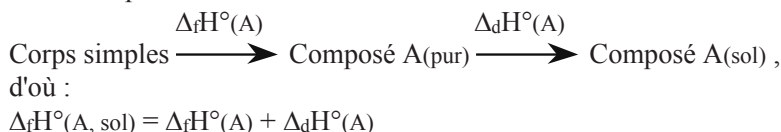
Une **réaction chimique** est une transformation de composés chimiques (**réactifs**) en d'autres composés (**produits**). L'écriture d'une réaction chimique n'est que le bilan de cette réaction, comme :



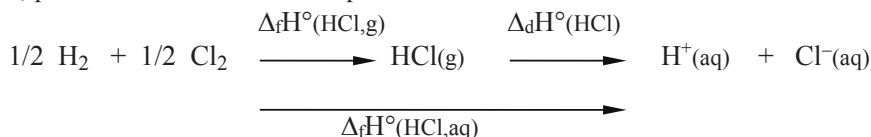
La **conservation de la matière** (Lavoisier) permet de faire un bilan matière sur chaque élément dans les deux membres de l'équation et par conséquent de déterminer les coefficients stœchiométriques  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$ .

### 2.1 Enthalpies de formation

Les enthalpies standard de formation en solution sont obtenues selon le schéma :



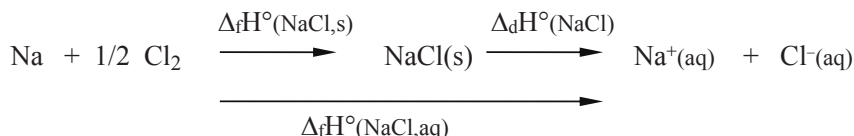
En ce qui concerne les espèces ioniques issues de la dissociation, les enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  sont données à la concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et par rapport à l'ion  $\text{H}^+$  dont les grandeurs thermodynamiques standard sont nulles (par référence). On procède alors par étapes et l'on applique la loi de Hess à la réaction de formation en solution. Par exemple, pour la formation de HCl aqueux :



où  $\Delta_f H^\circ(\text{HCl,g})$  est l'enthalpie standard de formation de HCl gaz et  $\Delta_d H^\circ(\text{HCl})$  l'enthalpie standard de dissolution de HCl gaz dans l'eau. Donc :

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl,aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{HCl,g}) + \Delta_d H^\circ(\text{HCl}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$$

A partir de  $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$ , on obtient les enthalpies standard de formation des autres ions. Par exemple avec NaCl :



$$\Delta_f H^\circ(\text{NaCl,aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{NaCl,s}) + \Delta_d H^\circ(\text{NaCl}) = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$$

on obtient :  $\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{NaCl,s}) + \Delta_d H^\circ(\text{NaCl}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$  et ainsi de suite....

## 2.2 Enthalpies libres de formation, potentiel chimique

Les réactions en solution sont considérées comme des équilibres chimiques et sont donc régies par les lois de la thermodynamique. Pour les solutions idéales (à dilution infinie), le potentiel chimique du soluté à la concentration  $[i]$  se met sous la forme :

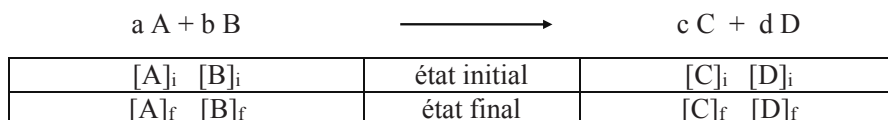
$$\mu = \mu^\circ + RT \ln [i]/1 = \mu^\circ + RT \ln [i]$$

où  $\mu^\circ$  est le potentiel chimique d'une mole du soluté  $i$  à l'état standard ( $T, [ ] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Un composé solide (précipité) présente un potentiel chimique constant  $\mu = \mu^\circ$  (son activité est égale à 1) ; le potentiel chimique d'un gaz dissous suit la loi :  $\mu = \mu^\circ + RT \ln P/1, P$  en bar.

