

# Chapitre 1

## Solutions aqueuses

### 1. L'eau

L'eau est le constituant fondamental de la matière vivante, elle est indispensable à la vie. La teneur totale de l'organisme en eau représente 70% du poids du corps. Les propriétés physicochimiques particulières de la molécule d'eau en font un bon solvant biologique des composés ioniques et moléculaires.

#### 1.1 Propriétés de l'eau

L'eau existe sous les trois états; l'état solide, liquide et gazeux.

##### ❖ Propriétés chimiques

- Formule brute :  $H_2O$  ' Isomères '
- L'autoprotolyse de l'eau selon l'équation d'équilibre:  $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$
- Masse molaire :  $18,0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ' H : 11,19 %, O : 88,81 % '

##### ❖ Propriétés physiques

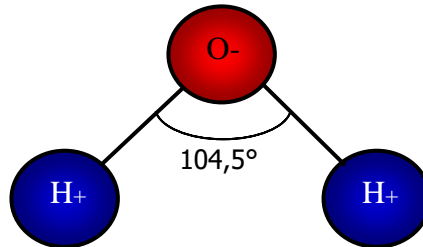
- Les principales propriétés de l'eau sont résumées dans le **tableau 1.1**

T° fusion	$0 \text{ }^\circ\text{C}$
T° ébullition	$100 \text{ }^\circ\text{C}$
Masse volumique	$1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Viscosité dynamique à $20 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Tension superficielle à $20 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,072 \text{ N/m}$
Conductivité électrique	$5,5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$
$C_p$	$1867 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{ }^\circ\text{K}^{-1}$
$C_v$	$1406 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{ }^\circ\text{K}^{-1}$

**Tableau 1.1** Propriétés physiques de l'eau.

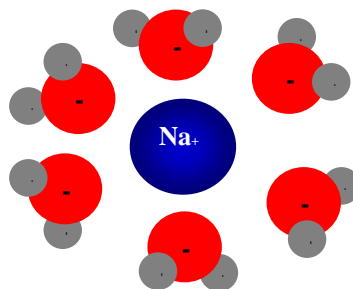
## 1.2 Structure de la molécule d'eau

Une propriété très importante de l'eau est sa nature polaire. La molécule d'eau forme un angle de  $104,5^\circ$  au niveau de l'atome d'oxygène entre les deux liaisons avec les atomes d'hydrogène **Fig 1.1**.



**Fig 1.1** Dipôle de la molécule d'eau.

- Grâce à sa polarité, l'eau est un excellent solvant.
- L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques.
- Cette polarisation permet aussi à la molécule d'eau de dissoudre les corps ioniques, en particulier les sels. elle dissocie donc facilement les ions.
- Les substances ioniques et polaires comme les acides, alcools, et sels se dissolvent facilement dans l'eau.
- Chaque ion se retrouve entouré par des molécules d'eau. C'est le phénomène de **solvatation**<sup>1</sup>. Un exemple de soluté ionique est le chlorure de sodium  $NaCl$ , il se sépare en cations  $Na^+$  et anions  $Cl^-$ , chacun entouré de molécules d'eau **Fig 1.2**.



**Fig 1.2** Un ion sodium entouré par des molécules d'eau.

- Les substances non-polaires comme les huiles et les graisses se dissolvent difficilement.

- Les ions sont alors facilement transportés loin de leur matrice cristalline. Un exemple de soluté non ionique est le glucose  $C_6H_{12}O_6$ . Les dipôles des molécules d'eau forment des liaisons hydrogène avec les régions dipolaires de la molécule de sucre. Cette faculté de solvant de l'eau est vitale en biologie, parce que certaines réactions biochimiques n'ont lieu qu'en solution.

## Important

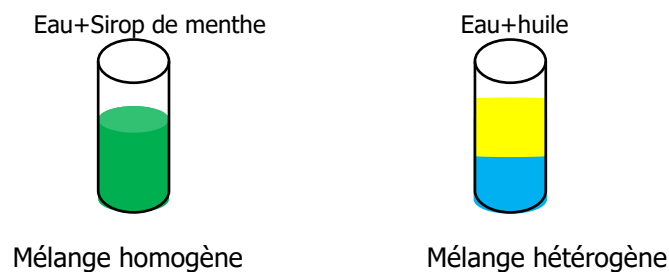
✚ **Solvation<sup>1</sup>**: association moléculaire entre un soluté et un solvant.

## 2. Solutions aqueuses

### 2.1 Définition

Une solution définit tout mélange homogène, en une seule phase de deux ou plusieurs constituants **Fig 1.3**.

- Le constituant majoritaire est appelé *solvant*.
- Les autres constituants de la solution sont appelés *solutés*.



**Fig 1.3** Mélange homogène et mélange hétérogène.

### Remarque

- ✓ Le soluté peut être solide, liquide ou gazeux, moléculaires ou ioniques.
- ✓ Il existe une limite à la quantité de soluté que le solvant peut dissoudre. Lorsque cette limite est atteinte on dit que la solution est *saturée*.
- ✓ Si le solvant est l'eau la solution, est appelée *solution aqueuse*.
- ✓ La solution qui contient une grande quantité de solvant on l'appelle une solution *diluée*.
- ✓ La solution qui contient une grande quantité de soluté on l'appelle une solution *concentrée*.

## 2.2 Classification des solutions aqueuses

### 2.2.1 Solutions électrolytiques et solutions neutres

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

#### ❖ Solutions électrolytiques

Une solution électrolytique est une solution contenant des ions. Elle conduit le courant et elle est électriquement neutre.

- **Electrolyte fort**

On appellera électrolyte fort, tout électrolyte qui se dissocie totalement dans l'eau '*Exemple: NaCl, NaOH, KOH, HCl*'. Dans la solution on ne trouve que des ions majoritaires et les molécules du solvant.

- **Electrolyte faible**

L'ionisation '*et la dissociation*' du soluté est partielle '*Exemple : CH<sub>3</sub>COOH*'. La solution contient donc les ions '*apportés par l'ionisation du soluté*', des molécules du soluté et celles du solvant.

- **Taux de dissociation**

Les électrolytes faibles, possèdent une liaison à caractère fortement covalente, Ils sont très peu dissociés dans l'eau. Une telle solution comprend donc à la fois des molécules neutres et des ions.

On définit le taux de dissociation  $\alpha$  '*Coefficient de dissociation*' de l'électrolyte faible, par

$$\alpha = \frac{N_d}{N_0}$$

$N_d$  : Nombre de molécules dissociées.

$N_0$  : Nombre total initial de molécules introduites dans le solvant.

Unité :

- $\alpha$  : sans unité

#### Remarque

- ✓  $\alpha = 0$  : La dissociation nulle '*neutre*'.
- ✓  $0 < \alpha < 1$  : La dissociation est partielle '*électrolyte faible*'.
- ✓  $\alpha = 1$  : La dissociation est totale '*électrolyte fort*'.

## ❖ Solutions idéales

Solution dont le volume est égale à la somme du volume de solvant et des volumes des solutés 'Exemple : glucose, urée'; il n'y a pas d'interaction entre les molécules de solvant et les molécules des solutés.

### 2.2.2 Solutions micromoléculaires et macromoléculaires

On distingue deux types de solutions aqueuses, selon la taille des particules

#### ❖ Solutions micromoléculaires - Cristalloïdes -

Les molécules du soluté contiennent quelques dizaines d'atomes 'Exemple: l'urée, le glucose, NaCl'. La solubilité du solide dépend de la nature du solide, de celle du liquide et de la température. Habituellement, la solubilité augmente quand la température augmente. Les ions sont obtenus par dissociation de composés ioniques par exemple : acides, bases et sels, ou par ionisation en solution de composés polaires 'exemple HCl gazeux, CH<sub>3</sub>COOH liquide'.


#### ❖ Solutions macromoléculaires - Colloïdes -

Les macromolécules, plus particulièrement les protéines, jouent un rôle considérable en biologie. Les molécules contiennent entre 10<sup>3</sup> et 10<sup>9</sup> atomes. Ce type de solutions, à l'opposé des solutions micromoléculaires, ne traversent pas certaines membranes qui ont des pores micrométriques.

## 2.3 Caractéristiques quantitatives des solutions

La **concentration**<sup>2</sup> est exprimée par plusieurs méthodes chimiques

### Important

 **Concentration**<sup>1</sup>: quantité de substance par unité de volume.

#### 2.3.1 Concentration molaire - Molarité -

La concentration molaire pour un soluté donné, est le nombre de moles du soluté par litre de solution, soit

$$m_r = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad (1.1)$$

Unité :

- $n$  en mol,
- $V$  en l,
- $m_r$  en mol. l<sup>-1</sup>.

**Remarque**

- ✓ Une solution est dite molaire lorsque  $m_r = 1 \text{ mol. l}^{-1}$ .
- ✓ Elle est dite décimolaire lorsque  $m_r = 10^{-1} \text{ mol. l}^{-1}$ .

**2.3.2 Concentration pondérale - Concentration massique -**

Elle représente la masse de soluté par litre de solution, soit

$$C_p = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad (1.2)$$

Unité :

- $m$  en  $g$ ,
- $V$  en  $l$ ,
- $C_p$  en  $g. l^{-1}$ .

On peut déduire la relation entre  $C_p$  et  $m_r$ :  $C_p = m_r \cdot M$

$M$  : Masse molaire du soluté en  $g. \text{mol}^{-1}$ .

**Remarque**

- ✓ Concentrations pondérales non additives.
- ✓ Molarités additives.

**2.3.3 Concentration en pourcentage - Titre -**

La concentration en pourcentage est le nombre des unités de masse ‘de gramme’ du soluté, qui se dissous dans 100 unités de masse ‘100g’ de la solution.

$$p = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} (\%) \quad (1.3)$$

Unité :

- $p$  sans unité

**2.3.4 Concentration molale - Molalité -**

La concentration molale est le nombre de moles du soluté par unité de masse de solvant, soit

$$m_l = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \quad (1.4)$$

Unité :

- $n$  en *mol*,
- $m$  en *kg*,
- $m_i$  en *mol. kg<sup>-1</sup>*.

## Remarque

✓ Solution aqueuse diluée : Molalité = Molarité

### 2.3.5 Fraction molaire

La fraction molaire d'un constituant  $i$  est égale au rapport du nombre de mole de ce constituant, sur le nombre total de moles de la solution.

$$F_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad (1.5)$$

Unité :

- $F_i$  sans unité.

### 2.3.6 Concentration osmolaire et concentration osmole

L'osmose est importante pour les phénomènes non électriques comme la diffusion, et l'osmose.

#### ❖ Concentration osmolaire - Osmolarité -

On définit l'osmolarité comme étant le nombre d'osmole '*molécules et ions*' dissoutes par litre de solution.

$$w_r = m_r [1 + \alpha(\beta - 1)] \quad (1.6)$$

$\alpha$  : Coefficient de dissociation.

$\beta$  : Nombre d'ions créés par la dissociation.

Unité :

- $w_r$  en *osmol.l<sup>-1</sup>*.

## Remarque

✓ Pour une solution contenant un soluté neutre, l'osmolarité de la solution est

$$w_r = m_r$$

✓ Pour une solution contenant un soluté électrolytique '*électrolyte fort*', l'osmolarité de la solution est

$$w_r = \beta m_r$$

- ✓ Pour une solution contenant plusieurs solutés, l'osmolarité de la solution est la somme des concentrations osmolaires de tous les solutés.

$$w_r = \sum_{i=1}^n w_{ri}$$

### ❖ concentration osmolale - osmolalité -

L'osmolalité est une mesure du nombre d'osmoles de soluté par kilogramme de solvant

$$w_l = m_l [1 + \alpha(\beta - 1)] \quad (1.7)$$

Unité :

- $w_l$  en  $osmol.kg^{-1}$ .

### 2.3.7 Concentration équivalente

La concentration équivalente pour une solution contenant  $n$  ions est le nombre d'**équivalent gramme<sup>3</sup>** d'ions de chaque signe, par litre de solution.

$$C_{eq} = \sum_{i=1}^n Z^+ \alpha m_r + \sum_{i=1}^n |Z^-| \alpha m_r \quad (1.8)$$

$\alpha$  : Coefficient de dissociation du soluté dans le solvant considéré.

$Z^+$  et  $Z^-$  : Les valences des ions.

+ : cation

- : Anion

Unité :

- $C_{eq}$  en  $eqg^{-1}.m^{-3}$

### Important

**Equivalent gramme<sup>3</sup>** d'ions est la quantité d'ions qui transporte une charge égale à *Faraday*.

### Remarque

- ✓ Electroneutralité '*Solution est électriquement neutre*' :  $C_{eq}(cation) = C_{eq}(anion)$ ,

$$\sum_{i=1}^n Z^+ \alpha m_r = \sum_{i=1}^n |Z^-| \alpha m_r .$$

- ✓ Molécule neutre :  $C_{eq} = 0$ .

