

CHAPITRE I

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS

1.1 DEFINITIONS

Une solution peut être définie comme un mélange homogène, en proportions variables de deux ou plusieurs substances. Elle comprend :

- un milieu dispersif, le solvant, qui est le constituant majoritaire ;
- un milieu dispersé, le ou les solutés : ensemble des substances dissoutes dans le solvant.

Il existe des solutions dans tous les états de la matière. Sauf indication contraire, il s'agira ici de solutions liquides, et notamment de solutions aqueuses (le solvant est l'eau).

1.2. EXPRESSIONS DE LA COMPOSITION D'UNE SOLUTION

Une solution peut être caractérisée par les proportions relatives de ses divers constituants, comme par exemple la quantité de soluté rapportée à une quantité de solution ou de solvant. C'est ainsi que l'on distinguera :

- la concentration d'un constituant, qui représente la quantité de substance (masse, nombre de moles, nombre d'équivalents) rapportée à l'unité de volume de solution ;
- le titre d'un constituant, qui correspond à la quantité de substance (masse, nombre de moles) rapportée à la masse ou au nombre de moles de solution.

1.2.1 Composition rapportée à un volume

1.2.1.1 Masse volumique et densité d'une solution

La masse volumique d'une solution correspond à la masse de solution (m_s) par unité de volume de solution (V). Elle est généralement notée ρ .

$$\rho = \frac{m_s}{V} \quad (\text{g mL}^{-1}, \text{g L}^{-1}, \text{kg L}^{-1}, \text{etc.})$$

La densité (par rapport à l'eau) d'une solution aqueuse (d) représente le rapport entre la masse volumique (ρ) de cette solution et celle de l'eau prise à 4°C (ρ_e), soit 1000 g L⁻¹ :

$$d = \frac{\rho}{\rho_e}$$

1.2.1.2 Concentration massique (volumique) (ou concentration pondérale)

La concentration massique (C_m) représente la masse de soluté (m) par unité de volume de solution (V).

$$C_m = \frac{m}{V} \quad (\text{g mL}^{-1}, \text{g L}^{-1}, \text{kg L}^{-1}, \text{etc.}).$$

Attention : Ne pas confondre masse volumique et concentration massique, bien que ces deux grandeurs aient les mêmes unités.

1.2.1.3 Concentration molaire (volumique)

La concentration molaire (volumique) (autrefois appelée molarité) est égale au nombre de moles de soluté (n) rapporté à l'unité de volume de solution (V). Elle est notée C_M , M , C_A ou $[A]$ pour un constituant A donné.

$$C_M = \frac{n}{V} \quad (\text{mol L}^{-1}, M \text{ ou molaire}).$$

Exemple : Une solution contenant 0,005 mole d'hydroxyde de calcium par litre de solution est dite 0,005 molaire, 0,005 M ou encore 0,005 mol.L⁻¹. On notera :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,005 M \text{ et } [\text{OH}^-] = 0,01 M.$$

Relation entre C_M et C_m .

On peut facilement montrer que $C_m = M \times C_M$, M étant la masse molaire moléculaire du soluté.

Application : Calcul de la concentration massique de la solution de Ca(OH)_2 0,005 M.

$$C_M = 0,005 M ; M = 40 + 2 \times (16+1) = 74 \text{ g.mol}^{-1} ;$$

$$C_m = M \times C_M ;$$

$$\text{AN : } C_m = 74 \times 0,005 = 0,37 \text{ g L}^{-1}.$$

1.2.1.4 Concentration équivalente

La concentration équivalente (autrefois appelée normalité) est égale au nombre d'équivalents-grammes de soluté (n_{eq}) rapporté à l'unité de volume de solution (V). Elle est notée C_{eq} ou N .

$$C_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{eq}}}{V} \quad (\text{eq-g L}^{-1} N, \text{ ou équivalente}).$$

La notion d'équivalent-gramme (éq-g) est liée à celle d'échange de particules actives (protons ou électrons) entre deux substances antagonistes : acide-base, oxydant-réducteur. De telles solutions réagissent toujours "équivalent par équivalent" (1 éq-g d'acide avec 1 éq-g de base, 1 éq-g d'oxydant avec 1 éq-g de réducteur et vice-versa), quelles que soient les concentrations molaires respectives et la nature des substances antagonistes.

Définition de l'équivalent-gramme

L'équivalent-gramme désigne la quantité (en grammes) de substance mettant en jeu une mole de particules actives. Pour trouver l'équivalent-gramme, il faut écrire la réaction de dissociation acide ou basique, d'oxydation ou de réduction selon le cas, et mettre en évidence le nombre de particules actives mises en jeu (noté p) **par mole de substance**.

