

1. Définition :

Une **solution** est un mélange de deux matières ou plus, elle est constituée de :

- **Solvant** : la matière qui existe en plus grande quantité.
- **Soluté** : la matière (les matières) qui existe en faible quantité.

SOLUTION = SOLUTÉ + SOLVANT (mélange homogène, une seule phase)

2. Solution aqueuse :

Une solution dans laquelle l'eau est le solvant. Les molécules d'eau entourent les molécules du soluté.

3. Solution électrolytique :

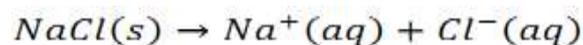
Ce sont des solutions conductrices du courant électrique. L'étude de ces solutions a montré la présence des ions libres et indépendants.

En appliquant un champ électrique entre deux électrodes d'une cellule contenant une solution électrolytique, les cations (ions à charge positive) se déplacent vers la cathode (électrode à charge négative) et les anions (ions à charge négative) se déplacent vers l'anode (électrode à charge positive).

4. Types des électrolytiques :

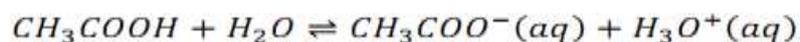
4.1. Électrolytiques forts : des matières qui se dissocient complètement dans l'eau donnant des solutions de bonne conductivité électrique (comme les bases et les acides forts) ;

Exemple : Chlorure du sodium



4.2. Électrolytes faibles : des matières qui se dissocient partiellement dans l'eau donnant des solutions de faible conductivité électrique (comme les bases et les acides faibles).

Exemple : l'acide acétique.

**4.3. Solution non-électrolytique :**

Soluté est présent sous forme de molécules neutres.

- petites molécules organiques : ex. glucose dans l'eau, oxygène dans l'eau, EtOH dans l'acétone.
- macromolécules : ex. un enzyme dans l'eau.

5. Classification des solutions :

-Selon la charge

-Selon la taille

1-Selon que les particules du corps dissous sont électriquement neutres ou chargées.

Les solutions neutres (molécules).

Les solutions électrolytiques (ions).

2- Selon la taille des particules.

Les cristaalloïdes ou Les solutions micromoléculaires les solutions macromoléculaires ou colloïdes (entre 10^3 et 10^9 atomes).

6. Caractéristiques quantitatives des solutions :

La définition quantitative d'une solution se donne par :

6.1.La fraction molaire :

La fraction molaire f_i d'un constituant i s'exprime par le rapport de nombre de mole moléculaires n_i de ce constituant au nombre de moles moléculaires total n_{tot} de la solution.

$$f_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{n_i}{n_0 + \sum n_j}$$

n_0 : nombre de mole du solvant.

n_j : nombre de soluté.

Remarque : En solutions biologiques, la fraction molaire de l'eau est toujours très proche de 1 et celles des solutés très petites devant 1.

Exemple:

Solution de 36 g de glucose ($M = 180$) dans un litre de solution aqueuse ($M = 18$ pour l'eau)

Calculer la fraction molaire de glucose ?

6.2.Le pourcentage de fraction :

$$P = f_i \cdot 100 \quad (\%)$$

P : pourcentage (%)

f_i : Fraction molaire (sans unité)

6.3. Concentration pondérale (C pondérale) :

Concentration massique (pondérale): rapport de la masse (m) de soluté S au volume (V) de la solution.

$$C_p = m/V \quad (\text{kg/m}^3)$$

m : masse de soluté

V : volume de solution

6.4. Concentration molaire (molarité) :

Concentration molaire est rapport du nombre de moles de soluté (n) par unité de volume de solution (mol.m^{-3} , mol.l^{-1} ou, plus souvent en biologie, mmol.l^{-1}).

$$C_M = C_{\text{Molaire}} = n/V \quad (\text{mol/l})$$

n : nombre de moles de soluté

V : volume de solution.

Exemple

Deux litres d'une solution aqueuse contenant une masse $m = 17,55$ g de NaCl de masse molaire $M = 58,5$ g/Mol. Calculer la molarité de la solution.

6.5. Relation entre C_p et C_M :

$$C_p = m/V \dots\dots(1)$$

$$C_M = n/V \dots\dots(2)$$

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow C_p = \frac{m}{n} C_M$$

$$C_p = M \cdot C_M$$

M est la masse molaire du soluté.

