

Chapitre I : Solutions et phénomène de solubilisation

I. Introduction générale

Une **solution** est un **système homogène** constitué d'un **solvant** et d'un ou plusieurs **solutés**. La dissolution ou solubilisation d'un corps dans un solvant résulte d'interactions **physico-chimiques** entre les particules du soluté et celles du solvant.

Dans le cas des **électrolytes**, ces interactions peuvent conduire à la **dissociation ionique** ou à l'**ionisation** du soluté, processus essentiels pour comprendre la **conduction électrique**, les **réactions en solution aqueuse** et les **équilibres chimiques**.

II. Ionisation et constante de dissociation

II.1. Distinction entre dissociation et ionisation

1. Dissociation ionique

- Concerne les composés **ioniques** (sels, bases fortes, acides forts).
- Le composé est déjà formé d'ions dans l'état solide et se sépare lors de la solvation. $[NaCl_{(s)}] \rightarrow Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$
- Ce processus est **physique**, aucune rupture chimique n'intervient : seules les forces électrostatiques entre ions sont vaincues par la polarité du solvant (eau).

2. Ionisation moléculaire

- Concerne les **molécules neutres** (acides ou bases faibles) qui réagissent avec le solvant pour former des ions. Exemple : $[HCl] \rightarrow H^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$
- Ce processus est **chimique**, il implique la formation de nouvelles espèces ioniques.

II.2. Constante d'équilibre et de dissociation

Pour un électrolyte faible : $[HA] \rightleftharpoons H^{+} + A^{-}]$

L'expression thermodynamique de la **constante d'équilibre** s'écrit en termes d'**activités** : $[K_a = \frac{a_{H^{+}} \cdot a_{A^{-}}}{a_{HA}}]$ avec $(a_i = \gamma_i \cdot C_i)$

Si la solution est **suffisamment diluée**, on peut considérer ($\gamma_i \approx 1$), donc : $[K_a = \frac{[H^{+}][A^{-}]}{[HA]}]$

II.3. Degré de dissociation (α)

Soit une concentration initiale (C) de l'acide faible (HA), à l'équilibre : $[HA] = C(1 - \alpha)$, $[H^{+}] = [A^{-}] = \alpha C$

On obtient :
$$K_A = C_0 \times \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Pour les électrolytes **faiblement dissociés** : $K_a \approx \frac{\alpha^2}{C}$.

Cela montre que **plus la solution est diluée**, plus la dissociation est importante- phénomène connu sous le nom de **loi d'Oswald** (Ce phénomène signifie que **plus la concentration d'un électrolyte faible diminue** (lorsqu'il est dilué), **plus le degré de dissociation de cet électrolyte augmente**).

II.4. Acides et bases forts et faibles

Type d'électrolyte	Degré de dissociation (α)	Exemple
Fort	≈ 1	HCl, NaOH, KNO ₃
Faible	$\ll 1$	CH ₃ COOH, NH ₄ OH, HF

Pour les acides forts, la dissociation est **totale**, donc ($[H^+] = C$). Pour les acides faibles, il faut résoudre l'équilibre à l'aide de (K_a).

III. Concentrations et activités

III.1. Notion de concentration

- **Concentration molaire** : ($C_i = n_i/V$).
- **Concentration molaire totale** d'une solution : somme des concentrations de toutes les espèces dissoutes.

Cependant, la concentration ne reflète pas la “**contribution effective**” d'un ion à un équilibre. En effet, en solution réelle, les ions interagissent entre eux: leurs activités chimiques sont **atténuées** par leur environnement électrostatique.

III.2. Activité et coefficient d'activité

Pour corriger ces déviations, on introduit la notion d'**activité** : $[a_i = \gamma_i \cdot C_i]$, où :

- (a_i) = activité de l'espèce (i),
- (γ_i) = coefficient d'activité (sans dimension),
- (C_i) = concentration molaire.

Ainsi :

- Si ($\gamma_i = 1$) → solution idéale (ions indépendants),
- Si ($\gamma_i < 1$) → interactions électrostatiques présentes.

Les coefficients d'activité **diminuent** lorsque la **force ionique** augmente.

III.3. Activité moyenne ionique

Pour un électrolyte général $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$ (ions + de valence z_+ et stœchiométrie ν_+ , et ions – de valence z_- et stœchiométrie ν_-) :

- activités des ions : a_+ et a_- .
- coefficients d'activité : γ_+ et γ_- .
- concentrations ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) : $[C_+]$ et $[C_-]$.

On définit la **activité ionique moyenne** $a_{\pm}$ par

$$a_{\pm} \equiv (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}.$$

De même le **coefficient d'activité moyen** :

$$\gamma_{\pm} \equiv (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}.$$

Et la **concentration ionique moyenne** (ou concentration molaire équivalente moyenne) :

$$[C_{\pm}] \equiv ([C_+]^{\nu_+} [C_-]^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}.$$

IV. Force ionique

IV.1. Définition

La **force ionique** I mesure l'intensité globale du champ électrostatique généré par tous les ions d'une solution.

Elle indique à quel point les interactions ion-ion sont fortes, ce qui influence :

- les coefficients d'activité ($\gamma_{\pm}$),
- la solubilité,
- les potentiels électrochimiques,
- les vitesses de réaction en solution,
- les modèles de Debye–Hückel.

