

Introduction :

La matière est de nature discontinue (qui ne se répète pas d'une façon continue). Elle est formée à partir de grains élémentaires : les atomes (la plus petite particule possible d'un élément selon John Dalton 1807). 105 atomes ou éléments ont été découverts et chacun d'eux est désigné par son nom et son symbole.

Exemple : le carbone C ; l'azote N ; l'hydrogène H ; l'oxygène O

Les atomes différents par leurs structures et leurs masses, ils sont eux-mêmes fragmentés en petites particules : les électrons, les protons et les neutrons, ces derniers sont les mêmes quel que soit la substance ou la matière considérée. En effet l'atome n'existe pas souvent à l'état libre, il s'associe avec d'autres éléments pour former des molécules. On a des molécules : diatomiques (H_2 , O_2 , NaCl.....etc) et des molécules polyatomiques (H_2O , H_2SO_4 ,.....etc)

1) Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière

Etat de la matière :

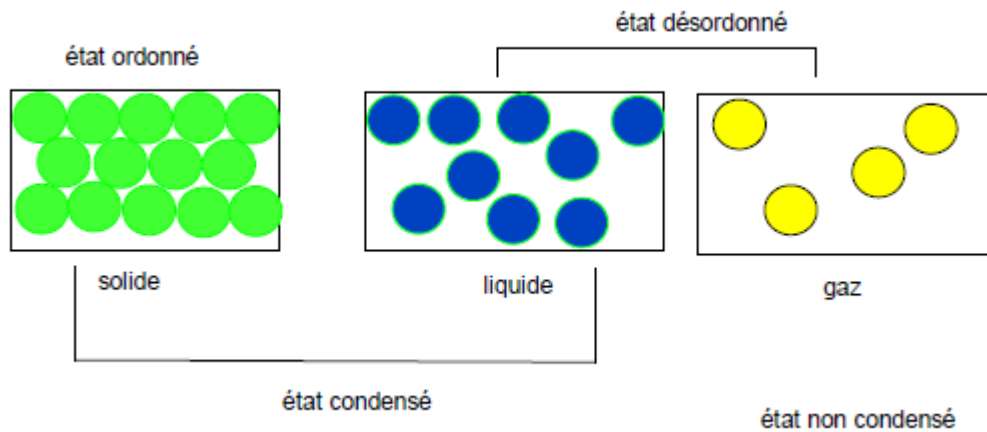
La matière existe sous trois états : solide, liquide et gaz

- Solide : les molécules ont moins de liberté, leurs mouvements se réduisent à de simples oscillations autour de positions de l'équilibre, cet état est condensé qui peut être ordonné (état cristallin) ou désordonné (état amorphe). un solide possède à la fois un volume et une forme propre.

- Liquide : les molécules sont au contact les unes des autres, leurs mouvements sont très limités mais il existe encore une agitation moléculaire et leurs positions relatives se modifient d'une façon continue, ils constituent un état fluide c-à-d déformable. c'est un état condensé et désordonné, un liquide possède un volume propre mais pas de forme propre.

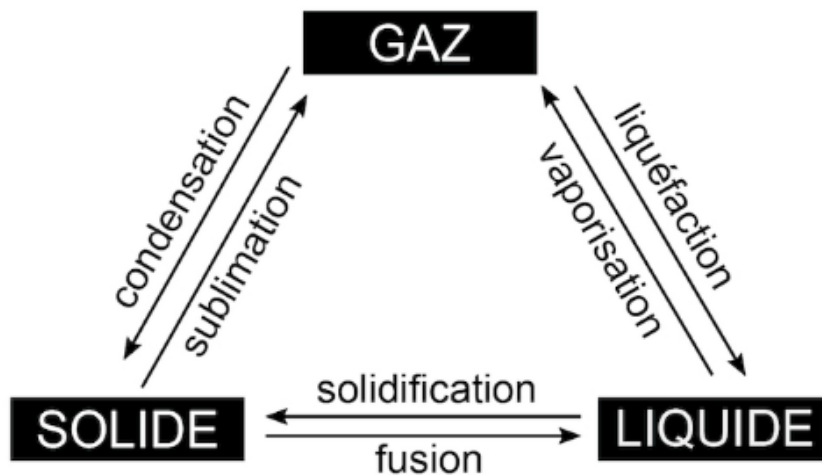
- Gaz : les molécules sont très éloignées les unes des autres, d'autant plus que la pression est plus faible, c'est un état non condensé et totalement désordonné un gaz n'a pas de volume propre, de même les gaz sont doués d'expansibilité : ils occupent tout le volume qui lui est offert.