6.6. Concentration molale (molalité) :

Concentration molale est nombre de mole de soluté dissoute dans un kilogramme de solvant (mol/kg).

$$C_m = \frac{n}{m_{\text{solvant}}} \quad (\text{mol/g ou ml/Kg})$$

6.7. Concentration osmolaire (Osmolarité, w_M) :**Définition :**

On définit la concentration molaire particulière ou osmolarité comme étant le nombre de moles particulières (molécules et ions) dissoutes par litre solution.

$$w_M = i \cdot C_M = C_M (1 + \alpha \cdot (\beta - 1))$$

Unité : osmol/l, mosmol/l

i : coefficient d'ionisation

α : le degré de dissociation du soluté dans le solvant considéré.

β : le nombre d'ions fournis par la dissociation d'une seule molécule de soluté.

Remarque :

L'osmolarité est la somme du nombre de moles non dissociées et du nombre d'ions grammes dans un litre de solution. Dans l'exemple suivant, l'osmolarité de la solution :

	NaCl	\Leftrightarrow	Na ⁺	+	Cl ⁻
t = 0	C_M		0		0
t	$C_M (1 - \alpha)$		αC_M		αC_M

$$w_M = C_M (1 - \alpha) + \alpha C_M + \alpha C_M = C_M (1 + \alpha)$$

6.8. Concentration osmolale (Osmolalité, w_m) :

$$w_m = C_m (1 + \alpha \cdot (\beta - 1))$$

Unité : osmol/Kg

α : le degré de dissociation du soluté dans le solvant considéré.

β : le nombre d'ions fournis par la dissociation d'une seule molécule de soluté.

6.9. La concentration ionique :

La concentration ionique est la quantité d'ions présents dans une solution.

$$C_i = C_i^+ + C_i^-$$

$$C_i = (n^+ \alpha C_M) + (n^- \alpha C_M) = \alpha C_M (n^+ + n^-) = \alpha \beta C_M$$

Avec : C_i : La concentration ionique de la solution Mole d'ion/m³

C_i^+ : La concentration ionique des cations Mole d'ion/m³

C_i^- : La concentration ionique des anions Mole d'ion/m³

n^+ : Nombre de mole des cations

n^- : Nombre de mole des anions

α : Degré de dissociation ionique du soluté qui varie entre 0 (pas de dissolution) et 1 (dissolution totale)

C_M : La concentration molaire de la solution Mole/m³

6.10. Concentration équivalente :

L'équivalent (Eq) : Représente la quantité de matière transportant une charge d'un Faraday.

Le Faraday (F) : C'est la charge globale d'une mole de charges élémentaires.

$$1F = N_A \cdot e = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ Coulombs.}$$

Pour une solution contenant des espèces ioniques différentes, sa concentration équivalente

$$C_{\text{éq}} = C_{\text{eq}^+} + C_{\text{eq}^-} = \sum_i C_i^+ |Z_i^+| + \sum_j C_j^- |Z_j^-|$$

Remarque :

Une solution étant électriquement neutre, on donc :

$$\sum_i C_i^+ |Z_i^+| = \sum_j C_j^- |Z_j^-|$$

et on en déduit que:

$$C_{\text{éq}} = 2 \sum_i C_i^+ |Z_i^+| = 2 \sum_j C_j^- |Z_j^-|$$

Exemple :

Calculons la concentration équivalente de la solution obtenue par la dissolution de 14,2g de cristaux de Na₂SO₄ dans 500 ml d'eau. Sachant que la masse molaire du sulfate de sodium

$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ g/mol}$

Calculer

1. Nombre de mole
2. Concentration molaire
3. Concentrations ioniques molaires
4. Concentration équivalente de chaque ion
5. La concentration équivalente de la solution.

6.11. Solubilité :

La **solubilité** est la quantité maximale de substance qui peut se dissoudre dans un certain volume d'eau. La solubilité d'un corps pur dépend, pour une température donnée, de la structure du composé et de la nature du solvant.

Pour définir le produit de solubilité pour une solution saturé (qui est, par définition, une solution en équilibre dynamique avec du soluté non dissout) on définit une constante d'équilibre qui est reliée à la constante de solubilité.

