

Chapitre 2

Introduction

Mélange homogène (solution)

À l'échelle macroscopique on observe qu'une seule phase : dispersion de molécules ou d'ions dans un solvant. C'est une solution.

Exemple : ions en solution NaCl/eau , présence d'ions Na^+ et Cl^- en solution.
molécules en solution sucre($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)/eau, présence de molécules de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Mélange hétérogène

À l'échelle macroscopique on observe 2 phases (identiques ou différentes);

Exemple : sable/eau 2 phases différentes
huile/eau 2 phases identiques

Suspension colloïdale (section 2.8)

Entre les deux. Ce sont des particules non visibles avec un microscope ordinaire. Leur taille varie de 1 à 1000 nm et elles sont en suspension dans le solvant. Ces particules peuvent être de grosses molécules ou des agrégats de molécules et d'ions.

Exemple : amidon/eau un solide dans un liquide que l'on nomme un sol.
Brouillard un liquide dans un gaz que l'on nomme un aérosol.



L'effet Tyndall
Le rayon de lumière n'est pas visible quand il traverse une solution vraie (gauche), mais il est facilement visible quand il traverse une solution colloïdale.

Solution : soluté et solvant

soluté: Substance que l'on dissout. Habituellement en plus petite quantité.

solvant: Substance qui dissout. Habituellement en plus grande quantité. Détermine la phase de la solution.

Remarque : Quelque fois ces termes sont interchangeables comme dans le cas d'une solution faite de 50 mL d'alcool et 50 mL d'eau.

Types de solution (selon état physique)

Soluté/solvant	liquide	gaz	solide
solide	sucre /eau	I ₂ /air	acier carbone/fer
liquide	alcool/eau	air humide H ₂ O/air	amalgame Hg/Au
gaz	CO ₂ /eau	air O ₂ /N ₂	catalyseur H ₂ /Pd

Types de solution (selon concentration)

solution concentrée: contient beaucoup de soluté.

solution diluée: contient peu de soluté.

solution saturée: ne peut dissoudre plus de soluté.

solution insaturée: peut en dissoudre plus.

solution sursaturée: contient plus de soluté que solution saturée, système instable.

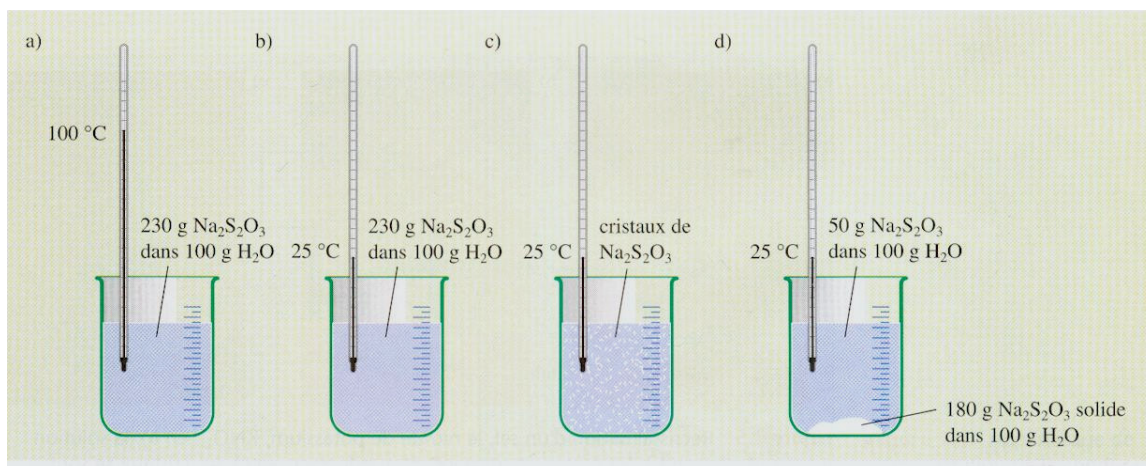
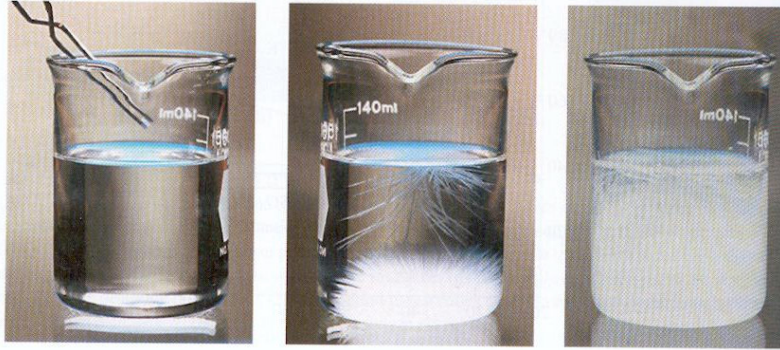


