

mini Manuel

chimie générale

Chimie des solutions

Cours + Exos

2^e édition

Elisabeth Bardez

Professeur des Universités honoraire
au Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris)

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2008, 2014
5 rue Laromiguière, 75005 Paris
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-071017-1

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Solutions ioniques | 3 |
| | 1.1 Solutions : définitions et constitution | 3 |
| | a) Définitions | 3 |
| | b) Solvatation | 4 |
| | 1.2 Expressions de la composition d'une solution | 5 |
| | a) Fraction molaire, fraction massique, fraction volumique | 5 |
| | b) Pourcentages (ou compositions centésimales) | 6 |
| | c) Concentrations molaire, massique et molale | 7 |
| | 1.3 Solutions réelles et solutions idéales, activité | 8 |
| | a) Solutions réelles | 8 |
| | b) Solutions idéales et solutions infiniment diluées | 9 |
| | c) Activité | 9 |
| | 1.4 Phénomènes régissant l'apparition d'ions en solution | 11 |
| | a) Substances susceptibles de se dissoudre sous forme d'ions | 12 |
| | b) Solvolyse et ionisation | 12 |
| | c) Dissociation des paires d'ions et dispersion des ions | 13 |
| | Encadré 1. Les paires d'ions dans l'arsenal de la matière vivante | 14 |
| | 1.5 Force des électrolytes | 15 |
| | a) Électrolyte fort, électrolyte faible | 15 |
| | b) Loi de dilution d'Ostwald | 17 |
| | Points clefs | 18 |
| | Exercices | 19 |
| | Solutions | 20 |
| 2 | L'eau, solvant des ions | 23 |
| | 2.1 La molécule d'eau et l'eau liquide pure | 24 |
| | a) La molécule d'eau isolée | 24 |
| | b) L'eau solide | 25 |
| | c) L'eau liquide | 26 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2 Hydratation des ions | 30 |
| a) Interactions ion-dipôle | 30 |
| b) Liaisons de coordination | 31 |
| c) Stabilité chimique des cations hydratés | 32 |
| d) L'ion H^+ et son hydratation | 32 |
| e) Enthalpie d'hydratation | 34 |
| f) Labilité des molécules d'eau d'hydratation | 35 |
| g) Cas des ions très peu polarisants | 35 |
| 2.3 L'eau, solvant ionisant, dissociant et amphotère | 36 |
| a) Dissolution des cristaux ioniques par l'eau | 36 |
| b) Dissolution de substances à caractère acide ou basique | 37 |
| 2.4 Aspects thermodynamiques de la dissolution des cristaux ioniques | 38 |
| a) Enthalpie de dissolution | 38 |
| b) Entropie et enthalpie libre de dissolution | 40 |
| 2.5 Activité des ions en solution aqueuse | 40 |
| 2.6 Noms et formules des ions et des composés ioniques | 42 |
| a) Tableaux des principaux ions | 42 |
| b) Formules et noms des composés ioniques | 45 |
| Points clefs | 45 |
| Exercices | 46 |
| Solutions | 47 |
| 3 Acides et bases en solution aqueuse pH, K_A et pK_A | 51 |
| 3.1 H_3O^+, OH^-, et auto-ionisation de l'eau | 52 |
| a) Auto-ionisation de l'eau liquide | 52 |
| b) H_3O^+ , OH^- dans l'eau : des ions ? | 53 |
| 3.2 Acides et bases : histoire, modèles et définitions | 54 |
| a) Histoire et vocabulaire | 54 |
| b) Théorie d'Arrhenius | 55 |
| c) Théorie de Brønsted-Lowry | 57 |
| 3.3 Autoprotolyse de l'eau | 60 |
| a) De l'auto-ionisation à l'autoprotolyse | 60 |
| b) Produit ionique de l'eau | 60 |
| c) Rétrogradation de l'équilibre d'autoprotolyse | 62 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4 Concept de pH | 64 |
| a) Origine du concept de pH | 64 |
| b) Définition actuelle du pH | 64 |
| c) Validité de la formule approchée $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$ | 64 |
| d) Échelle de pH en solution aqueuse | 65 |
| Encadré 2. Acides et bases au quotidien | |
| De la canette de boisson à l'odeur du poisson | 66 |
| 3.5 Force des acides et des bases dans l'eau | 67 |
| a) Couple acide/base et réaction acide-base | 67 |
| b) Acides et bases forts. Nivellement par le solvant | 68 |
| c) Acides et bases faibles. K_A et $\text{p}K_A$ | 69 |
| 3.6 Prédominance et diagramme de distribution des espèces en fonction du pH | 74 |
| a) Répartition des espèces acido-basiques à un pH donné | 74 |
| b) Distribution en fonction du pH | 75 |
| Encadré 3. Acido-basicité de Lewis | 79 |
| Points clefs | 79 |
| Exercices | 80 |
| Solutions | 83 |
| 4 pH des solutions d'acides et de bases | 89 |
| 4.1 Méthode de résolution, conventions de langage et d'écriture | 90 |
| a) Méthodologie du calcul de pH | 90 |
| b) Conventions de langage et d'écriture | 91 |
| 4.2 pH d'une solution d'un monoacide fort | 93 |
| a) Présentation générale | 93 |
| b) Acide fort à $c \geq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 93 |
| c) Acide fort à $c < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 94 |
| 4.3 pH d'une solution d'une monobase forte | 95 |
| a) Présentation générale | 95 |
| b) Base d'Arrhenius : soude NaOH | 95 |
| c) Base de Brønsted : éthanolate de sodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ | 96 |
| d) Solutions basiques : du calcul à la pratique | 96 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.4 | pH d'une solution d'un monoacide faible | 97 |
| a) | Présentation générale | 97 |
| b) | Approximations et résolution | 97 |
| c) | Comment prévoir l'importance de la dissociation de l'acide ? | 98 |
| d) | Prise en compte de l'autoprotolyse de l'eau ($6,5 < \text{pH} < 7$) | 100 |
| 4.5 | pH d'une solution d'une monobase faible | 101 |
| a) | Présentation générale | 101 |
| b) | Approximations et résolution | 102 |
| c) | Comment prévoir l'importance de la protonation de la base ? | 103 |
| 4.6 | pH de solutions de polyacides ou de polybases | 104 |
| a) | Diacides et polyacides | 104 |
| b) | Dibases et polybases | 104 |
| 4.7 | pH de mélanges d'acides (ou de mélanges de bases) | 105 |
| a) | Mélange de deux monoacides forts | 105 |
| b) | Mélange d'un monoacide fort et d'un monoacide faible | 105 |
| c) | Mélange de deux acides faibles | 106 |
| | Points clefs | 107 |
| | Exercices | 107 |
| | Solutions | 109 |
| 5 | Réactions acide-base – Dosages et Tampons | 116 |
| 5.1 | Constantes des équilibres acide-base | 117 |
| a) | Définitions, symbolisme et convention | 117 |
| b) | Équilibre résultant du mélange acide fort-base forte | 118 |
| c) | Équilibre résultant du mélange acide fort-base faible | 119 |
| d) | Équilibre résultant du mélange base forte-acide faible | 119 |
| e) | Équilibre résultant du mélange acide faible-base faible | 119 |
| 5.2 | Réactions acide-base quantitatives et pH à l'équivalence. Sels | 120 |
| a) | Acide fort – base forte | 121 |
| b) | Acide fort – base faible | 121 |
| c) | Base forte – acide faible | 122 |

