

mini manuel

Chimie générale Chimie des solutions

Cours + Exos

3^e édition

Élisabeth Bardez

Professeure 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, 2021

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-081916-4

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o 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 et massique, molarité	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	24
	2.1 La molécule d'eau et l'eau liquide pure	25
	a) La molécule d'eau isolée	25
	b) L'eau solide	26
	c) L'eau liquide	27

2.2 Hydratation des ions	31
a) Interactions ion-dipôle	31
b) Liaisons de coordination	32
c) Stabilité chimique des cations hydratés	33
d) L'ion H^+ et son hydratation	33
e) Enthalpie d'hydratation	35
f) Labilité des molécules d'eau d'hydratation	36
g) Cas des ions très peu polarisants	36
2.3 L'eau, solvant ionisant, dissociant et amphotère	37
a) Dissolution des cristaux ioniques par l'eau	37
b) Dissolution de substances à caractère acide ou basique	38
2.4 Aspects thermodynamiques de la dissolution des cristaux ioniques	39
a) Enthalpie de dissolution	39
b) Entropie et enthalpie libre de dissolution	41
2.5 Activité des ions en solution aqueuse	41
2.6 Noms et formules des ions et des composés ioniques	43
a) Tableaux des principaux ions	43
b) Formules et noms des composés ioniques	46
Points clefs	46
Exercices	47
Solutions	49
3 Acides et bases en solution aqueuse pH, K_A et pK_A	52
3.1 H_3O^+, OH^-, et auto-ionisation de l'eau	53
a) Auto-ionisation de l'eau liquide	53
b) H_3O^+ , OH^- dans l'eau : des ions ?	54
3.2 Acides et bases histoire, modèles et définitions	55
a) Histoire et vocabulaire	55
b) Théorie d'Arrhenius	56
c) Théorie de Brønsted-Lowry	57
3.3 Autoprotolyse de l'eau	61
a) De l'auto-ionisation à l'autoprotolyse	61
b) Produit ionique de l'eau	61
c) Rétrogradation de l'équilibre d'autoprotolyse	63

3.4 Concept de pH	65
a) Origine du concept de pH	65
b) Définition actuelle du pH	65
c) Validité de la formule approchée $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$	65
d) Échelle de pH en solution aqueuse	66
Encadré 2. Acides et bases au quotidien	
De la canette de boisson à l'odeur du poisson	67
3.5 Force des acides et des bases dans l'eau	68
a) Couple acide/base et réaction acide-base	68
b) Acides et bases forts. Nivellement par le solvant	69
c) Acides et bases faibles. K_A et $\text{p}K_A$	70
3.6 Prédominance et diagramme de distribution des espèces en fonction du pH	75
a) Répartition des espèces acido-basiques à un pH donné	75
b) Distribution en fonction du pH	76
Encadré 3. Acido-basicité de Lewis	80
Points clefs	80
Exercices	81
Solutions	84
4 pH des solutions d'acides et de bases	90
4.1 Méthode de résolution, conventions de langage et d'écriture	91
a) Méthodologie de calcul du pH	91
b) Conventions de langage et d'écriture	92
4.2 pH d'une solution d'un monoacide fort	94
a) Présentation générale	94
b) Acide fort à $c \geq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	94
c) Acide fort à $c < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	95
4.3 pH d'une solution d'une monobase forte	96
a) Présentation générale	96
b) Base d'Arrhenius : soude NaOH	96
c) Base de Brønsted : éthanolate de sodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	97
d) Solutions basiques : du calcul à la pratique	97

4.4	pH d'une solution d'un monoacide faible	98
a)	Présentation générale	98
b)	Approximations et résolution	98
c)	Comment prévoir l'importance de la dissociation de l'acide ?	99
d)	Prise en compte de l'autoprotolyse de l'eau ($6,5 < \text{pH} < 7$)	101
4.5	pH d'une solution d'une monobase faible	102
a)	Présentation générale	102
b)	Approximations et résolution	103
c)	Comment prévoir l'importance de la protonation de la base ?	104
4.6	pH de solutions de polyacides ou de polybases	105
a)	Diacides et polyacides	105
b)	Dibases et polybases	105
4.7	pH de mélanges d'acides (ou de mélanges de bases)	106
a)	Mélange de deux monoacides forts	106
b)	Mélange d'un monoacide fort et d'un monoacide faible	106
c)	Mélange de deux acides faibles	107
	Points clefs	108
	Exercices	108
	Solutions	111
5	Réactions acide-base – Dosages et Tampons	119
5.1	Constantes des équilibres acide-base	120
a)	Définitions, symbolisme et convention	120
b)	Équilibre résultant du mélange acide fort-base forte	121
c)	Équilibre résultant du mélange acide fort-base faible	122
d)	Équilibre résultant du mélange base forte-acide faible	122
e)	Équilibre résultant du mélange acide faible-base faible	122
5.2	Réactions acide-base quantitatives et pH à l'équivalence. Sels	123
a)	Acide fort – base forte	124
b)	Acide fort – base faible	124
c)	Base forte – acide faible	125