Figure 1.3 Étapes de formation d'une solution saturée (a), sursaturée (b), de la cristallisation (c) et de la précipitation (d).



Amorçage de la cristallisation d'une solution sursaturée. Un cristal du soluté est ajouté à cette solution (gauche). Au centre la cristallisation commence et se poursuit jusqu'à ce que tout l'excès de soluté soit cristallisé (droite).

2.1 Composition d'une solution

Unités de concentration

La composition d'une solution est toujours exprimée en quantité de soluté par quantité de solution ou quantité de solvant (dans le cas de la molalité).

Concentration molaire volumique (la plus utilisée)

Molalité (pour les propriétés colligatives)

% massique (produits commerciaux)

% volume (produits commerciaux)

Fraction molaire (pour gaz)

Normalité (pour certains types de réaction acide-base et oxydoréduction, en médecine)

% masse/volume (médicaments)

ppm partie par million (contrôle de la qualité des eaux et de l'air, solutions très diluées)

Pour une solution contenant un soluté A dans un solvant B.

Concentration molaire volumique

$$C = \frac{\text{nombre de mole A}}{\text{volume solution (L)}}$$

Molalité

$$m = \frac{\text{nombre de mole de A}}{\text{masse de solvant (kg)}}$$

% massique

$$\%(m) = \frac{\text{masse de A} * 100}{\text{masse solution}}$$

% volume

$$\%(v) = \frac{\text{volume de A}}{\text{volume de solution}} * 100$$

fraction molaire

$$X_A = \frac{\text{nb mole de A}}{\text{nb mole de A} + \text{nb mole de B}}$$

Normalité

$$N = \frac{\text{nb d'équivalent de A}}{\text{volume solution (L)}}$$

% masse /volume

$$\%(m/v) = \frac{\text{masse de A(g)}}{\text{volume de solution (mL)}} * 100$$

ppm

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg de A}}{\text{kg de solution}}$$

Remarque 1 : Pour le % masse/volume, une solution aqueuse de NaCl utilisée pour les injections intraveineuses a une composition de 0,92% (m/v). Cette solution contient 0,92 g de NaCl pour 100 mL de solution.

Remarque 2 : Pour le ppm il s'agit d'avoir un rapport de 1 à 1×10^6 . Dans le cas de solutions aqueuses très diluées, 1 L pèse 1 kg, alors on l'exprime souvent en mg/L. Pour les gaz et en particulier l'atmosphère, le ppm représente un rapport entre molécules (1 molécule pour 1×10^6 molécules de solution) ou volume (1 L pour 1×10^6 L de solution).

Exemple : On dissout 25,0g de glucose, $C_6H_{12}O_6$, dans 300g d'eau. Quelle est la molalité de cette solution ? Réponse : 0,47 mol/kg.

Normalité

La normalité couramment utilisée dans les laboratoires d'analyse et d'hôpitaux est basée sur la notion d'équivalent. Par définition, dans le cas des acides, un équivalent est la masse d'acide qui contient une mole de d'ions H^+ . Pour les bases, un équivalent est la masse de la base qui contient

une mole d'ions OH^- . Dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction, un équivalent est la masse de la substance (oxydant ou réducteur) qui met en jeu une mole d'électrons.