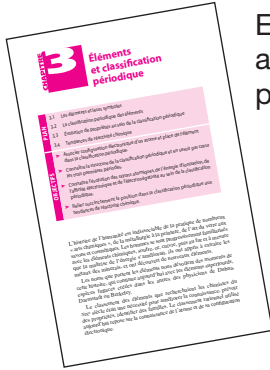
| | |
|---|------------|
| d) Acide faible – base faible | 122 |
| e) pH des solutions de sels | 124 |
| 5.3 pH des solutions d’amphotères | 124 |
| Encadré 4. Levure chimique et acido-basicité | 126 |
| 5.4 Dosages acido-basiques | 127 |
| a) Généralités sur les dosages | 127 |
| b) Dosage d’un monoacide fort par une monobase forte | 129 |
| c) Dosage d’une monobase forte par un monoacide fort | 131 |
| d) Dosage d’un monoacide faible par une monobase forte | 132 |
| e) Dosage des acidités successives d’un diacide | 134 |
| 5.5 Solutions tampons | 137 |
| a) Définitions | 137 |
| b) Constitution d’un système tampon | 137 |
| c) Pouvoir tampon | 139 |
| d) Résistance aux ajouts « modérés » d’acide ou de base | 140 |
| e) Réalisation d’une solution tampon | 140 |
| f) Pseudo-tampons | 141 |
| Encadré 5. Réactions acide-base : de la thermodynamique à la cinétique | 142 |
| Points clefs | 143 |
| Exercices | 144 |
| Solutions | 147 |
| 6 Complexation Solubilité des composés ioniques | 156 |
| 6.1 Complexes | 157 |
| a) Présentation générale | 157 |
| b) Nomenclature | 158 |
| 6.2 Équilibres de complexation | 160 |
| a) Constantes globales d’équilibre | 160 |
| b) Constantes successives d’équilibre | 162 |