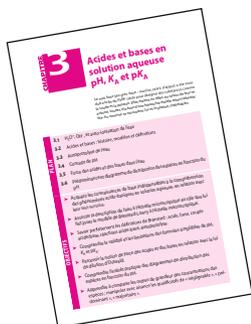
d) Acide faible – base faible	125
e) pH des solutions de sels	127
5.3 pH des solutions d'amphotères	127
Encadré 4. Levure chimique et acido-basicité	129
5.4 Dosages acido-basiques	130
a) Généralités sur les dosages	130
b) Dosage d'un monoacide fort par une monobase forte	132
c) Dosage d'une monobase forte par un monoacide fort	134
d) Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte	135
e) Dosage des acidités successives d'un diacide	137
5.5 Solutions tampons	139
a) Définitions	139
b) Constitution d'un système tampon	140
c) Pouvoir tampon	141
d) Résistance aux ajouts « modérés » d'acide ou de base	142
e) Réalisation d'une solution tampon	142
f) Pseudo-tampons	144
Encadré 5. L'acidification des océans : un processus inexorable ?	145
Points clefs	147
Exercices	148
Solutions	151
6 Complexation Solubilité des composés ioniques	161
6.1 Complexes	162
a) Présentation générale	162
b) Nomenclature	163
6.2 Équilibres de complexation	165
a) Constantes globales d'équilibre	165
b) Constantes successives d'équilibre	167
Encadré 6. Le calcium fait des complexes	167

6.3	Équilibre de solubilité	168
	a) Solution saturée et équilibre de solubilité	168
	b) Solubilité	169
	c) Distinction entre composés solubles et composés insolubles	170
6.4	Composés très peu solubles	170
	a) Produit de solubilité	170
	b) Déplacement de l'équilibre de solubilité	173
6.5	Hydroxydes métalliques	176
	a) Considérations générales	176
	b) Hydroxydes non amphotères	177
	c) Hydroxydes amphotères	177
	Encadré 7. Acidification des océans et biocalcification : coquilles et squelettes en danger	179
	Encadré 8. Les éléphants et le vinaigre	181
	Points clefs	183
	Exercices	184
	Solutions	187
7	Oxydoréduction – États d'oxydation et réactions redox	195
7.1	Oxydants, réducteurs, couples redox	196
	a) Oxydation du fer par le dichlore	196
	b) Oxydant, réducteur, couple redox	196
	c) Réactions d'oxydoréduction	197
7.2	Nombres d'oxydation	198
	a) Définition, symbole	198
	b) Attribution du nombre d'oxydation	199
	c) Éléments non métalliques à degrés d'oxydation multiples	200
	d) Nombre d'oxydation et structure	200
7.3	Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	202
	a) Oxydation, réduction, et nombre d'oxydation	202
	b) Équilibrer une réaction redox en utilisant les n. o.	203
	Points clefs	204
	Exercices	205
	Solutions	207

8	Thermodynamique redox et potentiels d'électrode	211
	8.1 Enthalpie libre d'une réaction redox	212
	a) Oxydation du zinc par les ions Cu^{2+}	212
	b) Enthalpie libre et constante d'équilibre d'une réaction redox	213
	8.2 De la réaction redox directe à la pile	214
	a) Comment se produit l'oxydation du zinc par les ions Cu^{2+} ?	214
	b) Constitution et fonctionnement d'une pile. Principes généraux	214
	c) Pile Daniell	216
	8.3 Fem, fem standard et constante d'équilibre d'une réaction redox	219
	a) Fem d'une pile et enthalpie libre de la réaction redox associée	219
	b) Constante d'équilibre d'une réaction de pile	220
	8.4 Potentiels individuels d'électrode et formule de Nernst	221
	a) Électrode standard à hydrogène	222
	b) Potentiels standards d'électrode	222
	c) Potentiels de Nernst	223
	8.5 Prévision des réactions d'oxydoréduction	227
	a) Échelle des potentiels d'électrode standards	227
	b) Réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement favorables	229
	8.6 Stabilité de l'eau solvant vis-à-vis de l'oxydoréduction	231
	a) Systèmes oxydoréducteurs de l'eau	231
	b) Diagramme potentiel – pH de l'eau	232
	Encadré 9. L'aventure de l'électrode de verre et du pH-mètre	225
	Encadré 10. La photosynthèse, un modèle de récupération de l'énergie solaire au service du vivant	233
	Points clefs	236
	Exercices	237
	Solutions	243
	Annexes	255
	Index	259

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

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 (aq) » ou « X_{aq} ».