6.12. Le Coefficient de dissociation (Degré de dissociation) :

La dissociation partielle ou totale d'un soluté dans l'eau est parfaitement définie par le degré de dissociation α comme suit :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre total des molécules initiales}}, \text{ où } 0 \leq \alpha \leq 1$$

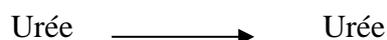
Selon les valeurs du degré de dissociation, on peut distinguer trois cas particuliers :

- Lorsque $\alpha = 0$, nous n'aurons pas une dissociation tel que le **Glucose et l'Urée**.



Dans ce cas, on déduit directement que l'osmolarité est égale à la molarité $w_M = C_M$

Exemple :



$$\alpha = 0 \Rightarrow \beta = 0, i = 1 \Rightarrow w_M = C_M$$

- Lorsque $\alpha < 1$, nous aurons une dissociation partielle telle que CH_3COOH , CaCl_2

Une molécule \longrightarrow Plusieurs particules (des ions + molécules non dissociables).

Dans ce cas, l'expression générale de la concentration osmolaire de la solution devient :

$$w_M = C_M (1 + \alpha \cdot (\beta - 1))$$

Où β représente le nombre des ions créés par la dissociation.

Exemple:



$$\alpha = 0.6, \beta = 3 \Rightarrow i = 1.2$$

$$\Rightarrow w_M = 1.2 C_M$$

- Lorsque $\alpha = 1$, nous aurons une dissociation totale telle que les électrolytes forts (Na_2SO_4 , NaCl , NaOH).

Une molécule Plusieurs particules (que des ions = molécules dissociables). Dans ce cas, on déduit directement que l'osmolarité est égale à la molarité:

$$w_M = \beta C_M$$

Exemple :



$$\alpha = 1, \beta = 2 \Rightarrow i = \beta \Rightarrow w_M = 2 C_M$$

6.13. Coefficient d'ionisation :

Le coefficient d'ionisation i d'un électrolyte fort est égal au rapport entre le nombre de particules obtenues durant la dissociation et le nombre de molécules initiales introduites dans le solvant, soit :

$$i = \frac{\text{nbr de particule}}{\text{nbr de molécule}} = \frac{\text{Osmolarité}}{\text{molarité}} = \frac{w_M}{C_M}$$

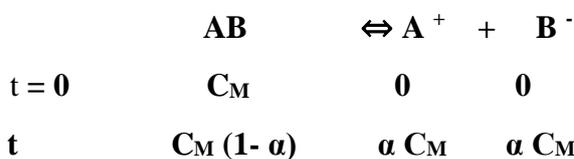
Une autre expression du coefficient d'ionisation décrit le cas des électrolytes faibles :

$$i = 1 + \alpha (\beta - 1)$$

Exemple : Soit une solution de $CaCl_2$ de concentration 8 moles/litre. Le coefficient dissociation est $\alpha = 0,5$. Déterminer le coefficient d'ionisation est l'osmolarité de la solution.

6.14. Constante d'Oswald (constante d'équilibre) :

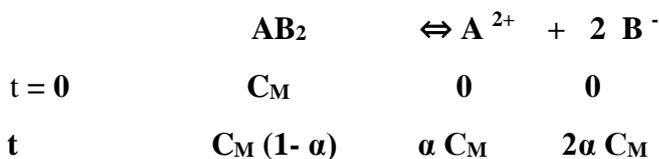
➤ Pour un électrolyte faible binaire du type AB (comme NaCl) :



La constant d'équilibre k définie par :

$$k = \frac{[A^+].[B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha}$$

Pour un électrolyte faible binaire du type AB₂



Dans ce cas, la constant d'équilibre k est égale à :

$$k = \frac{[A^+].[B^-]^2}{[AB]} = \frac{4\alpha^3 C_M^2}{1 - \alpha}$$

6.15. Principe de l'électro-neutralité:

Partant du principe de l'électroneutralité :

La concentration totale en Eq Anionique = La concentration totale en Eq cationique

$$\sum C_{eq}^+ = \sum C_{eq}^-$$

Il devient possible de déterminer la concentration inconnue d'un ion lorsqu'on connaît celles des autres ions de la solution.