Pour calculer la normalité d'une solution il faut commencer par évaluer la masse d'un équivalent. Les formules et les exemples qui suivent illustrent la façon de procéder.

$$\text{Masse d'un équivalent d'acide} = \frac{\text{masse d'une mole d'acide}}{\text{nb de H}^+}$$

$$\text{Masse d'un équivalent de base} = \frac{\text{masse d'une mole de base}}{\text{nb de OH}^-}$$

$$\text{Masse d'un équivalent d'oxydant ou réducteur} = \frac{\text{masse d'une mole d'oxydant ou réducteur}}{\text{nb d'électron(s) impliqués}}$$

Calcul de la masse d'un équivalent.

Exemple 1 : Évaluez la masse d'un équivalent de H_2SO_4 .

Exemple 2 : Évaluez la masse d'un équivalent de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Exemple 3 : Évaluez la masse d'un équivalent de KMnO_4 si l'état d'oxydation de Mn passe de +7 à +4.

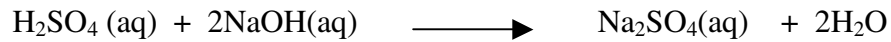
Calcul de la normalité d'une solution.

Exemple 1 : Calculez la normalité de 100 mL d'une solution aqueuse dans laquelle on a dissout 0,20 g de H_2SO_4 . (La masse d'un équivalent a été trouvée dans l'exemple précédent)

Exemple 2 : Calculez la normalité de 500 mL d'une solution aqueuse dans laquelle on a dissout 1,5 g de KMnO_4 si dans la réaction l'état d'oxydation de Mn passe de +7 à +4 .

Exercice : Quelle est la masse de KMnO_4 contenue dans 50 mL d'une solution 0,1 N ? Le KMnO_4 dans la réaction envisagée est transformé en MnO .
Réponse : masse = 0,158g . Démarche proposée: On trouve le nb d'équivalent et ensuite la masse d'un équivalent et la masse dans la solution.

Remarque : L'avantage de travailler avec la notion d'équivalent, c'est qu'un équivalent d'acide réagit toujours avec un équivalent de base, ce qui n'est pas le cas avec les moles. Vous pourriez démontrer cette affirmation avec la réaction suivante :



Transformations d'unité

Pour passer d'une unité de concentration à une autre on doit établir clairement celle que l'on possède et celle que l'on veut obtenir. Lorsqu'on doit passer d'un volume de solution à une masse de solution on doit utiliser la masse volumique de la solution.

Exemple : La concentration molaire volumique d'une solution de Na_2SO_4 est 1,5 mol/L. Évaluez sa molalité. La masse volumique de cette solution est 1,12 g/mL.

Exercice : Une solution aqueuse d'éthylène glycol, utilisée comme liquide de refroidissement d'un moteur d'auto, est composée de 40% en masse de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et a une masse volumique de 1,05 g/mL. Quelles sont :

- la concentration molaire volumique ?
- la molalité ?
- la fraction molaire de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ de cette solution ?

Réponse : a) 6,77 mol/L
b) 10,75 mol/kg
c) 0,162

2.2 Aspect énergétique

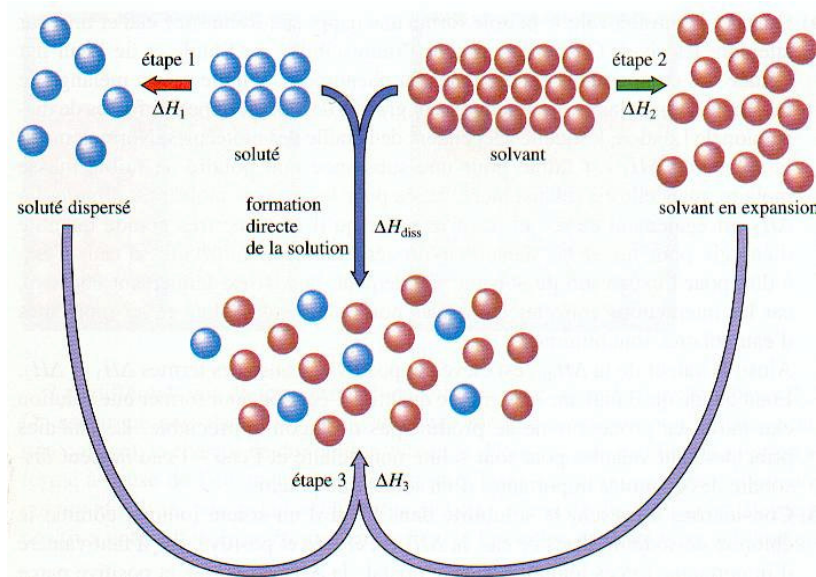


Figure 2.1

Dans la formation d'une solution liquide, on distingue en général trois étapes. 1. Dispersion du soluté; 2. Expansion du solvant; 3. Interaction du soluté et du solvant pour former la solution.