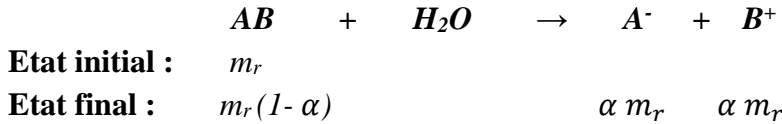


- ✓ Pour une solution contenant plusieurs espèces ioniques, la concentration équivalente totale est la somme des concentrations équivalentes de tous les espèces ioniques

‘additives’.  $C_{eq} = \sum_{i=1}^n C_{eq_i}$

### 2.3.8 Constante d'équilibre

Pour un soluté  $AB$  dissous dans l'eau, on peut écrire



Il s'agit d'un équilibre chimique auquel on peut associer la constante d'équilibre

$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]} \tag{1.9}$$

On peut déduire

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

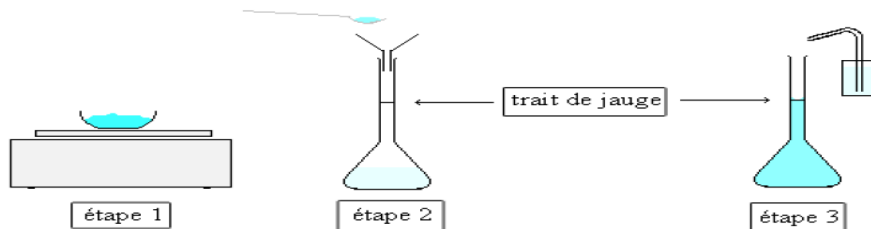
## 2.4 Préparation des solutions aqueuses

### 2.4.1 Par mise en solution d'un soluté solide

Soit à préparer un volume  $V$  d'une solution contenant l'espèce  $X$ , de masse molaire  $M$ , à la concentration  $m_r$ . Soit  $m$  la masse de l'espèce  $X$ . **Fig 1.4**

#### ❖ Opération à effectuer

Pour préparer un volume  $V$  d'une solution de concentration  $C$  on suit le mode opératoire suivant



**Fig 1.4** Préparation d'une solution aqueuse par dissolution d'un soluté solide.

- **Etape 1** : peser la masse  $m$  du soluté.
- **Etape 2** : Introduire le soluté dans la fiole jaugée contenant un peu d'eau distillée.

- **Etape 3** : Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillé, agiter jusqu'à dissociation complète et ajuster à nouveau jusqu'au trait de jauge **V**.

### ❖ Détermination de la masse de soluté à peser

Si le soluté se trouve sous forme solide, il faudra alors déterminer la masse de l'espèce **X** à peser. Soit **m** cette masse.

$$\text{On a } m_r = \frac{n}{V}$$

$m_r$ : Concentration molaire.

$n$  : nombre de mole.

$V$  : Volume de la solution.

Unité :

- $n$  en *mol*,
- $V$  en *l*,
- $m_r$  en *mol. l<sup>-1</sup>*.

$$\text{Or } n = \frac{m}{M}$$

$m$  : masse.

$M$  : Masse molaire.

Unité :

- $m$  en *kg*,
- $M$  en *kg. mol<sup>-1</sup>*

Donc

$$m = m_r \cdot M \cdot V \tag{1.10}$$

### 2.4.2 Par mise en solution d'un soluté liquide

On prélève un volume  $V_0$  de la solution mère de concentration  $C_0$  que l'on dilue avec de l'eau distillée pour obtenir une solution diluée de volume  $V_1$  et de concentration désirée  $C_1$ .

Fig 1.5

### ❖ Opération à effectuer

Pour préparer un volume  $V_1$  d'une solution de concentration  $C_1$  on suit le mode opératoire suivant

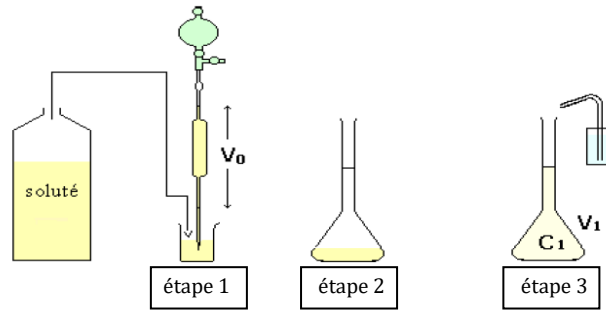


Fig 1.5 Préparation d'une solution aqueuse par dilution d'une solution mère.

- **Etape 1** : Prélèvement du volume  $V_0$ .
- **Etape 2** : On place le volume dans la fiole jaugée.
- **Etape 3** : On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillé.

### ❖ Détermination du volume $V_0$ à prélever

Si le soluté se trouve sous forme liquide, il faudra alors déterminer le volume de l'espèce  $X$  à prélever.

La quantité de la matière de soluté dans le volume  $V_0$  est

$$n = C_0 \cdot V_0$$

Cette quantité de matière se retrouve dans la solution après dilution

$$n = C_1 \cdot V_1$$

Et en déduit la relation suivante qu'on appellera, la formule de dilution ou l'équation de conservation de la quantité de la matière

$$C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot V_1$$

Le volume à prélever est donc

$$V_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_0} \quad (1.11)$$

## Exercice

Déterminer la fraction molaire du soluté puis celle du solvant dans le sérum glucosé à 5%.

## Solution

La composition de la solution est

- 5 g de glucose '*soluté*'.
- 100 ml d'eau '*solvant*'.

Le solvant représente une quantité de matière de

$$n_{eau} = \frac{100}{18} = 5,555 \text{ mol}$$

La quantité de matière dissoute en soluté est

$$n_{glucose} = \frac{5}{180} = 0,027 \text{ mol}$$

Les fractions molaires sont donc

$$F_{glucose} = \frac{n_{glucose}}{n_{eau} + n_{glucose}} = 0.0048 = 0.48\%$$

$$F_{eau} = \frac{n_{eau}}{n_{eau} + n_{glucose}} = 0.9952 = 99.52\%$$

# Chapitre 2

## Viscosité

### 1. Phénomène de viscosité

#### 1.1 Introduction

La viscosité permet de faire la distinction entre un fluide parfait et un fluide réel. Dans le cas des fluides parfaits, on considère que l'écoulement se déroule sans perte d'énergie. Dans un fluide réel, il existe des forces dites de *Viscosité*. Elles sont dues à des frottements qui existent entre les couches de vitesses différentes et sur les parois.

Ce phénomène est une caractéristique de la matière, quel qu'en soit l'état physique; gazeux '*G*', liquide '*L*' ou à la limite solide '*S*'. Elle intervient fréquemment dans les équations de la mécanique des fluides. Elle traduit en bref la résistance d'un fluide à l'écoulement, car elle ralentit le mouvement du liquide au voisinage des parois.

#### 1.2 Observations

L'eau et le miel coulent différemment **Fig 2.1**; l'eau coule vite, mais avec des tourbillons, le miel coule lentement, mais de façon bien régulière.



**Fig 2.1** Ecoulement de l'eau et du miel [1].

#### 1.3 Définition

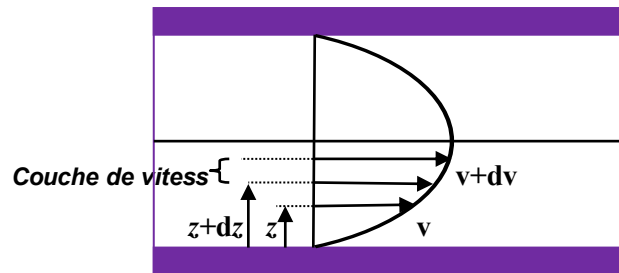
La viscosité peut être définie comme la résistance à *l'écoulement uniforme* et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière.

On peut donc dire de la viscosité qu'elle est la mesure du *frottement fluide*.

La force de frottement peut être figurée par l'énergie nécessaire pour déplacer un objet qui frotte sur un autre.

## Remarque

- ✓ Les phénomènes dus à la viscosité des fluides ne se produisent que lorsque ces fluides sont en mouvement.
- ✓ Sous l'effet des forces d'interaction entre les molécules de fluide et des forces d'interaction entre les molécules de fluide et celles de la paroi, chaque molécule de fluide ne s'écoule pas à la même vitesse **Fig 2.2**. On dit qu'il existe un *profil de vitesse*.

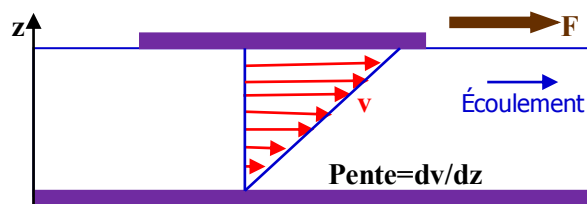


**Fig 2.2** Le profil de vitesse.

## 2. Le coefficient de viscosité

### 2.1 Viscosité dynamique

On considère deux couches de fluide adjacentes distantes de  $z$ ; **Fig 2.3**. La force de frottement  $\vec{F}$  qui s'exerce à la surface de séparation de ces deux couches s'oppose au glissement d'une couche sur l'autre. Elle est proportionnelle à la différence de vitesse des couches soit  $\Delta v$ , à leur surface  $S$  et inversement proportionnelle à  $\Delta z$ .



**Fig 2.3** La force de frottement et le coefficient de viscosité.

La viscosité se manifeste chaque fois que les couches voisines d'un même fluide sont en mouvement relatif, c'est-à-dire lorsqu'il s'établit un *gradient de vitesse*.

$$F = \eta S \frac{dv}{dz} \quad (2.1)$$

$\eta$  : Coefficient de viscosité dynamique du fluide.

Dimension :

- $[\eta] = M.L^{-1}.T^{-1}$

Unité :

- **SI** : Pascal seconde (*Pa.s*) ou Poiseuille (*P<sub>l</sub>*);  $1 Pa.s = 1 P_l = 1 kg.m^{-1}.s^{-1}$ .
- **CGS** : Poise (*P<sub>o</sub>*);  $1 P_l = 10 P_o$ .

### Important

✚ **SI** : Le système international

✚ **CGS** : Centimètre-Gramme-Second

## 2.2 Viscosité cinématique

La viscosité cinématique est égale au rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique du fluide considéré.

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.2)$$

v: Coefficient de viscosité cinématique

Dimension :

- $[v] = L^2.T^{-1}$

Unité:

- **SI** : Elle n'a pas de nom particulier ( $m^2/s$ ).
- **CGS** : Stokes (*St*).  $1m^2/s = 10^4 St$ .

## 3. Ordre de grandeur

Viscosité dynamique de quelques fluides à 20°C 'en *mPa.s*'. **Tableau 2.1**

Fluide	$\eta$ ( <i>mPa.s</i> )
Eau	1,005
Essence	0,652
Glycérine	1490
Mercure	1,554
Miel liquide	6000

**Tableau 2.1** Viscosité dynamique de quelques fluides à 20°C.

#### 4. Influence de la température

La viscosité dépend fortement de la température. Dans un liquide, la viscosité décroît rapidement en fonction de la température **Tableau 2.2**. Il n'existe pas de relation rigoureuse liant  $\eta$  et  $T$ , mais nous pouvons écrire :  $\eta = k.T$ . ' $K$  : Constante quelconque'.

Fluide	$\eta$ (Pa.s)
Eau (0 °C)	$1,787 \cdot 10^{-3}$
Eau (20 °C)	$1,005 \cdot 10^{-3}$
Eau (100 °C)	$0,2818 \cdot 10^{-3}$

**Tableau 2.2** Variation de la viscosité en fonction de la température.

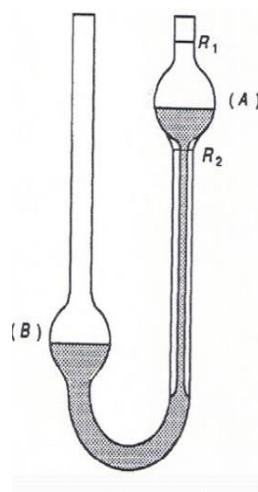
#### 5. Mesure de la viscosité

On présente dans cette partie les différents instruments permettant de mesurer la viscosité 'Voir le TP' [2].

##### 5.1 Viscosimètre d'Ostwald - Basé sur la loi de Poiseuille -

L'appareil comporte

- Un capillaire bien calibré
- Une ampoule  $A$  portant deux repères  $R_1$  et  $R_2$ .
- Un réservoir en  $U$  contenant le liquide étudié.