| | |
|--|------------|
| 6.3 Équilibre de solubilité | 162 |
| a) Solution saturée et équilibre de solubilité | 162 |
| b) Solubilité | 163 |
| c) Distinction entre composés solubles et composés insolubles | 164 |
| 6.4 Composés très peu solubles | 164 |
| a) Produit de solubilité | 164 |
| b) Déplacement de l'équilibre de solubilité | 168 |
| 6.5 Hydroxydes métalliques | 170 |
| a) Considérations générales | 170 |
| b) Hydroxydes non amphotères | 171 |
| c) Hydroxydes amphotères | 172 |
| Encadré 6. Le calcium fait des complexes | 173 |
| Encadré 7. Les éléphants et le vinaigre | 174 |
| Points clefs | 176 |
| Exercices | 177 |
| Solutions | 180 |
| 7 Oxydoréduction – États d'oxydation et réactions redox | 187 |
| 7.1 Oxydants, réducteurs, couples redox | 188 |
| a) Oxydation du fer par le dichlore | 188 |
| b) Oxydant, réducteur, couple redox | 188 |
| c) Réactions d'oxydoréduction | 189 |
| 7.2 Nombres d'oxydation | 190 |
| a) Définition, symbole | 190 |
| b) Attribution du nombre d'oxydation | 191 |
| c) Éléments non métalliques à degrés d'oxydations multiples | 192 |
| d) Nombre d'oxydation et structure | 192 |
| 7.3 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction | 194 |
| a) Oxydation, réduction, et nombre d'oxydation | 194 |
| b) Équilibrer une réaction redox en utilisant les n. o. | 195 |
| Points clefs | 196 |
| Exercices | 197 |
| Solutions | 199 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 8 | Thermodynamique redox et potentiels d'électrode | 203 |
| 8.1 | Enthalpie libre d'une réaction redox | 204 |
| | a) Oxydation du zinc par les ions Cu^{2+} | 204 |
| | b) Enthalpie libre et constante d'équilibre d'une réaction redox | 205 |
| 8.2 | De la réaction redox directe à la pile | 206 |
| | a) Comment se produit l'oxydation du zinc par les ions Cu^{2+} ? | 206 |
| | b) Constitution et fonctionnement d'une pile. Principes généraux | 206 |
| | c) Pile Daniell | 208 |
| 8.3 | Fem, fem standard et constante d'équilibre d'une réaction redox | 211 |
| | a) Fem d'une pile et enthalpie libre de la réaction redox associée | 211 |
| | b) Constante d'équilibre d'une réaction de pile | 212 |
| 8.4 | Potentiels individuels d'électrode et formule de Nernst | 213 |
| | a) Électrode standard à hydrogène | 214 |
| | b) Potentiels standards d'électrode | 214 |
| | c) Potentiels de Nernst | 215 |
| 8.5 | Prévision des réactions d'oxydoréduction | 217 |
| | a) Échelle des potentiels d'électrode standards | 217 |
| | b) Réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement favorables | 219 |
| 8.6 | Stabilité de l'eau solvant vis-à-vis de l'oxydoréduction | 220 |
| | a) Systèmes oxydoréducteurs de l'eau | 220 |
| | b) Diagramme potentiel – pH de l'eau | 222 |
| | Encadré 8. L'aventure de l'électrode de verre et du pH-mètre | 223 |
| | Points clefs | 225 |
| | Exercices | 226 |
| | Solutions | 230 |
| | Annexes | 237 |
| | Index | 241 |