Étapes de la dissolution d'un soluté dans un solvant

ΔH_1 = dispersion soluté (demande énergie)

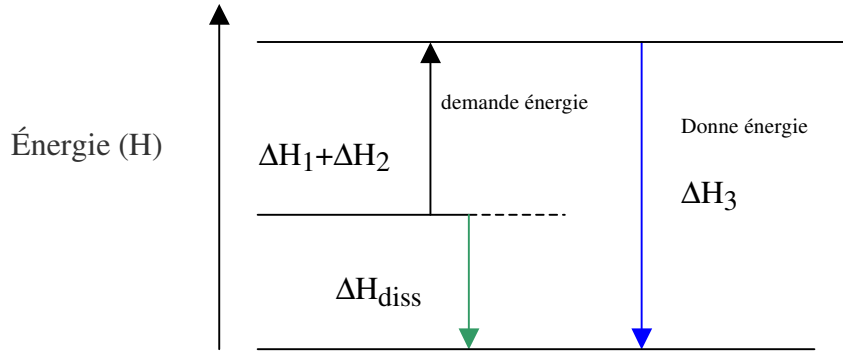
ΔH_2 = expansion solvant (demande énergie)

ΔH_3 = formation solution (donne énergie)

Globalement pour le processus de dissolution

$$\Delta H_{diss} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

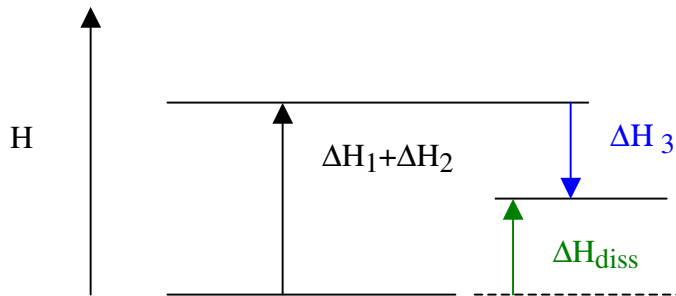
A) Cas d'une dissolution exothermique



$$\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_{\text{diss}} < 0$$

B) Cas d'une dissolution endothermique



$$\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_{\text{diss}} > 0$$

Cas d'un sel (NaCl) (figure page 3 du volume)