Au final l'électro-neutralité de la solution doit être respectée, ce qui se traduit Mathématiquement par :

$$\sum C_i Z_i = 0$$

Par exemple une solution de sulfate de sodium de concentration $C_0=0,1 \text{ mol } l^{-1}$ dans 1 l de solution on a 0,1 mol de SO_4^{2-} et 0,2 mol de Na^+ .

L'électro-neutralité impose :

$$[Na^+] - 2 [SO_4^{2-}] = 0$$

6.16.La force ionique :

La force ionique (notée I ou f_i) est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Elle s'exprime en $mol.l^{-1}$ et est calculée de la manière suivante : C'est l'unité de concentration des solutions électrolytes en activité. Elle fait intervenir à la fois la valence Z et la concentration des ions C_i . Permet d'exprimer globalement la concentration de la solution en particules chargées électriquement.

$$f_i = I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_i^+ Z_1^2 + C_i^- Z_2^2)$$

Où C_i représente la concentration molaire de l'ion i et Z_i sa charge.

Exemple :

Solution de $(NH_4)_2SO_4$, de molarité 3M et $\alpha=1$.



$$C_i^+ = C_i(NH_4)^+ = 6M ; Z_1 = 1$$

$$C_i^- = C_i(SO_4^{2-}) = 3M ; Z_2 = -2$$

$$f_i = I = \frac{1}{2} (6 \times 1^2 + 3 \times 2^2) = 9 \text{ mol/l}$$

7. Conductivité d'une solution d'électrolyte :

7.1. Rappels d'électricité :

Expérience de migration des ions :

Le passage du courant électrique dans une solution résulte d'une double migration des anions et des cations se déplaçant en sens inverse.

Les cations (charge +) se déplacent vers la cathode (électrode reliée au - du générateur).

Les anions (charge -) se déplacent vers l'anode (électrode reliée au + du générateur).

7.2. Mobilité ionique :

En présence d'un champ électrique, les ions bougent d'une vitesse (v^+ , v^-) proportionnelle au champ électrique appliqué et dépend de la densité du milieu environnant, la constante de proportionnalité s'appelle mobilité ionique.

$$v^+ = \mu^+ \cdot E$$

$$v^- = \mu^- \cdot E$$

Dans le système S.I. la mobilité s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Où v : est la vitesse de déplacement de l'ion dans la solution soumise à une différence de potentiel caractérisé par un champ électrique E .

Les mobilités des anions et des cations, notés μ^+ pour les cations et μ^- pour les anions.

7.3. La loi d'ohm :

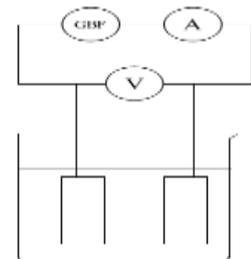
Pour deux électrodes plongées dans une solution électrolytique.

La loi d'ohm s'écrit : **$U = R \cdot I$**

Avec : R : La résistance du matériau Ohm (Ω)

U : Différence de potentiel entre les bornes du matériau Volt (V)

I : Intensité du courant électrique Ampère (A).



7.4. La Conductance d'une portion de solution électrolytique :

La conductance G d'une portion de circuit électrique est égale à l'inverse de sa résistance

$$G = 1/R \quad G \text{ en siemens (S) et } R \text{ en ohm } (\Omega)$$

Loi d'ohm : $I=G.U$

-Pour un conducteur électrolytique, la résistance est définie aussi par :

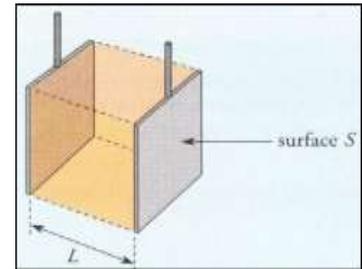
$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Avec : **R** : La résistance du matériau Ohm (Ω)

ρ : La résistivité de la solution Ohm. mètre ($\Omega.m$)

l : Distance entre les deux électrodes (longueur du fil) Mètre (m)

S: Section commune des électrodes (section droite du fil) (m^2).



