

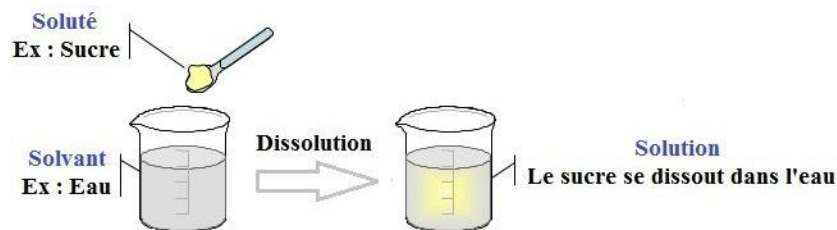
Introduction :

La plupart des liquides ne sont pas des corps purs constitués d'une seule espèce chimique mais des mélanges, l'espèce chimique en excès s'appelle le solvant et toutes les autres espèces présentes sont des solutés.

1. Définitions :

a. Solution :

Une solution est un mélange d'espèces chimiques différentes constituée par un solvant et un ou plusieurs solutés



Exemple :

- Un verre du vinaigre : Soluté = acide acétique (**liquide**) et Solvant = eau (**liquide**)
- Un verre de soda : Soluté = dioxyde de carbone CO₂ (**gaz**) et Solvant = eau (**liquide**)
- Un verre d'eau sucrée : Soluté = sucre (**solide**) et Solvant = eau (**liquide**)

b. Solvant :

Un solvant est un composé liquide au sein duquel d'autres substances peuvent être dissoutes ou dispersées jusqu'à l'échelle moléculaire.

c. Soluté :

Un soluté est le corps que l'on dissout dans le solvant, il peut être solide, liquide ou gazeux comme il peut être ionique ou moléculaire.

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

2. Les solvants :

D'une manière générale on accorde aux solvants une grande importance en chimie du fait de leur :

- influence sur la position des équilibres chimiques
- importance sur les spectres d'absorption des composés organiques.

Pouvoir à faire varier la vitesse et l'ordre de réactions chimiques.

Ceci offre des possibilités considérables en analyse

2.1. Propriétés générales d'un solvant :

Un solvant peut agir de deux façons :

- **Par ses propriétés chimiques :**

Si le solvant est polaire et selon sa structure il va agir comme donneur ou comme accepteur et transformer ainsi plus ou moins les liaisons entre les atomes du corps dissous de la forme covalente vers la forme ionisée.

- **Par constant diélectrique :**

L'attraction entre deux ions dépend du constant diélectrique du milieu. La force qui unit deux particules de charges Z^- et Z^+ distantes de « r » donnée par la loi de COULOMB :

$$F = \frac{Z^- \cdot Z^+}{r^2}$$

Lorsque les ions sont dans un solvant de constante diélectrique ou permittivité « ξ » la force d'attraction est divisée par « ξ ».

$$F = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{Z^- \cdot Z^+}{r^2}$$

- Dans les solvants ayant une « ξ » >40 les liaisons sont totalement brisées et les paires d'ions sont totalement dissociées
- Dans les solvants ayant une « ξ » < 20 les ions restent en majeure partie associés.

2.2. Classification des solvants :

1. Classification selon la nature chimique :

Un solvant dissout un composé qui renferme des groupements chimiques identiques ou analogues, en d'autres termes un semblable dissout son semblable. On distingue les :

- **Hydrocarbures :**

- Aliphatiques comme l'hexane (C_6H_{14}), l'heptane (C_7H_{16}).
- Alicycliques comme le cyclohexane (C_6H_{12}).
- Aromatiques comme le benzène (C_6H_6).

On distingue également leurs dérivés :

- Halogénés comme le chloroforme.
- Nitrés comme le nitrobenzène
- Sulfurés comme le sulfure de carbone.

- **Solvants hydroxylés :**

Contiennent des groupements OH^-

Alcools : méthanol et éthanol.

Acides carboxyliques : les plus importants sont l'acide formique et l'acide acétique.

