

LES SOLUTIONS IONIQUES.

1. OBTENTION DE SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES.

1.1. MISE EN SOLUTION D'UN SOLIDE IONIQUE.

Dispositif.

On introduit dans un électrolyseur une solution de chlorure de sodium dans l'eau distillée.

Observations.

Quand l'électrolyseur, contenant une solution de chlorure de sodium, est placé dans le circuit alimenté par un générateur continu, l'ampèremètre indique le passage d'un courant.

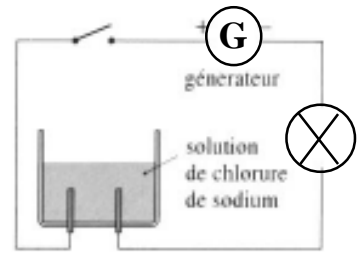
Conclusion.

Les tests de reconnaissance (voir complément) permettent d'affirmer qu'une solution de chlorure de sodium contient des ions Na^+ et des ions chlorure Cl^- .

Une solution de chlorure de sodium conduit le courant électrique parce qu'elle contient des porteurs de charges: les ions Na^+ et Cl^- .

On dit que c'est une *solution électrolytique*, car elle contient des ions.

La solution de chlorure de sodium contient des ions parce que le chlorure de sodium à l'état solide est constitué d'ions. Il fait partie des *solides ioniques*.

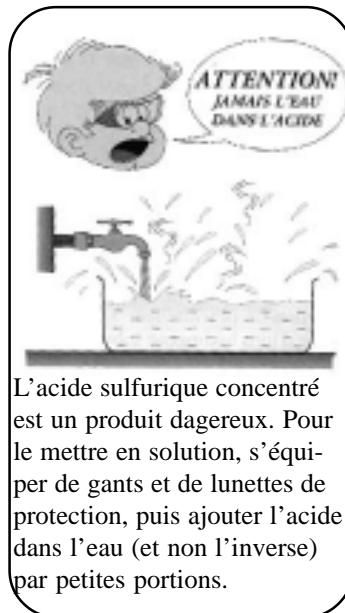


Complément.

On caractérise les ions Na^+ présents dans la solution par la couleur jaune de la flamme caractéristique de l'élément sodium.

On caractérise les ions chlorure Cl^- présents dans cette même solution par la formation d'un précipité blanc caractéristique, après ajout d'une solution de nitrate d'argent.

1.2. MISE EN SOLUTION D'UN LIQUIDE.



Dispositif.

On introduit dans un bécher, environ 100 mL d'eau distillée. On place un thermomètre et on y ajoute environ 10 mL d'acide sulfurique concentré avec les précautions d'usage. On observe l'indication du thermomètre.

Observation.

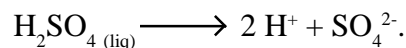
La température s'élève de quelques dizaines de degrés lorsqu'on dissout l'acide sulfurique dans l'eau.

Conclusion.

L'acide sulfurique concentré est de l'acide sulfurique pur; il est constitué de molécules H_2SO_4 . Les expériences montrent que:

- il se produit une réaction chimique quand on verse de l'acide sulfurique dans l'eau (élévation de température est due au fait que cette réaction est fortement exothermique).
- cette réaction produit des ions H^+ et des ions SO_4^{2-} .

Nous représentons provisoirement cette mise en solution par l'équation:



Remarque.

Tous les liquides miscibles à l'eau ne donnent pas de solutions ioniques; ainsi, l'éthanol se dissout dans l'eau en restant sous forme moléculaire.

1.3. MISE EN SOLUTION D'UN GAZ.

Dispositif.

On remplit un ballon avec du chlorure d'hydrogène sec, puis on le ferme avec un bouchon percé d'un tube en verre. Un tube de caoutchouc fermé par un épingle isole le gaz d'un cristalliseur rempli d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'hélianthine.

On ouvre la pince.

Observation.

Un jet d'eau se forme, car le chlorure d'hydrogène se met rapidement en solution et, par conséquent, une dépression se crée dans le ballon.