7.5.Facteurs influant sur la conductivité d'une solution :

- ❖ **La concentration** : plus elle est grande, plus la conductivité de la solution est grande.
- ❖ **La nature de l'électrolyte** : des ions de nature différente peuvent se distinguer par leur charge, leur taille, le nombre de molécules qu'ils solvatent. Les ions n'ont donc pas toute la même aptitude à se déplacer et à conduire le courant.
- ❖ **La température** : lorsque la température augmente, la conductivité augmente aussi car l'agitation thermique est plus importante.

7.6.Principe de mesure de la résistance d'une solution électrolytique :

1. Le pont de wheatstone :

Le pont de Wheatstone est une manipulation utilisée pour mesurer des résistances inconnues. Ce pont est constitué de quatre résistances (deux connues R_1, R_2, R_3 variable et d'une R_x à déterminer) et d'un galvanomètre. Il permettra dans le cas particulier de l'équilibre de déterminer la valeur de la résistance R_x à mesurer.

La cuve est placée dans l'un des quatre branches du pont.

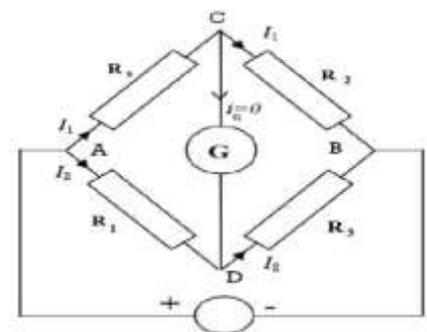
- Le pont est alimenté d'un courant alternatif pour éviter les phénomènes de polarisation.
- Sur la diagonale du pont on place un oscilloscope, galvanomètre ou un écouteur téléphonique.
- On joue sur les résistances R_1, R_2, R_3 pour atteindre l'équilibre.

À l'équilibre, pas de signal dans ce cas on peut calculer $R=R_s$

Lorsque cette condition est satisfaite ($I_G = 0$)

$$V_C - V_D = 0 \quad \text{donc} \quad I_2 = I_3 \text{ et } I_1 = I_s$$

$$V_A - V_C = V_A - V_D = 0 \quad R_s \cdot I_1 = R_1 \cdot I_2$$



$$V_C - V_B = V_D - V_B = 0 \quad R_2 \cdot I_s = R_3 \cdot I_3$$

En divisant les deux égalités obtenues membre, on obtient donc :

$$\frac{R_s}{R_1} = \frac{R_2}{R_3} \Rightarrow R_s = \frac{R_1 R_2}{R_3}$$

Si la cuve à la forme d'un cylindre de section S , la longueur l et dont les bases sont constituées par des électrodes.

La mesure de la résistance ($R=R_s$) permet de mesurer la résistivité.

Puisque:

$$R_s = \rho \frac{l}{S}$$

En déduire la résistivité ρ est :

$$\rho = R_s \frac{S}{l}$$

D'où la conductivité est : $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{S} \cdot \frac{1}{R_s} = \frac{l}{S} \cdot G = K \cdot G$ en $S \cdot m^{-1}$

Où :

$k = \frac{l}{S}$ est dite Constante de cuve en m^{-1} .

G : la conductance en Simense (S).

Donc : La conductivité d'une solution ionique est proportionnelle à la conductance de la solution.

2. Expression de la conductivité :

Un électrolyte donnant des ions de deux signes.

La solution reste électriquement neutre (la somme ses charges des ions d'un signe += -).

$$ZC = Z^+ C^+ = Z^- C^-$$

Alors la conductivité σ est:

$$\sigma = 1/\rho = e ZC(\mu^+ + \mu^-) = \sigma^+ + \sigma^-$$

C: ions/ m^3 = Na mole/ m^3

Donc :

$$\sigma = e N_a ZC(\mu^+ + \mu^-)$$

Sachant que :

$$e \cdot N_a = 1 F = 96500 \text{ C/mole}$$

$$\sigma = F ZC(\mu^+ + \mu^-)$$

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

Pour un type d'ions i , la conductivité qui lui est associée est :

$$\sigma_i = F|Z_i|C_i\mu_i$$

Attention, ici c est en mol/m³

La conductivité totale de la solution est alors la somme des contributions de chaque type d'ions :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = F \sum_i |Z_i| C_i \mu_i$$

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = F C_M (|Z^+| \mu^+ + |Z^-| \mu^-) \quad \text{Loi de Kohlrausch}$$

σ : conductivité totale de la solution en S.m⁻¹.