Comment utiliser le Mini-Manuel ?

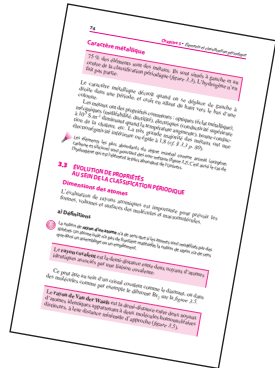
La page d'entrée de chapitre



Elle donne le plan du cours, ainsi qu'un rappel des objectifs pédagogiques du chapitre.

Le cours

Le cours, concis et structuré, expose les notions importantes du programme.



Les rubriques



Une erreur à éviter



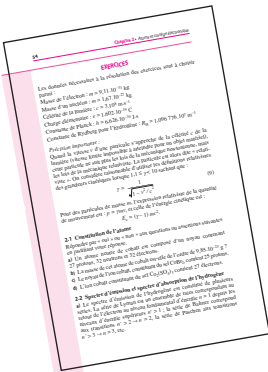
Un peu de méthode



Un exemple pour comprendre



Les points clés à retenir



Les exercices, QCM ou QROC

Ils sont proposés en fin de chapitre, avec leur solution, pour se tester tout au long de l'année.



Solutions ioniques

PLAN

- 1.1 Solutions : définitions et constitution
- 1.2 Expressions de la composition d'une solution
- 1.3 Solutions réelles et solutions idéales, activité
- 1.4 Phénomènes régissant l'apparition d'ions en solution
- 1.5 Force d'un électrolyte

OBJECTIFS

- Comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la dissolution d'une espèce chimique dans un solvant, ainsi que les processus spécifiques à la constitution des solutions ioniques.
- Savoir calculer la composition d'une solution et savoir convertir une unité de composition en une autre.
- Percevoir les différences entre solutions réelles et solutions idéales. Comprendre la nécessité d'introduire le concept d'activité.
- Associer la notion de force d'un électrolyte au déplacement de l'équilibre de dissociation de cet électrolyte en ses ions.
- Prendre conscience de l'importance de la loi de dilution d'Ostwald.

1.1 SOLUTIONS : DÉFINITIONS ET CONSTITUTION

a) Définitions

Une **solution** est un **mélange homogène** de deux ou plusieurs constituants. Le constituant majoritaire est appelé **solvant**. Le ou les composé(s) minoritaire(s) sont appelés **soluté(s)**. Le solvant disperse les molécules ou les ions du soluté.

On distingue les **solutions liquides** et les **solutions solides** (alliages homogènes comme les cupronickels, par exemple). Seules les solutions liquides seront considérées ici.

Une **solution** est dite **infiniment diluée** lorsque les concentrations des solutés sont suffisamment faibles pour que la solution se comporte comme si les interactions entre les ions ou les molécules du soluté étaient négligeables.

b) Solvation

Lorsque la structure du solvant est perturbée au voisinage d'une espèce dissoute, l'espèce est solvatée. La **solvation** résulte de l'organisation particulière d'un certain nombre de molécules de solvant autour de cette espèce (ion ou molécule). Cette organisation est due à des interactions attractives soluté/solvant. Une espèce X solvatée est notée « X_{solv} ».

La solvation par des molécules d'eau s'appelle l'**hydratation** (cf. § 2.2). Une espèce X hydratée est le plus souvent représentée par « $X(\text{aq})$ » ou « X_{aq} ».