- **Solvants oxygénés :**

Ethers oxydes : oxyde de méthyle

Esters : acétate d'éthyle

Cétones : le plus connue est l'acétone

Sulfoxydes : dimethyl sulfoxydes (DMSO)

- **Solvants azotés :**

Amides : Formamide, Dimethylformamide

Amines : pyridine

Nitriles : Acétonitrile

2. Classification selon leur caractère dipolaire (la polarité) :

- Les solvants qui présentent un moment dipolaire permanent sont définis comme dipolaires (Solvants polaires)

Exemple :

DMSO $\mu = 3.9 \text{ D}$

Acétone $\mu = 2.7 \text{ D}$

Eau $\mu = 1.8 \text{ D}$

Les solvants qui ne possédant pas de moment dipolaire permanent sont dits apolaires :

Exemple : Sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, benzène et cyclohexane.

- Entre ces deux classes, il existe des solvants de polarité moyenne tel que : Cétone, esters.

3. Classification selon le caractère dissociant :

Si $\xi > 40$ le solvant est dissociant

Le constant diélectrique est élevé, les liaisons ioniques du soluté sont brisées pratiquement totalement.

Exemple : N-méthylformamide $\xi = 182.4$

Eau $\xi = 78.5$

Si $15 < \xi < 40$ le solvant est intermédiaire

Dans ce cas la concentration des ions en solution est négligeable par rapport à celles des corps réagissant qui se trouvent à l'état de molécules.

Exemple : éthanol $\xi = 24.3$

Si $\xi < 15$ le solvant est très peu dissociant

Exemple : acide acétique $\xi = 6.2$

4. Mécanisme de la solution :

Lorsqu'un solide est mis en contact avec un solvant celui-ci peut exercer une triple action.

➤ **La solvation :**

Les molécules du solvant tendent à établir des liaisons avec les particules constituant le solide
Ces liaisons sont de types VAN DER WAALS, liaisons de transfert de charges.

➤ **L'ionisation :**

Il y a coupure de la liaison A - B et modification profonde de la structure du soluté.

(AB : Molécule de soluté).

Si ξ est élevés $AB + S \rightarrow AS^- + BS^+$

➤ **La Solvolyse :**

Il y a constitution de nouvelles liaisons avec les molécules du solvant S.

Lorsque le solvant est l'eau on parle d'hydrolyse.

5. Facteurs influençant la solubilité :

➤ **Influence de la structure :**

La solubilité est favorisée si le soluté et le solvant ont même polarité.

- Les solvants polaires dissolvent les solutés polaires.
- Les solvants apolaires dissolvent les solutés non polaires.

➤ **Influence de la pression :**

Peu d'influence sur la solubilité des liquides ou des solides.

Influence notable sur celle des gaz (augmentation avec la pression).

➤ **Influence de la température :**

a. Cas des gaz

La solubilité d'un gaz dans l'eau diminue lorsque la température augmente

b. Cas des solides

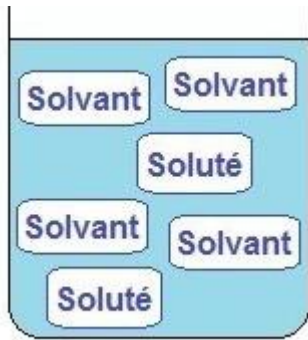
La dissolution d'un solide a lieu plus rapidement lorsque la température augmente.

6. Solution idéale et non idéale :

6.1 Solution idéale :

On appelle solution idéale toute solution régit par la loi de Raoult.

Dans le cas d'une solution dite **idéale**, on suppose que chaque molécule de soluté n'est soumise à aucune interaction, ce qui signifie que la concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible en vue d'une réaction chimique.



Solution idéale : sans interaction soluté-soluté et soluté -solvant

Loi de Raoult :

Elle concerne les pressions de vapeur de solution contenant des solutés non volatils. Elle s'exprime par l'équation :

$$P^{\circ} \text{ solution} = \chi \text{ solvant} \cdot P^{\circ} \text{ solvant pur}$$

χ = fraction molaire.

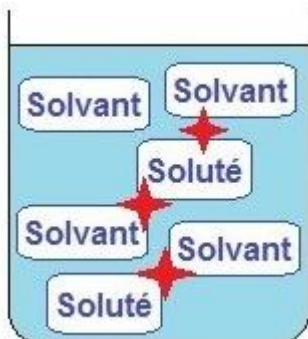
P° = pression de vapeur du solvant pur.

Selon cette loi « La pression de vapeur d'une solution est directement proportionnelle à la fraction molaire du solvant en présence ».

6.2. Solution non idéale (Solution réelle)

Dans une solution **réelle**, il existe de nombreuses interactions qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique. Ainsi, la concentration disponible en soluté ne sera pas véritablement la concentration du soluté « libre » en solution capable de réagir.

