

### I. Définition et propriétés des solutions électrolytiques

Au niveau macroscopique et microscopique, la solution aqueuse est définie comme un mélange homogène de deux matières ou plus, elle est constituée d'une ou plusieurs substances (corps) appelées solutés, dissoutes (solutions non électrolytiques : solution d'urée, de glucose, etc...) ou dissoutes et dissociées (solutions électrolytiques : solution de  $NaCl$ , de  $CaCl_2$ , etc...) dans l'eau appelée solvant[1][2].

A cet égard, on note que toutes les propriétés et les caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses sont dépendent de la nature de ces substances, de leur état moléculaire ou ionique et évidemment de leur proportion.

#### A. Classification des solutions

On appelle solution tout mélange homogène en phase condensé de divers composés généralement dans un liquide jusqu'au stade moléculaire, pour cela nous citerons les différents types de solution selon la taille de leurs particules comme suit :

*Solution micromoléculaires (cristalloïdes):*

C'est une solution dans laquelle ces molécules contiennent quelques dizaines d'atomes par exemple (Urée, Glucose,  $NaCl$ ). Lorsque la solubilité du solide augmente, il existe une limite à partir de laquelle le solide ne se dissout plus, la solution dans ce cas est dite « Saturée ».

*Pseudo-Solutions (Colloïdes):*

Pas une vraie solution, où elle contient des grosses molécules par exemple (le Sang, l'albumine humaine, FFP (plasma frais congelé), gélatine).

*Solution macromoléculaires:*

Les molécules de cette solution contiennent entre  $10^3$  et  $10^9$  atomes comme : ADN, ce genre de molécules ne traversent pas certains types de membranes.

*Solution électrolytiques (solution ionique):*

C'est une solution ionique contenant des ions, ces ions sont obtenus par la dissociation de composés ioniques tel que : les acides, les bases et les sels. Elle conduit le courant et elle est électriquement neutre. Selon la dissociation (l'ionisation) des solutés, ces solutions sont subdivisées en deux types de solutions électrolytiques :

- **Électrolytiques forts** : où l'ionisation de la solution est totale, par conséquent, elle nous donne une bonne conductivité électrique comme les acides et les bases forts.
- **Électrolytiques faibles** : dans ce genre de solution la dissociation des solutés est partielle, où elle nous donne une faible conductivité électrique comme les acides et les bases faibles ( $CH_3COOH$ ,  $CaCl_2$ ).

## B. Caractéristiques quantitatives des solutions

### 1. 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.

$$f_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \text{ avec } \sum_i n_i = 1 \quad (\text{sans dim})$$

### 2. Fraction massique

Soit  $m_i$  la masse de tout constituant  $i$  de la solution. La fraction massique  $M_i$  de ce constituant est donnée par le rapport de sa masse à la masse totale  $m_{tot}$  de la solution.

$$M_i = \frac{m_i}{m_{tot}} = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \text{ avec } \sum_i m_i = 1 \quad (\text{sans dim})$$

### Exemple

On dissout 15g d'acide éthanöique  $CH_3COOH$  et 11g d'acide chlorhydrique  $HCl$  dans un litre d'eau ( $M=18 \text{ g/mol}$ ). Calculer

1. La fraction molaire de  $CH_3COOH$  et de  $HCl$  exprimées en pourcentage ?
2. Le pourcentage massique de la solution ?

