



Université Echahid Hamma-Lakhdar El-Oued

Faculté des sciences exactes

Département de chimie

Physico-chimie des solutions

Cours et Exercices d'application

Polycopié pédagogique destiné aux étudiants de Master I
Spécialité Chimie Analytique



Dr. Ahmed Mehellou

Année universitaire 2024-2025

ملخص

فيزيوكيمياء المحاليل هي مجال علمي يهتم بدراسة كل ما يتعلق بالمحاليل من جميع الأنواع. وبشكل أكثر تحديداً، يهتم هذا الفرع العلمي أساساً بدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للمحاليل ذات الطبيعة السائلة، سواء أكانت مائية أم غير مائية، وذلك لأهميتها الكبيرة في مجال الكيمياء التحليلية. يلعب هذا المجال العلمي دوراً أساسياً في الكيمياء، لأنه يسمح باللقاءات حميمة ومتنوعة بين الجزيئات ذات الطبيعة والخصائص المختلفين. ولهذا السبب فإنه من الضروري تقديم وثيقة على شكل مطبوعة بيداغوجية في هاته المادة العلمية. كما تعالج هذه المطبوعة بشكل أساسي برنامج مقياس فيزيوكيمياء المحاليل الذي يتم تدريسه في مستوى سنة أولى ماستر تخصص كيمياء تحليلية. تتضمن هذه المطبوعة كل ما هو مبرمج في هذا المقياس بالإضافة إلى ما يزيد عن 34 تمريناً تطبيقياً.

الكلمات المفتاحية: فيزيوكيمياء المحاليل، خواص المحاليل، التحليل في المحاليل، المحاليل المثالية وغير المثالية، المعقدات.

Abstract

Physical-chemistry of solutions is a scientific field concerned with the study of everything related to solutions of all types. More specifically, this branch of science focuses primarily on the study of the various physical and chemical properties of liquid solutions, whether aqueous or non-aqueous, due to their great importance in the field of analytical chemistry. This branch plays a vital role in chemistry, as it allows for intimate and varied interactions between molecules of different natures and properties. Therefore, it is essential to provide a reference in the form of an educational document for this subject. This document concerns the program the physical-chemistry of solutions module studied in the level of Master's I Analytical Chemistry. The document includes everything prescribed in this subject, with more than 34 application exercises.

Keywords: Physical-chemistry of Solutions, Properties of solutions, Solution Analysis, Ideal and non-ideal solutions, complexes.

Résumé

La physico-chimie des solutions est un domaine scientifique qui s'intéresse à l'étude de tout ce qui concerne les solutions de toutes sortes. Plus précisément, cette branche scientifique s'intéresse principalement à l'étude des différentes propriétés physiques et chimiques des solutions de nature liquide, qu'elles soient aqueuses ou non aqueuses, en raison de leur grande importance dans le domaine de la chimie analytique. Cette branche joue un rôle essentiel en chimie, car elles permettent des rencontres intimes et variées entre des molécules de natures et de propriétés différentes. C'est pourquoi il est indispensable de fournir un document sous forme de polycopié pédagogique dans cette matière. Ce polycopié concerne principalement le programme du module physico-chimie des solutions enseigné en Master I chimie analytique. Le polycopié comprend tout ce qui est prescrit dans cette matière avec plus d'environ de 34 exercices d'applications.

Mots clés: Physico-chimie des solutions, Propriétés des solutions, Analyse en solution, Solutions idéales et non idéales, Complexes.

2- Semestre 2 :

Unité d'Enseignement	VHS	V.H hebdomadaire				Coeff	Crédits	Mode d'évaluation	
	14-16 sem	C	TD	TP	Autres			Continu	Examen
UE fondamentales						9	18		
UEF1(O/P)									
Physico-chimie des solutions	67h30	1.5	1.5	1.5		3	6	30%	70%
Méthode d'analyse spectroscopique	67h30	1.5	1.5	1.5		3	6	30%	70%
UEF2(O/P)									
Technique d'analyse qualitative et quantitative	67h30	3	1.5			3	6	30%	70%
Etc.									
UE méthodologie						5	9		
UEM1(O/P)									
Chimie des complexes	45h00	1.5	1.5			2	4	30%	70%
TP Méthodes physico-chimiques d'analyse	45h00			3		2	4		100%
UEM2(O/P)									
La chimie par les prix Nobel	15h00	1				1	1		100%
UE découverte						2	2		
UED1(O/P)									
Paramètres analytiques de l'eau et du sol	45h00	1.5	1.5			2	2	30%	70%
UE transversales						1	1		
UET1(O/P)									
Ethique et déontologie	22h30	1.5				1	1		100%
Total Semestre 2	375h					17	30		

Master Chimie analytique

Semestre : 2

Intitulé de l'UE : Unité d'enseignement fondamentale 1

Intitulé de la matière : **Physico-chimie des solutions**

Etablissement : Université d'El Oued
Année universitaire : 2023 / 2024

Intitulé du master : Chimie analytique

Page 24

Crédits : 6

Coefficients : 3

Objectifs de l'enseignement (*Décrire ce que l'étudiant est censé avoir acquis comme compétences après le succès à cette matière – maximum 3 lignes*).

Donner aux étudiantes une description des phénomènes et des interactions ayant lieu en solution.

Connaissances préalables recommandées (*descriptif succinct des connaissances requises pour pouvoir suivre cet enseignement – Maximum 2 lignes*).

Connaissance données en chimie de solution

Contenu de la matière :

I) Théorie de l'interaction inter- ionique

II) Etude de la formation d'association d'ions.

III) Les solvants variés:

IV) Etudes des complexes:

V) Méthodes instrumentales modernes pour la détection et la mise en évidence des complexes non covalents

Mode d'évaluation : Exposés, évaluation continue, examen final

Références : (*Livres et photocopiés, sites internet, etc*).

1. SOUCHAY , LEFERBVRE . Equilibre et réactivité des complexes en solution Masson

2. L.SUCHA ,ST KOTRLY .Solution equilibria in analytical chemistry . van nostrand reinhold compagny

3. KETTLE , SIDNEY . Physico-Chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination I. De Book.

Sommaire

Introduction	01
I. Interaction inter-ionique	02
I.1 Les ions	02
I.2 Les liaisons ioniques	02
I.3 Exemples de liaisons ioniques	02
II. Etude de la formation d'association d'ions	03
II.1 Propriétés des composés ioniques	03
II.2 Force de la liaison ionique	05
II.3 Rayon ionique	06
III. Généralités sur les solutions	07
III.1 Natures des solutions	07
III.2 La solution saturée et la cristallisation	07
III.3 Les électrolytes et les non-électrolytes	08
IV. Le processus de dissolution	09
IV.1 L'enthalpie de solution	09
IV.2 Types de forces intermoléculaires	12
IV.2.1 Pont hydrogène (Liaison hydrogène)	12
IV.2.2 Interactions entre ion et un dipôle permanent (ion-dipôle)	13
IV.2.3 Forces de Van der Waals	15
V. Facteurs influençant sur la solubilité des solutés dans les solutions	20
V.1 Effet de la température sur la solubilité des solides	20
V.2 Effet de la température sur la solubilité des gaz	22
V.3 Effet de la pression sur la solubilité des gaz	23
V.4 Effet de l'ion commun sur la solubilité des composées solides	27
V.5 Effet du pH sur la solubilité des sels peu solubles	29
V.5.1 Cas d'un sel d'acide faible	29
V.5.2 Cas d'hydroxydes métalliques	32
VI. Les solvants variés	33
VI.1 Réaction des solvants sur les solutés	33

VI.1.1 Selon la polarité	33
VI.1.2 Selon le constant diélectrique (ζ)	33
VI.2 Classification des solvants	34
VI.2.1 Classification selon la nature chimique	34
VI.2.2 Classification selon la polarité	37
VI.2.3 Classification selon le pouvoir diélectrique	37
VII. Propriétés électriques des solutions	38
VII.1 La résistivité des solutions (ρ)	38
VII.2 Conductivité spécifique (χ ou σ)	39
VII.3 Conductivité équivalente (Λ)	40
VII.4 Conductivité molaire limite des ions	41
VII.5 Conductivité équivalente limite (Λ°)	42
VII.6 Mobilité ionique (μ)	43
VII.6.1 Notion de la mobilité ionique	43
VII.6.2 Facteurs influençant la valeur de la mobilité	45
VII.7 Nombre de transport	45
VII.8 Relation entre la mobilité ionique et le nombre de transport	45
VIII. Les solutions idéales et la loi de Raoult	46
VIII.1 Les solutions idéales	47
VIII.1.1 Définition	47
VIII.1.2 Aspect énergétique d'une solution idéale	48
VIII.2 Loi de Raoult	49
VIII.3 Exemple de la présentation graphique de la loi de Raoult	52
IX. Les solutions réelles (non idéales)	53
IX.1 Propriétés des solutions réelles (ou non idéales)	53
IX.2 Comportement des solutions réelles	54
X. Les propriétés colligatives des solutions	57
X.1 Diminution de la pression de vapeur	58
X.2 Elévation du point d'ébullition	61
X.3 Abaissement du point de congélation	62
XI. Etudes des complexes	65
XI.1 Généralités sur les métaux de transition	65
XI.1.1 Définition	65

XI.1.2 Métaux de transition et la complexation	65
XI.2 Définition des complexes	66
XI.3 Les ligands	66
XI.4 Types des complexes	67
XI.5 Nomenclature des complexes	68
XI.5.1 Selon la nature du ligand	68
XI.5.2 Selon le nombre des ligands	69
XI.5.3 Selon la charge du complexe	69
XI.6 Liaisons dans les complexes	70
XI.7 Géométrie des complexes	71
XI.8 Equilibre de complexation	73
XI.8.1 Constante de formation et de dissociation d'un complexe	73
XI.8.2 Equilibres successifs de complexation	73
XI.8.3 Complexations compétitives	74
XI.8.4 Solubilité et complexation	75
XI.9 Diagramme de prédominance complexe – ion central libre	76
XI.10 Théorie du champ cristallin	77
XII. Méthodes instrumentales modernes pour la détection et la mise en évidence des complexes non covalents	79
XII.1 Spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible	79
XII.1.1 Introduction	79
XII.1.2 Généralités sur le domaine spectral	79
XII.1.3 Origine des absorptions, en relation avec les orbitales moléculaires	80
XII.1.4 Loi de Beer et Lambert	83
XII.1.5 Déviation de la loi de Lambert – Beer	84
XII.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	84
XII.2.1 Principe	84
Exercices et applications	89
Références bibliographiques	103

Introduction

La physicochimie des solutions est un domaine scientifique qui combine la chimie et la physique des solutions. C'est une branche scientifique qui s'intéresse à l'étude de tout ce qui touche aux solutions de toutes sortes. Plus précisément, cette branche scientifique s'intéresse principalement à l'étude des différentes propriétés physiques et chimiques des solutions de nature liquide, qu'elles soient aqueuses ou non aqueuses, en raison de leur grande importance dans le domaine de la chimie analytique. L'intérêt pour ce type de solutions comprend, par exemple, l'étude des forces attractives contrôlant leur formation et l'énergie responsable de celle-ci, les propriétés électriques des solutions, le changement des propriétés des solutions avec les changements des conditions physico-chimiques, etc.