Cet écart à l'idéalité va nous obliger à introduire une grandeur correctrice : l'activité d'un constituant.



Solution réelle : avec interaction soluté-soluté et soluté-solvant

De point de vue thermodynamique la solution réelle c'est une solution pour laquelle la pression de vapeur observée est différente de celle prédite par la loi de Raoult. Ces déviations sont la conséquence des fortes interactions soluté - solvant.

Les déviations observées par rapport à la loi de Raoult sont deux sortes :

Déviations positive : la P_{totale} est supérieure à la valeur calculée selon la loi de Raoult.

Déviations négative : la P_{totale} est inférieure à la valeur calculée selon la loi de Raoult.

7. Expression de concentrations :

7.1. Expression se fondant sur le rapport masse/volume (m/v) :

Il existe différentes manières de définir la quantité de soluté dans une solution :

➤ Molarité (C_M) :

Une solution molaire (C_M) contient une mole par litre (mol/l) ou (une millimole par cm^3)

$$C_M = \frac{n}{V}$$

C_M est en mol/l

n (Nombre de mole de soluté) est en mol

V (volume de solution) est en litre

➤ Concentration normale ou normalité (C_N) :

La normalité ou concentration équivalente d'une solution est le nombre d'équivalent gramme de soluté dissous dans 1 Litre de solution.

$$C_N = \frac{\text{nombre totale d'équivalent gramme de soluté}}{\text{volume totale de la solution}} = \frac{n'}{V}$$

$$C_N = \frac{n'}{V}$$

C_N est en nombre d'équivalent gramme /litre

n' (Nombre d'équivalent gramme de soluté) est en eq. g

V (volume de solution) est en litre

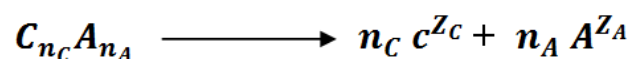
Elle est exprimée habituellement en Equivalent gramme par litre de solution (Eq. g/L).

Dans le système international (MKS) elle est exprimée en équivalent gramme par mètre cube (Eq. g/m^3).

On calcul la normalité selon le nombre d'équivalent gramme de soluté :

a. acide-base

Considérons une solution contenant un soluté qui se dissocie, en donnant n_a anions porteurs de la charge Z_a et n_c cations porteurs de la charge Z_c



$$n' = n_A \cdot |Z_A| \cdot n = n_c \cdot Z_c \cdot n$$

n : le nombre de mole de soluté

n': le nombre d'équivalent gramme de soluté

Relation entre la normalité et la molarité

$$C_N = n_A \times Z_A \times C_M = n_c \times Z_c \times C_M$$

b. En oxydoréduction :

La normalité d'une solution oxydante ou réductrice est le nombre d'équivalent gramme d'oxydant ou de réducteur par litre.

$$C_N = x \times C_M$$

➤ **Molalité (C_m) :**

Concentration molale ou molalité c'est le nombre de moles de soluté par 1000 grammes de solvant, m (mole/kg)

$$C_m = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{masse totale du solvant}}$$

$$C_m = n/m$$

C_m est en mol/Kg

n (Nombre de moles de soluté) est en mol

m (Masse du solvant) est en Kg

➤ **Concentration Massique ou Titre pondéral Tp :**

C'est le nombre de gramme (ou de litres pour un gaz) de soluté dans une solution.

T (g/l) ou T (l/l)

$$T_p = m/V$$

Tp est en g/l

m (masse de soluté) est en g

V (volume de solution) est en litre

➤ **Fraction Massique (Wi)**

On suppose un mélange qui contient i constituants. La masse m_i du composé i et sa fraction massique W_i, cette dernière est exprimée par la relation :

$$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad \text{Avec} \quad \sum m_i = 1$$

m_i : masse du constituant i (en gramme).

W_i : Fraction massique du constituant i (sans dimension).

En multipliant la fraction massique par 100, on obtient le pourcentage massique, note P (%)

➤ **Pourcentage en masse % (ou fraction massique) P (%) :**

C'est le rapport de la masse de soluté à la masse de solution.

$$P(\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100 = W_i \cdot 100$$

➤ **Fraction molaire (X_i) :**

C'est le rapport du nombre de moles de soluté au nombre total de moles dans la solution.