On donne :  $C=12, H=1, O=16, Cl=35,5 \text{ (g/mol)}$

1. Calcul de nombre de mole  $n_{CH_3COOH}$ ,  $n_{HCl}$  et  $n_{H_2O}$  :

Par définition, on a

$$n_{CH_3COOH} = \frac{m_{CH_3COOH}}{M_{CH_3COOH}} = \frac{15}{(12).2 + (16).2 + (1).4} = \frac{15}{60} = 0,25 \text{ mol.}$$

$$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl}} = \frac{11}{(35,5).1 + (1).1} = \frac{11}{36,5} = 0,3 \text{ mol.}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1000}{(16).1 + (1).2} = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ mol.}$$

Et les fractions molaires des solutés s'écrivent comme

$$\chi_{CH_3COOH} = \frac{n_{CH_3COOH}}{n_{CH_3COOH} + n_{HCl} + n_{H_2O}} = \frac{0,25}{0,25 + 0,3 + 55,5} = \frac{0,25}{56,1} = 0,0045.$$

$$\chi_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{n_{CH_3COOH} + n_{HCl} + n_{H_2O}} = \frac{0,3}{0,25 + 0,3 + 55,5} = \frac{0,3}{56,1} = 0,0053.$$

## Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

---

Ou bien en termes de pourcentage comme suit

$$\chi_{\text{CH}_3\text{COOH}\%} = \chi_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times 100 = 0,45\%$$

$$\chi_{\text{HCl}\%} = \chi_{\text{HCl}} \times 100 = 0,53\%$$

2. Calcul des pourcentages massiques de la solution, on a

$$\chi_{m\text{CH}_3\text{COOH}\%} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_{\text{CH}_3\text{COOH}} + m_{\text{HCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 = \frac{20 \times 100}{20 + 11 + 1000} = 1,94\%$$

$$\chi_{m\text{HCl}\%} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{CH}_3\text{COOH}} + m_{\text{HCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 = \frac{11 \times 100}{20 + 11 + 1000} = 1,07\%$$

### 3. Concentration molaire moléculaire (Molarité) ( $C_M$ )

La concentration molaire d'un soluté c'est la quantité de matière contenue par litre de solution. Elle est donnée par la relation suivante :

$$C_M = \frac{n}{V} \quad (\text{mol.l}^{-1})$$

La concentration d'une entité chimique  $X$  est notée  $C_X$  ou  $[X]$ .

Exemple la concentration molaire en ion de Sodium est notée par  $C_{\text{Na}^+}$  ou  $[\text{Na}^+]$ .

### 4. Concentration molale (molalité) ( $C_m$ )

Cette concentration est donnée par le nombre de mole de soluté dissoute dans un kilogramme de solvant

$$C_m = \frac{n}{m} \quad (\text{mol.kg}^{-1})$$

### 5. Concentration massique (Pondérale) ( $C_p$ )

La concentration massique d'un soluté est la masse de solutés contenus par litre de solution. Elle est donnée par la relation

$$C_p = \frac{m}{V} \quad (\text{g.l}^{-1})$$

Remarque :  $C_p = M C_M$ , où  $M$  est la masse molaire moléculaire du soluté.

### 6. Concentration molaire particulière (Osmolarité) ( $\omega$ )

Elle est donnée par le nombre de moles particulières (des molécules non dissociables ou des ions) par litre de solution

$$\omega = \frac{n_{\text{par}}}{V} \quad (\text{osmol.l}^{-1})$$

# Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

---

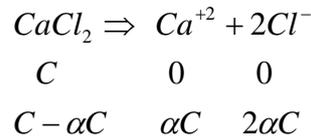
## Exemples

Glucose 0,1 mol.l<sup>-1</sup> soit 0,1 osmol.l<sup>-1</sup>

NaCl 0,1 mol.l<sup>-1</sup> soit 0,2 osmol.l<sup>-1</sup>

Po<sub>4</sub>Na<sub>3</sub> 0,015 mol.l<sup>-1</sup> soit 0,06 osmol.l<sup>-1</sup>

CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol.l<sup>-1</sup> de Coefficient de dissociation  $\alpha$



$$\omega = C(1 - \alpha C) + \alpha C + 2\alpha C = (1 + 2\alpha)C$$

## 7. Concentration équivalente (C<sub>éq</sub>)

La concentration équivalente est le nombre d'équivalente-gramme par litre de solution, où l'équivalente-gramme représente la quantité de matière transportant un Faraday

### Exemple

23g de Na<sup>+</sup> (1 mol de Na<sup>+</sup>) transportent 1F donc correspondant à 1Eq.