*Remarque :*

*Pour les solutions réelles, le potentiel chimique du soluté se met sous la forme :  $\mu = \mu^\circ + RT \ln \mathcal{A}_i$ , où  $\mathcal{A}_i$  est l'activité de l'espèce et peut être reliée à la concentration ( $\mathcal{A}_i = \gamma [i]/1$ , cf. chapitre VIII). Nous resterons dans le cadre des solutions idéales.*

Considérons la réaction chimique en solution avec les conditions initiales suivantes :



Le sens initial de la réaction est donné par le signe de  $\Delta_r G$  dans les conditions initiales :

$$\Delta_r G = c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D - b \cdot \mu_B - a \cdot \mu_A = c (\mu_C^\circ + RT \ln [C]_i) + d (\mu_D^\circ + RT \ln [D]_i) - b (\mu_B^\circ +$$

$$RT \ln [B]_i) - a (\mu_A^\circ + RT \ln [A]_i) = [c \cdot \mu_C^\circ + d \cdot \mu_D^\circ - b \cdot \mu_B^\circ - a \cdot \mu_A^\circ] + RT \ln \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$$

où  $\Delta_r G^\circ$  est la variation d'enthalpie libre standard de la réaction :  $\Delta_r G^\circ = c \cdot \mu_C^\circ + d \cdot \mu_D^\circ - b \cdot \mu_B^\circ - a \cdot \mu_A^\circ = c \Delta_f G^\circ(C) + d \Delta_f G^\circ(D) - b \Delta_f G^\circ(B) - a \Delta_f G^\circ(A)$

et  $\frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$  représente le quotient réactionnel de la réaction.

A partir de la relation de  $\Delta_r G$ , on peut prévoir le sens d'une réaction :

- si  $\Delta_r G < 0$ , la réaction va vers la droite,
- si  $\Delta_r G > 0$ , la réaction va vers la gauche.
- si  $\Delta_r G = 0$ , la réaction est finie (équilibre).

Au cours de la réaction,  $\Delta_r G$  augmente et tend vers 0. Si  $\Delta_r G$  devenait  $> 0$ , la réaction irait dans le sens inverse, vers la gauche. L'état final de la réaction est alors caractérisé par :

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[C]_f^c [D]_f^d}{[A]_f^a [B]_f^b} = \Delta_r G^\circ + RT \ln K \Rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

où  $K = \frac{[C]_f^c [D]_f^d}{[A]_f^a [B]_f^b} = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}}$  est la constante d'équilibre (relation de Guldberg et Waage)

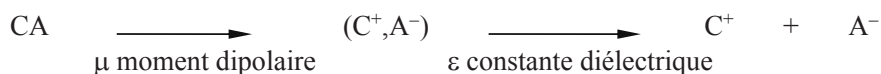
La connaissance des facteurs d'équilibre et de leur mode d'action permet au chimiste de modifier à son gré l'état d'équilibre d'un système. Toute action sur un équilibre repose sur le **principe de Le Châtelier ou principe de modération** :

*Lorsqu'on exerce une perturbation (toute modification d'un facteur d'équilibre) sur un système en équilibre, l'évolution du système s'oppose à la perturbation et en modère les effets.*

### 3 Dissociation ionique

Les solutions moléculaires, constituées à partir de solvants non-dissociants, sont considérées comme des mélanges binaires et traitées en tant que tels. Le soluté est simplement dispersé dans le solvant à l'état moléculaire ou d'agrégats.

Les solutions ioniques, constituées à partir de solvants dissociants, sont l'objet de cet ouvrage. Sous l'action du solvant, un soluté peut être dissocié. Cette dissociation peut être grossièrement schématisée par deux propriétés du solvant :



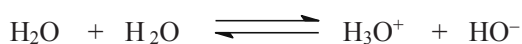
Le moment dipolaire du solvant assure la polarisation de CA pour donner une paire d'ions (C<sup>+</sup>..A<sup>-</sup>)

La constante diélectrique  $\varepsilon$  exerce un effet d'écran à la recombinaison des ions, les forces d'attraction électrique sont  $\varepsilon$  fois plus faibles que dans le vide.