D'autre part, les solutions jouent un rôle essentiel en chimie, car elles permettent des rencontres intimes et variées entre des molécules de natures et de propriétés différentes, ce qui est une condition essentielle à la rapidité des réactions chimiques. C'est pourquoi il est indispensable de fournir un document sous forme de polycopié pédagogique aux étudiants en spécialité chimie dans cette matière qui est très importante dans leur formation.

Ce polycopié concerne principalement le programme du module physico-chimie des solutions enseigné en Master I chimie analytique. Le polycopié est divisé en cinq grands titres qui reprennent ce qui est prescrit dans cette matière en plus de quelques autres éléments importants dans le domaine de la chimie des solutions. En fin, le polycopié se termine par une dernière partie contenant environ de 34 exercices d'applications.

*Cours de physico-
chimie des solutions*

I. Interaction inter-ionique

I.1 Les ions

Les ions sont des atomes (ou des molécules contenant des atomes) qui ont gagné ou perdu un ou plusieurs électrons pour former une particule chargée.

I.2 Les liaisons ioniques

Une liaison ionique est l'attraction électrostatique entre des ions de charge opposée (un cation et un anion).

Lorsque deux espèces de charge opposée sont proches l'une de l'autre, elles s'attirent mutuellement. C'est ce qu'on appelle l'attraction électrostatique (C'est la même force qui attire les électrons vers le noyau d'un atome). Il n'y a pas de mise en commun d'un électron comme dans une liaison covalente.

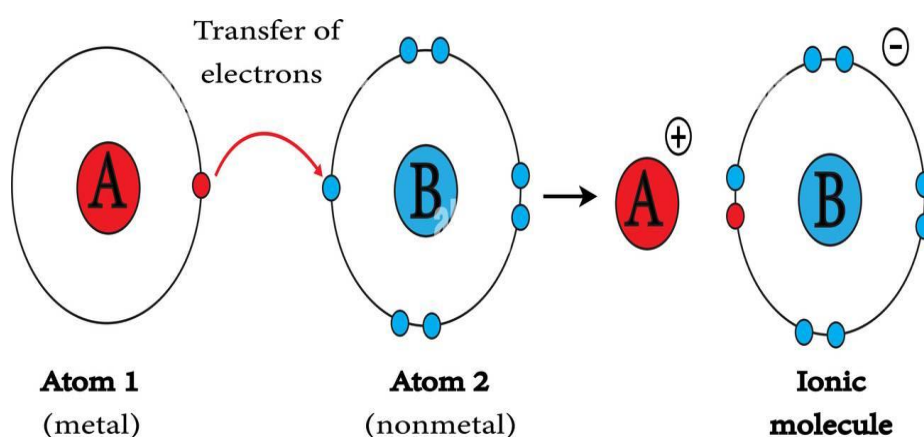


Figure (1) : Formation de la liaison ionique entre deux atomes.

I.3 Exemples de liaisons ioniques

Prenons le NaCl comme exemple, afin de constituer la liaison ionique existant dans cette molécule :

- Chaque atome de sodium perd un électron pour former un ion Na^+ ,
- Tandis que chaque atome de chlore accepte un électron pour former le Cl^- .

Par conséquent, les ions forment un composé avec un rapport de **un** entre les ions sodium et les ions chlorure. Ce composé a pour formule (NaCl).

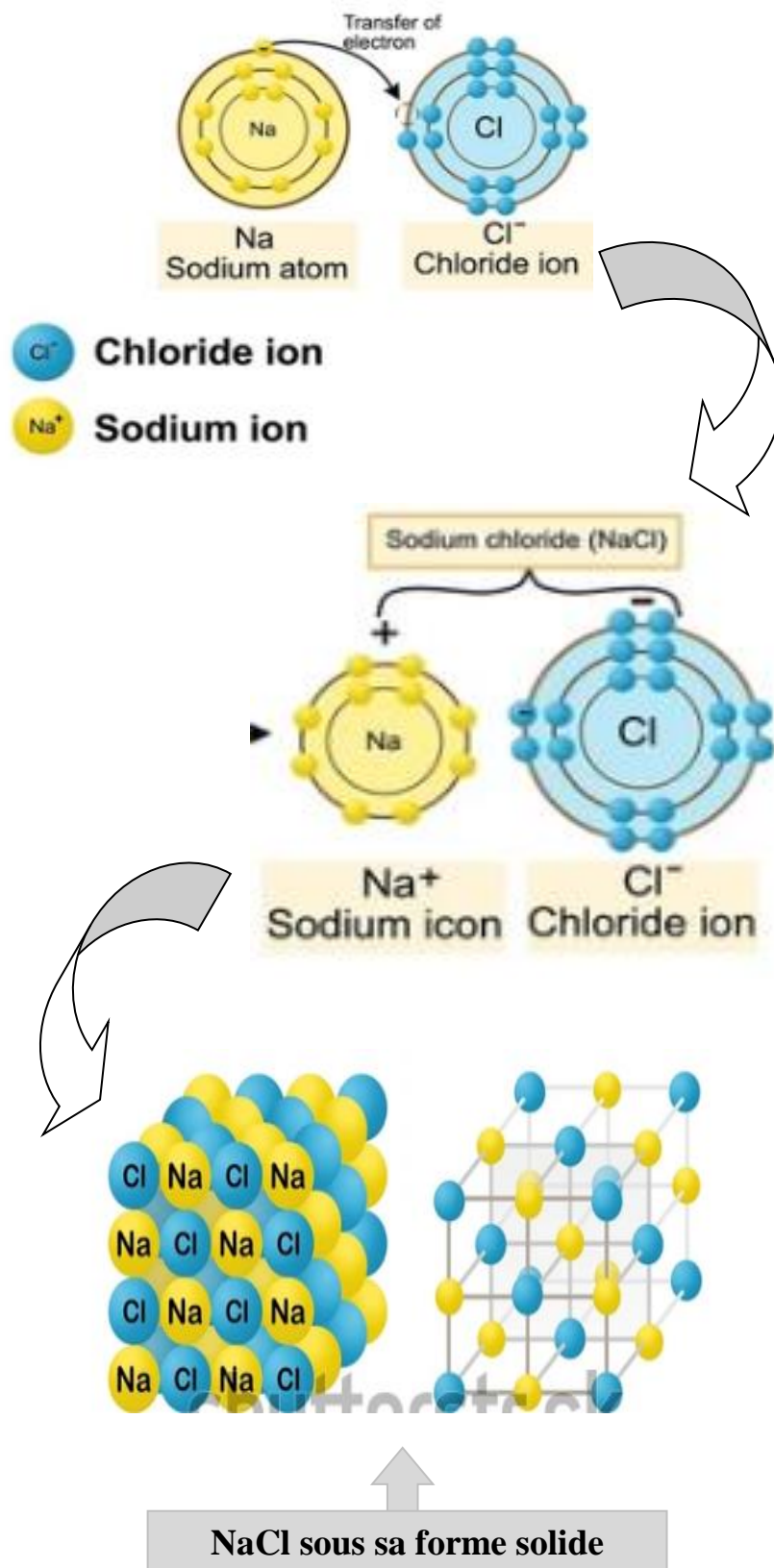


Figure (2) : La liaison ionique dans la molécule NaCl.

II. Etude de la formation d'association d'ions

II.1 Propriétés des composés ioniques

- Les composés ioniques présentent de fortes attractions électrostatiques :

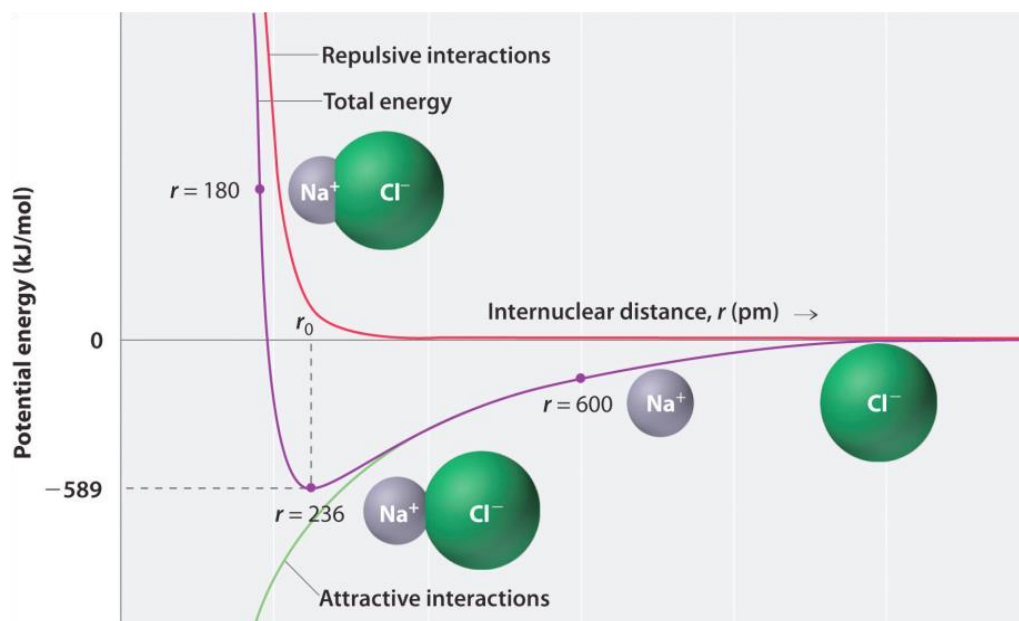


Figure (3) : Aspect énergétique de la liaison ionique.