L'ensemble des molécules de solvant en interaction avec l'espèce dissoute s'appelle la **cage de solvation** dont le modèle est le suivant :

- à un instant donné, l'espèce dissoute est au contact d'un certain nombre de molécules de solvant qui constituent la **sphère primaire de solvation**. La valeur moyenne du nombre de molécules de solvant de la sphère primaire est le nombre (ou degré) de solvation primaire ;
- entre cette première couche et le solvant non perturbé, se trouve la **sphère secondaire de solvation**, dont les molécules de solvant sont en interaction plus faible avec l'espèce dissoute ;
- les molécules de solvant impliquées dans ces sphères de solvation s'échangent en permanence ; le temps de résidence d'une molécule de la sphère primaire dépend de la nature de l'espèce dissoute, et peut aller de quelques picosecondes (10^{-12} s) à des durées de l'ordre de l'année...

La force des interactions entre les molécules de solvant et l'espèce dissoute dépend de la nature de l'interaction :

- interactions de type ion/dipôle, ou interactions de Van der Waals de type dipôle/dipôle (permanent ou induit),
- liaisons hydrogène,

► éventuellement liaisons de coordination donnant lieu à un véritable complexe de solvation (*figure 1.1*).

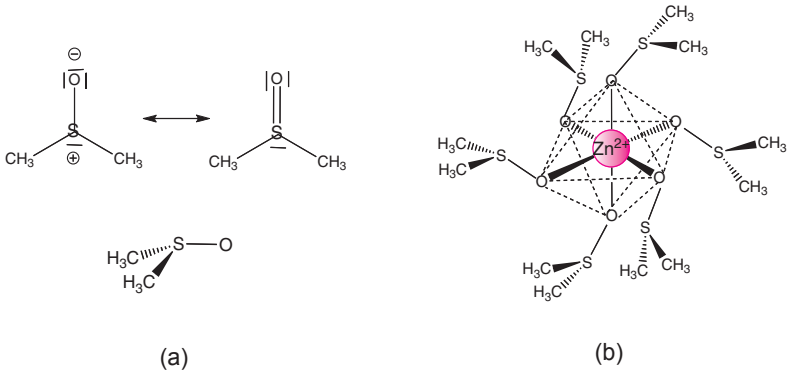


Figure 1.1 (a) Formes limites et forme géométrique (pyramide aplatie) du diméthylsulfoxyde (DMSO). (b) Solvation de l'ion Zn^{2+} par le DMSO et formation du complexe $[Zn(DMSO)_6]^{2+}$

1.2 EXPRESSIONS DE LA COMPOSITION D'UNE SOLUTION

La **composition d'une solution** peut être représentée par les diverses grandeurs intensives¹ caractéristiques de la composition d'un mélange.

a) Fraction molaire, fraction massique, fraction volumique

Fraction molaire

Soit n_i la quantité de matière de tout constituant i de la solution. La **fraction molaire** x_i de ce constituant s'exprime par le rapport de n_i à la quantité de matière totale n (nombre total de moles) :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_t n_t} \quad \text{avec} \quad \sum_i x_i = 1$$

Les quantités n_i et n sont exprimées en mol et x_i est sans dimension.

1. Une **grandeur intensive** est une grandeur dont la valeur est indépendante de la quantité de matière dans l'échantillon, par opposition à un **grandeur extensive** dont la valeur dépend de cette quantité de matière. Toutes les grandeurs servant à exprimer la composition d'une solution sont intensives parce qu'elles sont le rapport de deux grandeurs extensives.

Dans le cas d'une solution infiniment diluée : $x_{\text{soluté(s)}} \rightarrow 0$, $x_{\text{solvant}} \rightarrow 1$.

Fraction massique

Soit $\text{masse}(i)$ la masse de tout constituant i de la solution. La **fraction massique** w_i de ce constituant s'exprime par le rapport de sa masse à la masse totale m :

$$w_i = \frac{\text{masse}(i)}{m} = \frac{\text{masse}(i)}{\sum_i \text{masse}(i)} \quad \text{avec} \quad \sum_i w_i = 1$$

$\text{masse}(i)$ et m sont exprimées dans la même unité de masse. w_i est sans dimension.