On suppose un mélange qui contient i constituants. La quantité de matière n_i du composé i et sa fraction molaire X_i , cette dernière se calculera à partir de la relation ci-dessous.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{avec} \quad \sum X_i = 1$$

n_i : nombre de mole de constituant i (en mole).

X_i : Fraction molaire du constituant i (sans dimension).

➤ **Relations entre les concentrations :**

$$C_M = \frac{C_N}{\text{Nombre de protons}} \quad (\text{Pour une réaction acide basique})$$

$$C_M = \frac{C_N}{\text{Nombre d'électrons}} \quad (\text{Pour une réaction redox})$$

T (gramme /litre) = C_M . masse molaire

T (litre/litre) = C_M . volume molaire

➤ **Partie par million (ppm) :**

Une partie par million correspond a 1 mg par kg ou 1 μ g par g (0.0001 %) (m/m)

➤ **Partie par billion (ppb) :**

- Une partie par billion (ppb) correspond a 1 µg par kg ou 1 picogramme par g (1ppb = 10⁻³ ppm)
- Préparation d'une solution par dilution d'une solution commercial très concentrée

8- Les électrolytes :

Un électrolyte est un soluté qui par dissolution dans l'eau donne des ions : **Anions + Cations**

On distingue deux types d'électrolytes :

- Les électrolytes forts.
- Les électrolytes faibles.

1- Les substances électrolytiques et non électrolytiques :

a. Une substance électrolytique :

Est une substance qui, lorsqu'elle est en solution, laisse passer le courant électrique. Si un soluté ionique est dissous dans l'eau, on assiste à une dissolution ionique.

Exemples de substances électrolytiques :

Les acides, les bases et les sels.

b. Une substance non électrolytique :

Est une substance qui, lorsqu'elle est en solution, ne laisse pas passer le courant électrique. C'est généralement un soluté covalent qui est dissous dans l'eau. On assiste à une dissolution moléculaire.

Exemples de substances non électrolytiques : le sucre et l'alcool.

2. Électrolyte fort :

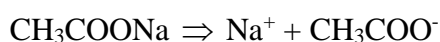
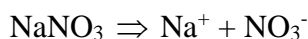
Ils sont totalement dissociés :



Seuls A⁺ et B⁻ existent des la dissolution

$[AB]_{eq} = 0$, $[AB]_{eq}$ est négligeable devant $[A^+]$ et $[B^-]$

Exemple : Sels de métaux mono ou divalents comme : $NaCl \Rightarrow Na^+ + Cl^-$



3. Electrolyte faible :

Ils présentent une dissociation ionique partielle que l'on chiffre a l'aide de degré de dissociation (coefficient de dissociation, degré d'avancement, coefficient d'ionisation)

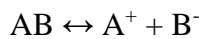
$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociés}}{\text{nombre total de molécules dissoutes}}$$

$$0 < \alpha < 1$$

$\alpha = 1$ pour électrolyte fort, $\alpha = 0$ pour les molécules non dissociées

$0 < \alpha < 1 \Rightarrow$ électrolyte faible

Exemple :



Si C_0 est la concentration analytique en AB, α est le coefficient de dissociation

$$[AB]_{\text{eq}} = C_0 - \alpha C_0 ; [A^+] = [B^-] = \alpha C_0$$

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

K est une constante, α est donc fonction de C_0 . La concentration en soluté influence la dissociation de ce soluté.

Si C_0 tend vers 0, $\alpha \rightarrow 1$ (loi de dilution d'Ostwald).

Plus la solution est diluée, plus l'électrolyte faible se dissocie. A dilution infinie, un électrolyte faible se comporte comme un électrolyte fort. Il est totalement dissocié.

En solution aqueuse, les électrolytes faibles le plus couramment utilisés sont les acides organiques, les bases organiques, les sels de métaux multivalents ; HgCl_2 .

9. Théorie d'Arrhenius :

Un électrolyte est une solution permettant le passage du courant par une conductivité de type ionique (Arrhenius, 1987) ; les porteurs de charge sont les divers anions et cations présentes dans le milieu.

La conduction du courant est assurée par le déplacement de ces particules chargées sous l'action d'un champ électrique.