- Les composés ioniques solides ont une structure cristalline :

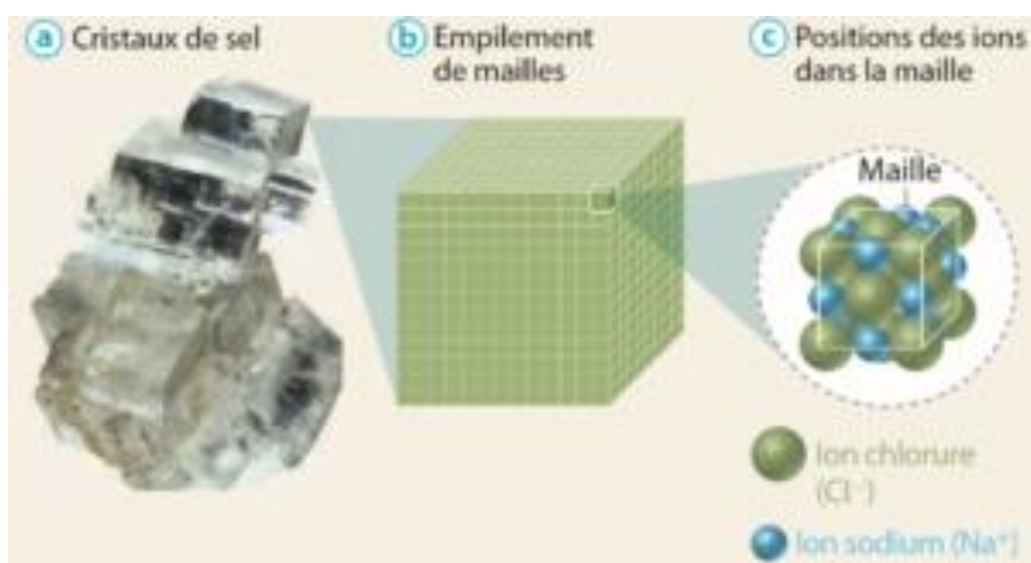


Figure (4) : Structure cristalline des composés ioniques solides.

- Les composés ioniques ont des points de fusion et d'ébullition élevés :

Tableau (1) : Points de fusion et d'ébullition de quelques composés ionique.

Salt constituent(s)	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
${}^7\text{LiF}$	845	1681
NaF	995	1704
KF	856	1502
RbF	775	1408
BeF_2	555	1327 ^a

- Les composés ioniques ne peuvent conduire l'électricité que lorsqu'ils sont en solution :

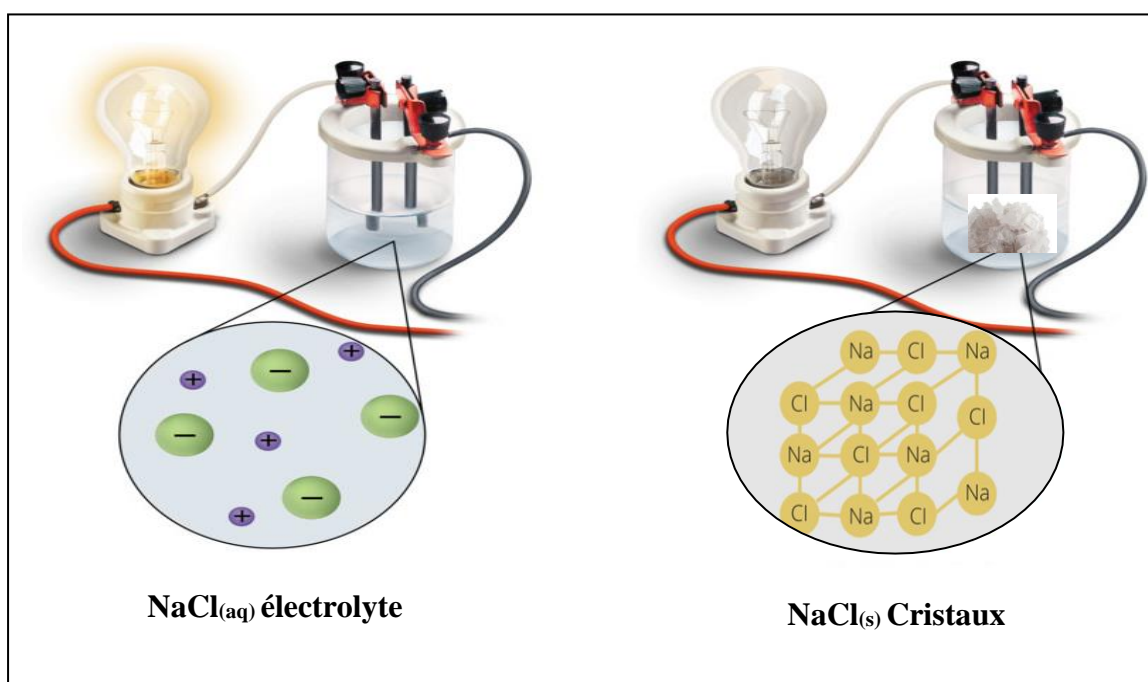


Figure (5) : Structure cristalline des composés ioniques solides.

II.2 Force de la liaison ionique

La force de la liaison ionique dépend de la force de l'attraction électrostatique existante entre les ions.

Cela signifie que tous les composés ioniques ne sont pas créés de manière égale, certains sont plus forts que d'autres :

- Les ions ayant une charge plus importante présentent une liaison ionique plus forte. Cela est dû au fait que l'attraction entre eux et les ions de charge opposée est beaucoup plus forte.
- Les ions de taille plus petite forment une liaison ionique plus forte. Cela s'explique par le fait que la distance entre le noyau et les électrons de la couche extérieure est moindre et que l'attraction entre eux est donc plus forte.

II.3 Rayon ionique

Les ions ayant plus de couches électroniques ont un rayon ionique plus grand que les ions ayant moins de couches électroniques. Mais les ions ayant le même nombre de couches électroniques peuvent avoir des rayons différents.

En fait, lorsqu'un atome se transforme en ion, son rayon change. Tout cela grâce au gain ou à la perte d'électrons.

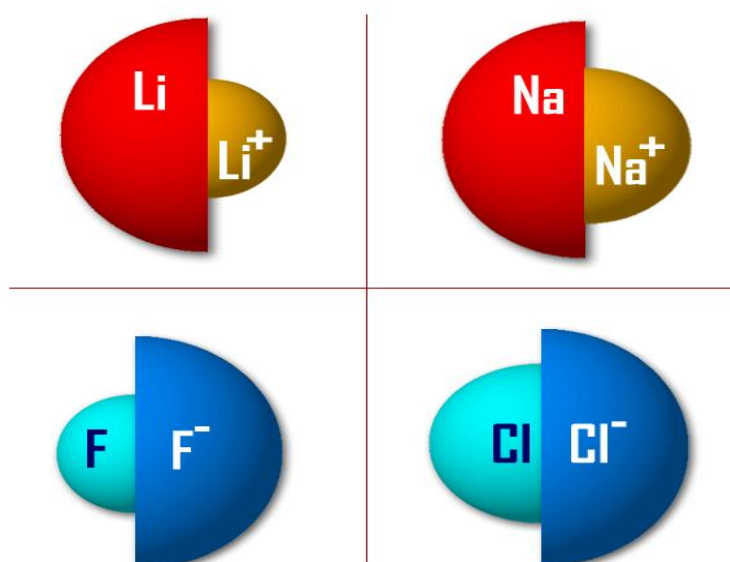


Figure (6) : Représentation de la différence entre le rayon atome et le rayon ionique.

III. Généralités sur les solutions

III.1 Natures des solutions

Une solution est un mélange homogène de deux substances ou plus. La substance dispersée, généralement présente en moins grande quantité, s'appelle soluté, tandis que la substance dispersante est le solvant.

On distingue six types de solutions caractérisés par leurs états originaux (solide, liquide ou gazeux) des substances qui les composent.

Tableau (2) : Différents types de solutions.

État de la solution résultante	Soluté	Solvant	Exemples
Gazeux	Gaz	Gaz	Air
Liquide	Gaz	Liquide	Boisson gazeuse (CO ₂ dans l'eau)
	Liquide	Liquide	Éthanol dans l'eau
	Solide	Liquide	NaCl dans l'eau
Solide	Gaz	Solide	H ₂ gazeux dans du palladium
	Solide	Solide	Laiton (Cu/Zn), soudure (Sn/Pb)

Ce polycopié de cours s'attardera en particulier sur les solutions liquides.

III.2 La solution saturée et la cristallisation

Les chimistes classent aussi les solutions selon leur capacité à dissoudre les solutés. Une solution qui contient la quantité maximale de soluté dans une quantité donnée d'un solvant à une température donnée est appelée solution saturée (B). Avant que le point de saturation soit atteint, on parle de solution insaturée (A), c'est-à-dire qui contient moins de soluté qu'elle pourrait en dissoudre.

Enfin, une solution sursaturée (C) contient plus de soluté qu'une solution saturée. Ce dernier type de solution est instable (on a un équilibre de dissolution).