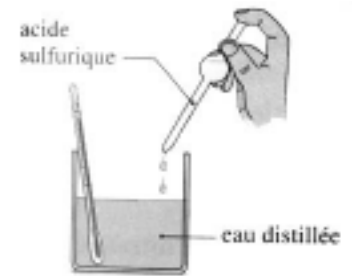
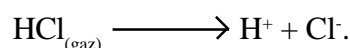
Conclusion.

Le jet d'eau est de couleur rouge: la solution contient donc des ions H^+ en quantité importante.

Le précipité blanc qui se forme dans la solution de nitrate d'argent (voir complément) caractérise la présence d'ions chlorure Cl^- dans la solution d'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'hydrogène est un gaz formé de molécules de formule HCl . Sa solution porte le nom de solution d'acide chlorhydrique.

Puisque cette solution contient des ions H^+ et Cl^- , nous écrivons provisoirement l'équation correspondante:



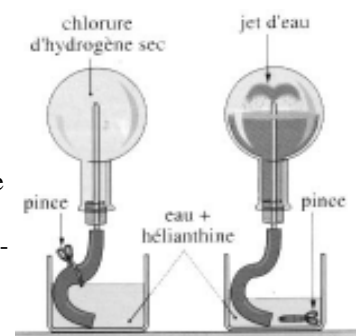
Complément.

Dans un verre contenant de l'hélianthine, on ajoute quelques gouttes de la solution d'acide sulfurique obtenue.

La couleur rouge obtenue caractérise un milieu acide, c'est-à-dire la présence d'ions H^+ en quantité importante.

Dans un verre contenant une solution de chlorure de baryum, on ajoute quelques gouttes de la solution d'acide sulfurique obtenue.

Le précipité blanc qui se forme caractérise la présence d'ions sulfate SO_4^{2-} dans la solution d'acide sulfurique.



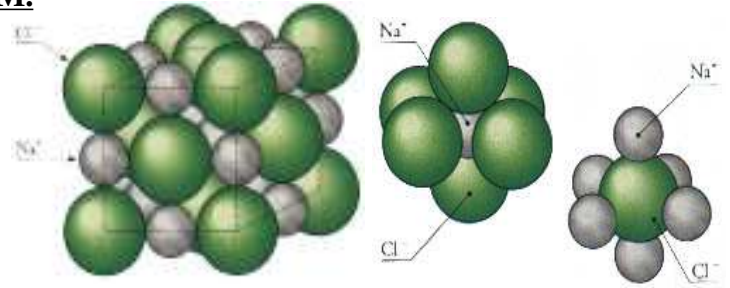
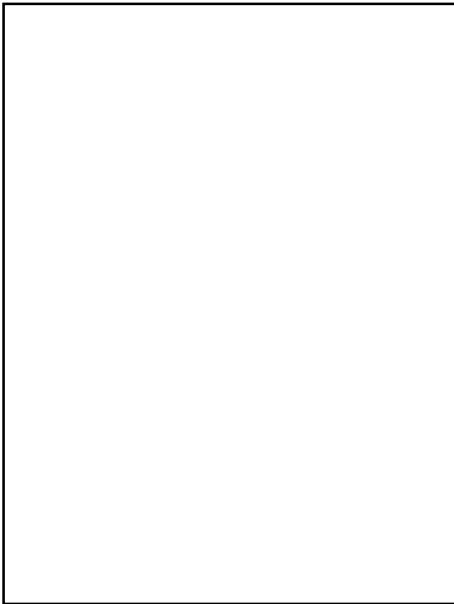
1.4. CONCLUSION.

On obtient une solution électrolytique quand on met en solution dans l'eau: - un solide ionique (comme le chlorure de sodium);
- certains liquides (comme l'acide sulfurique H_2SO_4);
- certains gaz (comme le chlorure d'hydrogène HCl).

2. LA STRUCTURE DES SOLIDES IONIQUES.

2.1. EXEMPLES.

2.1.1. CAS DU CHLORURE DE SODIUM.



Le cristal de chlorure de sodium est électriquement neutre: le nombre d'ions Na^+ est égal au nombre d'ions Cl^- ; On lui attribue la formule $NaCl$, dite formule statique ou formule de composition qui traduit l'électronéutralité du cristal.