40g de Ca<sup>+2</sup> (1 mol de Ca<sup>+2</sup>) // 2F // 2Eq.

58,5g de NaCl (1 mol de NaCl) // 2F // 2Eq.

En d'autre terme, pour une solution ionique, la concentration équivalente C<sub>éq(i)</sub> d'une espèce ionique i est égale au produit de la concentration molaire ionique C<sub>i</sub> par la valeur absolue de la valence Z<sub>i</sub> de l'ion comme  $C_{éq(i)} = C_i |Z_i|$  (Eq.l<sup>-1</sup>).

Donc pour une solution contenant plusieurs espèces ioniques différentes, la concentration équivalente est égale à la somme des concentrations équivalentes des formes anioniques et cationiques

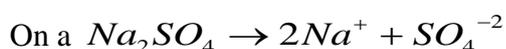
$$C_{éq} = \sum_i C_i^- |Z_i^-| + \sum_j C_j^+ |Z_j^+|$$

Remarque : d'après le principe de l'électroneutralité  $\sum_i C_i^- |Z_i^-| = \sum_j C_j^+ |Z_j^+|$ ,

On déduit que  $C_{éq} = 2 \sum_i C_i^- |Z_i^-| = 2 \sum_j C_j^+ |Z_j^+|$ .

### Exemple

Considérons une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (142 g/mol) obtenue après dissolution d'une masse m=14,2 g de cristaux Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans 500 ml litre d'eau. Calculer la concentration équivalente de la solution.



La concentration molaire de soluté Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est donnée par

---

## Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

---

$$C_{M_{Na_2SO_4}} = \frac{n_{Na_2SO_4}}{V} = \frac{m_{Na_2SO_4}/M_{Na_2SO_4}}{V} = \frac{14,2/142}{0,5} = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Et par définition, la concentration équivalente de la solution est donnée également par

$$C_{\text{éq}_{Na_2SO_4}} = C_{\text{éq}_{Na^+}} + C_{\text{éq}_{SO_4^{-2}}} = C_{M_{Na^+}} |Z_{Na^+}| + C_{M_{SO_4^{-2}}} |Z_{SO_4^{-2}}|.$$

Avec

$$C_{M_{Na^+}} = 2C_{M_{Na_2SO_4}} = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ mol.l}^{-1}, \quad Z_{Na^+} = +1$$
$$C_{M_{SO_4^{-2}}} = C_{M_{Na^+}} = C_{M_{Na_2SO_4}} = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}, \quad Z_{SO_4^{-2}} = -2$$

Application numérique:  $C_{\text{éq}_{Na_2SO_4}} = 0,4|+1| + 0,2|-2| = 0,8 \text{ Eq.l}^{-1}$ .

### C. Loi de dilution d'Ostwald

#### 1- Degré de dissociation

La dissociation partielle ou totale d'un soluté dans l'eau est parfaitement définie par le degré de dissociation  $\alpha$  comme suit [1].

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

Selon les valeurs de degré de dissociation  $\alpha$ , on peut distinguer les trois cas particuliers suivants

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

Une molécule  $\longrightarrow$  Une particule

Dans ce cas, on déduit directement que l'osmolarité est égale à la molarité:  $\omega = C_M$ .

- Lorsque  $0 < \alpha < 1$ , nous aurons une dissociation partielle telle que  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CaCl}_2$ .

Donc

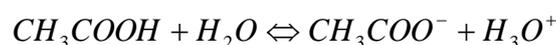
Une molécule  $\longrightarrow$  Plusieurs particules (des ions + molécules non dissociables).