**Fig 2.4** Viscosimètre d'Ostwald [2].



On aspire le liquide jusqu'à  $R_1$  et on mesure la durée  $\Delta t$  qu'il met pour s'écouler jusqu'au repère  $R_2$ . Ce temps d'écoulement est proportionnel à la viscosité dynamique du liquide et inversement proportionnel à la pression motrice. On montre que  $K$  étant une constante caractéristique de l'appareil. Les constructeurs délivrent avec chaque tube, un certificat d'étalonnage où intervient plutôt  $K : \eta = K \cdot \rho \cdot t$ .

Le principe de l'appareil consiste à faire écouler un liquide, dont on veut mesurer la viscosité, à travers un tube capillaire avec une vitesse débitante assez petite pour que la loi de Poiseuille puisse s'appliquer

$$D = \frac{\pi}{8\eta} \frac{\Delta p}{L} R^4 \quad (2.3)$$

$D$  : Débit volumique.

$R$  : le rayon du tube capillaire.

$\Delta p$  : Différence de pression entre l'entrée et la sortie du tube.

Pression hydrostatique  $\Delta p = p_1 - p_2 = \rho gh$

A la distance  $r$  du centre, la vitesse vaut

$$v = \frac{\Delta p}{4\eta L} (R^2 - r^2) \quad (2.4)$$

Le principe de la mesure de la viscosité dynamique consiste à mesurer le temps d'écoulement du liquide à étudier  $t_x$  dans un tube cylindrique dans le même tube on fait passer le même volume en eau liquide référence et on mesure le temps d'écoulement de l'eau  $t_0$ .

Poiseuille  $D = \frac{\pi}{8\eta} \frac{\Delta p}{L} R^4 \rightarrow D = \frac{\pi}{8\eta} \frac{\rho gh}{L} R^4 \quad (*)$

Débit volumique  $D = \frac{V}{t}$

Alors on aura 
$$\begin{cases} D_x = \frac{V}{t_x} \\ D_0 = \frac{V}{t_0} \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} t_x = \frac{V}{D_x} \\ t_0 = \frac{V}{D_0} \end{cases} \quad (1)$$

On met (1) / (2), on trouve  $\frac{t_x}{t_0} = \frac{D_x}{D_0}$  et en remplaçant par Poiseuille (\*)

On obtient

$$\frac{t_x}{t_0} = \frac{\eta_x \rho_0}{\eta_0 \rho_x} \quad (2.5)$$

## 5.2 Viscosimètre d'Höppler - Basé sur la loi de Stocks -

Une bille sphérique tombe lentement dans un tube bien calibré renfermant le liquide visqueux. On mesure la durée  $t$  que met la bille pour parcourir une certaine distance.

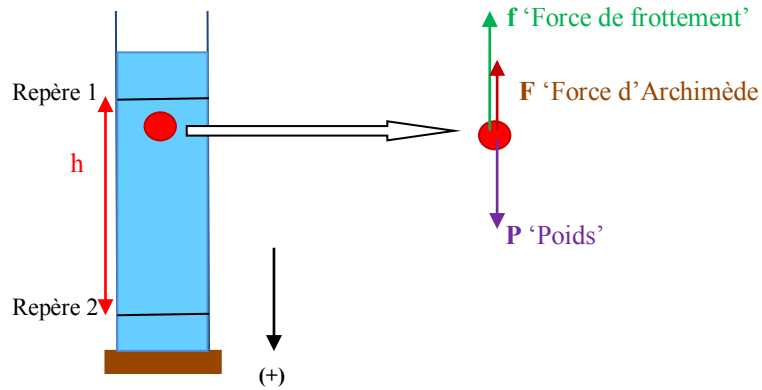


Fig 2.5 Schéma de la chute de la bille.

Si la viscosité est suffisante, la bille atteint très rapidement une vitesse limite de chute constante  $v$  et cette vitesse est assez faible pour que la force de frottement soit décrite par la loi de *Stokes*

$$F = 6\pi \cdot r \cdot \eta \cdot v$$

La bille est en outre soumise à son poids et à la force d'*Archimède*. La 2<sup>ème</sup> loi de *Newton* se traduit par

$$6\pi r \cdot \eta \cdot v = 4/3 \cdot \pi r^3 \cdot (\rho_S - \rho_L)g$$

En on déduit

$$\eta = \frac{2r^2}{9v} (\rho_S - \rho_L)g \quad (2.6)$$

On mesure le temps de chute dans un liquide de viscosité connue eau puis dans le liquide à étudier. D'après (2.6) on a

$$v = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho_S - \rho_L)g \quad (2.7)$$

La vitesse de la bille est constante  $v = \frac{L}{t}$

Alors on aura  $\begin{cases} V_x = \frac{L}{t_x} \\ V_0 = \frac{L}{t_0} \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} t_x = \frac{L}{V_x} \\ t_0 = \frac{L}{V_0} \end{cases}$  (1)

On met  $\frac{(2)}{(1)}$ , on trouve  $\frac{t_0}{t_x} = \frac{V_x}{V_0}$  et en remplaçant par (2.7)

On obtient

$$\frac{t_0}{t_x} = \frac{\eta_0 (\rho_S - \rho_{Lx})}{\eta_x (\rho_S - \rho_{L0})} \quad (2.8)$$

## 6. Les différents régimes d'écoulement -Nombre de Reynolds-

Les expériences réalisées par *Reynolds* en 1883, lors de l'écoulement d'un liquide dans une conduite cylindrique rectiligne dont laquelle arrive également un filet de liquide coloré, ont montré l'existence de deux régimes d'écoulement *laminaire* et *turbulent*. En utilisant des fluides divers 'viscosité différente', en faisant varier le débit et le diamètre de canalisation [3].

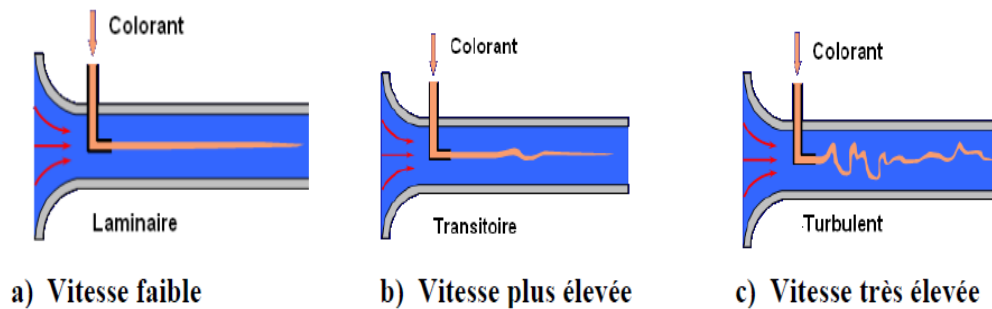


Fig 2.6 Les trois régimes d'écoulement [4].

- a) **Régime laminaire** : le fluide s'écoule en couches cylindriques coaxiales ayant pour axe le centre de conduite.
- b) **Régime transitoire (intermédiaire)** : c'est une transition entre le régime laminaire et le turbulent.
- c) **Régime turbulent** : formation de mouvement tourbillonnant dans le fluide.

*Reynolds* a montré que le paramètre qui permettait de déterminer si l'écoulement est laminaire ou turbulent est un nombre sans dimension, appelé nombre de *Reynolds*

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (2.9)$$

Avec  $\eta = \rho \nu$

$$Re = \frac{v D}{\nu} \quad (2.10)$$

$\rho$  : masse volumique du fluide  
 $v$  : vitesse moyenne  
 $D$  : diamètre de la conduite  
 $\eta$  : viscosité dynamique du fluide  
 $\nu$  : viscosité cinématique

Le nombre de *Reynolds* est un nombre sans dimensions et selon les valeurs qu'il prend 'Dans le système *SI*' on pourra caractériser la probabilité pour un écoulement d'être *laminaire* ou *turbulent*.

- $Re < 2000$  → Régime d'écoulement *laminaire*.
- $2000 < Re < 3000$  → Régime d'écoulement *intermédiaire*.
- $Re > 3000$  → Régime d'écoulement *turbulent*.

Ces valeurs de nombre de *Reynolds* doivent être considérées comme des ordres de grandeur, le passage d'un type d'écoulement à un autre se fait progressivement.

## 7. La résistance à l'écoulement - Loi d'Ohm -

Il est possible d'établir une analogie entre l'écoulement d'un fluide dans un tube cylindrique, et le passage du courant électrique dans un conducteur. Et il suffit pour cela d'écrire la loi de *Poiseuille* sous une forme légèrement différente.

D'après la formule de *Poiseuille* (2.3)

$$\Delta p = \left( \frac{8\eta L}{\pi R^4} \right) D$$

On peut l'écrire sous la forme suivante

$$\Delta p = R_m \cdot D \quad (2.11)$$

$R_m = \left(\frac{8\eta L}{\pi R^4}\right)$ : Résistance mécanique

La loi d'*Ohm*

$$U = R \cdot I \quad (2.12)$$

$U$  : Différence de potentiel.

$R$  : Résistance.

$I$  : Intensité électrique.

Unité :

- $R$  en  $\Omega$ ,
- $U$  en  $V$ ,
- $I$  en  $A$ .

Et par analogie (2.11) et (2.12), on trouve

- $\Delta p \equiv U$
  - $R_m \equiv R$
  - $D \equiv I$
- (2.13)

On peut déduire de la formule (2.11), la résistance mécanique

$$R_m = \frac{\Delta p}{D} \quad (2.14)$$

## 7.1 Puissance électrique

La puissance électrique est donnée par

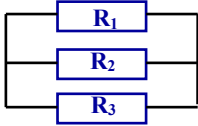
$$P = U \cdot I$$

Et d'après (2.9), on peut l'écrire aussi sous la forme suivante

$$P = \Delta P \cdot D \quad (2.15)$$

Comme c'est le cas pour les résistances électriques, les résistances mécaniques peuvent être placées en série ou en parallèle. Les lois valables pour les résistances électriques s'appliquent

➤ Résistances en série —  $R_1$  —  $R_2$  —  $R_3$  — :  $R = \sum_{i=1}^n R_i$

➤ Résistances en parallèle  :  $\frac{1}{R} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i}$

## 8. Application

### 8.1 Analogie entre le cœur et la pompe électrique

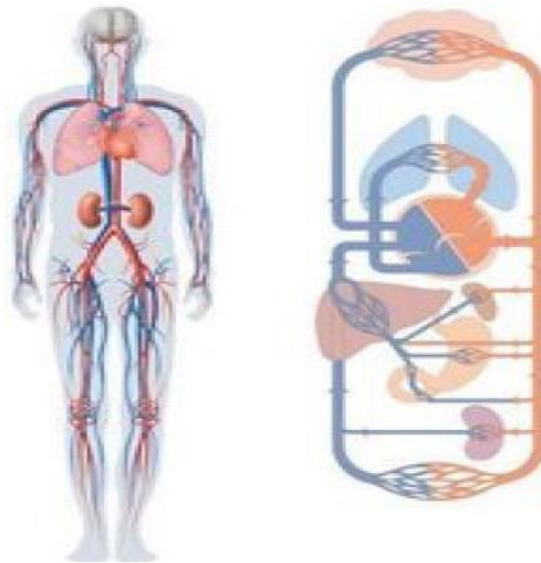
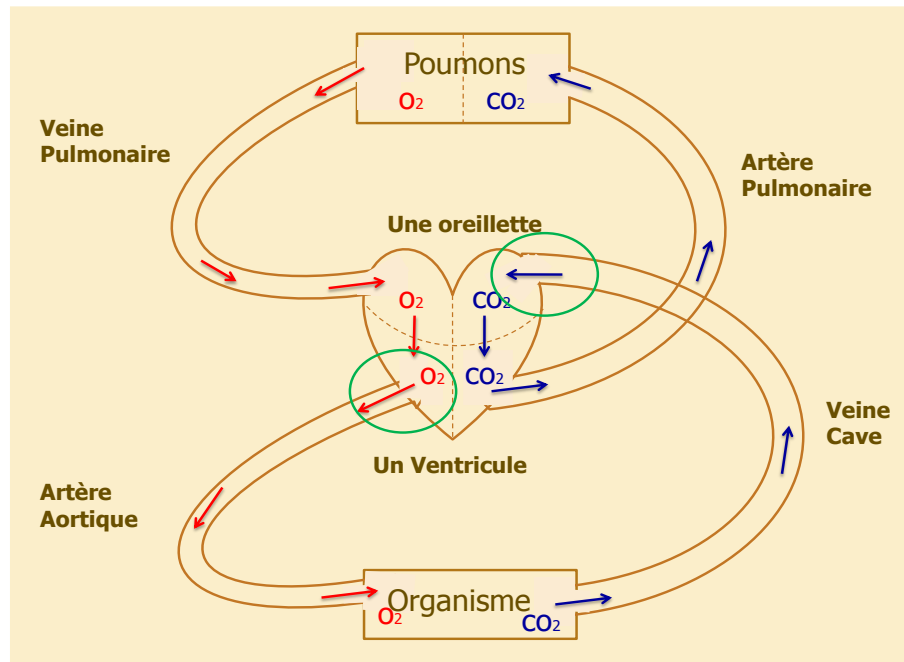


Fig 2.7 Circulation du sang dans le corps [5].