Généralités sur les solutions



2) Changement d'état de la matière :

Toute substance pure peut exister sous les trois états fondamentaux de la matière en fonction de la température T et de la pression P : état solide, état liquide et état gazeux. Le passage entre états est représenté dans le schéma ci-dessous :



-Nombre d'Avogadro N_A

Avogadro démontre que : 1 atome-gramme représente la masse (en gramme) de N atomes et qu'une molécule-gramme représente la masse de N molécule.

- 1 mole d'atome contient $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes correspond à 1 atome-gramme : c'est la masse en grammes d'une mole d'atome
- 1 mole de molécules contient $6,022 \cdot 10^{23}$ molécules correspond à 1 molécule-gramme
- 1 mole = 1 at-gr = $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes

Ce nombre exprime le nombre d'atomes présents dans 12 g de ^{12}C . $N=6.023 \cdot 10^{23}$

Aspect qualitatif de la matière

a) Corps purs, mélange homogène et hétérogène

Corps pur : possède un seul type de constituant

On distingue deux types de corps :

Corps pur simple : substance constituée d'un même élément ou par des molécules constituées d'atomes identiques (H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , O_3)

Corps pur composé : se sont des molécules possédant plusieurs types d'éléments chimiques, Ex : H_2O , NaOH , H_2SO_4 , NH_3 ,.....

Mélange :

La matière se présente en générale sous forme de mélanges : c'est un mélange qui se présente sous plusieurs parties appelées phases. L'état de la phase peut être gaz, liquide ou solide. Une phase est la partie distincte d'un mélange.

On distingue deux types de mélange : homogène et hétérogène

Mélange hétérogène :

Un mélange est hétérogène si, on observe, des variations discontinues de propriétés en passant d'un point à un autre; du sable, un morceau de granit, du chocolat aux noisettes, de la vinaigrette... sont des mélanges hétérogènes.

Exemple :

En phase liquide : mélange d'eau et d'huile (on dit que les deux liquides sont immiscibles)

Mélange eau et le sable

Mélange homogène :

Un mélange est homogène si aucune variation de propriétés physiques ou chimiques ne peut être décelée lorsqu'on passe d'un point à un autre du domaine d'espace qu'il occupe. Ainsi de l'huile, du vinaigre sont des mélanges homogènes.

Exemple :

1/

- Eau / sucre

- Ethanol/ eau : (on dit que les deux liquides sont miscibles)

- L'air sec : constitué de plusieurs gaz : azote, oxygène, hydrogène, argon .. .etc.

Généralités sur les solutions

L'air est un mélange homogène de différents gaz: la composition moyenne est :Azote N_2 : 78,05%, oxygène O_2 :20,97%, Dioxyde de carbone CO_2 : 0,03%, gaz rares (He : 0,00046%, Ne : 0,0016%, Ar :0,93270%, Kr :0,0011%, Xe :0,00001%) :0,94, hydrogène H_2 : 0,01%.

2/ Indiquer le type de mélange Eau-Sel (NaCl) : avant la saturation, à la saturation et après saturation

Réponses :

Avant la saturation : le mélange est homogène puisque la totalité de sel est soluble, on observe une seule phase liquide

À la saturation : le mélange est toujours homogène, puisque la précipitation de sel dans la solution n'a pas commencée.

Après saturation (sursaturation) : le mélange est hétérogène : formation de deux phases (après précipitation du sel NaCl) : phase liquide constituée de l'eau-NaCl et une phase solide de NaCl

Les solutions : soluté, solvant, solution aqueuse, dilution et saturation

Solution : une solution est un mélange homogène, en phase gazeuse, liquide ou solide, d'au moins deux substances.

Solvant : Constituant qui est présent en plus grande quantité et qui se trouve dans le même état physique (phase) que la solution.