Dans le cristal de chlorure de sodium, chaque ion Na^+ est entouré de 6 ions Cl^- disposés en octaèdre. De même, autour de chaque ion Cl^- , on retrouve 6 ions Na^+ .

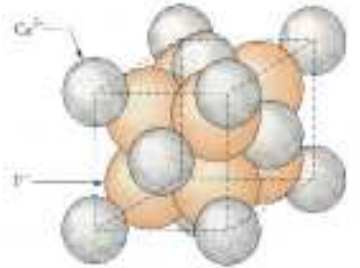
Cette disposition répétée des millions de fois, conduit à un cristal de forme cubique. Les ions Na^+ occupent les sommets et les centres des faces d'un cube. Il en est de même pour les ions Cl^- .

2.1.2. CAS FLUORURE DE CALCIUM.

Le fluorure de calcium ou fluorure est un solide ionique constitué d'ions calcium Ca^{2+} et fluorure F^-

Les ions fluorures F^- se trouvent aux sommets d'un réseau cubique. Les ions Ca^{2+} occupent les centres de cubes alternés.

La fluorine est neutre: le nombre d'ions F^- est le double du nombre de Ca^{2+} . La formule statique du fluorure de calcium est CaF_2 .



2.2. COHESION DU CRISTAL.

Dans un cristal ionique, chaque ion est en contact avec des ions de charge opposée, qui sont ses plus proches voisins. Les forces d'interaction coulombienne entre l'ion et ses plus proches voisins sont attractives.

Dans un cristal ionique, il existe également des forces de répulsion entre ions de même signe.

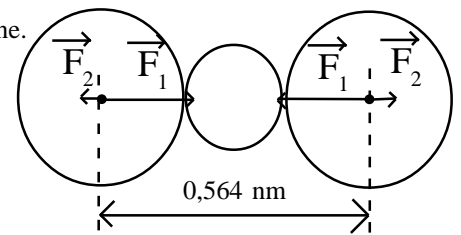
On calcule:

- les 2 forces de répulsion F_2 et F_2' s'exerçant entre deux ions chlorure entourant un ion sodium.

$$F_2 = F_2' = 9 \times 10^9 \times \frac{(1,6 \times 10^{-19})^2}{(0,564 \times 10^{-9})^2} = 7,24 \times 10^{-10} \text{ N}$$

- les forces d'attraction F_1 et F_1' entre ion sodium et ion chlorure, se calcule en remarquant que la distance qui sépare l'ion Na^+ d'un ion Cl^- est la moitié de celle séparant les deux ions Cl^- .

$$F_1 = F_1' = 9 \times 10^9 \times \frac{(1,6 \times 10^{-19})^2}{(0,282 \times 10^{-9})^2} = 29,0 \times 10^{-10} \text{ N} \quad \text{soit quatre fois plus que pour } F_2 \text{ et } F_2'.$$



Si l'on compare ces forces aux poids des deux ions Na^+ et Cl^- (respectivement $3,74 \times 10^{-25}$ et $5,78 \times 10^{-25}$ N), on constate que les forces électrostatiques sont environ 10^{14} fois supérieures, ce qui explique la cohésion du chlorure de sodium et, en général, traduit celle des corps purs ioniques.

Les ions sont donc répartis de telle façon que les attractions l'emportent sur les répulsions.

L'ensemble des *interactions coulombiennes* maintient les ions à leur place au sein du cristal, ce qui lui confère une grande cohésion.

Remarque.

Contrairement aux métaux, les solides ioniques ne contiennent pas d'électrons libres. Ce sont des isolants électriques.

2.3. LES CRISTAUX IONIQUES.

Un solide ionique est constitué d'anions et de cations régulièrement disposés dans l'espace. Chaque ion est attiré par les ions de signes opposés qui l'entourent, ce qui assure la cohésion du solide. L'ensemble est électriquement neutre.