Par exemple, dans le cas d'un soluté solide et d'un solvant liquide, toute variation de température (ou de composition) d'une solution sursaturée provoque la recristallisation d'une certaine quantité de soluté.

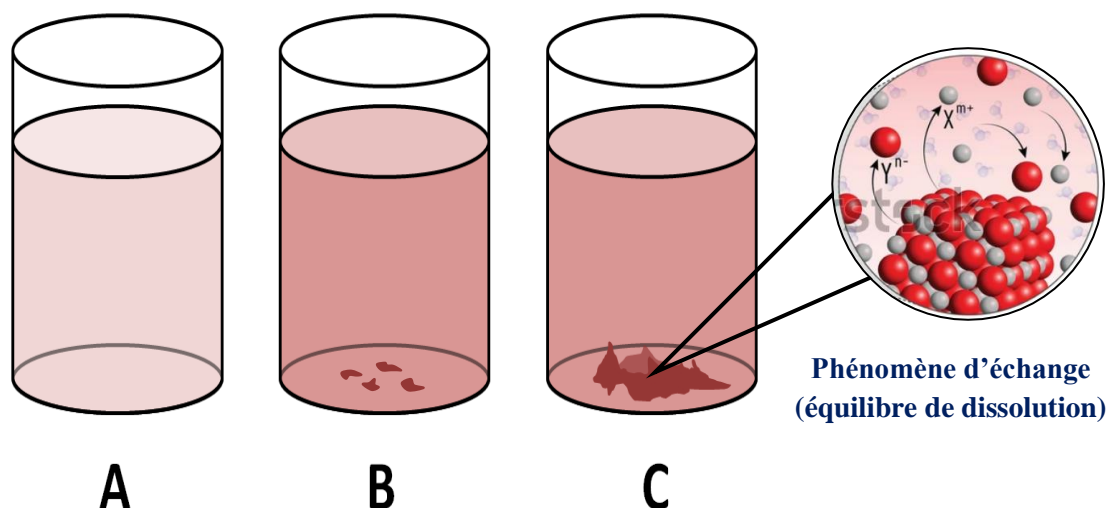


Figure (7) : Les différents types de solutions selon leur état. (A) solution insaturée (B) solution saturée (C) solution sursaturée.

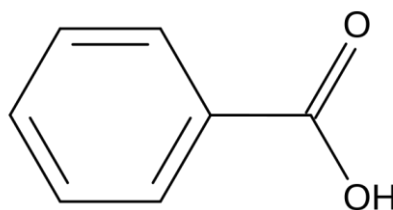
III.3 Les électrolytes et les non-électrolytes

Un électrolyte est une substance qui, une fois dissoute dans l'eau, forme une solution conductrice d'électricité (à cause de la présence des ions);

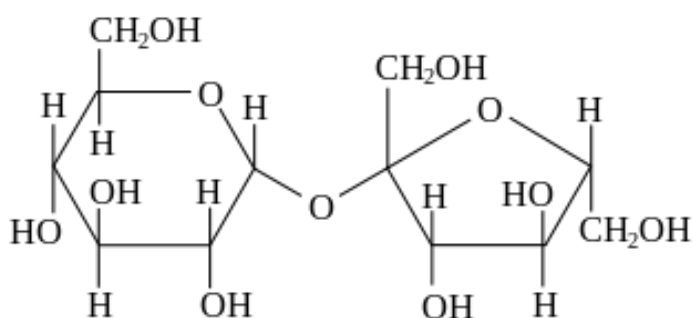
Un non-électrolyte, par contre, forme dans l'eau une solution qui n'est pas conductrice d'électricité (pas d'ions présents dans la solution). Il est ainsi possible de différencier les électrolytes forts des électrolytes faibles. Les électrolytes forts, une fois dissous dans l'eau, se dissocient complètement en ions, alors que la dissociation des électrolytes faibles n'est que partielle.



**Chlorure de potassium
(Electrolyte fort)**



**Acide benzoïque
(Electrolyte faible)**



Saccharose
(Non-Electrolyte)

Les composés ioniques sont des électrolytes forts. La plupart des substances organiques sont des non-électrolytes (ou parfois des électrolytes faibles).

IV. Le processus de dissolution

Lorsqu'un soluté est dissous dans un solvant, des interactions se brisent et d'autres se forment. Plusieurs facteurs peuvent influencer la solubilité d'un soluté dans un solvant.

IV.1 L'enthalpie de solution

Dans les liquides et les solides, les molécules sont maintenues ensemble par les attractions intermoléculaires. Ces forces (attractions) jouent également un rôle important dans la formation des solutions.

Quand une substance (le soluté) se dissout dans une autre substance (le solvant), ses particules se dispersent et occupent des positions qui sont normalement occupées par les molécules du solvant.

Ce phénomène de dissolution dépend de l'importance relative de trois types d'interactions, à savoir :

- ✚ les interactions solvant-solvant ;
- ✚ les interactions soluté-soluté ;
- ✚ les interactions solvant-soluté.

Pour simplifier, on peut imaginer que le processus de dissolution se déroule en deux étapes :

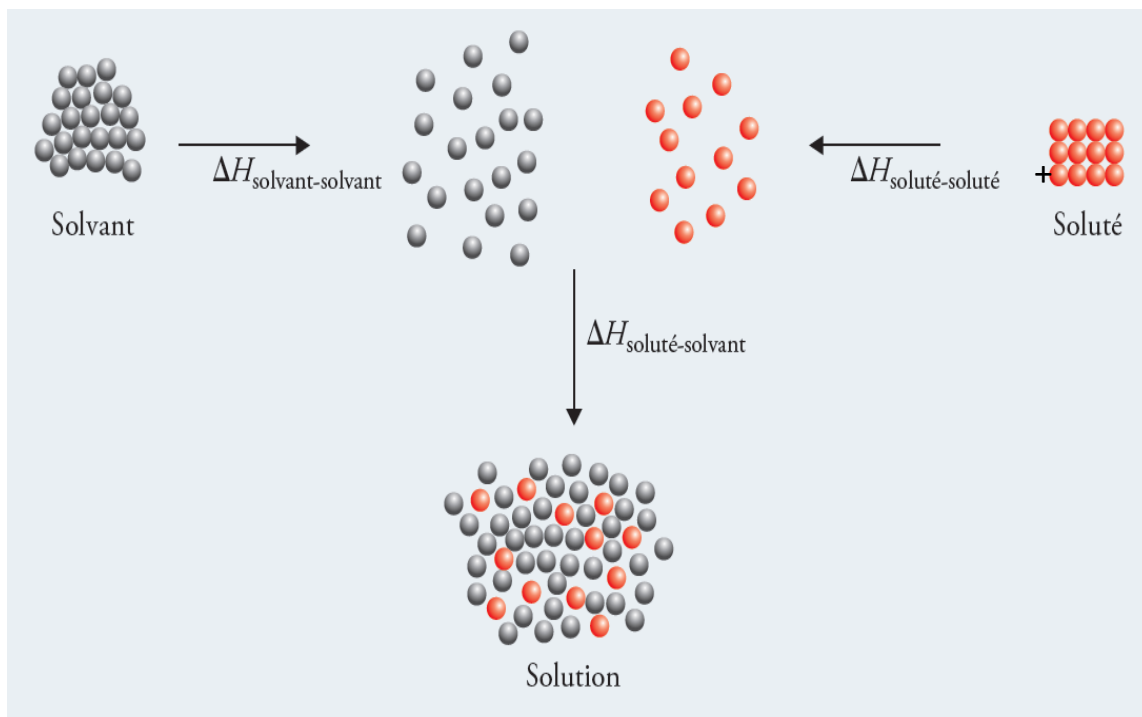


Figure (8) : Processus de formation d'une solution à partir d'un solvant et d'un soluté.

La première étape est l'éloignement des molécules du solvant (rupture des interactions solvant-solvant) ainsi que des molécules du soluté (rupture des interactions soluté-soluté). Par la suite, les molécules du solvant et du soluté se mélangent (formation d'interactions solvant-soluté).

L'enthalpie de dissolution correspond à la somme des enthalpies des étapes intermédiaires (loi de Hess) :

$$\Delta H_{\text{dis}} = \Delta H_{\text{solvant-solvant}} + \Delta H_{\text{soluté-soluté}} + \Delta H_{\text{solvant-soluté}}$$

Si les attractions solvant-soluté sont plus fortes que les attractions solvant-solvant et soluté-soluté, le processus est exothermique ($\Delta H_{\text{dis}} < 0$). Par contre, si les attractions solvant-soluté sont plus faibles que les attractions solvant-solvant et soluté-soluté, le processus de dissolution est endothermique ($\Delta H_{\text{dis}} > 0$).

Les deux figures suivantes montrent les aspects énergétiques d'une dissolution exothermique et d'une dissolution endothermique.

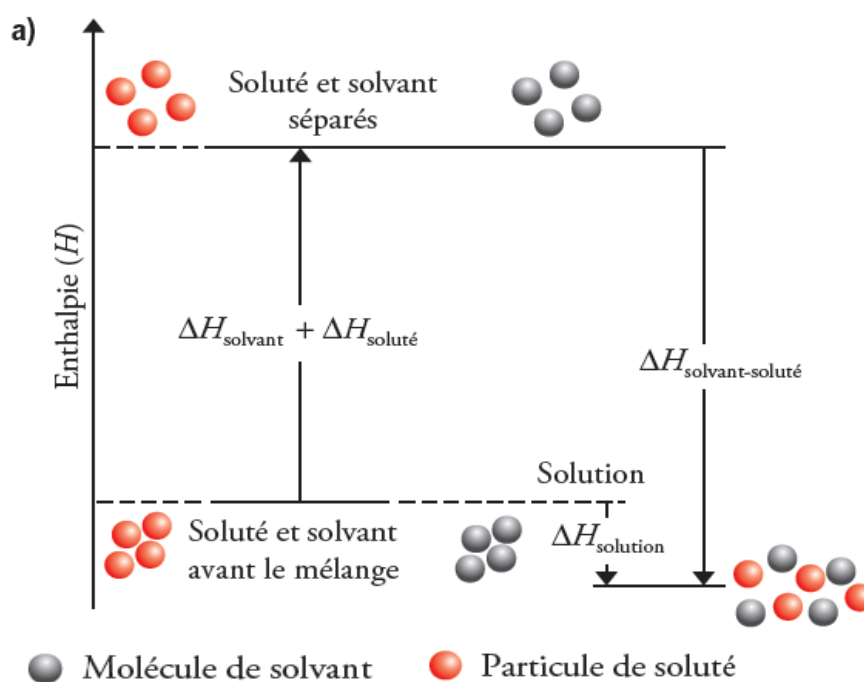


Figure (9) : Aspect énergétique d'une dissolution exothermique.