Dans ce cas, l'expression générale de la concentration osmolaire de la solution devient comme suit:  $\omega = C_M (1 + \alpha(\beta - 1))$ .

où  $\beta$  représente le nombre des ions créés par la dissociation.

#### Exemple

La concentration osmolaire d'un acide Acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  avec un coefficient de dissociation  $\alpha = 0,1$



## Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

---

Est donnée par:  $\omega_{CH_3COOH} = C_{M_{CH_3COOH}} (1 + 0,1(2-1)) = 1,1 C_{M_{CH_3COOH}}$

- Lorsque  $\alpha = 1$ , nous n'aurons pas une dissociation tel que le Glucose et l'Urée. Donc  
Une molécule  $\longrightarrow$  Plusieurs particules (que des ions).

Dans ce cas, on déduit directement que l'osmolarité est égale à la molarité:  $\omega = \beta C_M$ .

Remarque: Pour tous les électrolytes forts ( $\alpha = 1$ ), l'osmolarité est égale à  $\omega = \beta C_M$ .

### Exemples

- 1- L'osmolarité d'une solution de chlorure de sodium (sel)  $NaCl$  ( $\alpha = 1, \beta = 2$ ) de concentration molaire  $C_{M_{NaCl}}$  :  $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$  est égale à :  $\omega_{NaCl} = 2C_{M_{NaCl}}$ .
- 2- L'osmolarité pour un électrolyte fort d'un sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  ( $\alpha = 1, \beta = 3$ ) de concentration molaire  $C_{M_{Na_2SO_4}}$  :  $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{-2}$ , est donnée par

$$\omega_{Na_2SO_4} = 3C_{M_{Na_2SO_4}}.$$

### 2- 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

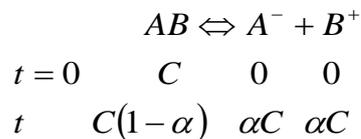
le solvant, soit:  $i = \frac{\text{nbr de particules}}{\text{nbr de molécules}} = \frac{\text{osmolarité}}{\text{molarité}} = \frac{\omega}{C_M}$ .

Autre expression du coefficient d'ionisation décrivant l'électrolyte faible est donnée par :

$$i = \frac{\omega}{C_M} = 1 + \alpha(\beta - 1)$$

### 3- Constante d'Oswald (constante d'équilibre)

- Pour un électrolyte faible binaire du type AB :



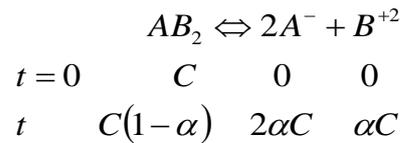
La constante d'Oswald K est définie par le quotient

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

Si  $\alpha \ll 1$ , on peut écrire  $K = \alpha^2 C \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$

Si  $\alpha$  n'est pas petit devant 1, on ne peut donc pas négliger  $\alpha$  devant 1, il faut donc résoudre l'équation du second ordre en  $\alpha$  :  $\alpha^2 C + K\alpha - K = 0$ , pour le déterminer.

➤ Pour un électrolyte faible du type  $AB_2$  (comme  $CaCl_2$ ):



Dans ce cas, la constante d'Oswald est égale à  $K = \frac{[A^-]^2[B^{+2}]}{[AB_2]} = \frac{4\alpha^3 C^2}{1-\alpha}$ .

*Remarque:* pour un électrolyte faible,  $\alpha$  croît lorsque  $C$  diminue, et à forte dilution il se comporte comme électrolyte fort.

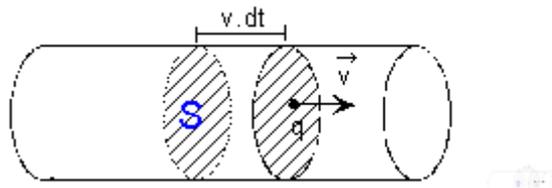
### II. Conductivité Electrolytique

Dans une solution électrolytique, dès qu'on s'élève au-dessus du zéro absolu, les ions (anions et cations) se déplacent. Au cours de ce déplacement ils heurtent entre eux d'une manière arbitraire. Leur trajectoire est donc désordonnée et la vitesse moyenne de déplacement est nulle.