F: faraday 1F= 96500 C/mole.

μ : mobilités d'ions en m².V⁻¹.s⁻¹.

Z: valence.

3. La conductivité molaire :

On appelle λ_m la conductivité molaire d'une solution d'un soluté unique ; elle est définie comme étant le rapport de la conductivité σ de la solution par la concentration C_M :

$$\lambda_m = \sigma / C_M$$

λ_m : la conductivité molaire ionique en S.m².mol⁻¹.

σ : la conductivité de la solution en S.m⁻¹.

C_M : la concentration molaire en mol.m⁻³.

Remarque :

- Quand la concentration molaire en soluté apporté est faible (< 10⁻² mol/l), la conductivité est proportionnelle à concentration molaire donc la conductivité molaire n dépend pas de la concentration molaire.
- La conductivité molaire est en fonction de la nature des ions en solution

$$\lambda_m = \lambda^- + \lambda^+$$

Donc la conductivité égale à :

$$\sigma = \lambda_m . C_M = (\lambda^- + \lambda^+) . C_M$$

Exemple :

On dispose d'une solution aqueuse à 25°C, de volume V=250 ml, contenant :

1,54.10⁻⁴ mol d'ions potassium, 1,12.10⁻⁴ d'ions sodium et 2,66.10⁻⁴ mol d'ions chlorure.

1. Calculer les concentrations molaires des ions présents en solution.

- Calculer la conductivité de la solution.
- Quelle serait la valeur de la conductance mesurée à l'aide d'électrodes de surface $S = 1,2 \text{ cm}^2$, distantes de $L = 9,5 \text{ mm}$?

Données :

$$\lambda(\text{K}^+) = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \lambda(\text{Cl}^-) = 76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \lambda(\text{Na}^+) = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Réponses :

$$1. [\text{Cl}^-] = C_M(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} = 1,06 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$[\text{K}^+] = C_M(\text{K}^+) = 6,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} = 6,16 \cdot 10^{-1} \text{ mol.m}^{-3}$$

$$[\text{Na}^+] = C_M(\text{Na}^+) = 4,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} = 4,48 \cdot 10^{-1} \text{ mol.m}^{-3}$$

$$2. \sigma = \sum \lambda_i C_M = 1,49 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$$

$$3. G = \sigma \cdot S / L = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.}$$

4. La conductivité équivalente :

On définit la conductivité équivalente (λ_{eq}) d'un électrolyte par :

$$\lambda_{\text{eq}} = \sigma / C_{\text{eq}}$$

λ_{eq} : la conductivité équivalente exprimée en $\text{S.m}^2 \cdot \text{Eq}^{-1}$

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

C_{eq} : la concentration équivalente Eq.m^{-3} .

5. La conductivité équivalente limite d'un électrolyte λ_{∞} :

A dilution infinie, chaque ion migre indépendamment des autres ions présents dans la solution. Il en résulte que λ_{∞} est la somme des conductivités équivalentes ioniques limites caractéristiques de chaque ion constitutif de l'électrolyte :

$$\lambda_{\infty} = \lambda^- + \lambda^+$$

λ^- : Conductivité équivalente ionique limite des anions,

λ^+ : Conductivité équivalente ionique limite des cations.

Pour les électrolytes faibles, la dissociation est partielle et le coefficient de dissociation est compris entre 0 et 1:

$$\alpha = \frac{\lambda^+}{\lambda^-}$$

Degré de dissociation en fonction conductivité et Conductivité équivalente limite

$$\alpha = \frac{\lambda_{eq}}{\lambda_{\infty}}$$

α : Degré de dissociation (sans unité).

λ_{eq} : la conductivité équivalente exprimée en $S.m^2.Eq^{-1}$

λ_{∞} : la conductivité équivalente à dilution infinie en $S.m^2.Eq^{-1}$.

Exemple :

La conductivité d'une solution aqueuse d'un électrolyte du type AB_2 de concentration 7 mmole/l est $12 S.m^{-1}$. Sa conductivité équivalente à dilution infinie (λ_{∞}) est $200 S.cm^2.Eq.l^{-1}$. Calculer son degré de dissociation (α) et sa constante d'équilibre.