On distingue deux types d'électrolytes

a. Les électrolytes vrais :

Exemple : NaOH, NaCl sous forme d'ions qui conduisant bien l'électricité appelée :

Ionphores

Structure : elles ont la forme d'édifice cristallin dont les liaisons entre les ions sont de type électrostatique et liaisons de vanderwaals, à ces liaisons électrostatiques et de vanderwaals correspond à une énergie qui s'appelle énergie de réticulation E_R

Solvatation : les ions Na^+ et Cl^- sont entourés par une couche de H_2O

Les liaisons sont de type de vanderwaals, liaison hydrogène, liaisons de transfert de charge, a ces liaisons correspond une énergie de solvatation E_s

Si $E_s > E_R \Rightarrow$ Dissolution

b. Électrolytes potentiels :

Ce sont des composés qui présentent à l'état pur des liaisons covalents et qui donnant naissance a des ions dissolvant dans un solvant polaire.

10. Conductivité des électrolytes :

a. définition :

Si on considère le volume de solution compris entre les deux électrodes (le tout constituant une cellule), on peut définir :

- Une Résistance R , telle que $U = R.I$ (U en V, R en Ω et I en A)
- Une conductance G par $G = \frac{1}{R}$ (G en Siemens)

D'après la loi d'Ohm

$$\frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

I : Intensité en ampère (A)

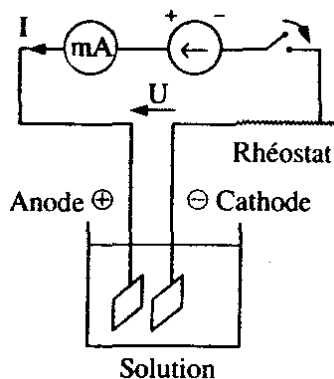
U : tension en volt (V)

b. L'étude expérimentale :

Se fait à l'aide d'un conductimètre, appareil mesurant la conductance G d'une portion de solution, situé entre deux plaques planes parallèle de platine constituant

Les électrodes (cellule conductimétrique)

On peut schématiser le circuit électrique par la figure ci-dessous



Si on veut introduire des grandeurs ne dépendant pas de la cellule (c'est -a-dire qui ne dépendant que de l'électrolyte à T donnée), on a alors :

- la résistivité ρ telle que

$$R = \rho \frac{L}{S} \text{ Avec } \rho : \text{résistivité du milieu conducteur (} \rho \text{ en } \Omega \cdot \text{m, L en m et S en m}^2\text{)}$$

On établie que la résistance R d'un milieu conducteur, de longueur L et de section constante S.

- La conductivité $\sigma = \frac{1}{\rho}$ (σ en S /m) on alors $G = \sigma \frac{S}{L}$

Pour caractériser les ions constituant cet électrolyte, on définit la mobilité ionique

μ_i . Elle représente la capacité de l'ion à se mettre en mouvement lorsque l'on applique un champ électrique E.

Chaque ion présent dans la solution contribue à la conductivité totale de celle-ci

$$V_i = \mu_i \cdot E \text{ (} V_i \text{ vitesse en m/s, E en V /m et } \mu_i \text{ en m}^2 \text{/V.s)}$$

μ_i ne dépend pas de la concentration de l'ion considéré mais de la concentration ionique totale : elle diminue quand C augmente. Quand C tend vers 0 (solution infiniment diluée) μ_i tend vers une valeur limite μ_i^0 appelée mobilité ionique limite.

c. Conductivité molaire ionique d'un ion en solution :

La conductivité molaire ionique d'un soluté est le rapport de la conductivité de la solution sur sa concentration.

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c}$$

Λ : Conductivité molaire en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

σ : conductivité de la solution en S.m^{-1}

c : concentration de la solution en mol.m^{-3}

10.1. Conductivité d'une solution ionique quelconque :

1. Définition

Soit une solution ionique quelconque contenant p ions mono chargés différents notés X_i et de concentrations $[X_i]$ et de conductivités molaires ioniques λ_i

$$\text{Soit } \sigma = \sum_{i=1}^p \lambda_i \cdot [X_i]$$

Pour les calculs de conductivité, il est important que la concentration de la solution ne dépasse pas 10^{-2} mol/l.

2. Facteurs influençant la conductivité :

▪ Concentration :

La conductivité d'une solution électrolytique augmente si la concentration des espèces chimiques présentes dans cette solution augmente.

▪ Température :

La conductivité d'une solution électrolytique augmente si la température de cette solution augmente.