La formule, dite formule statistique, indique la nature et la proportion des ions présents sans en mentionner les charges.

A l'échelle macroscopique, on observe des structures régulières appelées cristaux.

3. CARACTERE DIPOLAIRE DE CERTAINES MOLECULES

3.1. NOTION D'ELECTRONEGATIVITE.

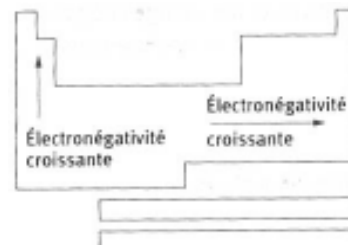
Une liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun par chaque atome d'un électron de sa couche électronique externe.

Cependant, les atomes engagés dans une liaison covalente n'ont pas tous la même tendance à attirer les électrons de la liaison. Cette tendance est désignée par le terme *électronégativité*.

Plus un atome est électronégatif et plus il aura tendance à attirer les électrons de la liaison covalente dans laquelle il est engagé.

Il y a une relation entre l'électronégativité d'un élément et sa place dans la classification périodique:

- les éléments les plus électronégatifs sont placés en haut à droite de la classification périodique (excepté les gaz rares);
- les éléments situés en bas à gauche de la classification périodique sont les moins électronégatifs.



L'électronégativité des éléments augmente de gauche à droite dans une ligne et de bas en haut dans une colonne du tableau périodique.

Remarque.

De nombreux gaz sont solubles dans l'eau, mais leurs solutions ne contiennent pas d'ions.

Par exemple, le dioxygène de l'air, dont la solubilité dans l'eau est de l'ordre de 10^{-3} mol.L⁻¹, se dissout sous forme moléculaire. Cette dissolution est responsable de la vie aquatique.



Linus Carl Pauling
(1901-)

Prix Nobel de chimie en 1954
Prix Nobel de la paix en 1962.

Chimiste américain, introduit en 1932 le concept d'électronégativité. C'est lui qui établit en 1952 avec ses collaborateurs, que les protéines ont une structure en hélice. Il a développé une théorie moderne de la liaison chimique, qu'il a exposé dans "The nature of Chemical Bond", un des plus importants ouvrages de chimie du XXe siècle. Ses travaux sur la structure moléculaire lui valent le prix Nobel de Chimie en 1954.



Il reçoit en 1962 le prix Nobel de la Paix pour son opposition aux armes atomiques. Il est le premier scientifique à recevoir deux prix Nobel à part entière.

3.2. MOLECULES DIATOMIQUES.

Une molécule diatomique est composée de deux atomes reliés entre eux par une liaison covalente. Ce type de molécule est linéaire: il existe toujours une droite passant par les centres des deux atomes.

3.2.1 MOLECULES APOLAIRES.

Si les deux atomes de la molécule sont identiques, les électrons de la liaison covalente ne sont pas davantage attirés par un atome que par l'autre. Une telle molécule est dite *apolaire*.

3.2.2. MOLECULES POLAIRES.

Si les deux atomes d'une molécule diatomique présentent une forte différence d'électronégativité, les électrons de la liaison covalente sont attirés du côté de l'atome le plus électronégatif. La liaison est dite *polarisée* et la molécule *polaire*.

Du point de vue électrostatique, la molécule se comporte comme deux charges ponctuelles opposées, situées à une distance très petite l'une de l'autre. Un tel système constitue un dipôle électrostatique.

3.3. LE CAS DE L'EAU.

3.3.1. APPROCHE EXPERIMENTALE.

Dispositif. On approche un bâton d'altuglass (une matière plastique), frotté dans un chiffon de laine, d'un mince filet d'eau s'écoulant d'une burette.

Observations.

Le bâton d'altuglass chargé d'électricité positive attire le filet d'eau.

Conclusion.

Les molécules d'eau contenues dans le filet d'eau s'orientent en présentant au bâton chargé leur pôle chargé du signe opposé. La distance séparant les charges de signes contraires étant inférieure à celle séparant les charges de même signe, c'est l'attraction qui l'emporte.