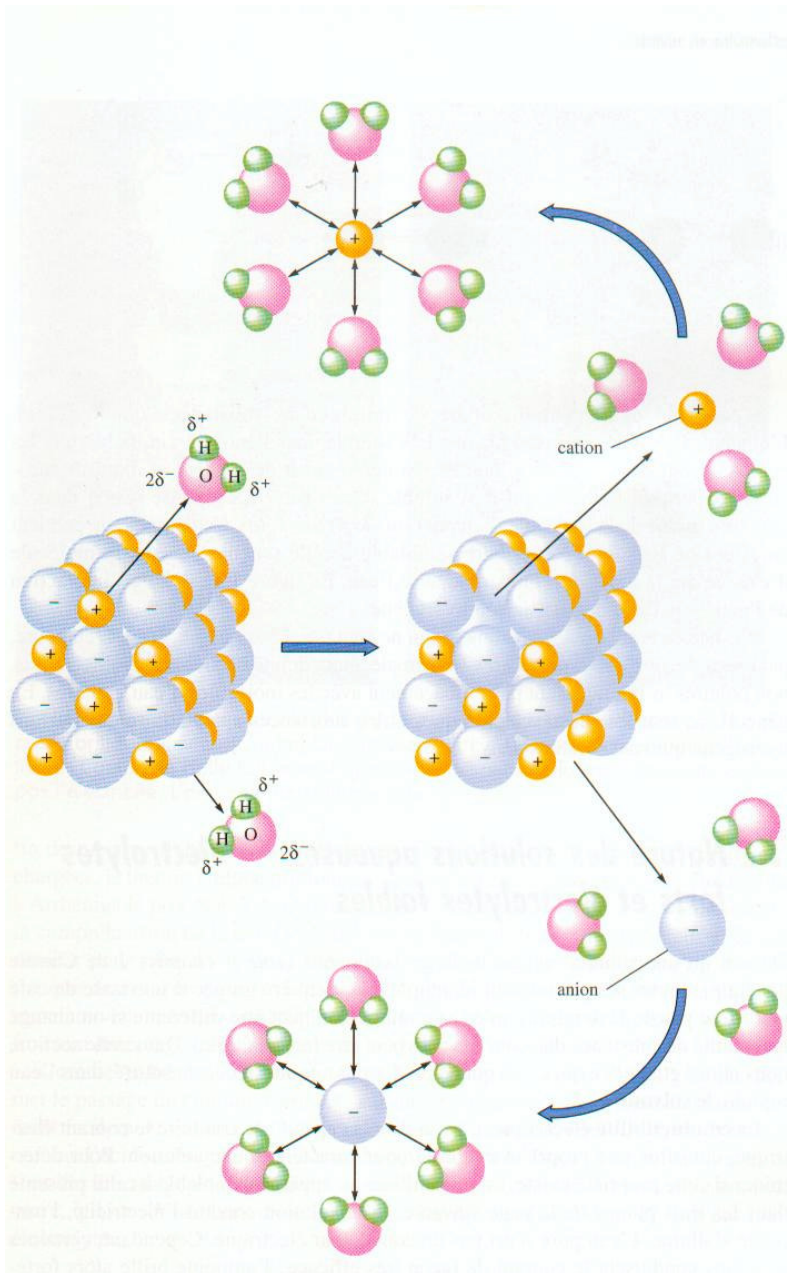
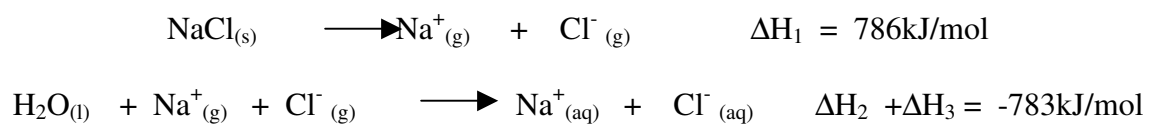


Figure 1.2
 Les molécules d'eau polaires interagissent avec les ions négatifs et les ions positifs d'un sel, ce qui favorise le processus de dissolution.



$\Delta H_{\text{diss}} = 3 \text{ kJ/mole}$ très basse valeur mais très soluble

Pour les scientifiques, deux grandes tendances régissent l'évolution d'un système :

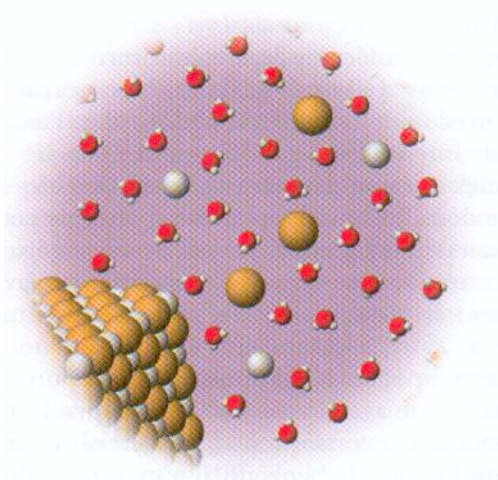
Tendance vers l'énergie minimum (ΔH).

Tendance vers l'entropie maximum (ΔS). Pour une augmentation d'entropie, ΔS prend une valeur positive.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G < 0$ réaction spontanée

Le facteur d'entropie favorise presque toujours la dissolution sauf pour un gaz dans un liquide.