Si on applique un champ électrique  $E$  entre les extrémités de cette solution, la trajectoire reste toujours chaotique, mais on voit apparaître un mouvement des ions, de vitesse moyenne  $v$ , dans le même sens et le sens inverse de celui du champ électrique  $E$ . par conséquent, nous aurons des conductivités électrolytiques anionique et cationique.

A l'intérêt d'obtenir les expressions de ces conductivités électrolytiques, il est très utile de faire une simple analogie avec la structure microscopique du courant électrique dans les conducteurs ohmiques.

Pour la simplicité, on peut définir un modèle macroscopique décrivant les phénomènes microscopiques. Dans ce modèle, tous les porteurs de charge (les électrons et les atomes ionisés) se déplacent à la vitesse moyenne  $v$  appelée vitesse d'entraînement ou vitesse de dérive.



D'une part, nous considérons un conducteur en régime permanent. Soient :

- $n$  : le nombre de porteurs mobiles par unité de volume du conducteur (en  $m^{-3}$ )

## Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

---

- $q$  : la charge de chaque porteur
- $S$  : la surface d'une section droite du conducteur (en  $m^2$ )
- $v$  : la vitesse moyenne d'entraînement des porteurs de charge (en  $m.s^{-1}$ )

La quantité d'électricité qui traverse une section du conducteur  $S$  pendant la durée élémentaire  $dt$  correspond donc à la charge des porteurs se trouvant dans le volume  $Svdt$ .

$$dq = nqSvdt$$

D'où l'intensité du courant traversant le conducteur :

$$I = \frac{dq}{dt} = nqSv$$

En d'autre part, il est bien connue que la conductivité électrique est définie par l'inverse de la résistivité  $\rho$ . De la loi d'ohm  $U = RI$  avec  $U = El$  et de l'expression de la résistance

$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$ , on déduit la conductivité :

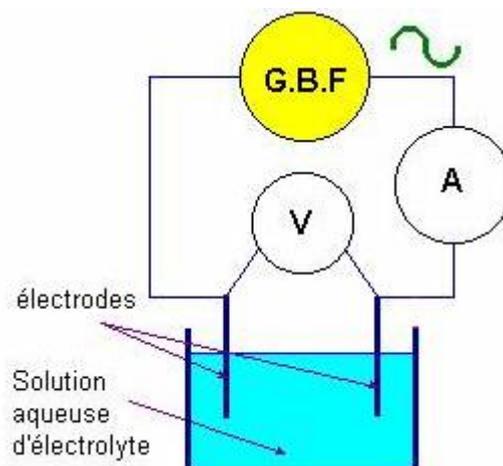
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS} = \frac{I}{ES} = nqu$$

Avec  $u = \frac{v}{E}$  représente la mobilité électrique.

Expérimentalement, on peut noter que la prédite expression de la conductivité prene la

forme suivante:  $\sigma = \frac{K}{R}$  [ $s.m^{-1}$ ] avec  $K = \frac{l}{S}$  constante de cellule.

Où  $l$  et  $S$  représentent respectivement la distance entre les deux électrodes et la section de cathode.



## Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

---

Finalement, on peut conclure que l'expression générale de la conductivité d'une solution ionique est donnée par la même relation

$$\sigma = \sigma^+ + \sigma^- = \sum n^+ q^+ u^+ + \sum n^- |q^- u^-|$$

Où :

$n^+$  (ou  $n^-$ ) représente le nombre de cations (ou d'anions) de charge  $q^+$  (ou  $q^-$ ) par unité de volume.

$u^+$  (ou  $u^-$ ) représente la mobilité cationique (ou anionique) qui est égale  $\frac{v^+}{E}$  (ou  $\frac{v^-}{E}$ ), où  $v$  est la vitesse de l'ion en régime permanent.