Soluté : Toute substance qui peut être dissoute dans le solvant.

Une phase est un milieu (liquide, gaz, ou solide) dont les propriétés varient de façon continue dans l'espace.

Une phase peut être constituée d'un seul corps pur (toutes les molécules constitutives ont la même formule), ou être un mélange homogène de plusieurs corps (plusieurs molécules différentes).

*Lorsque le solvant utilisé est de l'eau, on appelle cette solution une **solution aqueuse**.

La dilution

Diluer une solution, c'est obtenir une nouvelle solution moins concentrée que la solution initiale, en ajoutant du solvant. La solution initiale se nomme solution mère, et la solution diluée se nomme la solution fille.

Au cours d'une dilution la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas :

Généralités sur les solutions

donc : $n_{\text{mère}} = n_{\text{filie}}$ conservation du masse

« L'addition de solvant à une solution ne modifie pas la quantité de soluté (nombre de mole), mais elle change la concentration de solution. »

Or : $n_{\text{mère}} = C_0 \times V_0$ et $n_{\text{filie}} = C_1 \times V_1$

D'où : $C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$

Cette équation ne peut être utilisée que pour les cas de dilution; elle ne peut pas s'appliquer directement aux problèmes impliquant des réactions chimiques

Solubilité : concentration maximale d'un soluté qui est dissoute dans un solvant donné, à une température donnée. On appelle la solution qui se forme alors **solution saturée**.

Solution insaturée : solution qui contient un soluté à une concentration inférieure à sa solubilité.

Solution sursaturée : solution dans laquelle la concentration de soluté est temporairement supérieure à sa solubilité.

Solution saturée : Une solution est dite saturée quand le solvant n'arrive plus à dissoudre le soluté

I.1: Expression des quantités

I-1.1: Expression se rapportant à la molécule

a)- La mole

La mole est la quantité de matière contenant 6,022.10²³ entités (molécule, atome ou ion).

6,022.10²³: nombre d'avogadro (Na).

Une mole d'une substance correspond à un nombre de gramme égal à la masse molaire de celle-ci. Le nombre de mole est représenté par «n»

$$n = \frac{\text{masse}}{\text{masse molaire}} = \frac{m}{M}$$

Exemple

Calculer la masse de substance exprimée en gramme (g), correspondant à :

a)- 0,058 mole d'atomes d'oxygène (M=16 g/mol).

b)- 0,153 mole de molécules d'oxygène.

Solution

a) 1 mole d'atome d'oxygène correspond à sa masse molaire:

Généralités sur les solutions

$$1 \text{ mole} \xrightarrow{\text{pèse}} 16 \text{ g}$$

$$0,058 \text{ mole} \rightarrow m \text{ (g)}$$

$$\text{Donc: } m = 16 \times 0,058 = 0,928\text{g} \Rightarrow \boxed{m = 0,928 \text{ g}}$$

b) 1 mole d'oxygène correspond à sa masse molaire (M=32 g/mol):

$$1 \text{ mole} \xrightarrow{\text{pèse}} 32\text{g}$$

$$0,153 \text{ mole} \rightarrow m \text{ (g)}$$

$$\text{Donc: } m = 32 \times 0,153 = 4,896\text{g} \Rightarrow \boxed{m = 4,896 \text{ g}}$$

b)- Equivalent-gramme

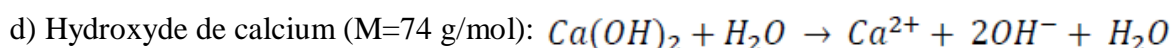
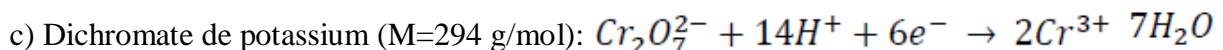
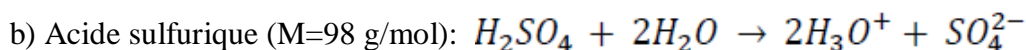
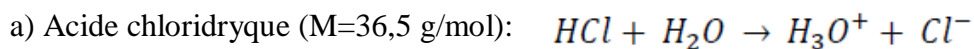
L'équivalent-gramme est le nombre de protons, ions, ou électrons libérés dans la solution selon la réaction mise en jeu (acide-base, oxydo-réduction.....).