▪ Variation de la conductivité équivalente avec C

Quand la concentration diminue, la conductivité équivalente augmente et tend vers une limite ou « CONDUCTIVITE à dilution infinie ou CONDUCTIVITE EQUIVALENTE LIMITE »

➤ Relation de KOHLRAUCH

Pour des solutions diluées d'électrolytes forts, la conductivité équivalente λ_c et la conductivité équivalente limite sont reliées par une relation empirique

$$\lambda_c = \lambda_0 - k \sqrt{c}$$

λ_c = conductivité à la concentration c.

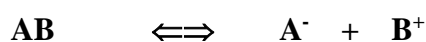
On assiste à deux types de comportement

- Les électrolytes forts présentent une valeur élevée de λ_c à toutes les concentrations.
- Les électrolytes faibles manifestent une faible λ_c jusqu'à de très faibles concentrations.

11. Théorie de l'ionisation :

Travaux d'Arrhenius et Ostwald

a. Arrhenius (1887) : existence d'un équilibre dans une solution d'électrolyte AB



- Quand la dilution augmente l'équilibre est déplacé dans le sens (1) donc à dilution infinie ($C \rightarrow 0$) l'ionisation est totale dans ces conditions :

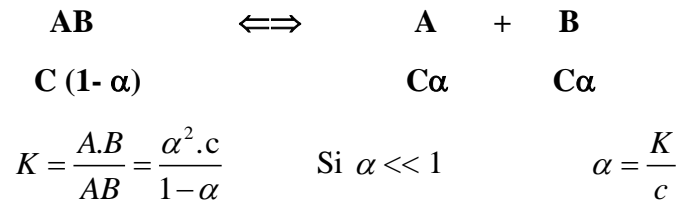
λ_0 mesure le nombre total d'ions susceptibles d'être produits

λ_C mesure le nombre d'ions présents à une concentration C

- Si l'on considère constantes les vitesses de migration, on a le rapport :

b. Ostwald (1888) :

Applique la loi d'action de masse à l'ionisation d'un électrolyte binaire AB



C'est la loi de dilution d'Ostwald

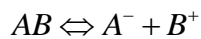
- Cette loi est vérifiée expérimentalement dans le cas d'électrolytes faibles

- Dans le cas des électrolytes forts la loi de dilution d'Ostwald n'est pas vérifiée.

12. Ionisation (coefficient d'ionisation α , force ionique I, Activité a, coefficient D'activité γ).

12.1. Coefficient d'ionisation α :

C'est le rapport du nombre de molécules ionisées au nombre de molécules introduites dans la solution (α ne peut varier que de 0 à 1)



$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AB]} = \frac{[B^+]}{[B^+] + [AB]}$$

Si C est la concentration initiale en AB (avant ionisation) :

$$[A^-] = [B^+] = \alpha C \quad \text{et} \quad [AB] = (1-\alpha)C$$

La constante K qui réagit l'équilibre de dissociation :

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

Peut être définie par rapport a α et à C selon :

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

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

Exemple : dans le cas des acides faibles HA dont la concentration initiale est égale à C_A , la dissociation dans l'eau est la suivante :



La constante d'acidité K_a est égale à :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha)}$$

12.2. Force ionique (I ou μ) :

Elle permet d'apprécier l'encombrement ionique d'une solution : elle correspond à la demi-somme de la concentration de chacun des ions (C_i , exprimée en molarité) multipliée par la charge (Z_i) de cet ion à la puissance 2

$$I = \frac{1}{2} (C_a Z_a^2 + C_b Z_b^2 + \dots \dots C_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

Remarque : il est évident que les substances non ionisables (glucose, saccharose...) ne modifient pas la force ionique.

12.3. Activité (a), coefficient d'activité (γ) :

a. Activité chimique d'une espèce en solution :

En solution, toutes espèces chimiques (ions, molécules...) va interagir avec ses voisins

Ceci est d'autant plus vrai dans le cas d'un mélange solvant-soluté au sein duquel des interactions soluté/soluté et soluté/solvant peuvent être envisagées pour les espèces dissoutes.

Dans le cas d'une solution dite "idéale", on suppose que chaque molécule de soluté n'est soumise à aucune interaction ce qui signifie que la concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible en vue d'une réaction chimique.

Au contraire, dans une solution réelle, il existe de nombreuses interactions qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique.