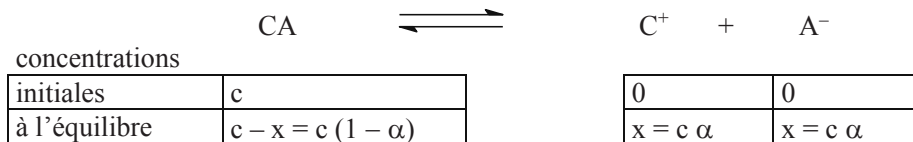
Solvant	Température °C	cste diélectrique $\varepsilon$ /vide	$\mu$ moment dipolaire / D
H <sub>2</sub> O	25	78	1,85
HF	0	84	1,83
NH <sub>3</sub>	- 33	22,4	1,49

Dans certains solvants ( $\varepsilon$  faible < 20), la dissociation est incomplète et le soluté peut être majoritairement sous forme de paires d'ions. Comme l'eau, le fluorure d'hydrogène liquide HF apparaît comme un très bon solvant dissociant, il est à la base des milieux superacides.

La dissociation s'exerce également sur le solvant lui-même. C'est l'autodissociation ou l'autoprotolyse du solvant qui est à la base des **propriétés acido-basiques**, comme :



La dissociation d'un soluté CA peut être représentée par un équilibre plus ou moins déplacé :



Le taux de dissociation  $\alpha$  correspond au taux d'avancement de la réaction  $x/c$ . Cet

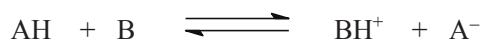
équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre :  $K = \frac{[\text{C}^+][\text{A}^-]}{[\text{CA}]} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$

Le taux de dissociation  $\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4.K.c}}{2.c}$  dépend de la concentration du soluté.

*Le taux de dissociation  $\alpha$  augmente quand la concentration diminue (loi d'Ostwald)*

## 4 Réactions en solution

La mise en solution d'un réactif peut entraîner la dissociation de ce composé. Les réactions en solution vont alors modifier la dissociation des réactifs. Ces réactions peuvent être résumées à des échanges de particules ou d'espèces : l'ion  $\text{H}^+$  solvaté pour les réactions acido-basiques, l'électron  $e^-$  pour les réactions d'oxydo-réduction, un ligand L pour les réactions de complexation, ...



L'étude des réactions en solution consiste à développer un traitement analytique des réactions qui s'appuie sur la thermodynamique des équilibres. Elle conduit à une prédiction quantitative des réactions. Nous resterons dans le cadre des solutions idéales (diluées), c'est-à-dire dans le cas où l'activité d'une espèce est égale à sa concentration.

Considérant ces échanges de particules, on a défini la **normalité** N qui est encore largement utilisée. Une solution est normale lorsqu'elle peut échanger  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $1 \text{ eq.L}^{-1}$ ) de la particule considérée :  $N = n.[\ ]$ , n est le nombre de particules échangées.

*Il faut souligner qu'une solution reste neutre : il y a autant de charges positives que négatives. Le bilan d'électroneutralité sera fort utile pour résoudre les problèmes.*

## EXERCICES

### I.1

La masse volumique de la solution d'acide sulfurique d'une batterie d'automobile est de  $1250 \text{ kg.m}^{-3}$  à  $25 \text{ C}^\circ$  et cette solution contient 33,3 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en masse.

- a) Quelle est la masse d'un litre de solution ?  
 b) Quelle masse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y-a-t-il dans un litre de solution ?  
 c) Quelle est la molarité de la solution ?  
 d) Quelle est la masse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par kg d'eau ?  
 e) Quelle est la molalité de la solution ?  
 f) Quelle est la fraction molaire de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de la solution ?

**Solution :**

a) La masse d'un litre de solution est  $\text{masse} = \rho \cdot V = 1,25 \text{ kg} = 1250 \text{ g}$

b) La solution est à 33,3 % en masse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $w = 0,333 = \frac{\text{masse du composé}}{\text{masse du mélange}}$

$\Rightarrow$  la masse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans 1 l de solution est :  $0,333 \times 1250 = 416,25 \text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

c) La molarité est le nombre de moles par litre de solution

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = (\text{masse de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dans 1 l}) / (\text{masse molaire de } \text{H}_2\text{SO}_4) = 416,25 / 98,08 = 4,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

d) Il y a 416,25 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans 1250 g de mélange, c'est à dire dans 833,75 g d'eau (1250 – 416,25).