Le cœur est un organe musclé constitué de quatre chambres, les deux chambres supérieures du cœur sont appelées les oreillettes tandis que les deux chambres ‘pompes’ inférieures sont appelées les ventricules.

Le cœur est aussi séparé en deux parties, la droite, cœur droit et, la gauche, cœur gauche. Chacune comprend donc une oreillette et un ventricule.



- L'oreillette droite collecte le sang qui a parcouru tout le corps '*le sang bleu*' et l'envoi vers le ventricule droit afin qu'il soit éjecté dans les poumons pour y être ré oxygéné.
- De la même façon l'oreillette gauche collecte passivement le sang qui a traversé les poumons et l'acheminer au ventricule gauche qui éjecte le sang fraîchement oxygéné '*le sang rouge*' dans l'ensemble du corps.

## 8.2 La résistance périphérique totale

La résistance périphérique totale représente l'organisme en entier

$$R_{PT} = \frac{\Delta P}{D_V} \quad (2.16)$$

Avec  $\Delta P$  = Pression ventricule gauche - Pression ventricule droite

$D$  : Débit cardiaque

Unité :

- $\Delta P$  en *mHg*,
- $D$  en *ml/s*.

## Exercice

Un sujet hypertendu a une pression artérielle aortique moyenne de  $152\text{ mm Hg}$  et une pression auriculaire droite de  $2\text{ mm Hg}$ .

1. Quelle est la puissance mécanique fournie par le ventricule gauche sachant que le débit cardiaque de ce sujet est  $4\text{ l/min}$  ?
2. Quelle est chez ce sujet la valeur de la résistance périphérique totale ?

## Solution

1. La puissance mécanique

$$P = \Delta P \cdot D_V$$

$$\text{Avec } \Delta P = P_2 - P_1$$

$$\Delta P = (152 - 2) \frac{10^5}{760} \text{ Pa}$$

$$\Delta P = 19737 P_a$$

$$\text{Et } D_V = 4\text{ l} \cdot \text{min}^{-1} = 4 \cdot \frac{10^{-3}}{60} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0,067 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

On obtient alors

$$P = \Delta P \cdot D_V$$

**A.N :**

$$P = 19737 \cdot 0,067 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$P = 1,315 \text{ Watt.}$$

2. La résistance périphérique totale

$$R_{PT} = \frac{\Delta P}{D_V}$$

**A.N :**

$$R_{PT} = \frac{19737 P_a}{0,067 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$R_{PT} = 2,96 \cdot 10^8$$



# Chapitre 3

## Phénomènes de surfaces

### 1. Phénomènes de surfaces

#### 1.1 Introduction

Les phénomènes de surface s'ils peuvent être caractérisés par leur effets purement mécaniques, peuvent aussi être comparés à des réactions physico-chimiques correspondant à des changements dans les liaisons intermoléculaires [6]. Leurs effets peuvent être considérés comme des variations de certaines fonctions thermodynamiques. Le phénomène de tension superficielle fait apparaître une grandeur intensive propre aux liquides, qui revêt une grande importance dans des cas bien définis.

#### 1.2 Observations

Certains insectes tels que les gerris se déplacent à grande vitesse à la surface de l'eau comme s'ils glissaient sur un film souple **Fig 3.1**.



**Fig 3.1** Un gerris flotte sur la surface de l'eau [7].

Une goutte d'eau sur une feuille d'une plante **Fig 3.2**.

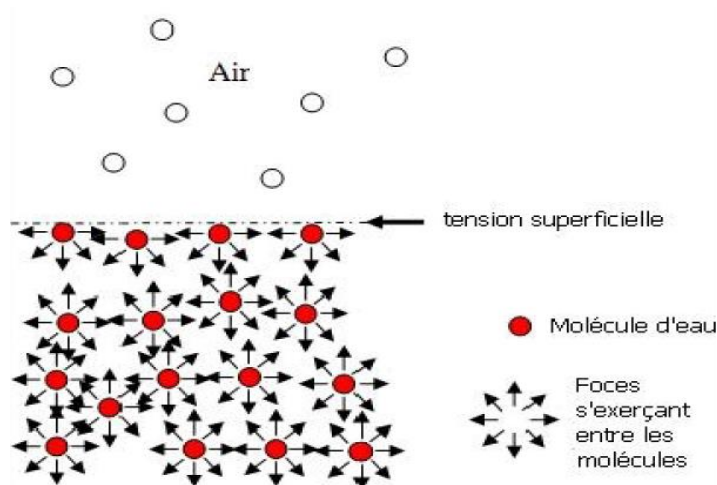


**Fig 3.2** Une goutte d'eau sur une feuille [7].

Ces phénomènes donnent l'impression que la surface des liquides se comporte comme une membrane élastique tendue.

### 1.3 Définition

La tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre. L'origine de la tension superficielle réside dans les forces intermoléculaires de *Van der Waals*. Il s'agit de forces dont l'origine est électrostatique qui apparaissent à cause de la polarité de certaines molécules '*Attractions et / ou Répulsions*'. Au sein d'un liquide au repos, chaque molécule est soumise à l'attraction des proches voisines. La résultante de ces forces, dirigées dans toutes les directions, est nulle. **Fig 3.3**



**Fig 3.3** Schématisation de la tension superficielle [6].

A la surface de séparation entre le liquide et le gaz qui le surmonte, les forces de cohésion ne présentent plus cette symétrie moyenne; chaque molécule subit de la part des molécules placées à l'intérieur du liquide, des forces d'attraction dont la résultante, normale à la surface est dirigée vers l'intérieur du fluide, n'est compensée par aucune autre force.

L'ensemble des molécules de surface se comportent donc comme une membrane tendue sur les autres molécules. L'épaisseur de la couche superficielle de molécules varie entre 1 et 100nm.

### Remarque

✓ Cette grandeur intervient principalement dans les phénomènes de capillarité et dans la

formation des gouttes, des gouttelettes et des bulles, ainsi que dans les propriétés de mouillabilité des surfaces par les liquides.

- ✓ Ceci explique par ailleurs que tout liquide tend spontanément à diminuer sa surface. Ainsi se forment les gouttes et les bulles. La forme sphérique présente le plus faible rapport surface ou volume.

## 2. L'interface Liquide-Gaz

### 2.1 Tension superficielle

Supposons une lame de savon formée dans un fin cadre métallique  $ABCD$  dont l'un des côtés  $CD$  est mobile.

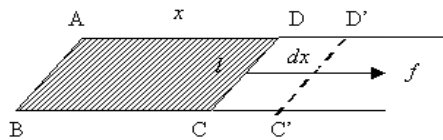


Fig 3.4 Une lame liquide étirée [6].

#### 2.1.1 Travail de surface

Reprenons l'exemple précédent d'un point de vue énergétique. Pour déplacer le côté  $CD$  d'une longueur  $dx$  dans des conditions réversibles, il faut fournir le travail  $dW$ . Il y a une proportionnalité entre le travail  $dW$  que l'on fournit et l'augmentation  $dA$  de l'aire de la surface liquide

$$dW = \sigma dA \quad (3.1)$$

$\sigma$  : Coefficient de la Tension superficielle.

Unité :

- **SI** :  $J.m^{-2}$ .
- **CGS** :  $dyne/cm$ .

### 2.1.2 Force de la tension superficielle

Remarquons que l'énergie dépensée pour augmenter l'aire superficielle correspond à la force  $\vec{F}$ . La tension superficielle est la force de traction par unité de longueur agissant sur un élément de longueur, situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci. Elle est due à l'attraction entre les molécules et elle mesure la résistance à l'augmentation de surface. La tension superficielle est mesurée par le quotient de la norme de la force  $\vec{F}$  par la longueur  $l$ .

$$dF = \sigma dl \quad (3.2)$$

Unité :

- SI :  $N.m^{-1}$ .

### 3. Ordre de grandeur

Liquide	$\sigma(N.m^{-1}) \times 10^{-3}$
eau (à 20 °C)	73
eau (à 0 °C)	75,6
huile végétale	32
Ethanol	22
Mercure	480

**Tableau 3.1** La tension superficielle de quelques liquides.

### 4. Influence de la température

On notera que la tension superficielle diminue lorsque la température augmente; cela s'explique par le fait que les forces de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique.

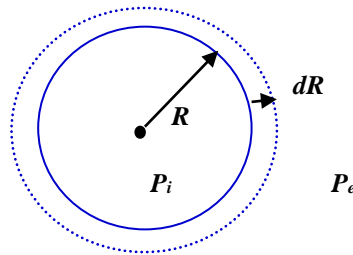
Liquide	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Eau	75,64	72,75	69,56	66,18	62,61	58,85
Toluène	30,74	28,43	26,13	23,81	21,53	19,39
Méthanol	24,50	22,65	20,90			15,70

**Tableau 3.2** Tensions superficielles de quelques liquides à différentes températures.

$\sigma$  est donné en  $mN.m^{-1}$  ou  $mJ.m^{-2}$ .

## 5. Equation de Laplace

Prenons l'exemple d'une bulle d'air au sein d'un liquide. Supposons, pour simplifier, que cette bulle est sphérique.



La résultante de toutes les forces de tension superficielle a pour effet d'exercer une compression de façon à réduire la surface de la sphère. Il existe donc une *surpression* à l'intérieur de la sphère. L'existence de cette bulle suggère que la pression interne  $P_i$  est supérieure à la pression externe  $P_e$ . La loi de *Laplace* permet de calculer la différence  $P_i - P_e = \Delta P$  en fonction de  $R$  et de  $\sigma$ . Calculons  $P_i - P_e$  en prenant un élément de surface de la bulle.

Si on augmente le rayon  $R$  de la goutte de  $dR$ , son volume augmente de

$$dV = S \cdot dR = 4\pi R^2 dR$$

$S$  : est la surface de la goutte.

Travail des forces de pression au cours de cette opération

$$dW_e = - P_e 4\pi R^2 dR$$

Et

$$dW_i = P_i 4\pi R^2 dR$$

Le travail total est donc

$$dW = (P_i - P_e) 4\pi R^2 dR \quad (1)$$

Ce travail est égal à celui des forces de tension de surface

$$dW = \sigma dS \quad (2)$$

La surface d'une sphère vaut  $S = 4\pi R^2$

Son augmentation  $dS$  est égale à  $dS = 8\pi R dR$ .

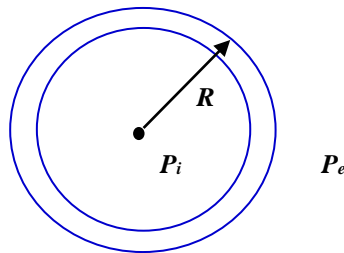
On aboutit à l'équation de *Laplace* lorsque (1) = (2)

$$\Delta P = P_i - P_e = 2\sigma/R \quad (3.3)$$

La surpression  $\Delta P$  est une fonction inverse du rayon de la goutte.

## Remarque

- ✓ Une bulle de savon est un film sphérique mince possédant deux surfaces de séparation



La surpression  $\Delta P$  est donnée par

$$\Delta P = P_i - P_e = 4\sigma/R \quad (3.4)$$

## 6. L'interface liquide solide - le phénomène de mouillage -

Les phénomènes de surface permettent aussi d'expliquer pourquoi l'eau aura tendance à s'étaler sur une surface en verre alors que le mercure reste sous forme d'une goutte.

### 6.1 Mise en évidence expérimentale

Sur une plaque de Téflon déposons une goutte d'eau et une goutte d'alcool. Leurs profils ne sont pas les mêmes. L'alcool s'étale davantage, on dit qu'il mouille plus le Téflon. Si l'on reprend l'expérience avec une goutte d'eau déposée sur une plaque de verre, nous remarquons que l'eau mouille davantage le verre que le Téflon.

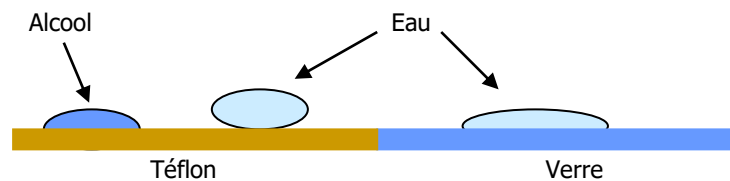


Fig.3.5 Le phénomène de mouillage.

