

## 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 de 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 .

A cet égard, on note que toutes les propriétés et les caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses sont dépendantes de la nature de ces substances, de leurs états moléculaires ou ioniques et évidemment de leurs proportions.

### 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):*

Dans cette solution, les 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 car elle contient de grosses molécules, par exemple le Sang, l'albumine humaine, FFP (plasma frais congelé) et gélatine.

*Solution macromoléculaires:*

Les molécules de cette solution contiennent entre  $10^3$  et  $10^9$  atomes comme l'ADN. Ce genre des molécules ne traversent pas certains types de membranes.

*Solution électrolytiques (solution ionique):*

Ce type de solutions contient des ions et 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:

- **Electrolytiques 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.
- **Electrolytiques faibles** : dans ce genre de solution la dissociation des solutés est partielle et elle nous donne une faible conductivité électrique comme les acides et les bases faibles ( $CH_3COOH$ ,  $CaCl_2$ ).

# Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

## 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 éthanóïque  $CH_3COOH$  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 les résultats 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 ou 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 :

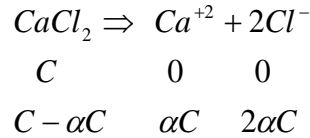
$$\omega = \frac{n_{\text{par}}}{V} \quad (\text{osmol.l}^{-1})$$

# Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

---

## Exemples

Glucose	0,1 mol.l <sup>-1</sup>	soit 0,1 osmol.l-1
NaCl	0, 1 mol.l <sup>-1</sup>	soit 0,2 osmol.l-1
Po4Na3	0, 015 mol.l <sup>-1</sup>	soit 0,06 osmol.l-1
CaCl2	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'équivalent-gramme par litre de solution, où l'équivalent-gramme représente la quantité de matière transportant une charge électrique égale à 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'électro-neutralité, on a  $\sum_i C_i^- |Z_i^-| = \sum_j C_j^+ |Z_j^+|$ ,

et on en 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.

# Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

On a  $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{-2}$

La concentration molaire de soluté  $Na_2SO_4$  est donnée par

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

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 du degré de dissociation  $\alpha$ , on peut distinguer trois cas particuliers :

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

Une molécule  $\longrightarrow$  Une particule

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

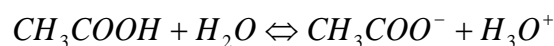
- Lorsque  $0 < \alpha < 1$ , nous aurons une dissociation partielle telle que  $CH_3COOH$ ,  $CaCl_2$ .

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

Dans ce cas, l'expression générale de la concentration osmolaire de la solution devient :  $\omega = C_M (1 + \alpha(\beta - 1))$ . où  $\beta$  représente le nombre des ions créés par la dissociation.

#### Exemple

La concentration osmolaire de l'acide acétique  $CH_3COOH$  avec un coefficient  $\alpha = 0,1$



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