Réaction acide-base: le proton étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la masse de substance (exprimé en gramme) susceptible de céder ou capter 1 gramme de protons.

Réaction d'oxydo-réduction: l'électron étant l'élément actif, l'équivalent correspond à la masse de substance (exprimé en gramme) susceptible de céder ou capter un électron-gramme, c'est-à-dire une mole d'électrons

Exemple

Donner la valeur de l'équivalent (eq) exprimée en gramme relative aux équilibres suivants:



Solution

a) 1 mole de HCl met en jeu 1 proton, soit 1 eq-g:

Donc:

$$\text{eq} = M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g}$$

b) 1 mole de H_2SO_4 met en jeu 2 protons H^+ , soit 2 éq-g:

Donc:

$$\text{eq} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g}$$

c) 1 mole de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ met en jeu 6 électrons, soit 6 eq-g:

Donc:

$$\text{eq} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6} = \frac{294}{6} = 49 \text{ g}$$

d) 1 mole de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ met en jeu 2OH^- qui correspond à 2 ions, soit 2eq-g:

Donc:

$$\text{eq} = \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ g}$$

I.2: Expression des concentrations

I.2.1: Concentration molaire (C) ou la molarité (M)

La molarité est le nombre de mole de soluté dissout dans un litre de solution (mole. L^{-1}).

$$C = \frac{\text{nombre de mol de soluté}}{\text{volume de la solution}}$$

I.2.2.: Normalité (N) ou la concentration équivalente (C_N)

Concentration normale (ou **normalité**) : Elle est reliée au nombre d'équivalent-grammes de soluté dans la solution et au type de réaction chimique considérée. Dans le cas des réactions acide-base, l'équivalent-gramme est le nombre de protons échangeables alors que dans les réactions d'oxydo-réductions, il s'agit du nombre d'électrons. La normalité N est donnée par le nombre d'équivalent-grammes de soluté (n d'éq) par litre de solution (éq.g/l) ou N. Toute fois elle existe une relation entre la normalité (N) et la molarité (M) : **$N = n \text{ d'éq} \cdot M$**

Exemple d'application

Quelle est la normalité de chaque solution :

- Solution de HCl 12,1 M, l'acide participe avec un proton donc $n \text{ d'éq} = 1$, la normalité de la solution 12,1N

- H_2SO_4 6,1 M, l'acide participe avec deux protons donc $n \text{ d'éq} = 2$, la normalité $N = 2 \cdot 6,1 = 12,2 \text{ N}$

Généralités sur les solutions

- H_3PO_4 6,5 M, l'acide participe avec trois protons donc $n_{\text{éq}}=3$, la normalité $N= 3.6,5=$
19,5 N

$$N = \frac{\text{nombre d'équivalent - gramm de soluté}}{\text{volume de la solution}}$$

-) La relation entre la molarité et la normalité

$$N = Z \times M$$

avec: $Z=$ nbr d'équivalent-gramme libéré dans la solution

c- Molalité

Concentration molale (ou **molalité**) : la molalité C est le rapport de la quantité de soluté exprimée en mole par masse de solvant exprimée en kg.

$$C \text{ (mol.Kg}^{-1}\text{)} = \frac{n(\text{soluté}) \text{ (mol)}}{m(\text{solvant}) \text{ (Kg)}}$$

d- Concentration pondérale (massique)

La concentration massique d'une espèce chimique en solution est le rapport de la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique se note C_m , elle s'exprime en g.L^{-1} .

$$C_m \text{ (g.L}^{-1}\text{)} = \frac{m \text{ (grammes)}}{v \text{ solution (litre)}}$$

Exemple :

Le sérum physiologique : Un sérum physiologique est une solution composée d'eau stérile (eau traitée dans un autoclave) et de chlorure de sodium. C'est un liquide isotonique du sang. Cette solution est utilisée pour nettoyer le nez, les oreilles ou les yeux des bébés notamment, mais aussi en solutions de réhydratation injectables en perfusion intraveineuse pour des patients déshydratés ne pouvant boire.