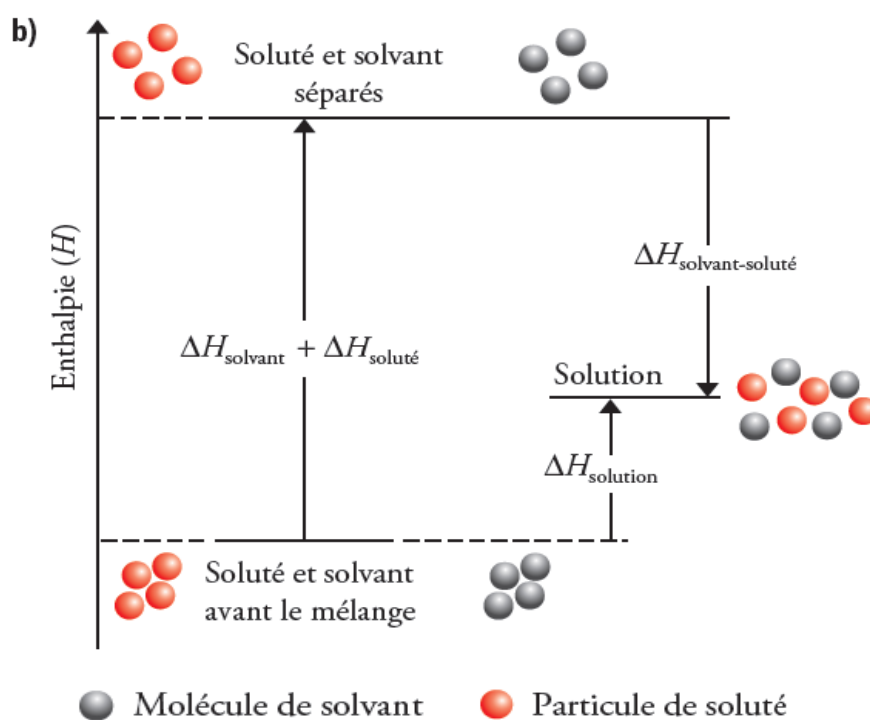


Figure (10) : Aspect énergétique d'une dissolution endothermique.

IV.2 Types de forces intermoléculaires

Deux substances qui ont des forces intermoléculaires de type et de grandeur similaires sont susceptibles d'être solubles l'une dans l'autre.

IV.2.1 Pont hydrogène (Liaison hydrogène)

Cette liaison se forme en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :

- le donneur est un composé d'hétéroatome contenant un H acide (e.g., les amines, les alcools, les thiols ...etc);
- l'accepteur est composé d'un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur de doublets libres.

Par exemple : Les alcools (le méthanol), et l'eau sont miscibles à cause de la capacité des alcools à former des liaisons hydrogène avec l'eau :

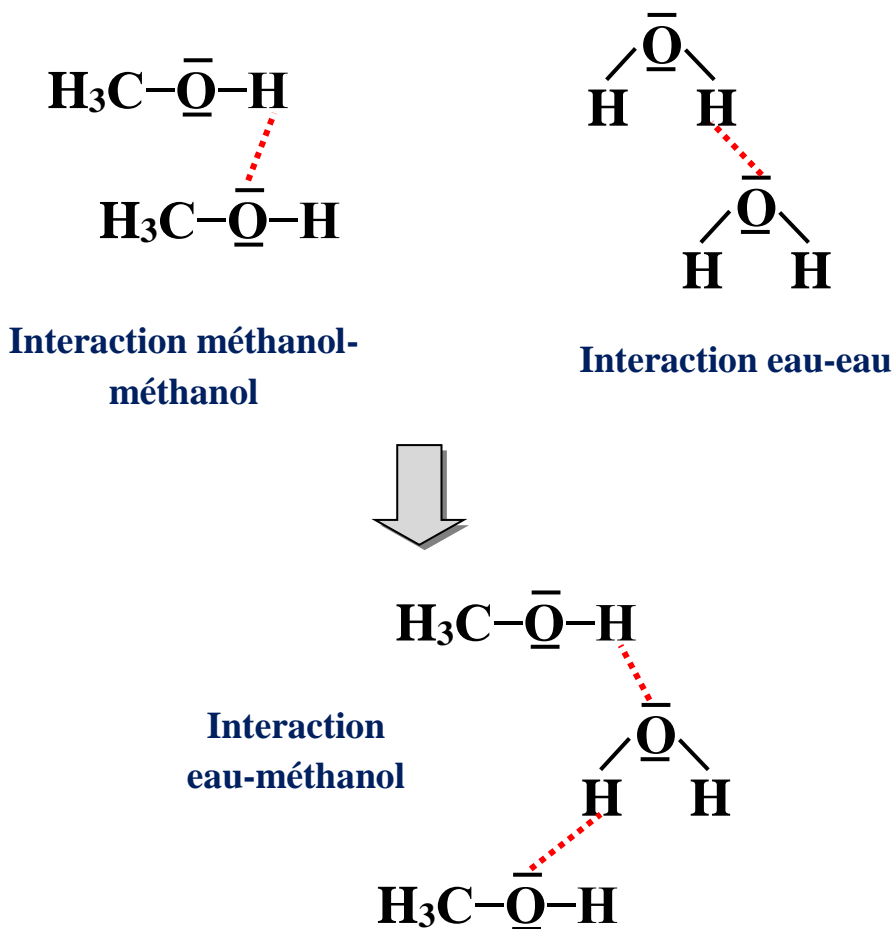


Figure (11) : Formation de la liaison hydrogène entre l'eau et l'éthanol.

En effet, on peut conclure que les composés ioniques sont plus solubles dans des solvants polaires (comme l'eau et l'ammoniac liquide) que dans des solvants non polaires (comme le C_6H_6 et le CCl_4) parce que les forces d'attraction entre les ions ont plus de similitudes avec les forces d'attraction entre les molécules polaires qu'avec les molécules non polaires.

IV.2.2 Interactions entre un ion et un dipôle permanent (ion-dipôle)

L'eau est un solvant très efficace pour les composés ioniques à cause de sa forte polarité.

Bien que la molécule d'eau soit électriquement neutre,

- Elle comporte une région de charge partielle négative δ^- (pôle négatif) du côté de l'atome d'oxygène,
- Et une autre région de charge partielle positive δ^+ (pôle positif) du côté des deux atomes d'hydrogène.

L'eau est donc une molécule polaire.

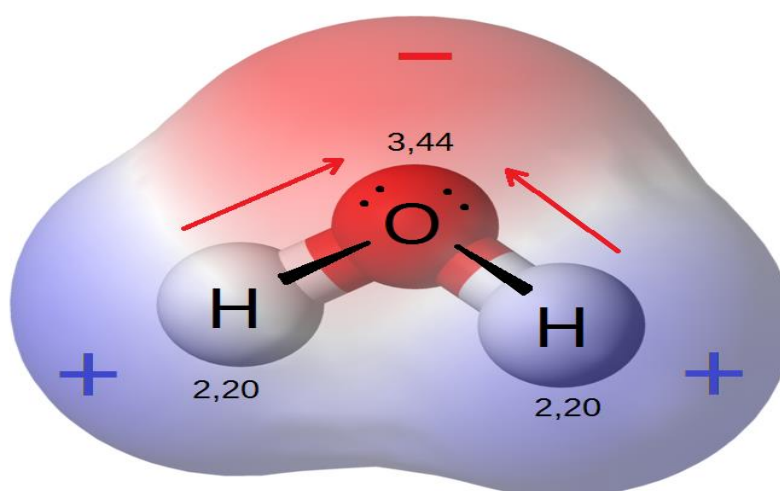
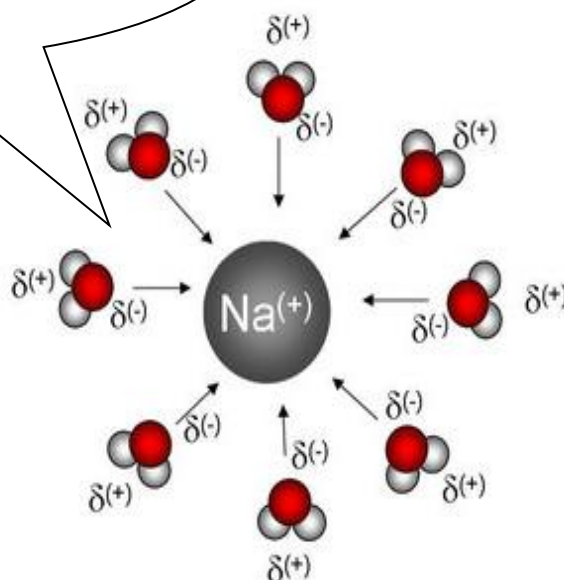


Figure (12) : Polarité de la molécule d'eau.

Quand un composé ionique comme le $NaCl$ (par exemple) se dissout dans l'eau, l'arrangement tridimensionnel des ions (réseau cristallin) du solide est détruit : les ions Na^+ et Cl^- sont séparés les uns des autres.

Chaque ion Na^+ est alors entouré de nombreuses molécules d'eau orientant leur pôle négatif vers le cation.