Fraction volumique

Soit V_i le volume occupé par le constituant i au sein de la solution. La **fraction volumique** ϕ_i de ce constituant s'exprime par le rapport de V_i et du volume total de la solution V :

$$\phi_i = \frac{V_i}{V} = \frac{V_i}{\sum_i V_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i \phi_i = 1$$

V_i et V sont exprimées dans la même unité de volume et ϕ_i est sans dimension.

b) Pourcentages (ou compositions centésimales)

Les quantités précédentes peuvent être rapportées respectivement à 100 mol, 100 g ou 100 mL de mélange. On obtient alors :

- ▶ le % molaire : $x_i \times 100$
- ▶ le % en masse : $w_i \times 100$
- ▶ le % en volume (v/v) : $\phi_i \times 100$

Exemple 1.1. Les acides minéraux, tels l'acide sulfurique ou l'acide perchlorique, sont commercialisés en solutions dites « concentrées ». L'eau y est minoritaire, et malgré cela l'usage est de la traiter comme le solvant.

La composition de ces solutions correspond aux azéotropes acide/eau¹ car les acides sont purifiés par distillation. Les teneurs sont indiquées en % en masse : acide sulfurique à 98 % (98 g de H₂SO₄ dans

1. Mélanges acide – eau qui, possédant un point d'ébullition supérieur à celui de l'acide pur, ou de l'eau pure, constituent le distillat.

100 g de mélange, soit 98 g de H_2SO_4 pour 2 g d'eau) ; acide perchlorique à 70 % (70 g de HClO_4 dans 100 g de mélange, soit 70 g de HClO_4 pour 30 g d'eau).

c) Concentrations molaire et massique, molalité

Concentration molaire

La **concentration molaire** c_i d'un constituant i est la quantité de matière de i par unité de volume de solution.

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

La concentration c_i est en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, n_i est en mol et V en L. Lorsque la dissolution du constituant i génère plusieurs espèces X dans la solution, les concentrations molaires des espèces sont notées $[X]$.

Exemple 1.2. La dissolution de l'acide éthanoïque CH_3COOH dans l'eau conduit à l'équilibre :



La concentration d'acide éthanoïque introduit dans la solution est écrite $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ alors que les concentrations des espèces présentes en solution sont notées : $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.



La concentration molaire a été longtemps désignée par le terme **molarité**, qui ne devrait plus être utilisé. Le symbole correspondant « M », pour l'unité « $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ » n'a pas été approuvé par la Conférence générale des poids et mesures, et il est fortement recommandé d'écrire « $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ » en toutes lettres. Cependant, la commodité du symbole « M » fait qu'il est resté en usage, et sera utilisé dans cet ouvrage à simple fin d'alléger l'écriture dans des corrigés d'exercices.

Concentration massique

La **concentration massique** t_i d'un constituant i est la masse de i par unité de volume de solution.

$$t_i = \frac{\text{masse}(i)}{V}$$

t_i est en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ si $\text{masse}(i)$ est en g et V en L.



Pour constituer une solution de concentration molaire ou massique donnée, il faut une balance pour peser le soluté i , et un récipient volumétrique pour mesurer le volume de la solution. Les volumes dépendant de la température, les concentrations molaires et massiques en dépendent également.

Concentration molale

La **concentration molale** m_i d'un constituant i est la quantité de matière de i par kilogramme de solvant.

$$m_i = \frac{n_i}{\text{masse (solvant)}}$$

m_i est en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ si n_i est en mol et *masse (solvant)* en kg.



Pour constituer une solution de concentration molale donnée, il suffit d'une balance. La concentration molale ne dépend pas de la température, car ni la quantité de matière, ni la masse, n'en dépendent.



Remarquons qu'un litre de solution aqueuse très diluée a une masse voisine d'un kilogramme. À grande dilution, la concentration molaire et la concentration molale sont pratiquement égales : $c_i \approx m_i$.