Selon la nature du solide et du liquide, les phénomènes observés sont différents

## 6.2 Ligne et angle de raccordement - Mouillage -

Les gouttes formées dans l'expérience précédente ont été, à un instant donné, en équilibre sur la surface solide. Parfois cet équilibre est impossible et la goutte s'étale complètement; on parle alors de mouillage parfait.

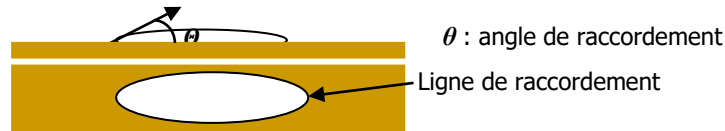
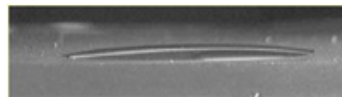


Fig.3.6 Ligne et angle de raccordement.

Cette situation fait intervenir trois phases, liquide, solide, gaz 'air'. L'intersection des trois interfaces s'appelle la *ligne de contact* entre les trois phases. L'angle de raccordement  $\theta$  peut facilement, mais imparfaitement, être mesuré. Nous pouvons distinguer les cas suivants

- (a)  $\theta = 0$  : Le liquide *mouille parfaitement* le solide.



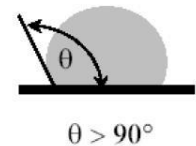
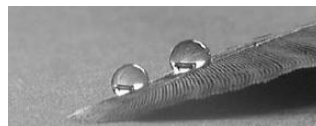
$$\theta = 0^\circ$$

- (b) Soit former une lentille, avec deux cas de figure

- (b.1)  $\theta < 90^\circ$  : Le liquide *mouille partiellement* le solide.



- (b.2)  $\theta > 90^\circ$  : Le liquide *ne mouille pas* le solide.



## 6.3 Condition d'équilibre de la ligne de contact entre trois phases

Dans le cas d'une goutte liquide **L** étalée sur une surface plane solide **S** dans une atmosphère gazeuse **G**, les directions des tensions interfaciales  $\sigma_{SL}$  et  $\sigma_{SG}$  sont alignées sur la tangente au point **M** à la surface du solide.

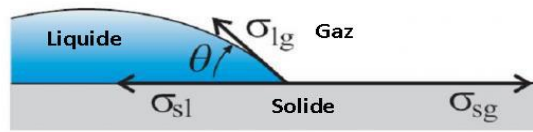


Fig 3.7 Mouillage d'une goutte [6].

L'équilibre de la goutte se traduit par

$$\sigma_{SG} dl + \sigma_{SL} dl + \sigma_{LG} dl = 0 \quad (3.5)$$

En projetant dans le plan de la plaque, l'équilibre du liquide à la surface du solide s'exprime par la condition de Young

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos\theta \quad (3.6)$$

### Remarque

- ✓ Cette loi permet de faire des prévisions. En effets, si l'on connaît deux valeurs et un angle, la troisième valeur peut être connue.

## 6.4 Ascension et dépression capillaire

Les phénomènes de capillarité sont liés à un équilibre entre les forces exercées sur les surfaces; liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz.

### 6.4.1 Observation

Dans un tube de verre étroit, l'interface air-liquide est bombée vers le bas 'ou vers le haut'; la surface forme un ménisque concave 'ou convexe'; de plus, le liquide s'élève 'ou s'abaisse' le long des parois.

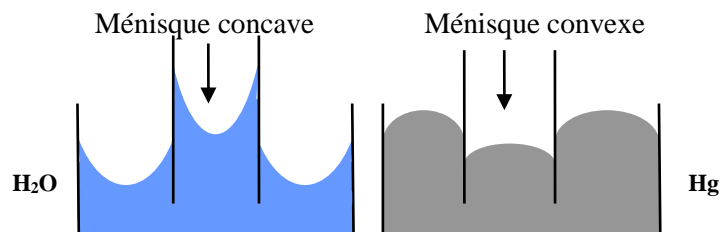
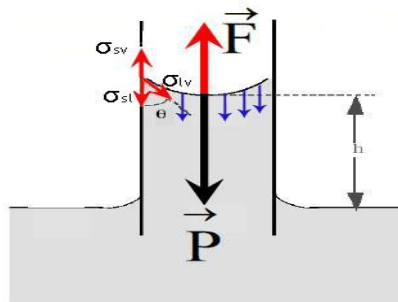


Fig 3.8 Ascension dans l'eau et dépression dans le mercure.



### 6.4.2 Montée capillaire - Loi de Jurin -

Un tube de verre de faible diamètre est plongé dans un liquide mouillant, de l'eau par exemple. Dans le tube, le niveau du liquide est supérieur au niveau de la surface libre du récipient **Fig 3.8**.



**Fig 3.9** Ascension capillaire [6].

Le ménisque concave fait un angle  $\theta$  avec la surface du tube. L'ascension capillaire est due aux forces superficielles appliquées en tout point du contour du ménisque. La résultante  $F$  de ces forces équilibre le poids  $P$  du liquide soulevé. L'élévation du liquide dans le tube compense la différence de pression entre les deux côtés de la paroi 'Loi de Laplace'.

Le poids de la colonne de liquide dans le tube

$$P = mg = \pi R^2 \rho g h,$$

est équilibré par la force de tension superficielle. S'exerçant sur la ligne de raccordement entre le liquide et la paroi du tube.

$$F = 2\pi R \sigma \cos\theta .$$

On obtient ainsi la relation que l'on appelle Loi de Jurin

$$h = \frac{2 \sigma \cos \theta}{\rho R g} \quad (3.7)$$

$R$  : Rayon intérieur du tube,

$\rho$  : Masse volumique du liquide,

$g$  : Gravité,

$\sigma$  : Tension superficielle du liquide,

$\theta$  : Angle de raccordement liquide/solide.

## Remarque

- ✓  $\theta = 0$  :  $h_{max}$ ; le cas du *mouillage parfait*.
- ✓  $\theta = 90^\circ$  :  $h = 0$ .
- ✓  $\theta > 90^\circ$  :  $h_{min}$ ; Le liquide ne mouille pas le solide, la loi de *Jurin* donne la valeur de  $h$  négative. On parle alors de *dépression capillaire*. C'est le cas du mercure au contact du verre et de tous les liquides non mouillants. Les forces de cohésion sont supérieures aux forces d'adhésion, le liquide ne mouille pas les parois du tube. Le niveau du liquide s'abaisse dans le tube en dessous du niveau de la surface libre du récipient. Le ménisque est convexe et forme l'angle  $\theta > 90^\circ$  avec la paroi du tube. Les forces de tension superficielle tirent le liquide vers le bas.

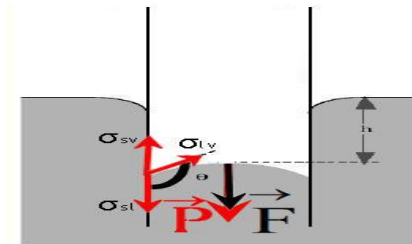


Fig 3.10 Dépression capillaire [6].

## 7. Application

### 7.1 Tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules utilisées en grande quantité dans l'industrie et les produits de la vie quotidienne. Leurs propriétés particulières permettent de les retrouver dans des domaines variés.

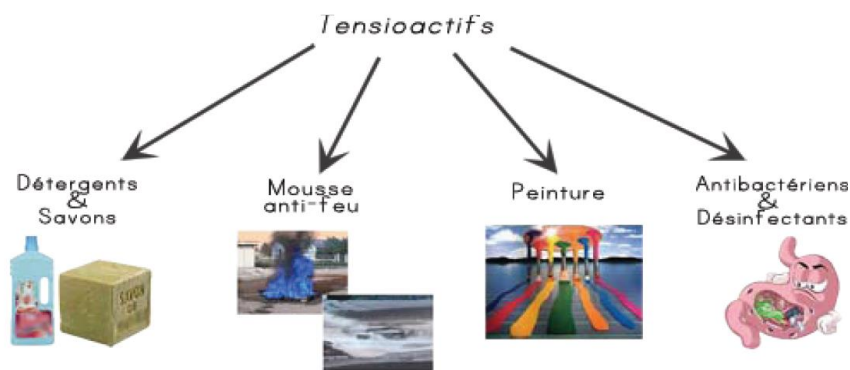
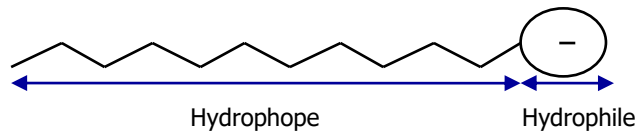


Fig 3.11 Tensioactifs [8].

Un tensioactif est une molécule composée de deux parties principales

- ❖ **Une tête hydrophile:** attirée par l'eau.
- ❖ **Une queue lipophile:** rejetée au contact de l'eau.

Une molécule de ce type est appelée amphiphile.

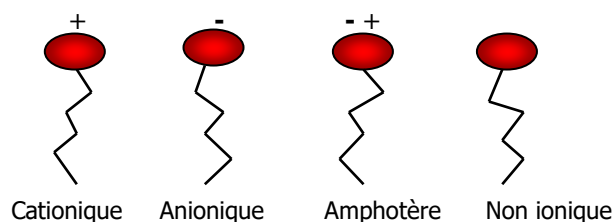


**Fig 3.12** La structure d'un tensioactif.

La molécule est dite amphiphile; cela signifie qu'elle comporte au moins deux entités au comportement opposé vis-à-vis d'un solvant donné.

- La tête polaire, chargée ou non, est hydrophile; elle favorise la dissolution de la molécule dans les solvants fortement associés 'eau, glycérol, hydrazine'.
  - L'interaction solvant / tête hydrophile est de nature électrostatique '*liaison hydrogène*'.
- La queue, formé de chaînes ou cycles hydrocarbonés est hydrophobe ou plutôt lipophile.
  - L'interaction queue lipophile / solvant sont faible.
- L'hydrophile peut l'emporter sur la lipophile et vis versa.

On distingue quatre classes de tensioactifs. **Fig 3.13.**



**Fig 3.13** Les quatre classes de tensioactifs.

## 7.2 Rôle des tensioactifs des solutions

La queue peut être composée de différents composants, chaîne carbonée ou chaîne fluorée. Son lipophile lui permet notamment de se fixer dans les graisses et lui donne ainsi, son

importance dans tous les savons. C'est sa structure amphiphile qui donne au tensioactif ses propriétés, entre autre de remonter à la surface d'une solution.

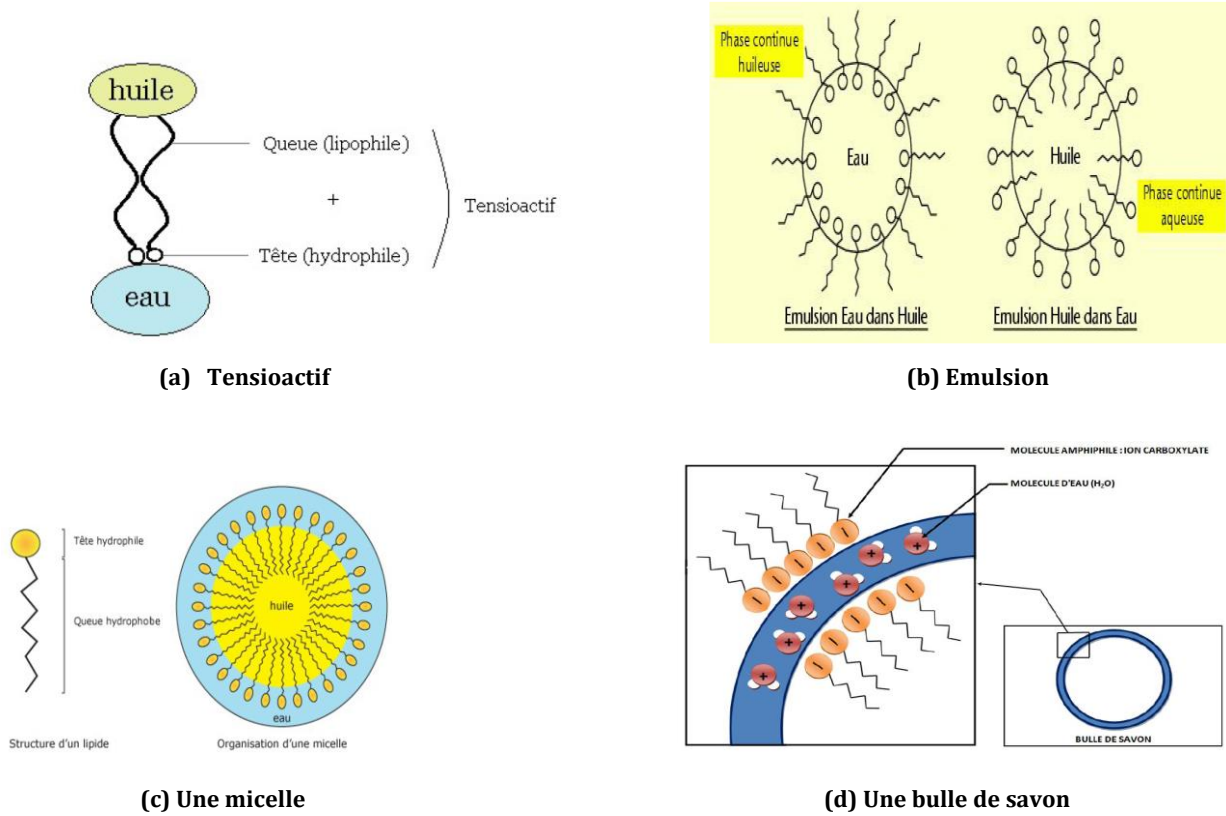


Fig.3.14 Le rôle des tensioactifs des solutions [7].