Dans 1 kg d'eau, il y a  $416,25 \frac{1000}{833,75} = 499,25 \text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

e) La molalité est le nombre de moles par kg de solvant

$m = (\text{masse de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dans 1 kg d'eau}) / (\text{masse molaire de } \text{H}_2\text{SO}_4) = 499,25 / 98,08 = 5,09 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

f) la fraction molaire est  $x = \frac{\text{nombre de moles du composé}}{\text{nombre total de moles}}$

Dans 1 l de solution il y a 4,24 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour 833,75 g d'eau, c'est à dire 46,28 mol d'eau.

D'où la fraction molaire de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $x = \frac{4,24}{4,24 + 46,28} = 0,084$

**I.2**

Calculer les fractions massiques et molaires d'une solution composée de 10 g d'éthanol et 70 g d'eau.

L'eau  $\text{H}_2\text{O}$  a une masse molaire de  $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  de  $46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Solution :**

La solution a une masse totale de 80 g. Les fractions massiques s'expriment par :

$$w_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{totale}}} = 70/80 = 0,875 \text{ et } w_{\text{éthanol}} = \frac{m_{\text{éthanol}}}{m_{\text{totale}}} = 10/80 = 0,125 = 1 - w_{\text{eau}}$$

Pour les fractions molaires, il faut calculer le nombre de moles des constituants.

$$N_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{molaire}}} = 70/18 = 3,889 \text{ et } N_{\text{éthanol}} = \frac{m_{\text{éthanol}}}{M_{\text{molaire}}} = 10/46 = 0,217, \text{ d'où le nombre total de}$$

moles du mélange :  $N_{\text{total}} = 4,106$ . Les fractions molaires s'expriment par :

$$x_{\text{eau}} = \frac{N_{\text{eau}}}{N_{\text{total}}} = 3,889/4,106 = 0,947 \text{ et } x_{\text{éthanol}} = \frac{N_{\text{éthanol}}}{N_{\text{total}}} = 0,053 = 1 - x_{\text{eau}}$$

**I.3**

Les produits chimiques sont commercialisés purs (solide, liquide ou gaz) ou en solutions très concentrées. A partir de ces composés, on prépare les solutions diluées. On dispose d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 70% en masse.

- a) Quelle est la concentration pondérale ?  
b) Quelle est la concentration molaire ?

**Données :**  $\text{HNO}_3$  à 70%, densité  $d_4^{20} = 1,400$  et masse molaire  $M_{\text{mol}} = 63,01 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**Solution :**

a) La densité  $d_4^{20} = 1,400 = \frac{\text{masse volumique de la solution à } 20^\circ\text{C}}{\text{masse volumique de l'eau à } 4^\circ\text{C}} = \frac{\rho \text{ solution}}{1000 \text{ kg/m}^3 \text{ ou } 1000 \text{ g/L}}$

La masse d'un litre de solution est donc de 1400 g ; la solution est à 70 % en masse de  $\text{HNO}_3$

$$w = 0,70 = \frac{\text{masse du composé}}{\text{masse du mélange}} \Rightarrow \text{masse de } \text{HNO}_3 \text{ dans 1 l de solution : } 0,70 \times 1400 = 980 \text{ g}$$

La concentration pondérale est  $C_m = 980 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$

b) La molarité est le nombre de moles par litre de solution

$$[\text{HNO}_3] = (\text{masse de } \text{HNO}_3 \text{ dans 1 l}) / (\text{masse molaire de } \text{HNO}_3) = 980/63,01 = 15,55 \text{ mol.L}^{-1}$$

**I.4**

La bouillie bordelaise sert au traitement des fruitiers et est essentiellement composée de sulfate de cuivre. On désire préparer une solution aqueuse contenant  $10 \text{ g.L}^{-1}$  d'ions cuivriques.

- a) Disposant de  $\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$ , donner la procédure pour préparer 5 l de solution.  
b) Calculer les concentrations molaire et ionique de  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Données :** masses molaires  $\text{Cu}^{2+} 63,55 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O} 249,68 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**Solution :**

a) La molarité  $[\text{Cu}^{2+}]$  de la solution à préparer est :  $[\text{Cu}^{2+}] = 10/63,55 = 1,57 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

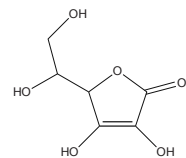
Pour préparer 5 l de solution, il faut donc peser  $1,57 \cdot 10^{-1} \times 249,68 \times 5 = 196,0 \text{ g}$  de sulfate de cuivre hydraté  $\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$  pour 5 l d'eau.

b) La molarité  $[\text{Cu}^{2+}]$  de la solution est  $= 1,57 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $3,04 \cdot 10^{-1} \text{ eq.L}^{-1}$ .