Exemples :

- Acides : $\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; $p = 1$, $m_{\text{éq-g}} = M/1 = 36,5 \text{ g}$;

$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; $p = 2$, $m_{\text{éq-g}} = M/2 = 49 \text{ g}$;

$\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$; $p = 3$, $m_{\text{éq-g}} = M/3 = 32,37 \text{ g}$;

- Bases : $\text{NaOH} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$; $p = 1$, $m_{\text{éq-g}} = M/1 = 40 \text{ g}$;

$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$; $p = 2$, $m_{\text{éq-g}} = M/2 = 85,7 \text{ g}$;

- Oxydants : $\text{KMnO}_4 + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{K}^+ + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; $p = 5$, $m_{\text{éq-g}} = M/5 = 31,6 \text{ g}$;

$\text{KMnO}_4 + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{K}^+ + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $p = 3$, $m_{\text{éq-g}} = M/3 = 52,7 \text{ g}$;

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{K}^+ + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$; $p = 6$, $m_{\text{éq-g}} = M/6 = 49 \text{ g}$;

- Réducteurs : $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow 4\text{Na}^+ + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$; $p = 1$; $m_{\text{éq-g}} = M/1 = 158 \text{ g}$;

$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$; $m_{\text{éq-g}} = M/2 = 17 \text{ g}$;

- Cas des sels : L'équivalent-gramme d'un sel est égal à la masse molaire de ce sel, rapportée au nombre total de charges positives (ou négatives).

$m_{\text{éq-g}}(\text{KBr}) = 119/1$ ($p = 1$) ; $m_{\text{éq-g}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 216,4/2$ ($p = 2$) ; $m_{\text{éq-g}}(\text{K}_3\text{PO}_4) = 212,3/3$ ($p = 3$) ;

$m_{\text{éq-g}}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 399,9/6$ ($p = 6$) ;

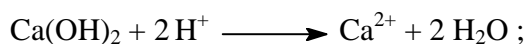
Récapitulatif :

$$m_{\text{éq}} = \frac{\text{masse molaire}}{p}$$

p = nombre de protons (acide ou base) ou d'électrons (oxydant ou réducteur) mis en jeu par mole de substance, ou nombre total de charges positives ou négatives dans le cas d'un sel.

$$C_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{éq}}}{V} = p \times C_M$$

Application : Calcul de la concentration équivalente de Ca(OH)_2 0,005 M



$$p = 2 \Rightarrow C_{\text{éq}} = 2 \times C_M = 2 \times 0,005 = 0,01 \text{ éq.L}^{-1}.$$

1.2.2 Composition rapportée à une masse ou à un nombre de moles

1.2.2.1 Molalité

La molalité d'une solution représente le nombre de moles de soluté par kg de solvant. Nous la noterons η ; elle s'exprime en mol par kg de solvant (ou molale).

$$\eta = \frac{n}{m_e (\text{kg})}$$

Remarques :

- Cette grandeur, numériquement très proche de la concentration molaire pour les solutions diluées, présente l'intérêt d'être indépendante de la température, contrairement aux autres expressions de la concentration.
- Bien que rapportée à une masse et non à un volume, la molalité est souvent appelée concentration molale ; elle fait donc exception à la règle distinctive énoncée plus haut.

1.2.2.2 Fraction ou titre massique

C'est la masse de constituant rapportée à la masse totale de la solution (ou d'un mélange homogène quelconque). La fraction massique d'un composant i dans un mélange est notée x_i .

$$x_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{m_i}{m_s}$$

Remarque : la somme des fractions massiques de tous les constituants est égale à 1.

1.2.2.3 Pourcentage massique (ou pourcentage pondéral ou titre massique centésimal)

C'est la masse de constituant contenue dans 100 g de solution.

$$\%_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100 = \frac{m_i}{m_s} \times 100 = 100 x_i$$

Remarque : la somme des pourcentages massiques de tous les constituants est égale à 100.

1.2.2.2 Fraction molaire

C'est le nombre de moles de constituant rapporté au nombre total de moles dans la solution. La fraction molaire d'un composant i dans un mélange est notée X_i .

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Remarque : la somme des fractions molaires de tous les constituants est égale à 1.

CAS DES MELANGES BINAIRES

Un mélange binaire est un mélange à deux constituants : un solvant et un soluté.

Soit un soluté A, dissout dans un solvant (eau) ; les fractions massique (x_A) et molaire (X_A) sont :

$x_A = \frac{m_A}{m_A + m_e} ; \quad x_e = 1 - x_A$	$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_e} ; \quad X_e = 1 - X_A$
---	---

En exprimant les masses de solvant et de soluté en fonction de la masse de solution et de la fraction massique du soluté (x_A) d'une part, puis en fonction du nombre total de moles et de la fraction molaire du soluté (X_A) d'autre part, on obtient les expressions suivantes :

$\eta = \frac{x_A \times 1000}{M_A \times (1 - x_A)}$	$\eta = \frac{X_A \times 1000}{M_e \times (1 - X_A)}$
---	---

D'autres expressions peuvent être aisément établies :

$$\eta = \frac{C_m \times 1000}{M_A \times (\rho - C_m)} \quad \eta = \frac{C_M \times 1000}{(\rho - M_A \times C_M)}$$

Dans ces relations, C_m (g L^{-1}) et C_M (mol L^{-1}) sont respectivement les concentrations massique et molaire de la solution, M_A et M_e (g mol^{-1}) les masses molaires du soluté et du solvant, et enfin ρ (g L^{-1}) la masse volumique de la solution.