## Exercice

On suspend un anneau parfaitement mouillable au plateau d'une balance pour mesurer la tension superficielle d'un alcool gras. Si cet anneau est en contact avec l'alcool, quelle serait la masse nécessaire qu'il faut rajouter sur l'autre plateau pour vaincre la force superficielle qui le retient, sachant que  $\sigma_{alcool} = 24 \text{ dynes/cm}$ . On donne  $r_{anneau} = 20\text{mm}$ .

## Solution

On a

$$\sigma = \frac{F}{L}$$

$$\sigma = \frac{mg}{L}$$

On obtient

$$m = \frac{\sigma \cdot L}{g}$$

Avec  $L = 2l = 2 \cdot 2\pi r = 4\pi r$

On trouve

$$m = \frac{\sigma \cdot 4\pi r}{g}$$

**A.N**

$$m = \frac{(24 \text{ dynescm}^{-1}) \cdot (4 \cdot 3,14 \cdot 2\text{cm})}{10^3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}}$$

$$m = 0,6\text{g}$$

# Chapitre 4

## Propriétés électriques des solutions

### 1. Conductimétrie

La conductimétrie est une méthode *d'électro-analyse* qui permet de mesurer les propriétés conductrices d'un électrolyte.

#### 1.1 Électrolytes

Une solution électrolytique '*Électrolytes forts et Électrolytes faibles*' est une solution conductrice de l'électricité Fig 4.1. La présence d'ions, chargés électriquement, assure le caractère conducteur de la solution dont on peut distinguer



**Fig 4.1** Conductivité des différentes solutions [9].

#### 1.2 La résistance et la résistivité

Appliquons une différence de potentiel  $V$  entre deux électrodes de surface  $S$ , distantes d'une longueur  $L$  et plongées dans une solution d'électrolyte.

Le mouvement des ions sous l'influence du champ électrique  $E$  est équivalent à un courant d'intensité  $I$ . Dont la résistance est définie par la loi d'Ohm

$$R = \frac{U}{I} \quad (4.1)$$

Pour un conducteur électrique, la résistance est définie aussi par

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (4.2)$$

$\rho$  : Résistivité du matériau,  
 $l$  : Longueur du filament,  
 $S$  : Section du filament.

Unité :

- $\rho$  en  $\Omega.m$ ,
- $l$  en  $m$ ,
- $S$  en  $m^2$ .

### 1.3 Conductivité électrique

Pour les électrolytes, il est d'usage d'utiliser la conductivité  $\chi$ , plutôt que la résistivité  $\rho$

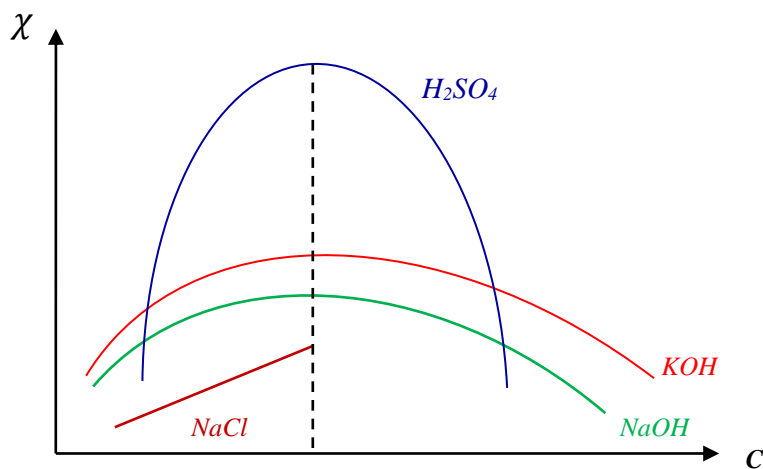
$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (4.3)$$

$\chi$ : Conductivité électrique,  
 $\rho$ : Résistivité de la solution.

Unité :

- $\chi$  en  $S.m^{-1}$  ('S':Siemens),
- $\rho$  en  $\Omega.m$ .

Si on étudie les variations de la conductivité en fonction de la concentration de la solution en effectuant des mesures expérimentales on trouve les résultats suivants. **Fig4.2.**



**Fig 4.2** Les variations de la conductivité en fonction des concentrations.

La conductivité varie proportionnellement avec le nombre d'ions. Ce nombre est important aux faibles concentrations mais diminue rapidement si la concentration augmente.

## 2. Conductivité équivalente d'un électrolyte

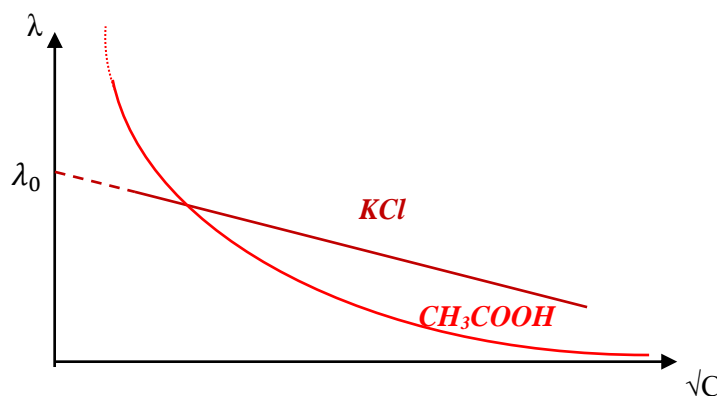
On analyse mieux les variations de la conductivité aux faibles concentrations en considérant la conductivité équivalente  $\lambda$  que nous définirons comme

$$\lambda = \frac{\chi}{C_{eq}} \quad (4.4)$$

Unité :

- $\chi$  en  $\Omega^{-1}m^{-1}$ ,
- $C_{eq}$  en  $eqg^{-1}.m^{-3}$ ,
- $\lambda$  en  $\Omega^{-1}.m^2.eqg^{-1}$ .

Le graphe de la variation des mesures expérimentales de  $\lambda$  en fonction de la racine carré de la concentration  $C$  pour deux types d'électrolytes différents est représenté ci-dessous.



**Fig 4.3** Les variations de la conductivité équivalente en fonction de  $\sqrt{C}$ .

- La courbe rectiligne légèrement décroissante *KCl* caractérise les électrolytes forts dont la dissociation est totale. La conductivité ne dépend que des mobilités des ions qui diminuent avec la concentration, d'où l'allure linéaire de la courbe.
- La courbe concave vers le haut *CH<sub>3</sub>COOH* caractérise les électrolytes faibles dont le coefficient de dissociation diminue avec la concentration et cumule cet effet avec ceux de la mobilité des ions.

### Remarque

- ✓ Ces deux types de courbes mettent en évidence une propriété commune fondamentale

$\lambda$  décroît quand  $C$  augmente



- ✓ La conductivité dépend de la nature des ions. Ces ions la vont-ils influencer par leur taille ou leur masse ou bien par leur capacité de mouvoir.

## 2.1 Conductivité équivalente limite d'un électrolyte

A dilution infinie, chaque ion migre indépendamment des autres ions présents dans la solution. Il en résulte que  $\lambda_0$  est la somme des conductivités équivalentes ioniques limites caractéristiques de chaque ion constitutif de l'électrolyte

$$\lambda_0 = \lambda^+ + \lambda^- \quad (4.5)$$

$\lambda_0$ : Conductivité équivalente limite,

$\lambda^+$ : Conductivité équivalente ionique limite des cations,

$\lambda^-$ : Conductivité équivalente ionique limite des anions.

Pour les électrolytes faibles, la dissociation est partielle.  $0 < \alpha < 1$ .

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (4.6)$$

## 3. Application des mesures de conductivité

### 3.1 Titrages conductimétriques

On peut suivre les variations de conductivité au fur et à mesure qu'on ajoute un réactif.

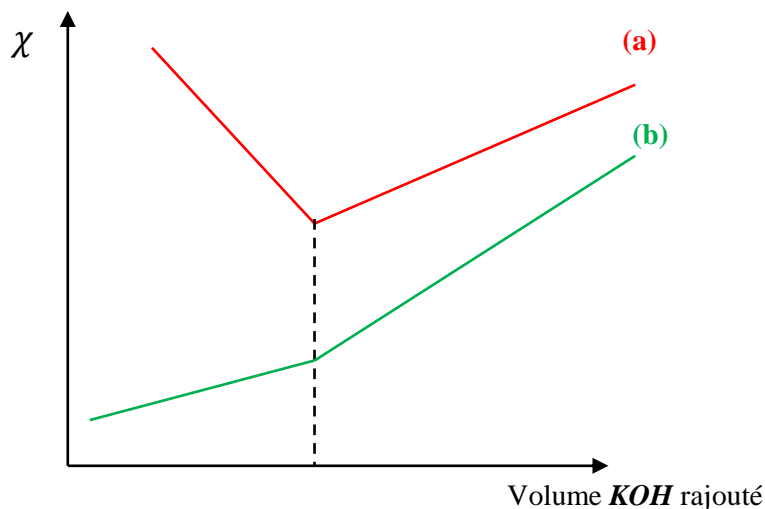
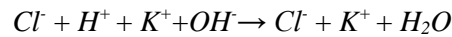


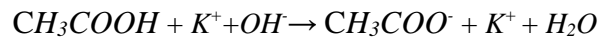
Fig 4.4 Les variations de la conductivité.

❖ **Neutralisation du  $HCl$  'acide fort' par  $KOH$  'base forte'**



- La neutralisation aboutit à remplacer des ions  $H^+$  par des ions  $K^+$  moins mobiles.
- La conductivité  $\chi$  doit diminuer.
- Dès que la neutralisation est terminée la conductivité  $\chi$  se remet à augmenter au fur et à mesure de l'addition de  $KOH$ .

❖ **Neutralisation du  $CH_3COOH$  'acide faible' par  $KOH$  'base forte'**



- Durant la neutralisation  $\chi$  augmente, car le nombre d'ions présents augmente 'apparitions des ions  $CH_3COO^-$  et  $K^+$ '
- Une fois la neutralisation terminée  $\chi$  augmente plus vite car les ions apportés sont maintenant  $K^+$  et  $OH^-$ , ce dernier beaucoup plus mobile que  $CH_3COO^-$ .

**Remarque**

- ✓ Dans les deux cas (a) et (b), la courbe montre un point anguleux au moment de la neutralisation. Ce qui nous offre la possibilité de faire des dosages 'Voir TP'.

## Exercice

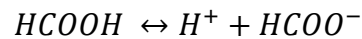
La conductivité équivalente  $\lambda$  de l'acide formique  $HCOOH$  à  $10^{-2} \text{ eqg/l}$ , est de  $60,75 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$ .

Si  $\lambda^+ = 350 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$  et  $\lambda^- = 55 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$ , calculer :

1. Le coefficient de dissociation  $\alpha$ .
2. La conductivité  $\chi$ .

## Solution

1. Le coefficient de dissociation  $\alpha$



$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda}{\lambda^+ + \lambda^-}$$

**A.N:**

$$\alpha = \frac{60,75 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}}{(350 + 55) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}}$$

$$\alpha = 0,15$$

2. La conductivité  $\chi$

$$\chi = \lambda C_{eq}$$

**A.N:**

$$\chi = (60,75 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}) 10^{-5} \text{ eqg} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\chi = 60,75 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

# Chapitre 5

## Diffusion en phase liquide

### 1. Aspect expérimental du phénomène de diffusion

On considère un flacon vertical de section  $S$  rempli d'une solution aqueuse de concentration molaire nulle 'solvant pur'. A l'instant  $t = 0$ , on introduit une goutte d'une solution de  $CuSO_4$  'bleu', de concentration  $m_r$ . La surface de séparation devient floue et les deux liquides 'miscibles' finissent par se mélanger. On dit qu'il y a une *diffusion* du soluté du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré. Cette diffusion du soluté s'accompagne réciproquement par un flux de solvant en sens inverse du milieu le moins concentré vers le milieu le plus concentré.