**I.5**

Un tube de vitamine C (acide ascorbique,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) à croquer porte les indications suivantes sur sa composition : 500 mg de vitamine C dont 285 mg d'ascorbate de sodium ; excipients, aspartam, colorants, stabilisants, ... Les excipients ou q.s.p. (quantité suffisante pour) sont ajoutés pour formuler le comprimé.

a) Calculer la masse d'acide ascorbique et d'excipients dans un comprimé.



b) Calculer les fractions molaires des constituants principaux d'un comprimé.

**Données :** masse d'un comprimé 2 g ; masses molaires  $C_6H_8O_6$  176,12 g.mol<sup>-1</sup> ;  $C_6H_7O_6Na$  198,11 g.mol<sup>-1</sup> ; Na 22,99 g.mol<sup>-1</sup>.

**Solution :**

a) La vitamine C est présente sous sa forme basique (ascorbate de sodium) et acide (acide ascorbique), la masse totale base + acide vaut 500 mg. La masse d'ascorbate de sodium est de 285 mg ce qui correspond à  $285 \times 176,12 / 198,11 = 253$  mg de vitamine C basique.

La masse d'acide ascorbique est donc  $500 - 253 = 247$  mg.

La masse d'excipients vaut  $2000 - (247 + 285) = 1468$  mg

b) La fraction massique est définie par  $w = \frac{\text{masse du composé}}{\text{masse du comprimé}}$

L'acide ascorbique sous ses deux formes donne  $500 / 2000 = 0,25$  ou 25%

Les excipients représentent en masse  $1468 / 2000 = 0,734$  ou 73,4 %

La fraction massique du sodium est  $(285 - 253) / 2000 = 0,016$  ou 1,6 %

*La vitamine C est facilement oxydable, c'est un antioxydant E300 ou E301 pour la forme basique que l'on trouve dans de nombreuses préparations alimentaires. Elle se dénature rapidement sous l'effet de la chaleur (préparation de confitures, ...). En comprimé effervescent ou à croquer, elle est utilisée lors d'états de fatigue passagers de l'adulte. Il n'y a que 25% du principe actif dans le comprimé.*

### I.6

On désire préparer 500 g d'une solution aqueuse de glucose  $C_6H_{12}O_6$  ayant une fraction molaire de 0,01. Donner une procédure.

L'eau  $H_2O$  a une masse molaire de 18 g.mol<sup>-1</sup> et le glucose  $C_6H_{12}O_6$  de 180 g.mol<sup>-1</sup>.

**Solution :**

L'équivalent molaire du mélange est constitué de 0,01 mol de glucose et 0,99 mol d'eau. Il a donc une masse molaire de  $M_{\text{molaire}} = 0,01 \times 180 + 0,99 \times 18 = 19,62$  g.mol<sup>-1</sup>.

Pour préparer 500 g de la solution aqueuse de glucose  $C_6H_{12}O_6$ , il faut  $500/19,62 = 25,48$  mol de mélange ; c'est à dire  $0,01 \times 25,48 = 0,25$  mol de glucose et  $0,99 \times 25,48 = 25,23$  mol d'eau.

Pour préparer 500 g de la solution aqueuse de glucose, on doit peser :

$25,23 \times 18 = 454,14$  g d'eau et  $500 - 454,14 = 45,86$  g de glucose.

### I.7

Donner le mode opératoire pour préparer 500 mL d'une solution décimale d'acide sulfurique,  $H_2SO_4$ . On dispose d'une solution d'acide sulfurique à 37,4% en masse dont la densité est de 1,280 (masse molaire de  $H_2SO_4$  98,06 g.mol<sup>-1</sup>).

**Solution :**

L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est un diacide, il peut libérer 2  $H^+$  ( $H_2SO_4 \rightarrow 2 H^+ + SO_4^{2-}$ ). Une solution décimale 0,1 N est donc une solution 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.