Ainsi la concentration disponible en soluté ne sera pas véritablement la concentration du soluté « libre » en solution capable de réagir. Cet écart à l'idéalité va nous obliger à introduire une grandeur correctrice : l'activité d'un constituant.

$$a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C^0}$$

C_i : concentration de l'espèce i dans le mélange

C° : Concentration de référence égale à 1 mol/l

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i dans le mélange

Il est aussi possible de définir l'activité d'une espèce chimique en utilisant l'échelle des fonctions molaires.

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i = \frac{\gamma_i n_i}{n_t}$$

X_i : fraction molaire de l'espèce i dans le mélange

n_i : nombre de moles de l'espèce i dans le mélange

n_t : nombre de moles total de l'espèce en solution

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i dans le mélange

Dans le cas, lorsque le constituant i devient pur en solution, n_i tend vers n_t et sa fraction molaire tend vers 1.

b. Corps pur :

$$n_i \rightarrow n_t \text{ Ce qui implique } \left(X_i = \frac{n_i}{n_t} \right) \rightarrow 1$$

1. Activité (a) : lorsque la force ionique n'est pas négligeable, dans l'expression des constants d'équilibre la concentration ionique doit être remplacée par l'activité a en raison des interactions entre les ions.

En effet $a < C$ **sauf** à dilution infinie ou $a = C$ (dans le cas très particulière de solutions très concentrées, a peut-être supérieur à C).

➤ Cas des solutions idéales :

Aucun correctif n'est nécessaire, on assimile donc activité et concentration

$$a_i = C_i \Rightarrow \gamma_i = 1$$

➤ Cas des solutions réelles :

La concentration disponible est inférieure à la concentration apportée, soit :

$$a_i \leq C_i \Rightarrow \gamma_i \leq 1$$

➤ Cas des solutions diluées :

Dans le but de simplifier les calculs, il est couramment admis que pour une solution diluée (Concentration inférieure ou égale à 10^{-3} mol/l) il est possible d'assimiler activité et Concentration pour le soluté « i ».

$$a_i \equiv C_i$$

➤ Cas d'une espèce « seule dans sa phase » :

Une espèce dite pure peut être considérée comme étant « seule dans sa phase »

Or, on sait que dans un mélange, les interactions soluté-soluté et solvant-soluté sont négligeables si la solution est très diluée, ce qui est résumé par la relation suivante : $\lim_{X_i \rightarrow 1} = 1$

Dans le cas d'un corps pur :

$$\gamma_i = 1 \text{ et } X_i = 1 \Rightarrow a_i = \gamma_i \cdot X_i = 1$$

Ce qui implique : $a_{\text{liquide pur}} = 1$ et $a_{\text{solide}} = 1$

➤ **Cas du solvant :**

Par définition, en solution, le solvant S est l'espèce majoritaire devant les solutés

$$n_{\text{solvant}} \gg \sum n_{\text{soluté}}$$

Ce qui implique que :

$$X_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} \approx \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}}} = 1$$

On conclut donc que l'activité d'un solvant est proche de 1. En pratique, on considérera la plupart de temps qu'en solution : $a_{\text{solvant}} = 1$

2. Coefficient d'activité (γ) :

Il permet de calculer l'activité à partir de la concentration C :

$$a = \gamma C$$

L'activité (a) étant inférieure (ou pratiquement égale) à la concentration C, le coefficient d'activité γ est inférieur (ou, au plus égal) à 1.

Le calcul de γ fait intervenir la force ionique I, deux coefficients (A et B) liés au solvant et le rayon de l'ion solvate (r).

Si $I \leq 0.2$:

$$-\log \gamma_i = \frac{AZ_i^2 I^{1/2}}{(1 + B.r.I^{1/2})}$$

Dans l'eau à 20°C, si r est exprimé en picomètre : A = 0.504, B = 3.3.10⁻³

Remarque :

Il est possible d'utiliser des formules simplifiées dans le cas de l'eau en considérant que le rayon des ions solvates est en moyenne égal à 330 picomètres

Deux cas sont alors à considérer :

$$I < 0.02 : -\log \gamma_i = 0.504 Z_i^2 I^{1/2}$$

$$0.02 < I < 0.2 : -\log \gamma_i = \frac{0.504 Z_i^2 I^{1/2}}{(1 + I^{1/2})}$$

Quand les solutions deviennent concentrées ($I > 0.1$ mol/l), ces deux lois deviennent inopérantes.