1.3 SOLUTIONS RÉELLES ET SOLUTIONS IDÉALES, ACTIVITÉ

a) Solutions réelles

Lors du mélange de plusieurs constituants i purs liquides, les interactions intermoléculaires et l'organisation des molécules existant au sein des liquides purs sont généralement modifiées. La solution obtenue est appelée **solution réelle**.

L'une des conséquences de la constitution d'une solution réelle est relative au volume V de la solution. Ce dernier n'est pas égal à la somme des volumes V_i^0 occupés par chaque constituant pur avant le mélange :

$$V \neq \sum_i V_i^0$$

ce qui se traduit par le fait que :

Lors de la constitution d'une solution réelle, les volumes des constituants ne sont pas additifs.

On peut observer soit une dilatation : $V > \sum_i V_i^0$, soit une contraction : $V < \sum_i V_i^0$, par rapport à la somme des volumes des constituants purs.

Le volume total peut s'écrire $V = \sum_i V_i$, où V_i représente le volume occupé par chaque constituant i au sein de la solution ($V_i \neq V_i^0$). C'est V_i qui intervient dans l'expression de la fraction volumique de i (cf. § 1.2.a).

Exemple 1.3. Effet de contraction lors de la constitution d'une solution d'éthanol dans l'eau.

En mélangeant $V_{\text{eau}}^0 = 0,5$ mL et $V_{\text{éthanol}}^0 = 0,5$ mL, on constitue une solution où $x_{\text{eau}} = 0,764$ et $x_{\text{éthanol}} = 0,236$. Il s'avère que :

- ▶ le volume de la solution est $V = 0,965$ mL (et non 1 mL) ;
- ▶ dans la solution, $V_{\text{eau}} = 0,488$ mL et $V_{\text{éthanol}} = 0,477$ mL (et non 0,5 mL),
- ▶ les fractions volumiques des constituants valent donc respectivement $\phi_{\text{eau}} = 0,488/0,965 = 0,506$ et $\phi_{\text{éthanol}} = 0,477/0,965 = 0,494$ (et non $0,5/1 = 0,5$).

b) Solutions idéales et solutions infiniment diluées

Exceptionnellement, si les liquides purs mélangés sont de nature chimique proche (alcane par exemple), les interactions intermoléculaires et l'organisation structurale ne sont pas affectées par le mélange. La solution est alors appelée **solution idéale**.

Lors de la constitution d'une solution idéale, le volume occupé par les constituants purs n'est pas modifié par le mélange : $V_i = V_i^0$.

L'additivité des volumes est observée : $V = \sum_i V_i^0$.

De même, lorsque les solutions tendent vers la dilution infinie, les perturbations associées à la constitution du mélange sont très faibles. **Les solutions infiniment diluées se comportent comme des solutions idéales.**

c) Activité

Le **potentiel chimique** μ_i (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) d'une espèce i dans une phase est une grandeur thermodynamique dont la valeur reflète l'aptitude de l'espèce i à se transformer chimiquement ou à migrer d'une phase dans l'autre. Lorsque les transformations chimiques, ou les échanges de matière entre phases, évoluent naturellement¹, ils ont toujours lieu

1. C'est-à-dire sans apport d'énergie venant de l'extérieur.

dans le sens d'une diminution du potentiel chimique (voir cours de thermodynamique).

Dans une solution, le potentiel chimique μ_i de tout constituant i dépend de la température et de la composition¹. Pour le solvant, la composition est exprimée en fraction molaire x_i . Pour un soluté, il est avantageux d'exprimer la composition en concentration molaire c_i .

Au sein d'une solution idéale, μ_i s'exprime selon :

| Solvant | Soluté |
|---|--|
| $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (1.1)$ <p>μ_i^* est le potentiel chimique du solvant pur i ($x_i = 1$)</p> | $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c^0} \quad (1.2)$ <p>μ_i^0 : potentiel chimique standard de i, soit potentiel chimique de i à la concentration standard $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$</p> |
| <p>R est la constante des gaz parfaits, et T la température en K.</p> | |

Pour les solutés, c^0 est introduite de façon à « normaliser » c_i : c_i/c^0 est ainsi une grandeur sans dimension dont il est possible de prendre le logarithme, et dont la valeur numérique est identique à celle de c_i .