De même, chaque ion Cl^- est entouré de molécules d'eau qui orientent leur pôle positif vers l'anion.

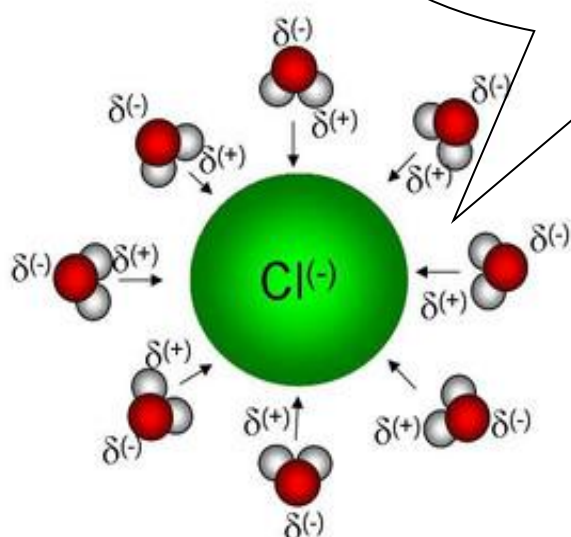


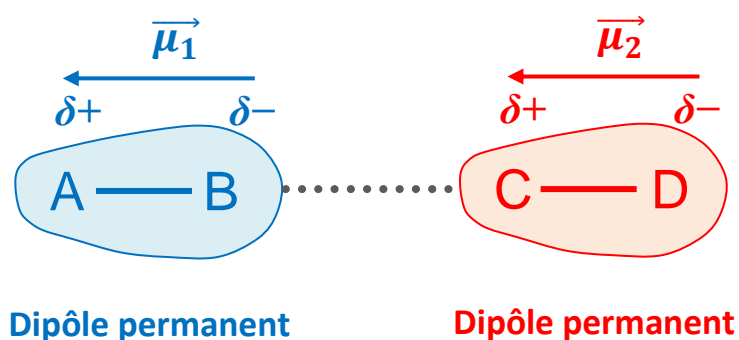
Figure (13) : Représentation de l'interaction ion-dipôle formée entre un ion (Na^+ ou Cl^-) et la molécule du solvant polaire (l'eau).

IV.2.3 Forces de Van der Waals

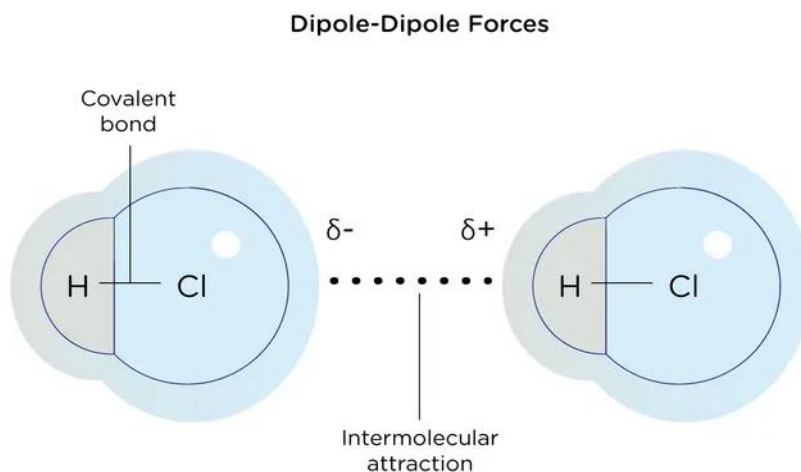
a) Interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom)

Rappelons que le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires permanents des liaisons composant cette molécule.

Une molécule est dite polaire quand elle possède un moment dipolaire permanent et sinon elle est appelée apolaire. Il existe entre deux molécules polaires des forces d'attraction électrostatiques, le pôle (+) de l'une attirant le pôle (-) de l'autre et vice versa.



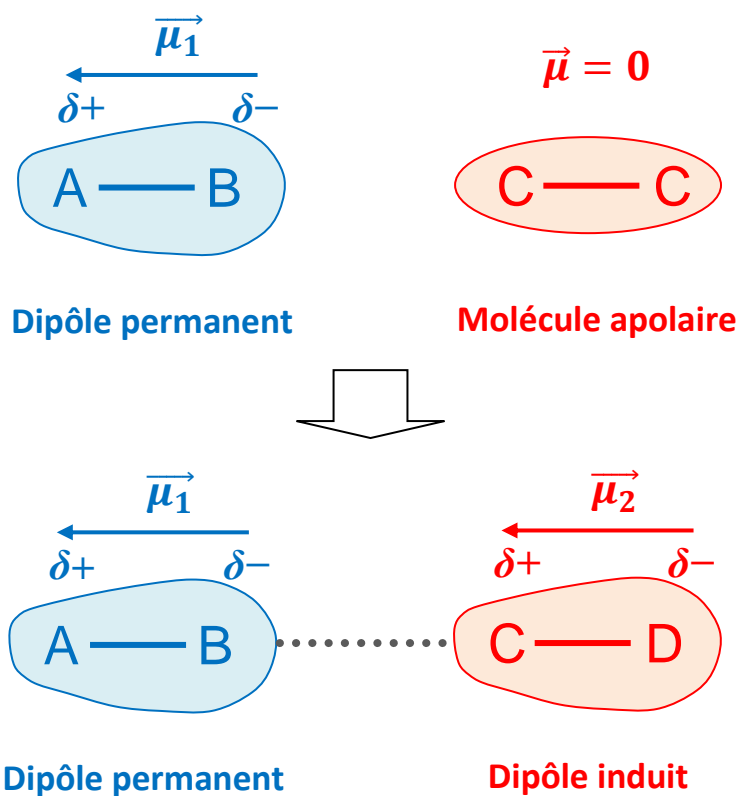
Exemple :



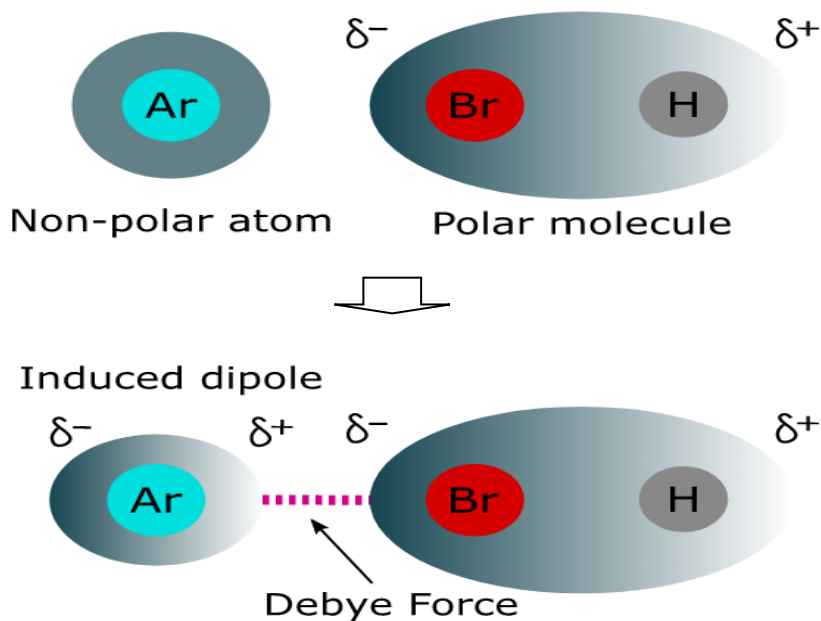
Les interactions (les forces) dipôle-dipôle sont plus fortes si les moments dipolaires des molécules sont élevés.

b) Interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces de Debye)

Une molécule polaire crée autour d'elle un champ électrique et si une molécule vient dans son voisinage, elle subit l'influence de ce champ électrique et elle reçoit un caractère dipolaire non-permanent et elle s'appelle dipôle induit :



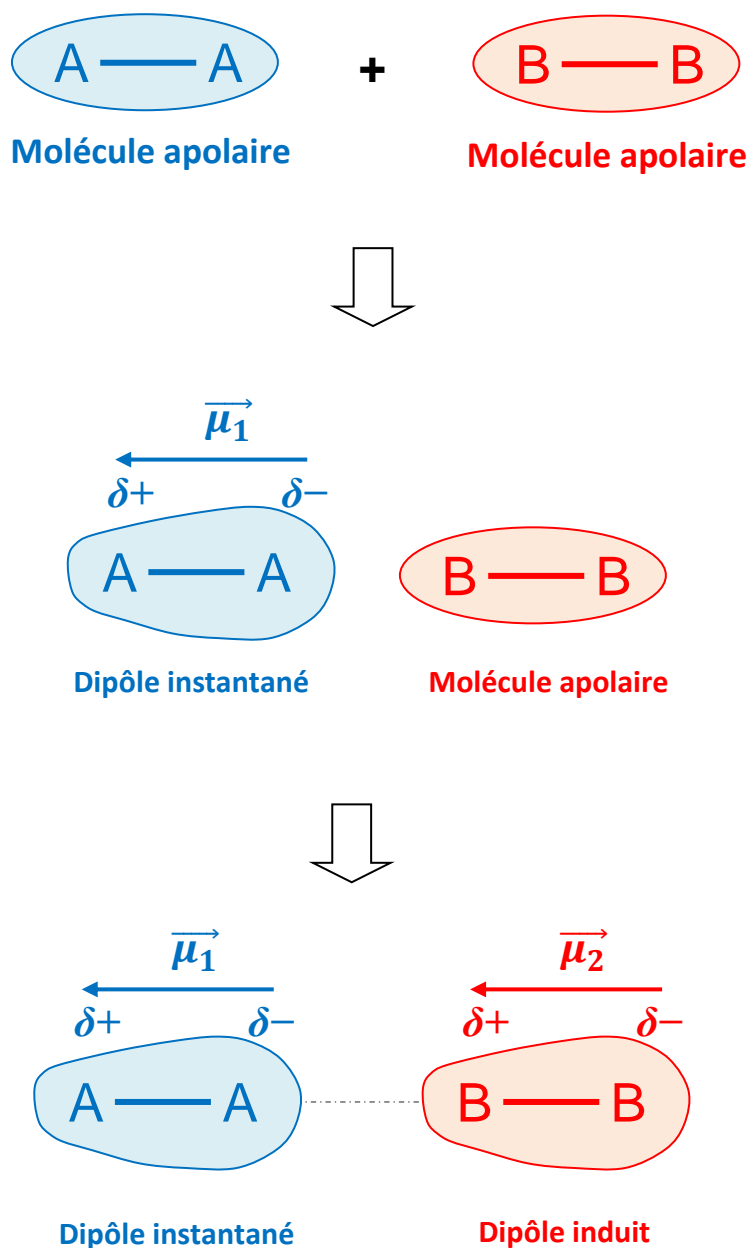
Exemple :