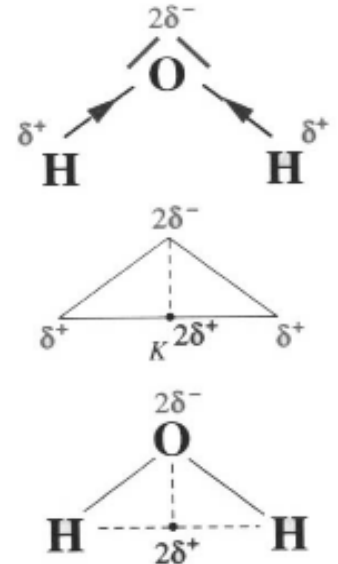
3.3.2. LA MOLECULE D'EAU.

La molécule d'eau est formée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Elle n'est pas linéaire mais coudée, avec un angle de 104,5°.

Dans ce cas, le barycentre des charges négatives ne coïncide pas avec celui des charges positives. C'est une molécule polaire.

On peut remarquer que si la molécule d'eau était linéaire, les barycentres des charges positives et négatives seraient confondus sur le centre de symétrie de la molécule. Elle serait alors apolaire. C'est le cas de la molécule de dioxyde de carbone, puisque les liaisons C=O sont polarisées, mais la symétrie de cette molécule fait qu'elle n'est pas polaire.

Le caractère dipolaire d'une molécule dépend non seulement de l'électronégativité des atomes qui la composent, mais également de la structure géométrique de la molécule.



4. SOLVATION DES IONS.

4.1. LE PHENOMENE DE SOLVATATION.

On prépare des solutions ioniques appelées aussi solutions électrolytiques par dissolution dans l'eau de solides ioniques, de liquides ou de gaz.

La dissolution d'un électrolyte dans l'eau peut être décrite par trois étapes: la **dissociation** de l'électrolyte, la **solvation** et la **dispersion**.

La dissociation.

Il y a dissociation du cristal ionique ou de la molécule de soluté avec formation d'ions en solution. Cette dissociation est due à l'action électrostatique attractive des molécules d'eau.

La solvation.

Par attraction électrostatique, les ions passés en solution s'entourent d'un «bouclier» de molécules d'eau, qui les empêche alors de se rapprocher les uns des autres pour former des liaisons entre eux. C'est le phénomène de **solvation**. On le nomme également **hydratation** dans le cas où le solvant est de l'eau.

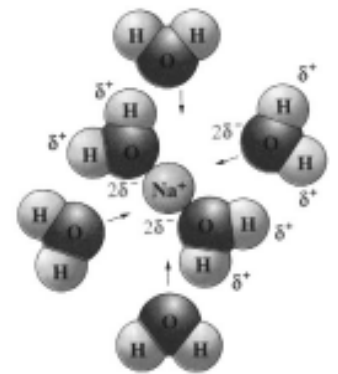
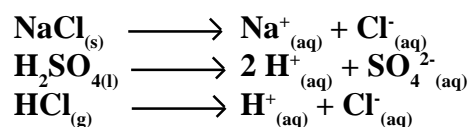
Un cation tend à s'entourer de molécules d'eau qui lui présentent leur pôle négatif (oxygène). Dans le cas d'un anion, c'est le pôle positif des molécules d'eau qui se tourne vers l'ion (hydrogène).

En solution aqueuse, tous les ions sont solvatés, c'est-à-dire entourés d'un cortège de molécules d'eau.

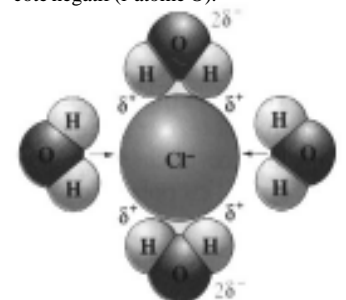
La dispersion.

Les ions hydratés se dispersent dans la solution au bout d'un temps plus ou moins long (considérablement écourté lorsque l'on agite la solution), la solution est homogène. C'est la **dispersion**.