Du traitement différent adopté entre solvant et soluté(s) dans l'expression du potentiel chimique résulte une définition du mot « solution » : mélange dont un des constituants, le « solvant », est traité différemment des autres substances, appelées « solutés ».

Au sein d'une solution réelle, il est possible d'exprimer le potentiel chimique de façon analogue aux relations (1.1) et (1.2), à condition de substituer respectivement x_i ou c_i/c^0 par l'**activité** a_i . Les relations les plus couramment utilisées sont :

| Solvant | Soluté |
|---|---|
| $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (1.3)$ | $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.4)$ |
| <p>L'activité, grandeur sans dimension, est en quelque sorte une concentration thermodynamique effective. En effet, l'activité prend en compte les déviations par rapport à l'idéalité par l'intermédiaire du coefficient d'activité f_i ou γ_i</p> | |
| $a_i = f_i x_i \quad (1.3.a)$ | $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0} \quad (1.4.a)$ |
| $\mu_i = [\mu_i^* + RT \ln x_i] + RT \ln f_i \quad (1.3.b)$ | $\mu_i = \left[\mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c^0} \right] + RT \ln \gamma_i \quad (1.4.b)$ |

1. Le potentiel chimique dépend également de la pression. Cependant, en phase condensée, la variation du potentiel chimique avec la pression peut être négligée.

Les expressions (1.3.b) et (1.4.b) du potentiel chimique dans une solution réelle montrent que celui-ci diffère des expressions (1.1) et (1.2) au sein d'une solution idéale par le terme $RT \ln f_i$ ou $RT \ln \gamma_i$.

On appelle **état de référence** l'état pour lequel le coefficient d'activité tend vers 1 ; alors $\ln f_i \rightarrow 0$ ou $\ln \gamma_i \rightarrow 0$. Il s'agit par conséquent de l'état pour lequel la solution réelle tend à se comporter de façon idéale.

Il a été vu ci-dessus que les solutions infiniment diluées correspondent à cette situation limite. Dans de telles solutions le solvant tend vers l'état de constituant pur ($x_{\text{solvant}} \rightarrow 1$), et tout soluté i tend vers l'état de constituant infiniment dilué ($c_i \rightarrow 0$). Ces états seront donc les états de référence couramment adoptés pour le solvant, et pour les solutés, respectivement.

f_i et γ_i diffèrent d'autant plus de 1 que la solution s'écarte de l'idéalité.

En ce qui concerne le potentiel chimique du soluté (relation 1.4), une difficulté survient quant au terme μ_i^0 qui, mathématiquement, doit être le potentiel chimique du soluté dans l'état d'activité 1, tout en étant son potentiel chimique standard à $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (relation 1.2). Les états ne peuvent être les mêmes que si γ_i est égal à 1, c'est-à-dire en l'absence d'interactions. Pour un soluté ionique, γ_i tend vers 1 dans une solution infiniment diluée, ce qui est en contradiction avec la concentration de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'**état standard du soluté** n'est donc pas physiquement réalisable, c'est un état hypothétique.



Certaines façons de formuler ou de définir l'état standard du soluté peuvent être déconcertantes, par exemple : « à l'état standard, le soluté est infiniment dilué, à la concentration $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ».

1.4 PHÉNOMÈNES RÉGISSANT L'APPARITION D'IONS EN SOLUTION

Considérons la situation où la dissolution d'une espèce chimique au sein d'un **solvant moléculaire**, et donc non conducteur du courant électrique (liquide diélectrique), engendre la dispersion d'ions libres et rend la solution conductrice du courant.

Sous le terme « **ions libres** » sont désignés des ions, solvatés ou non, libres de migrer lorsqu'un champ électrique est imposé à la solution. Les ions libres s'opposent aux **paires d'ions**.

Pour que la dissolution engendre des ions libres, le solvant et la substance dissoute doivent satisfaire à certains critères.