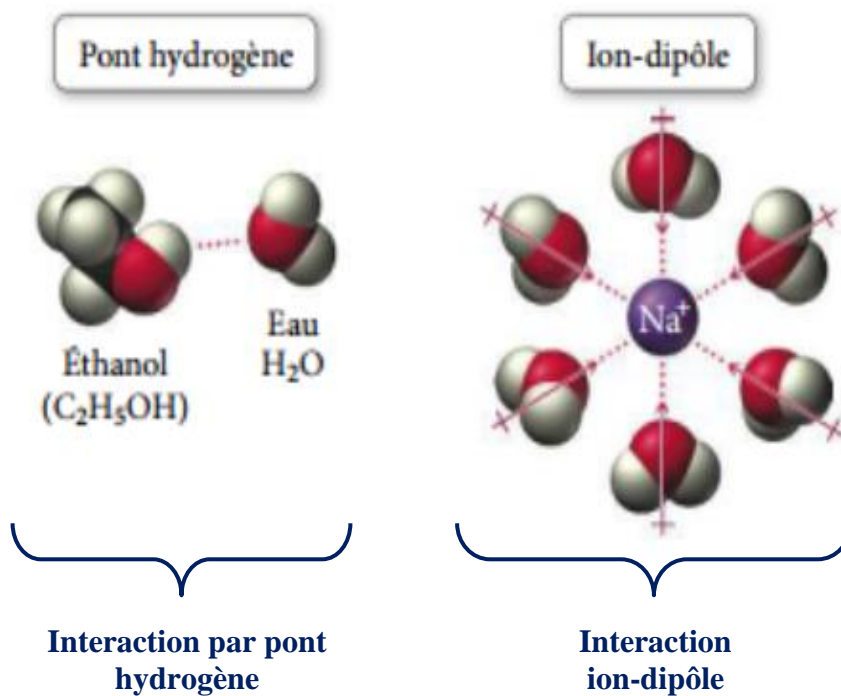
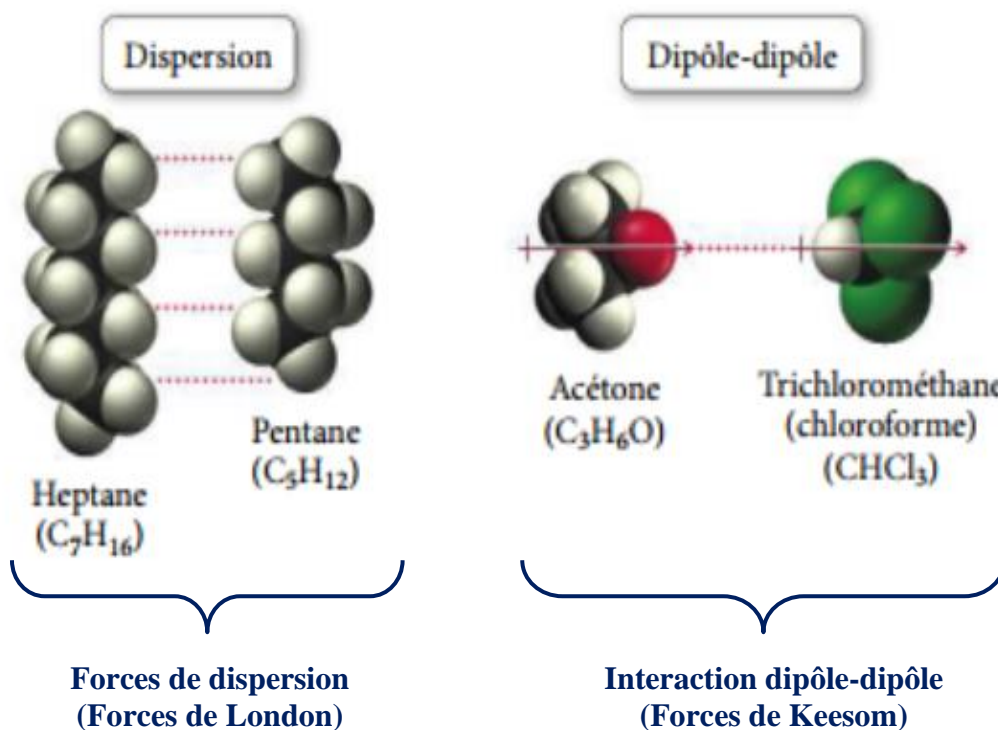
c) Forces de dispersion (Forces de London)

Les forces de dispersion de London sont des forces intermoléculaires faibles créées par des dipôles induits.

Ces forces existent du fait que la densité électronique des molécules est probabiliste : il y a une forte chance à tout moment pour que celle-ci ne soit pas équitablement répartie à travers la molécule, ce qui crée un léger moment dipolaire.



Ces forces peuvent favoriser ou empêcher la formation d'une solution, selon leur nature dans le mélange soluté-solvant concernés.



Le tableau ci-dessous rassemble l'énergie des forces intermoléculaires :

Tableau (3) : L'énergie des forces intermoléculaires

Force	type	Énergie (kJ/mol)	exemple
ionique	cation-anion	400-4000	NaCl
Covalent	Partage d'électrons	150-1100	H-H
Métallique	Électrons délocalisés	75-1000	Fe _(s)
Ion-dipôle	Charge-dipôle	40-600	Na ⁺ ...OH ₂
Dipôle-dipôle	Keesom	5-25	HCl...HCl
Ion-dipôle induit	Charge-dipôle induite	3-15	Fe ²⁺ ...O ₂
Dipôle-dipôle induit	Debye	2-10	HCl...Cl ₂
Dipôle instantané-dipôle induit (dispersion)	London	0.05-40	F ₂ ...F ₂

Forces intermoléculaires intervenant
dans la formation des solutions

V. Facteurs influençant sur la solubilité des solutés dans les solutions

La solubilité est définie comme la quantité maximale d'un soluté que l'on peut dissoudre dans une certaine quantité de solvant à une température donnée.

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influer sur la solubilité d'un soluté dans un solvant.

- La température affecte la solubilité des gaz et des solides, alors que la pression influence la solubilité des gaz.
- La solubilité des liquides est généralement peu sensible aux variations de température et de pression.

V.1 Effet de la température sur la solubilité des solides

Dans la plupart des cas, la solubilité d'une substance solide augmente avec la température. Cependant, cette tendance peut être plus ou moins importante, c'est-à-dire que la différence entre la solubilité à froid et la solubilité à chaud peut varier selon la substance.

Par exemple la solubilité du NaCl est beaucoup moins affectée par la température que celle de KNO₃.

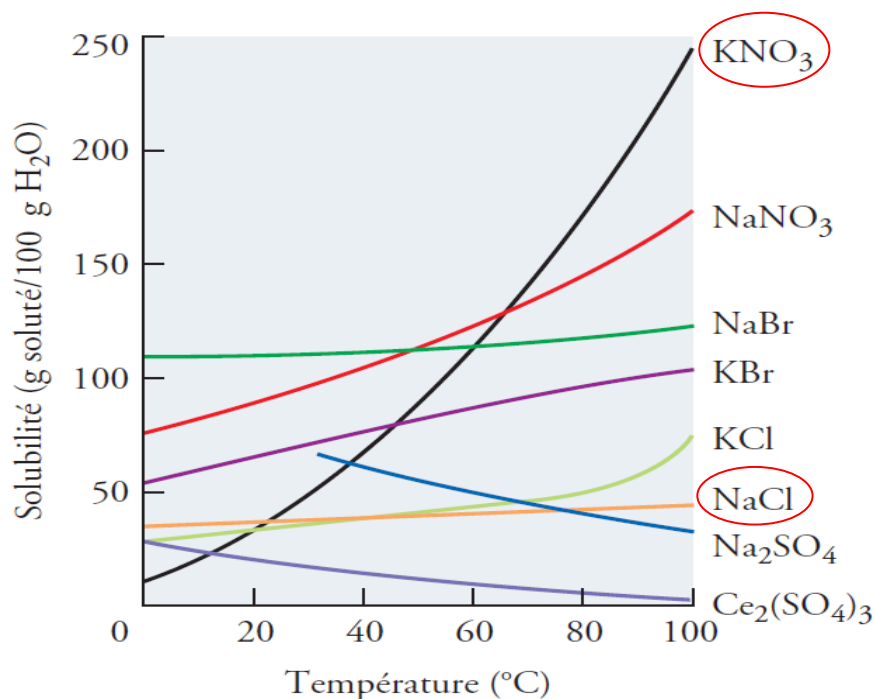


Figure (14) : Variation de la solubilité de quelques composés ioniques dans l'eau en fonction de la température.

Ces grandes différences de solubilité sont exploitées pour obtenir des substances pures à partir de mélanges.

Phénomène de recristallisation

La recristallisation est une technique de séparation basée sur les différences de solubilité qui permet de séparer les constituants d'un mélange en des substances pures.