Formule générale

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Chaque ion contribue en fonction de :

- sa concentration C_i ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),
- le carré de sa charge z_i^2 .

Ainsi, les ions multichargés (comme Mg^{2+} , SO_4^{2-}) contribuent beaucoup plus à I que les ions monovalents (Na^+ , Cl^-).

IV.2. Exemple

Soit une solution contenant :

- (0,1,M , NaCl)
- (0,2,M , CaCl₂)

→ Force ionique totale : **0,7 M**

IV.3. Rôle et conséquences de la force ionique

- Détermine le **comportement non idéal** d'une solution.
- Influence :
 - Les **coefficients d'activité** (γ_i),
 - Les **constantes d'équilibre apparentes**,
 - Les **solubilités** des sels ioniques,
 - Les **vitesse de réaction** et les **potentiels électrochimiques**.

V. Théorie de Debye-Hückel

V.1. Principe physique

En solution électrolytique, chaque ion est entouré d'une **atmosphère ionique** de charges opposées due à l'attraction coulombienne. Cette atmosphère tend à **neutraliser partiellement** la charge de l'ion central, réduisant ainsi son **potentiel électrostatique effectif**.

Cette théorie, proposée par **Debye et Hückel (1923)**, permet de **quantifier les déviations à l'idéalité** des électrolytes dilués.

V.2. Hypothèses principales

1. Les ions sont considérés comme des **points chargés**.
2. Le solvant est un **milieu continu** de constante diélectrique (ϵ).
3. Les interactions ion-ion sont **purement électrostatiques**.
4. Les ions obéissent à la **distribution de Boltzmann**.
5. La solution est **globalement électriquement neutre**.

V.3. Potentiel électrostatique et atmosphère ionique

1. Poisson relie le potentiel φ à la charge locale :

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon}.$$

2. Boltzmann dit que les ions se répartissent selon le potentiel :

$$C_i = C_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{kT}\right).$$

3. Pour de faibles potentiels, on linéarise l'exponentielle.

→ On obtient une relation simple entre ρ et φ .

4. En combinant les deux équations, on arrive à l'équation de Poisson–Boltzmann linéarisée :

$$\nabla^2 \varphi = \kappa^2 \varphi,$$

où

$$\kappa^2 = \frac{8\pi e^2 N_A I}{1000 \varepsilon k T}.$$

5. $1/\kappa$ est la **longueur de Debye** : c'est la distance sur laquelle le potentiel de l'ion devient négligeable.

→ Plus la force ionique est grande, plus cette distance est **courte**.

V.4. Loi de Debye–Hückel (limite infiniment diluée)

Loi de Debye–Hückel limite

Pour des solutions diluées, le **coefficient d'activité** γ_i d'un ion i est donné par :

$$\log_{10} \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

où :

- z_i = charge de l'ion i
- I = force ionique de la solution ($I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$)
- A = constante dépendant du solvant et de la température (ex. pour l'eau à 25 °C, $A \approx 0,509 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$)

V.5. Loi de Debye-Hückel étendue

Pour des solutions **moins diluées** (où les ions interagissent plus fortement), la loi limite :

$$\log_{10} \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

n'est plus suffisante. On utilise la **forme étendue** :

$$\log_{10} \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$$

où :

- z_i = charge de l'ion i
- I = force ionique ($I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$)
- a_i = rayon effectif de l'ion (en nm ou Å)
- A, B = constantes dépendant du solvant et de la température (ex. eau à 25 °C : $A \approx 0,509 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$, $B \approx 0,328 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ nm}^{-1}$)

V.6. Interprétation et portée

- Lorsque (I) augmente $\rightarrow$ les ions se rapprochent $\rightarrow$ les interactions deviennent fortes $\rightarrow$ (γ_i) diminue.
- La loi explique :
 - La **diminution des activités** avec la concentration,
 - La **variation apparente** des constantes de dissociation,
 - La **variation de la conductivité molaire** avec la dilution.

V.7. Exemple numérique

Exemple numérique : NaCl 10^{-3} M

1. Electrolyte : 1:1 $\rightarrow$ Na⁺ et Cl⁻

$$[C_+] = [C_-] = 10^{-3} \text{ M}$$

2. Force ionique :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (10^{-3} \cdot 1^2 + 10^{-3} \cdot 1^2) = 0.001$$

3. Coefficient d'activité moyen (loi de Debye-Hückel limite) :

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -A z_+ z_- \sqrt{I} = -0.509 \sqrt{0.001} \approx -0.016$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0.016} \approx 0.964$$

4. Activité ionique moyenne :

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} [C_{\pm}] = 0.964 \times 10^{-3} \approx 9.64 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Applications générales de la théorie de Debye-Hückel

1. Correction des constantes d'équilibre

$$K_{\text{app}} = K_{\text{réel}} \prod_i \gamma_i^{\nu_i}$$

$\rightarrow$ Permet de tenir compte des interactions ioniques dans le calcul des équilibres chimiques.

2. Électrochimie

- Détermination des **potentiels standard** en tenant compte des **activités** plutôt que des concentrations.

3. Solubilité des sels

- La **force ionique** modifie la solubilité apparente ; $\gamma_i < 1$ réduit l'activité des ions dissous.

4. Solutions biologiques et environnementales

- Modélisation du comportement ionique dans le **sang**, les **eaux naturelles**, les **sols**, etc.