Le sérum physiologique à 0,9% (en masse) est une solution de chlorure de sodium qui a une concentration massique de $9,00 \text{ g.L}^{-1}$.

Question : quel est la masse de chlorure de sodium contenu dans un petit flacon de 5 mL ?



Généralités sur les solutions

on a : $C_m = m(\text{soluté})/V(\text{solution}) \Leftrightarrow m = C_m \times V$

A.N : $m = 9 \times 5 \cdot 10^{-3} \text{ (L)} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 45 \text{ mg}$ donc la masse de NaCl contenue dans 5 mL de la solution égale à 45 mg.

e- Fraction pondérale ou massique

La fraction massique

$$W_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \text{ en } \left(\frac{\text{g}}{\text{g}}\right)$$

- La fraction massique est sans unité (g/g; les unités s'annulent)
- La somme des fractions massiques de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1. $\sum_{i=1}^n w_i = 1$
- Le *pourcentage massique* est sa fraction massique multipliée par 100%.

f- Titre

Le titre massique

Le **titre massique** d'une solution est égal à la masse m de soluté divisée par le volume V de la solution et qui s'exprime en g.L^{-1} .

$$t = \frac{m}{V} \quad \text{avec : } t = \text{concentration massique en } \text{g.L}^{-1}; m_{(A)} \text{ en g et } V \text{ en L}$$

La fraction volumique :

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n v_i}$$

- La somme des fractions volumiques de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1. $\sum_{i=1}^n \varphi_i = 1$

g- La fraction molaire

La fraction molaire :

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \text{ en } \left(\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right)$$

- La fraction molaire est sans unité (mol/mol; les unités s'annulent)
- La somme des fractions molaires de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1. $\sum_{i=1}^n x_i = 1$
- Le *pourcentage molaire* est sa fraction molaire multipliée par 100%.

Parties par million, milliard, billion

Parties par million = ppm

Parties par milliard = ppb

Parties par billion = ppt

- 1 ppm = 1 mg/L (milligramme par litre)

- 1 ppb = 1 µg/L (microgramme par litre)

- 1 ppt = 1 ng/L (nanogramme par litre)

i- Masse volumique et densité

Masse volumique

Elle exprime la masse d'un certain volume de solution sous certaines conditions de température et de pression. Elle est notée ρ et son unité est le g/L

$$\rho \text{ (g/L)} = \frac{\text{masse de la solution}}{\text{volume de la solution}}$$

Densité des solides et des liquides par rapport à l'eau

La densité relative (d) est le rapport entre la masse volumique d'une substance et la masse volumique d'un corps de référence, pour les solides et les liquides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C dont la masse volumique est de 1 Kg/litre.

La densité d'un liquide ou d'un solide est le rapport de la masse volumique de ce liquide ou de ce solide par la masse volumique de l'eau.

$$d = \rho / \rho_{\text{eau}}$$

Densité des gaz par rapport à l'air

La densité d'un gaz par rapport à l'air est égale au quotient de la masse m d'un volume v de gaz par la masse m_{air} du même volume d'air (corps de référence), m et m_{air} étant mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression

$$d = \frac{\text{masse du gaz}}{\text{masse de l'air}} = \frac{\rho \cdot V}{\rho_{\text{air}} \cdot V} \quad d = \frac{\rho}{\rho_{\text{air}}}$$

Si le volume considéré est le volume molaire, alors $m = M$ (masse molaire), sachant que la masse volumique de l'air sec égale à 1,293 g/L

$$m_{\text{air}} = \rho_{\text{air}} \cdot V_{\text{mol}} = 1,293 \times 22,4 = 29 \text{ g}$$

donc :

$$d = \frac{\text{masse du gaz}}{\text{masse de l'air}} = d = \frac{M}{29}$$

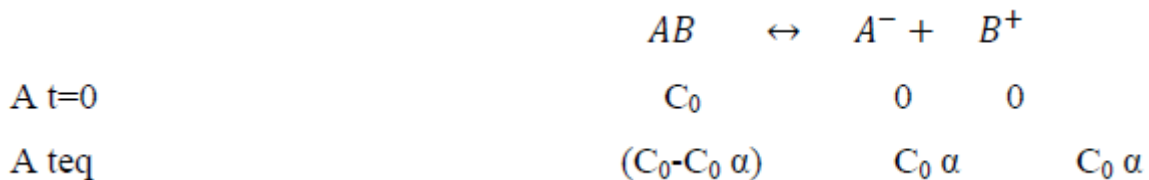
La densité n'a pas d'unité

I.4: Ionisation: coefficient d'ionisation (α), force d'ionisation (I), activité (a):