Il n'est pas possible de connaître le nombre de molécules d'eau solvatant un ion Na⁺ ou un ion Cl⁻. On écrit la formule de ces ions en l'accompagnant de (aq) qui signifie en solution aqueuse. Les mises en solution du chlorure de sodium, de l'acide sulfurique et du chlorure d'hydrogène s'écrivent donc:



Solvation de l'ion Na⁺ par les molécules d'eau. Celles-ci s'approchent par leur côté négatif (l'atome O).



Solvation de l'ion Cl⁻ par les molécules d'eau. Celles-ci s'approchent par leur côté positif (l'atome H).

4.2. SOLVATATION DU PROTON.

En solution aqueuse, le proton H^+ , comme tous les autres ions, est associé à des molécules d'eau; on peut le représenter par $H^+(aq)$.

Mais il peut s'associer par une véritable liaison chimique à une molécule d'eau pour former l'ion oxonium H_3O^+ , lui-même solvato par des molécules d'eau.

On représente le proton en solution aqueuse par $H^+_{(aq)}$ ou H_3O^+ .

5. CONCENTRATION MOLAIRE.

5.1. CONCENTRATION MOLAIRE D'UNE SOLUTION.

La concentration molaire d'une solution indique de quelle manière elle a été préparée. Elle est notée c et elle est numériquement égale à la quantité de matière de soluté dissoute pour obtenir 1,0 L de la solution. On aura la relation:

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

c : concentration molaire (mol.L^{-1})
 n : quantité de matière de soluté (en mol)
 V : volume de la solution (en litres).

Exemple.

On dira que la concentration molaire d'une solution de chlorure de sodium est $c = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$.

5.2. CONCENTRATION MOLAIRE D'UNE ESPECE DISSOUE.

Notons X l'espèce dissoute, X pouvant être une molécule ou un ion. Sa concentration molaire dans la solution se note $[X]$ et elle est numériquement égale à la quantité de matière de l'espèce X présente dans 1,0 L de la solution. On aura la relation:

$$[X] = \frac{n_X}{V}$$

$[X]$: concentration molaire de l'espèce X (mol.L^{-1})
 n : quantité de matière de l'espèce X (en mol)
 V : volume de la solution (en litres).

Exemple.

On dira que la concentration molaire des ions sodium dans une solution de chlorure de sodium est $[Na^+] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$.

5.3. MISE EN SOLUTION D'UN SOLIDE IONIQUE.

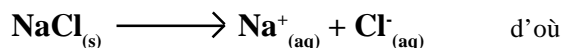
5.3.1. PROPRIETE FONDAMENTALE.

La mise en solution dans l'eau de chlorure de sodium NaCl provoque l'effondrement du cristal et libère tous les ions Na^+ et Cl^- qui se répandent dans la solution et se solvatent. Il n'existe aucune espèce NaCl en solution.

Lors de la dissolution d'un solide ionique, la dispersion de ses ions dans la solution est totale.

5.3.2. CONSEQUENCE: RELATION ENTRE LES CONCENTRATIONS.

Soit une solution de chlorure de sodium de concentration c ; le soluté est le chlorure de solution NaCl qui a dispersé ses ions lors de la dissolution:

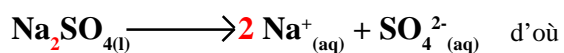


Quantités apportées	n_0	0	0
Quantités en solution	0	n_0	n_0

$$C = \frac{n_0}{V} \quad \text{et } [\text{Na}^+_{(aq)}] = \frac{n_0}{V} = C$$

$$\text{et } [\text{Cl}^-_{(aq)}] = \frac{n_0}{V} = C$$

Soit une solution de sulfate de sodium de concentration c ; le soluté est le chlorure de solution Na_2SO_4 qui a dispersé ses ions lors de la dissolution:



Quantités apportées	n_0	0	0
Quantités en solution	0	$2 n_0$	n_0

$$C = \frac{n_0}{V} \quad \text{et } [\text{Na}^+_{(aq)}] = \frac{2 n_0}{V} = 2 C$$

$$\text{et } [\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}] = \frac{n_0}{V} = C$$