L'ensemble des molécules de solvant en interaction avec l'espèce dissoute s'appelle la **cape 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*).

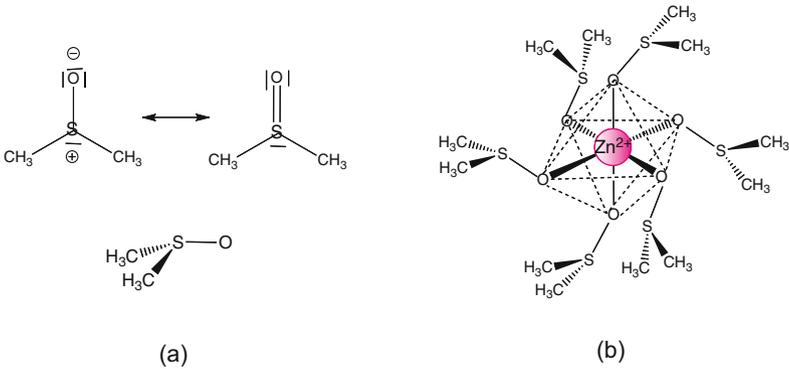


Figure 1.1 (a) Formes limites et forme géométrique (pyramide aplatie) du diméthylsulfoxyde (DMSO). (b) Solvation de l'ion Zn^{2+} par le DMSO et formation du complexe $[\text{Zn}(\text{DMSO})_6]^{2+}$

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) :

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

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 :

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

$\text{masse}(i)$ 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 :

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

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

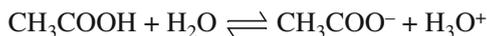
Concentration molaire

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 dépendent de la température, les concentrations molaires et massiques en dépendent également.

Concentration molale

La **concentration molale** m_i (anciennement **molalité**) 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 mol·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
$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$ (1.1)	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c^0}$ (1.2)
μ_i^* est le potentiel chimique du solvant pur ($x_i = 1$)	μ_i^0 : potentiel chimique standard de i , soit potentiel chimique de i à la concentration standard $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
R est la constante des gaz parfaits, et T la température en K.	

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
$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$ (1.3)	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ (1.4)
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 .	
$a_i = f_i x_i$ (1.3.a)	$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0}$ (1.4.a)
$\mu_i = [\mu_i^* + RT \ln x_i] + RT \ln f_i$ (1.3.b)	$\mu_i = \left[\mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c^0} \right] + RT \ln \gamma_i$ (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.

Un solvant est en effet d'autant plus adapté à générer des solutions ioniques qu'il est polaire et qu'il possède une constante diélectrique élevée. Les alcools, les amides, l'ammoniac liquide, et bien sûr l'eau (cf. chapitre 2), répondent à cette exigence.

Qu'en est-il des substances dissoutes ?

a) Substances susceptibles de se dissoudre sous forme d'ions

Une substance dont la dissolution dans un solvant donné génère des ions libres est appelée « **électrolyte** ». Les substances qui se dissolvent sous forme de molécules ou de paires d'ions sont des « **non-électrolytes** ».

Cette propriété est indissociable de la nature du solvant car elle résulte des interactions soluté/solvant. Les électrolytes sont :

- soit des substances moléculaires qui subissent une **solvolyse** ou coupure par le solvant (« lyse » vient du grec *lusos* : action de délier). Par exemple la dissolution de HCl (g) ou CH₃COOH (l) dans l'eau aboutit à la rupture des liaisons covalentes H-Cl ou -O-H, et à la formation d'ions.
- soit des cristaux ioniques au sein desquels les ions préexistent à la dissolution ; le solvant, par le processus de solvatation, affaiblit jusqu'à les annihiler les forces électrostatiques responsables de la cohésion du cristal solide. La structure de l'état cristallin est alors détruite et les ions solvatés dispersés dans la solution.



Un électrolyte de formule C_mA_n susceptible de générer en solutions *m* cations et *n* anions, est appelé électrolyte *m-n*. par exemple NaCl est un électrolyte 1-1, Na₂SO₄ un électrolyte 2-1.

b) Solvolyse et ionisation

La solvolyse intervient lorsque l'espèce dissoute possède une liaison covalente fortement polarisée $^{\delta+}A - B^{-\delta}$, et lorsque le solvant est polaire. Le moment dipolaire moyen¹ μ des molécules de solvant au sein de la phase liquide est le paramètre décisif du processus de solvolyse.

1. Le moment dipolaire moyen des molécules de solvant résulte de leur moment dipolaire permanent μ_p et du moment dipolaire induit par leurs interactions mutuelles au sein de la phase liquide.