I.4.1: Coefficient d'ionisation (α)

C'est le rapport du nombre de molécules ionisées au nombre de molécules introduites dans la solution ($0 < \alpha < 1$).

Soit AB une molécule susceptible de s'ioniser selon:



La constante d'équilibre K:

$$K = \frac{[A^-] * [B^-]}{[AB]}$$

On remplace:

$$K = \frac{C_0^2 \alpha^2}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)}$$

I.4.2: Force ionique (I)

Elle correspond à la demi-somme de la concentration de chacun des ions (C_i exprimée en mole.L-1) multipliée par la charge (Z_i) de cet ion à la puissance 2.

$$I = \frac{1}{2} (C_a * z_a^2 + C_b * z_b^2 + \dots + C_n * z_n^2)$$

I.4.3: Activité (a)

L'activité est une grandeur de comportement qui prend en compte les interactions entre les différents constituants d'une solution. L'activité «a» d'un composé X est reliée avec sa concentration « C » par la relation suivante:

$$a = \gamma_i \times \frac{C_i}{C_0}$$

Généralités sur les solutions

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i .

C_i : la concentration de l'espèce i .

C_0 : concentration de référence égale à 1 mol/l.

OU :

Lorsque la force ionique n'est pas négligeable, la concentration doit être remplacée par

l'activité (A) à cause des interactions entre les ions.

δ : est le coefficient d'activité

$$A = \delta * C$$

En effet, a est inférieur à C sauf à une dilution infinie où $a = C$ (dans des cas très particuliers des solutions très concentrées, a peut être supérieur à C).

La loi de Debye et Huckel permet de calculer la valeur du coefficient d'activité d'un ion (γ_i) lorsque la force ionique (I) est inférieure à 0,2 M. Lorsque cette force ionique (I) est supérieure ou égale à 0,2 M, (γ_i) doit être déterminé expérimentalement, la loi de Debye et Huckel n'étant plus valide.

Si $0,02M < I < 0,2 M$:

$$-\log \gamma_i = \frac{A \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

avec: $A=0,504$

Si $I < 0,02 M$:

$$-\log \gamma_i = A \times Z_i^2 \times \sqrt{I}$$

Calculer l'activité d'une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) à une concentration de 0,01 mol.l⁻¹.

Solution

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i = \left[\frac{1}{2} [Z_{(Cu^{2+})}^2 \times [Cu^{2+}] + Z_{(SO_4^{2-})}^2 \times [SO_4^{2-}]] \right] = \left[\frac{1}{2} [(+2)^2 \times 0,01 + (-2)^2 \times 0,01] \right] \Rightarrow I = 0,04 \text{ mol/l}$$

Pour calculer γ_i : on a $0,02M < I < 0,2 M$ alors $-\log \gamma_i = \frac{A \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

$\log \gamma_{Cu^{2+}} = \log \gamma_{SO_4^{2-}}$ car les charges de ces deux ions sont égaux.

$$\log \gamma_{Cu^{2+}} = \log \gamma_{SO_4^{2-}} = -\frac{0,5 \times 4 \times \sqrt{0,04}}{1 + \sqrt{0,04}} = -0,333 \Rightarrow \gamma_{Cu^{2+}} = \gamma_{SO_4^{2-}} = 0,465$$

$$a_i = C_i \times \gamma_i \Rightarrow a_{Cu^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0,01 \times 0,465 = 0,00465 \Rightarrow a_{Cu^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0,00465$$

Généralités sur les solutions

Dilution :

Est une méthode de préparation d'une solution à partir une solution mère plus concentré (solution 1), donc la solution obtenue à la fin est moins concentrée (solution 2). La relation utilisée est

$$C_1V_1=C_2V_2.$$