Fig 5.1 Phénomène de la diffusion en phase liquide [10].

### 2. Aspect théorique du phénomène de diffusion - Loi de Fick

Fick a exprimé la loi qui régit le phénomène de la diffusion par une expression qui cadre bien avec celle régissant le phénomène de propagation de chaleur dans un conducteur. On supposera que

- La diffusion se produit dans une seule direction de l'espace.
- la concentration du soluté qui diffuse est constante dans tout le plan d'abscisse  $x$ .

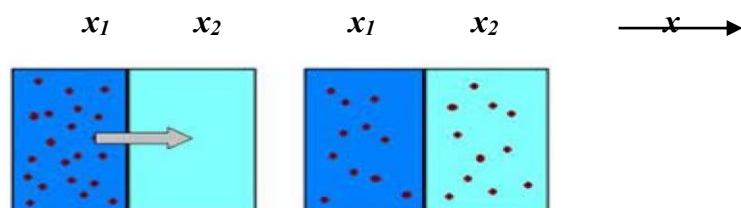


Fig 5.2 Phénomène de diffusion.

Soit  $\Delta m$  la masse du soluté qui diffuse pendant le temps  $\Delta t$  d'un point  $x_1$  vers  $x_2$  dans le compartiment **Fig 5.2**.

$$\Delta m = -D \cdot \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1} \cdot \Delta t \cdot S$$

Soit

$$\Delta m = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot \Delta t \quad (5.1)$$

$S$ : Section du tube,

$D$ : Coefficient de diffusion

Unité :

- $\Delta m$  en Kg; g; mole.
- $\Delta C$  en Kg/m<sup>3</sup>; g/cm<sup>3</sup>; mole/m<sup>3</sup>; mole/cm<sup>3</sup>.
- $\Delta x$  en m ; cm.
- $\Delta t$  en s.
- $D$  en m<sup>2</sup>/s; cm<sup>2</sup>/s.

## Remarque

- ✓ Le signe ‘-‘ exprime le fait que la diffusion se fait du milieu le *plus concentré* vers le milieu le *moins concentré*.
- ✓ En toute rigueur la loi de *Fick* n'est valable que pour des solutions *idéales*, car le coefficient de diffusion  $D$  est supposé indépendant de la concentration, donc  $D$  dépend de la nature du solvant et du soluté.
- ✓ Pour une diffusion faible, la vitesse est faible alors on trouve parfois l'unité de coefficient de diffusion  $D$  est cm<sup>2</sup>/jour.
- ✓ Si on considère le phénomène de diffusion sur une petite distance et pendant un temps très court, on peut écrire la loi de *Fick* sous forme différentielle

$$dm = -D \cdot S \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt \quad (5.2)$$

$\frac{dC}{dx}$  : Gradient de concentration.

On parle aussi de flux de diffusion qui s'exprime par la quantité de matière ayant diffusée à travers l'unité de surface pendant de temps du point  $x_1$  vers le point  $x_2$

$$\phi = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t} \quad (5.3)$$

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$  : Débit de diffusion,

### 3. Expression du coefficient de diffusion-À partir de la théorie cinématique-

La probabilité pour une molécule animée du mouvement **brownien**<sup>1</sup>, de s'écarter de son point de départ, s'exprime en terme de distance moyenne  $\Delta L$  'libre parcours moyen'. Ce mouvement brownien n'est qu'une image macroscopique de l'agitation thermique. La distance parcourue n'est pas la longueur du trajet effectué mais la distance moyenne  $\Delta L$  entre la position du départ et le point d'arrivée.

#### Important

✚ **brownien**<sup>1</sup>: aléatoire.

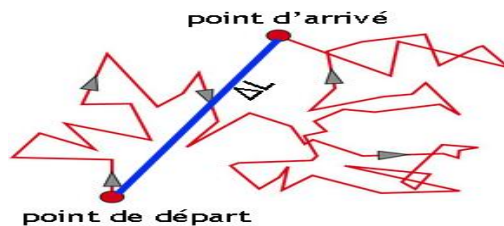


Fig 5.3 Trajectoire aléatoire d'une molécule du soluté dans une solution [10].

D'après la formule probabiliste d'*Einstein*

$$\Delta L^2 = 2 \cdot \frac{KT}{f} \Delta t \quad (5.4)$$

$f$  : Coefficient de frottement,

$T$  : Température absolue,

$K$  : Constante de Boltzman ;  $K = 8,38 \cdot 10^{-23} JK^\circ$ .

#### Remarque

- ✓ Si la particule est sphérique de rayon  $r$ , La force de frottement est donnée par la loi de *Stokes* :  $F = f \cdot v = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$ ; d'où  $f = 6\pi \cdot \eta \cdot r$

Considérons à présent que le mouvement de la particule est aléatoire circulant dans un tube de section  $S$  ou la diffusion se faite dans le sens de la flèche ' $C_1 > C_2$ '.

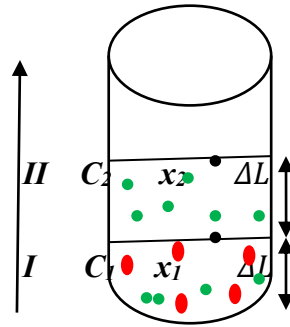


Fig 5.4 Le mouvement aléatoire des particules.

Considérons dans ce tube deux volumes de hauteur  $\Delta L$  'libre parcours moyen' dans lesquels les concentrations sont  $C_1, C_2$ .

Les volumes  $I$  et  $II$  contiennent les quantités de soluté  $m_1$  et  $m_2$  égales respectivement à  $S \cdot \Delta L \cdot C_1$  et  $S \cdot \Delta L \cdot C_2$ .

La diffusion s'effectuant dans tous les sens, la moitié du soluté du volume  $I$  diffuse vers le bas et l'autre moitié vers le haut dans un temps et vaut  $\frac{1}{2} \cdot S \cdot \Delta L \cdot C_1$

De même, la moitié du soluté contenu dans le volume  $II$  diffuse également vers le bas dans un temps vaut à  $\frac{1}{2} \cdot S \cdot \Delta L \cdot C_2$ .

Le bilan de migration s'écrit

$$\Delta m = \frac{1}{2} \cdot S \cdot \Delta L \cdot (C_1 - C_2)$$

Soit

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot S \cdot \frac{\Delta L}{\Delta t} \cdot (C_1 - C_2) \cdot \frac{\Delta L}{\Delta L}$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta L^2}{\Delta t} \cdot \frac{(C_1 - C_2)}{\Delta L} \cdot S$$

Or

$$\Delta L^2 = 2 \cdot \frac{KT}{f} \Delta t$$

On trouve

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = S \cdot \frac{KT}{f} \cdot \frac{(C_1 - C_2)}{\Delta L}$$

On voit l'apparition des différents facteurs de la loi de Fick  $S$  et  $\frac{(C_1 - C_2)}{\Delta L}$ .

La quantité  $\left(\frac{KT}{f}\right)$  est égale à  $\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta L^2}{\Delta t}\right)$ , donc égale au coefficient de diffusion  $D$ .

On obtient

$$D = \frac{\Delta L^2}{2\Delta t} = \frac{KT}{f} \quad (5.5)$$

## Remarque

✓ Pour des molécules supposée sphérique, le coefficient de diffusion est donné par

$$D = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (5.6)$$

✓  $D$  est proportionnel avec la température  $T$ . ' $T$  en  $K^\circ$ '.

✓  $D$  est proportionnel avec la racine au carrée de  $M^{1/3}$ . ' $M$  en  $g/mol$ '.

✓ L'aspect cinétique du phénomène de diffusion nous permet de remarquer que

- La diffusion est orientée.
- La diffusion concerne aussi bien le soluté que le solvant et les deux débits de diffusion sont égaux.
- Le phénomène de diffusion existe même s'il s'agit d'un seul liquide.
- La mesure du coefficient de diffusion couplée avec d'autre méthode nous permet d'étudier la forme, le volume et la masse des grosses molécules.



- Le phénomène de diffusion permet de donner une idée sur les méthodes utilisées pour la séparation des constituants selon les tailles des molécules.

## 4. Diffusion à travers les membranes artificielles

### 4.1 Coefficient de perméabilité

Les membranes artificielles telles que la cellophane et certains plastiques, ne sont pas parfaitement imperméables, elles ont des pores de taille dépendant du mode de fabrication. Ainsi donc, les molécules de taille inférieure à celle des pores peuvent passer à travers ces membranes.

On définit alors un coefficient de perméabilité de la membrane qui est proportionnel au rapport de diamètre des pores et de la molécule.

$$P = \frac{D}{e} \cdot \frac{S_{pores}}{S_{totale}}$$

Et tandis que  $S_{pores} \approx S_{totale}$ ,

Le coefficient de perméabilité devient

$$P = \frac{D}{e} \tag{5.7}$$

$e$  : épaisseur de la membrane ‘taille des pores’,

### Remarque

- ✓ Les membranes *sélectives* ont pour rôle de séparer les grosses des petites molécules dans un mélange. C’est le principe de *dialyse*.

## 4.2 Application

### 4.2.1 Le rein artificiel

Le rein artificiel est un dispositif thérapeutique permettant d'assurer de manière temporaire ou définitive les fonctions d'un rein défaillant, notamment en cas d'insuffisance rénale terminale; élimination des toxines dans le sang, régulation de l'équilibre hydrique...etc.

Ce procédé médical est également appelé hémodialyse. Le patient est relié pendant plusieurs heures, deux à trois fois par semaine, à une machine dans laquelle va transiter le sang qui sera

débarrassé artificiellement des molécules indésirables. Cette pratique permet également d'extraire une quantité d'eau non éliminée par le rein défaillant et de réguler les taux sanguins de certaines molécules.

Une autre méthode utilisant la membrane du péritoine appelée *dialyse péritonéale* est également possible.

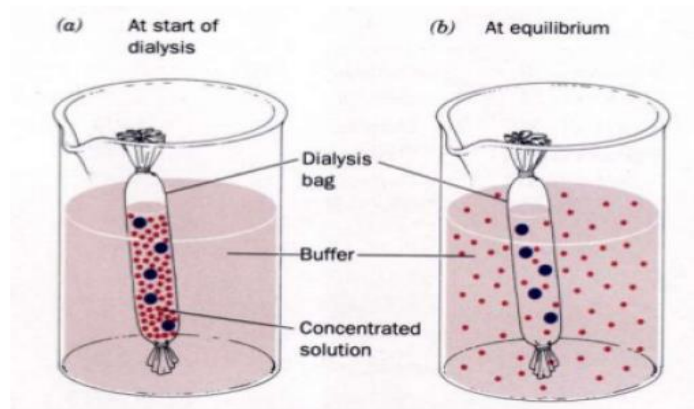


Fig 5.5 Le principe de dialyse [10].

### ❖ Principe

- Les échanges s'effectuent au travers d'une membrane *semi-perméable* ou *sélective* au sein du dialyseur.
- Cette membrane autorise le passage de l'eau, des électrolytes et des solutés de faible poids moléculaire, mais non celui des protéines et des éléments figures du sang 'globules rouges, globules blancs et plaquettes'.

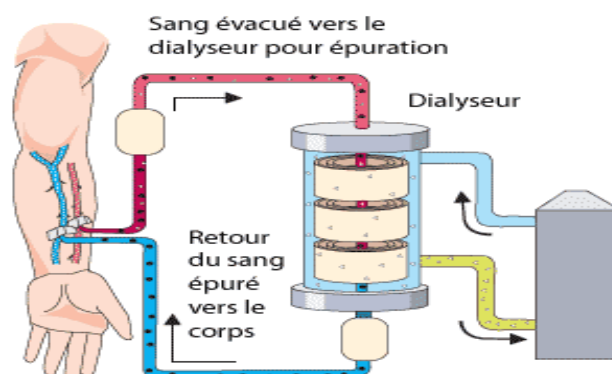


Fig 5.6 Opération d'hémodialyse [10].