L'augmentation du désordre au cours de la dissolution. Le désordre augmente considérablement lorsqu'un solide cristallin se dissout dans un liquide.

2.3 Facteurs qui influencent la solubilité

Influence de la structure

Un semblable dissout un semblable

Polarité

Polarisabilité (grosueur)

Eau (H₂O) et méthanol (CH₃OH) très soluble (soluble en toute proportion).
 Eau (H₂O) et éthanol (C₂H₅OH) très soluble (soluble en toute proportion).
 Eau (H₂O) et pentanol (C₅H₁₁OH) partiellement soluble (2,03g / 100mL eau).

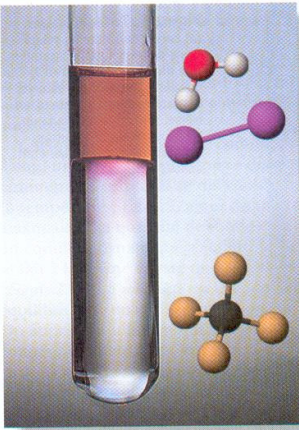
Eau et huile (mélange que l'on peut représenter par C₁₂H₂₆) non soluble.
 Eau et benzène(C₆H₆) non soluble.

Vitamine A peu soluble dans l'eau mais soluble dans les graisses (liposoluble).
 Vitamine C soluble dans l'eau (hydrosoluble), mais peu soluble dans les graisses.

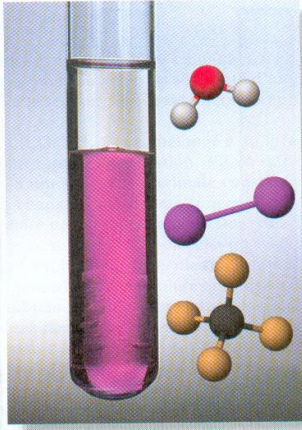
Plusieurs sels ont une bonne solubilité dans l'eau (composés ioniques) comme on peut le constater dans le tableau ci-dessous.

Nom de la substance	Formule	Solubilité	
		(g par 100g à 20 °C)	(g par 100g à 100 °C)
Acétate de potassium	CH ₃ COOK	253	492
Chlorure de calcium	CaCl ₂	74,5	159
Chlorure de plomb(II)	PbCl ₂	0,99	3,34
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	112	156

a)



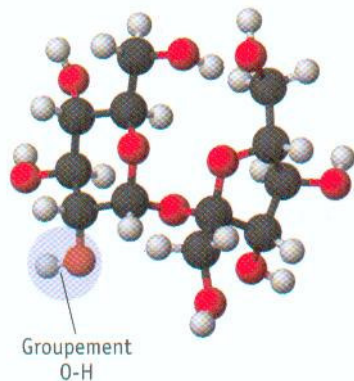
b)



L'eau, le tétrachlorure de carbone (CCl₄) et l'iode moléculaire.

a) L'eau (formée de molécules polaires) et le CCl₄ (formé de molécules non polaires) ne sont pas miscibles.

L'eau, moins dense que le CCl₄, forme une phase distincte au-dessus du CCl₄. La petite quantité d'iode moléculaire qui se dissout dans l'eau donne une solution brunâtre. b) Le mélange (a) a été agité. Les molécules non polaires de I₂ ont été extraites de l'eau par le CCl₄ dans lequel elles sont plus solubles, produisant une solution de couleur violette. L'extraction par différence de solubilité entre solvants non miscibles est couramment utilisée en labo.



Le saccharose. Les molécules de saccharose (ou sucrose), que l'on extrait de la canne à sucre ou de la betterave sucrière, possèdent plusieurs groupes O-H qui permettent d'établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