### Remarques:

a. La conductivité équivalente d'une solution de concentration équivalente  $C_{\text{éq}}$  est égale à

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C_{\text{éq}}} \quad [sm^2 \cdot Eq^-]$$

b. Tant que la conductivité  $\sigma$  dépend du  $\alpha$  alors la conductivité équivalente dépend également du  $\alpha$ .

c. A dilution infinie, c.-à-d.  $\alpha \rightarrow 1 \Rightarrow \Lambda \rightarrow \Lambda_{\infty}$ , où  $\Lambda_{\infty}$  est dite la conductivité équivalente limite.

d. Le degré de dissociation d'une solution  $\alpha$  est égal au quotient de sa conductivité équivalente par la conductivité équivalente limite:  $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ .

### Exemple

- Démontrer que la conductivité équivalente d'une solution aqueuse d'un électrolyte fort  $AB$  de concentration  $C$  est égale à :  $\Lambda = \frac{1}{2} F(u^+ + u^-) = (\Lambda^+ + \Lambda^-)$  où  $u^+$  et  $u^-$  représente les mobilités cationiques et anioniques.

- Calculer la conductivité équivalente limite de  $CH_3COOH$ , connaissant celle de :  $(CH_3COONa: 80; HCl: 385; NaCl: 110) \text{ cm}^2 \Omega Eq^-$ .

Par définition, on a :

$$\sigma = \sigma^+ + \sigma^- = \sum n^+ q^+ u^+ + \sum n^- |q^- u^-|$$

Pour un électrolyte fort :  $AB \rightarrow A^+ + B^-$ .

## Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

---

On note que :  $1\text{mol} \rightarrow N_{\text{Avog}} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$   
 $n = C \cdot v \rightarrow n_a^+$

$$n^+ = n^- = C \cdot v \cdot N_{\text{Avog}}$$

Alors, on peut écrire

$$n^+ = n^- = C \cdot N_{\text{Avog}}$$

Par unité de volume  $v=1\text{l}$  la précédente expression devient

$$q^+ = Z^+ \cdot \epsilon = \epsilon \quad \text{et} \quad q^- = Z^- \cdot \epsilon = -\epsilon.$$

Avec la charge est égale a

$$\sigma = C \cdot N_{\text{Avog}} \cdot \epsilon (u^+ + |u^-|) = C \cdot F (u^+ + |u^-|) \quad \text{où} \quad F = N_{\text{Avog}} \cdot \epsilon.$$

Donc

Finalement, la concentration équivalente peut vérifiée les relations suivantes:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C_{\text{éq}}} = \frac{\sigma}{2C} = \frac{1}{2} F (u^+ + |u^-|)$$
$$\text{et} \quad \Lambda = \frac{\sigma^+ + \sigma^-}{2C} = \frac{1}{2} F u^+ + \frac{1}{2} F |u^-| = \Lambda^+ + \Lambda^-.$$

- Calcul de la conductivité limite  $\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COOH})}$  :

$$\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COOH})} = \Lambda_{\infty(\text{H}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \quad (1)$$

On a:  $\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COONa})} = \Lambda_{\infty(\text{Na}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \quad (2)$

$$\Lambda_{\infty(\text{HCl})} = \Lambda_{\infty(\text{H}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{Cl}^-)} \quad (3)$$

$$\Lambda_{\infty(\text{NaCl})} = \Lambda_{\infty(\text{Na}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{Cl}^-)} \quad (4)$$

Par substitution, on aura : (1) = (2) + (3) - (4)

Donc, on peut écrire:

$$\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COOH})} = \Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COONa})} + \Lambda_{\infty(\text{HCl})} - \Lambda_{\infty(\text{NaCl})} = 80 + 385 - 110 = 355 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Eq}^{-1}.$$