- Le transfert des solutés et de l'eau fait intervenir deux mécanismes fondamentaux; la *diffusion* et la *convection*, auxquels s'ajoutent un transfert par *osmose* et une capture de certaines substances par *adsorption*. Ces quatre principes sont présentés ci-dessous.
- **La diffusion** : Le transfert par diffusion est un transport passif de solutés au travers de la membrane de dialyse, sans passage de solvant. Le débit de transfert diffusif dépend de la différence de concentration des solutés présents dans le sang et dans le bain de dialyse.
  - **La convection** : Le transfert par convection est un transfert simultané du solvant et d'une fraction des solutés qu'il contient sous l'effet d'une différence de pression hydrostatique.
  - **L'osmose** : Au cours de sa traversée dans le dialyseur, le sang voit sa concentration en protéines augmenter du fait de la perte d'eau par convection. La différence de concentration entre les deux milieux engendre un transfert d'eau de la solution diluée le *dialysat* vers la solution concentrée, *le sang*, ce qui restaure le volume sanguin en circulation. La pression différentielle encore appelée pression transmembranaire a une incidence directe sur le transfert. Lorsque cette pression atteint la valeur de la pression différentielle osmotique, liée à la différence de concentration entre les deux solutions, le transfert par osmose est stoppé.
  - **L'adsorption** : L'adsorption résulte des forces qui existent entre les molécules présentées à proximité de la membrane et la membrane elle-même. Ces molécules peuvent s'y coller de deux façons; soit par liaisons physiques, soit par liaisons chimiques. Ce mécanisme contribue en partie à l'extraction de protéines présentées dans le sang.

## Exercices

Une membrane poreuse de surface totale des pores  $S = 0,05m^2$  sépare deux compartiments contenant du saccharose aux concentrations 0,5 et 0,2 mol/l respectivement. Ces concentrations sont maintenues constantes aux cours de la diffusion des molécules de saccharose à travers la membrane. On suppose le régime stationnaire établi.

1. Quelle est la valeur du débit ?

On donne: le coefficient de diffusion du saccharose  $D_{\text{saccharose}} = 8.10^{-10} m^2/s$ , épaisseur de la membrane  $e = 10 \mu m$ .

## Solution

1. Le Débit

La loi de *Fick*

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

A.N :

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -(8.10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}) \cdot (5.10^{-2} m^2) \cdot \frac{(0,2-0,5) \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot m^{-3}}{10 \cdot 10^{-6} m}$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot s^{-1}$$

# Chapitre 6

## Osmose de diffusion

### 1. Phénomène d'osmose

#### 1.1 Observation

On considère deux phases liquides séparées par une membrane sélective '*semi-perméable*', perméable à certaines molécules et imperméable à d'autres. Supposons par exemple que l'une des phases soit l'eau pure et l'autre une solution aqueuse d'un soluté arrêté par la membrane. L'eau pure tend à diluer la solution de manière à équilibrer les concentrations. Ce déséquilibre se traduit par un flux de solvant pur à travers la membrane qui veut diluer la solution dans le but de rendre les concentrations égales. C'est au flux de solvant pur qu'on donne le nom de *l'osmose de diffusion*. En effet les molécules de solvant diffusent du milieu le moins concentré vers le milieu le plus concentré. Le mot osmose vient du fait que c'est le nombre d'osmole du soluté qui fait la différence de concentration de part et d'autre de la membrane. Comme il y a un flux de particules de solvant, on pourra donc affirmer qu'une pression est responsable de ce flux de solvant.

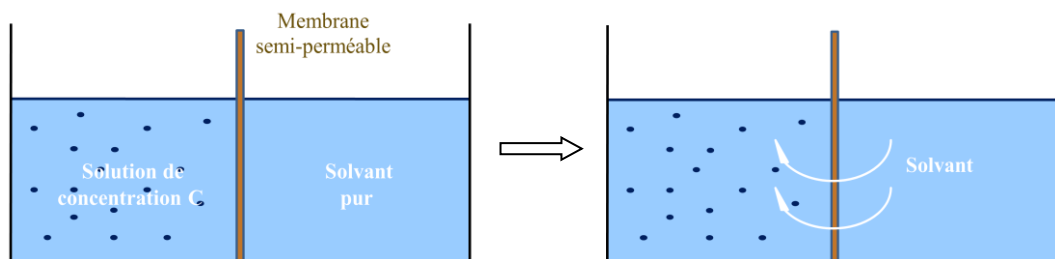


Fig 6.1 Phénomène d'osmose.

#### 1.2 Pression osmotique

On remarque donc que le solvant passe dans la solution et provoque une pression hydrostatique  $P_h$  définie par ' $P_h = \rho gh$ '. Et lorsqu'elle sera suffisante, arrêtera le flux de solvant. Donc la pression *hydrostatique* est égale à la pression *osmotique*. On définit donc la pression osmotique comme la pression minimum qu'il faut exercer pour empêcher le passage d'un solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée au travers d'une membrane semi-perméable.

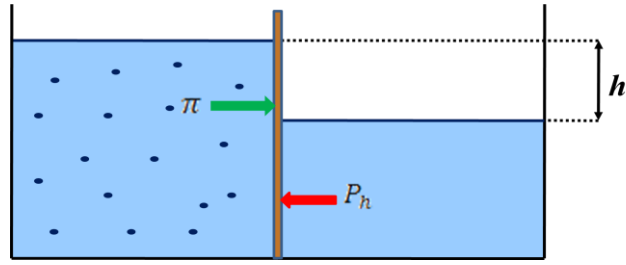


Fig 6.2 La Pression osmotique.

### 1.3 Loi quantitative - Loi de *Van't Hoff* -

La loi *Van't Hoff* est une loi expérimentale retrouvée dans la thermodynamique, elle est basée sur deux hypothèses, idéalité et dilution. Lorsque deux solutions d'osmolarité différentes  $w_{r1}$  et  $w_{r2}$  ( $w_{r2} > w_{r1}$ ), séparées par une membrane semi-perméable, la pression osmotique de ce système obéit à la relation

$$\Delta\pi = R.T(w_{r2} - w_{r1}) \quad (6.1)$$

$\pi$  : Pression osmotique,

$T$  : Température absolue.

$R$  : Constante universelle des gazes parfaits.

SI :  $R = 8,31 \text{ J/osmole.}^\circ\text{K}$

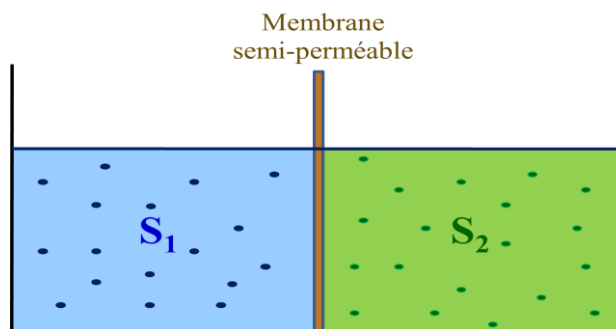
CGS :  $R = 0,0082 \text{ l.atm/osmole.}^\circ\text{K}$

Unité :

- $\pi$  en Pa.
- $T$  en  $^\circ\text{K}$ .

## 2. La tonicité des solutions

Si une membrane semi-perméable sépare deux solutions de molarités différentes, le solvant dialyse de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée. La première est dite *hypotonique* et la deuxième est *hypertonique*. Si les deux solutions ont la même molarité, donc, ça ne donne lieu à aucun transfert de solvant, elles sont dites *isotoniques*.



### 3. Plasmolyse, Turgescence et Hémolyse

La pression osmotique du plasma sanguin est d'environ 8 bars à 37°C. Les globules rouges sont en équilibre osmotique avec le plasma. La membrane plasmique étant tout à fait perméable à l'eau, l'eau pénétrera ou sortira des cellules dans le sens de son gradient de concentration.

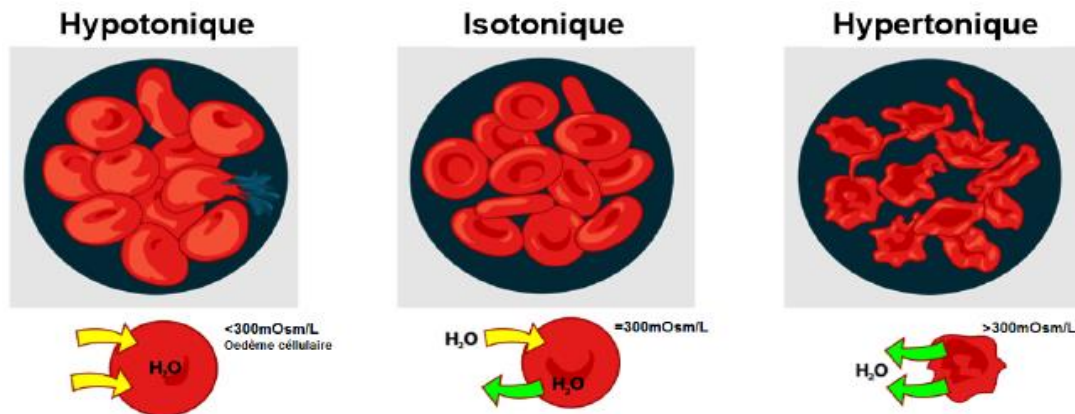


Fig 6.3 Le phénomène de plasmolyse, turgescence et hémolyse [10].

La pression osmotique dans le milieu intracellulaire est supérieure à celle du milieu extracellulaire. L'eau passe à travers la membrane cytoplasmique du milieu *hypotonique* vers le milieu *hypertonique* et la vacuole se trouve remplie d'eau. La cellule gonfle et exerce une pression sur la paroi, pression de *turgescence*. La cellule est dite *turgescence*.

Un globule rouge placé dans l'eau pure subit une pression osmotique considérable. En absence de contre-pression appliquée dans le cytoplasme, l'eau pure *hypotonique* diffuse vers l'intérieur de la cellule *hypertonique* à travers la membrane. L'entrée massive d'eau dans l'hématie entraîne le gonflement puis l'éclatement du globule rouge, il y a *hémolyse* des cellules

Réciproquement, si les globules rouges sont placés dans une solution *hypertonique*, ils se rétracteront. Le milieu extérieur est *hypertonique* entraînant la sortie de l'eau des hématies et donc le phénomène de *plasmolyse*.

Il est possible de faire varier la pression de turgescence d'une cellule en faisant varier la pression osmotique du milieu extérieur. Si l'on plonge les cellules dans des solutions salines de différentes concentrations, on observe trois états de la cellule en fonction de la pression osmotique externe.

#### 4. Abaissement cryoscopique - La loi de Raoult -

Cet abaissement représente la différence de température de solidification entre le solvant et le soluté.

$$\Delta\theta = \theta_S - \theta_0 \quad (6.2)$$

$\theta_S: \theta_{(Soluté)}$

$\theta_0: \theta_{(H_2O)}$

Pour une solution aqueuse l'abaissement cryoscopique est donné par la loi de Raoult

$$\Delta\theta = K_c \cdot w_r \quad (6.3)$$

$K_c$  : Constante cryoscopique dépend uniquement du solvant.  $K_c(H_2O) = -1.86 \text{ l}^\circ\text{C}/\text{mole}$

Lorsqu'on refroidit de l'eau isolée de toute influence extérieure et que l'on étudie les variations de température en fonction du temps. La courbe représentative suivante peut être décomposée comme suit  $\Theta_0$

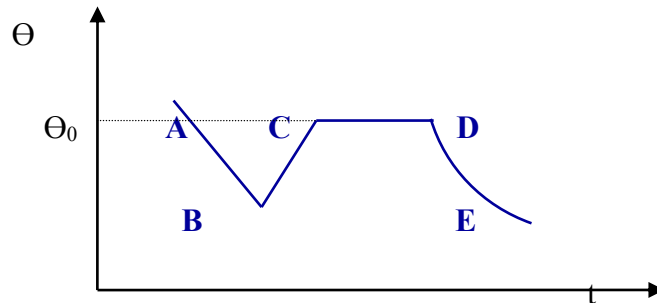


Fig 6.4 La variation de la temperature en fonction du temps.

- (AB) :  $\Theta \searrow$  Eau liquide se refroidit.
- (BC) :  $\Theta \nearrow$  Eau liquide avec des cristaux de glace.
- (CD) :  $\Theta = C^{te}$  Eau liquide glace.
- (DE) :  $\Theta \searrow$  L'eau est congelée.



## Exercice

Une solution aqueuse d'un acide faible monovalent 0,1 M présente un degré de dissociation  $\alpha=0,15$ .

Calculer l'abaissement cryoscopique  $\Delta\theta$  sachant que  $K_c = -1,86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{°C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Solution

L'abaissement cryoscopique  $\Delta\theta$

$$\Delta\theta = K_c \cdot w_r$$

$$\alpha = 0.15 \text{ 'Dissociation partielle' } HB \leftrightarrow H^+ + B^-$$

$$w_r = m_r [1 + \alpha(\beta - 1)]$$

$$\text{D'ou } \beta = 2$$

**A.N:**

$$w_r = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} [1 + 0,15]$$

$$w_r = 0,115 \text{ osmol} \cdot \text{l}^{-1} = 115 \text{ osmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

On obtient alors

$$\Delta\theta = K_c \cdot w_r$$

**A.N:**

$$\Delta\theta = (-1,86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{°C} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 115 \text{ osmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\Delta\theta = -0,21 \text{ °C}$$