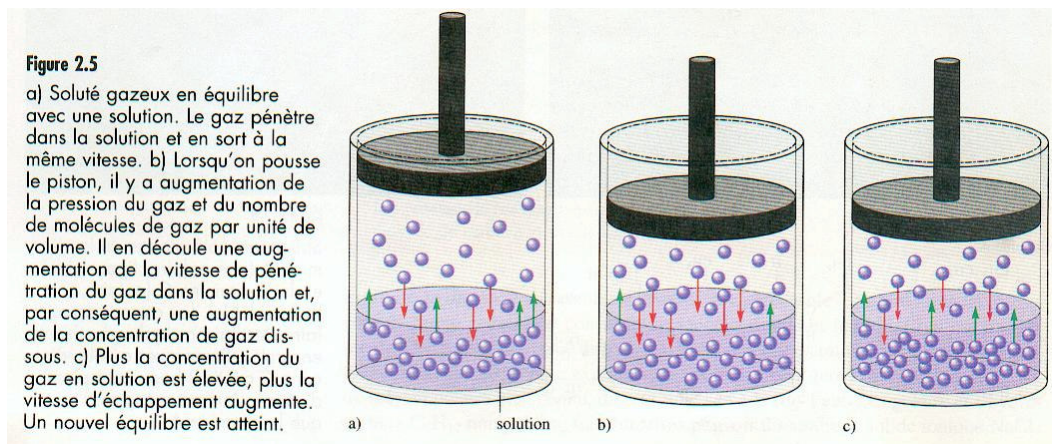
Influence de la pression

Solution gaz-liquide (seulement)

Augmentation de P augmente la solubilité du gaz dans liquide.

Loi d'Henry

$$P = kc \quad \text{où } k \text{ est une constante de proportionnalité.}$$



Exemple 2,4 page 67

Influence de la température

Pour une solution d'un **solide dans un liquide**, habituellement une augmentation de T augmente la solubilité. Mais il y a beaucoup d'exceptions.

Pour la solubilité d'un **gaz dans l'eau**, une augmentation de T diminue la solubilité. Ici on peut dire que le terme ΔS est défavorable et il le devient beaucoup plus à haute température.

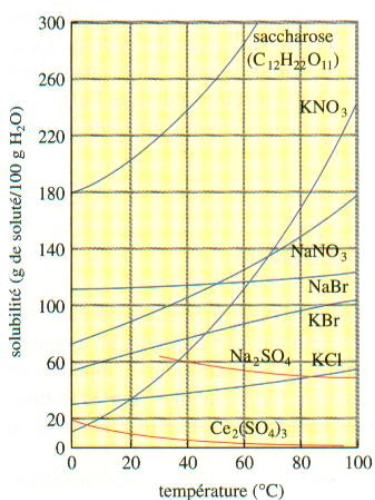


Figure 2.6
Variation de la solubilité de plusieurs solides en fonction de la température. Remarquer que, même si la solubilité dans l'eau de la majeure partie des substances augmente avec la température, celles du sulfate de cérium et du sulfate de sodium diminuent.

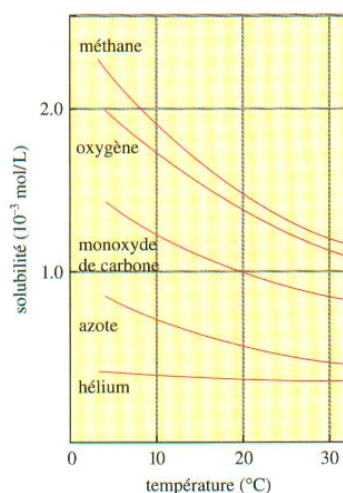


Figure 2.7
Variation de la solubilité dans l'eau de plusieurs gaz en fonction de la température, à une pression constante de 101,3 kPa au-dessus de la solution.

Nom de la substance	Formule	Solubilité	
		(g par 100 g à 20 °C)	(g par 100 g à T °C)
Ammoniac	NH ₃	89,5	7,4 à 100 °C
Azote moléculaire	N ₂	2,92 x 10 ⁻³	6,6 x 10 ⁻⁴ à 80 °C
Dioxyde de carbone	CO ₂	0,348	0,097 à 40 °C
Chlorure d'hydrogène	HCl	82,3	56,1 à 60 °C
Hydrogène moléculaire	H ₂	1,92 x 10 ⁻⁴	7,9 x 10 ⁻⁵ à 80 °C
Oxygène moléculaire	O ₂	6,94 x 10 ⁻³	1,38 x 10 ⁻³ à 80 °C