Supposons par exemple un échantillon de KNO₃ contaminé avec une petite quantité de NaCl. La solubilisation dans une petite quantité d'eau chaude permet de créer une solution saturée. Durant le refroidissement, la solution se sursature en KNO₃ et celui-ci s'extrait de la solution en cristallisant.

Alors que le NaCl qui demeure dissous peut être éliminé par filtration de sa solution.

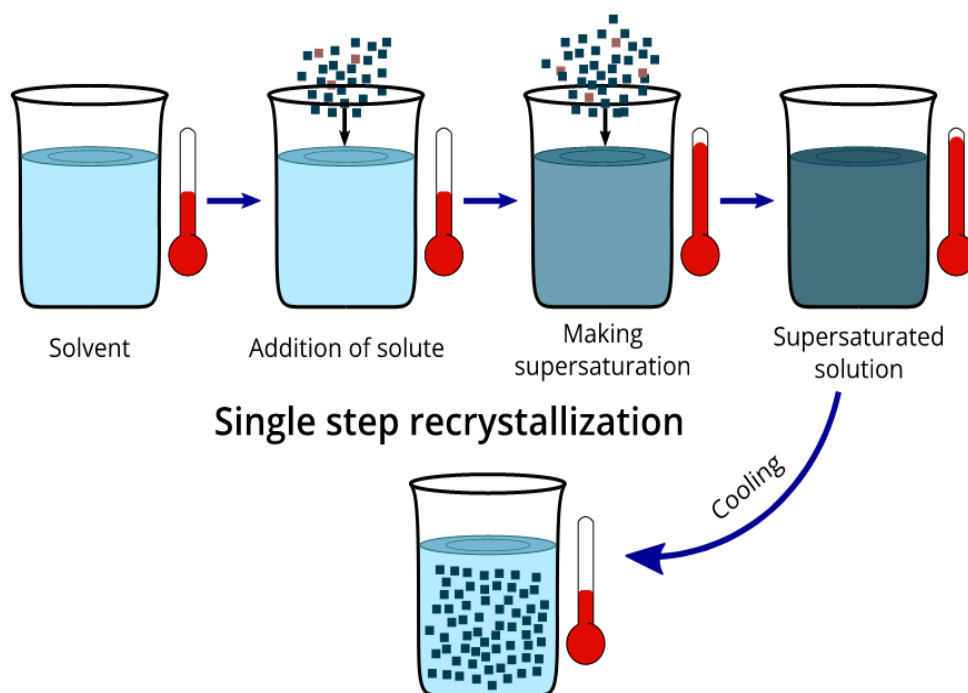


Figure (15) : Expérience de séparation de deux sels par phénomène de recristallisation.

V.2 Effet de la température sur la solubilité des gaz

Généralement, la solubilité des gaz dans l'eau diminue quand la température augmente. Ceci s'explique par le fait qu'une augmentation de température entraîne l'évaporation des molécules de gaz de la solution.

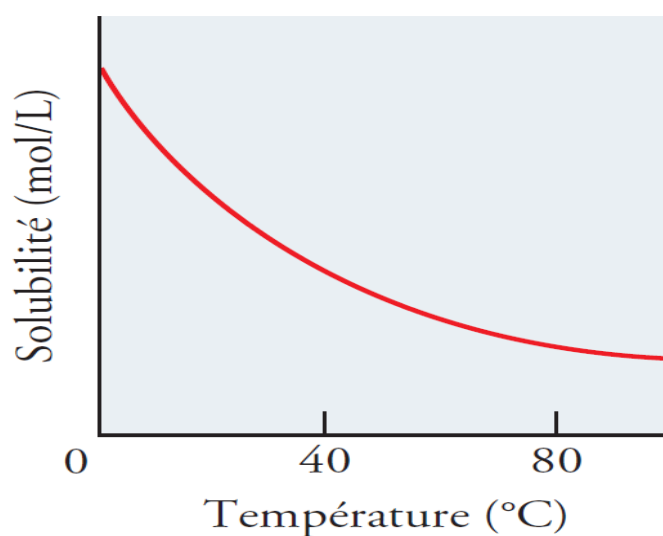


Figure (16) : Diminution de la solubilité d'O₂ gazeux dans l'eau avec l'augmentation de la température.

Par exemple, quand on chauffe de l'eau dans un bécher, on peut voir des bulles d'air se former sur les parois en verre avant que l'eau bouille. Lorsque la température augmente, les molécules d'air dissoutes commencent à s'échapper de la solution bien avant que l'eau se mette à bouillir.

Une boisson gazeuse à la température ambiante dégage plus de bulles qu'une boisson gazeuse froide, parce que le CO₂ est moins soluble dans la solution chaude et par conséquent, toute agitation de la solution permet de le libérer facilement.

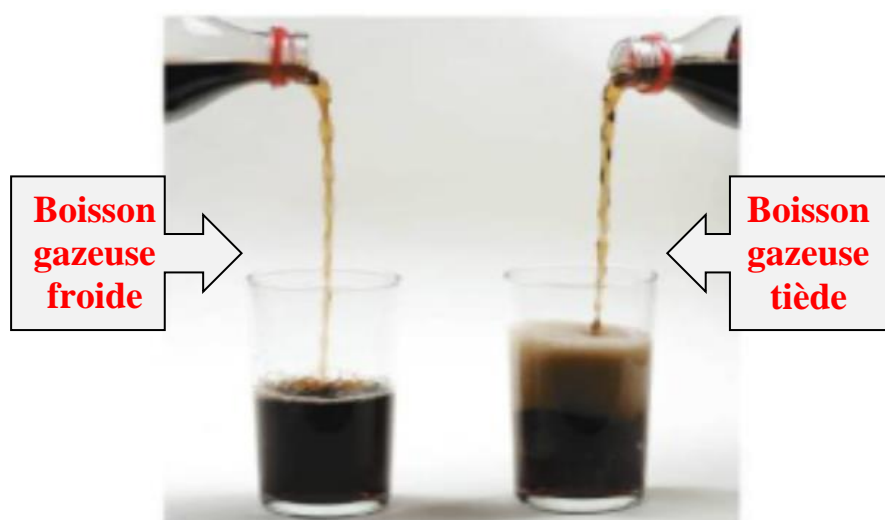


Figure (17) : La différence de dégagement du gaz entre une boisson gazeuse froide et celle tiède.

V.3 Effet de la pression sur la solubilité des gaz

En pratique, la pression extérieure n'influence pas la solubilité des liquides ni celle des solides, mais elle influence grandement celle des gaz.

Le rapport quantitatif entre la solubilité des gaz et la pression s'exprime par la loi de Henry :

$$S = k P$$

La solubilité d'un gaz dans un liquide est directement proportionnelle à la pression qu'exerce le gaz sur la solution.

- **La solubilité S** : correspond à la concentration molaire (en moles par litre) du gaz dissous ;
- **P : est la pression** (en kPa) du gaz au-dessus de la solution ;
- **k** : (en mol/L . kPa) est une constante spécifique du gaz qui dépend seulement de la température.

Tableau (4) : Constante de Henry pour quelques gaz dans l'eau à 25 °C.

Gaz	k (mol/L·atm)
O ₂	$1,3 \times 10^{-3}$
N ₂	$6,1 \times 10^{-4}$
CO ₂	$3,4 \times 10^{-2}$
NH ₃	$5,8 \times 10^1$
He	$3,7 \times 10^{-4}$

Soit un gaz et une solution en équilibre dynamique (*figure ci-dessous*). A chaque instant, le nombre de molécules gazeuses qui entrent dans la solution est égal au nombre de molécules dissoutes qui en sortent.

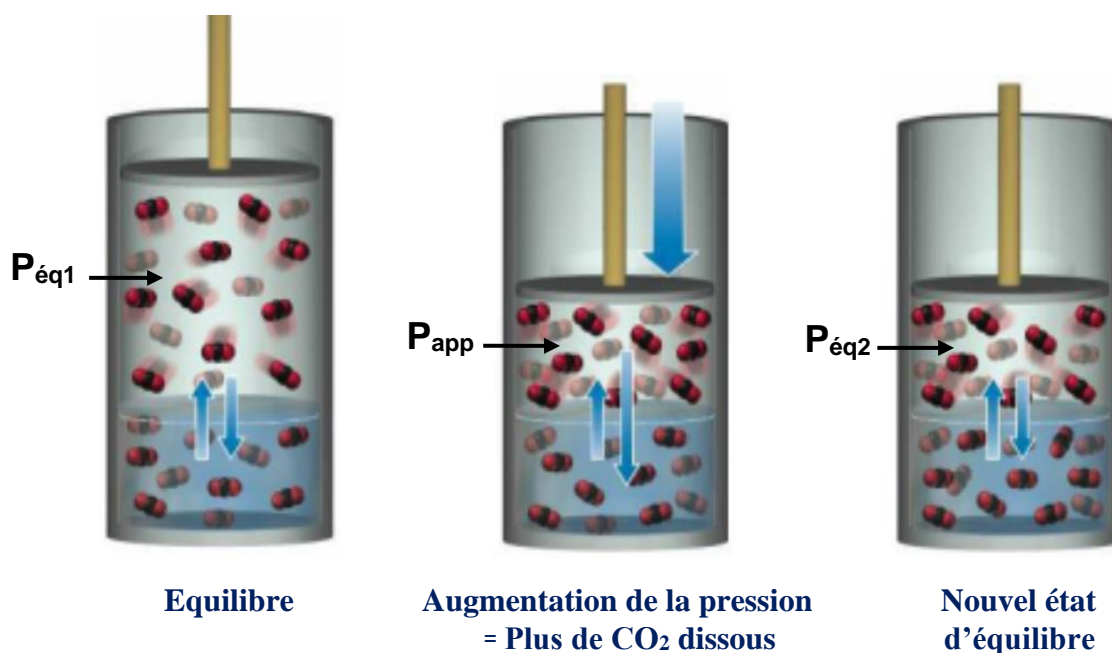


Figure (18) : Influence de la pression extérieure sur la solubilité d'un gaz dans la solution.

Si l'on augmente la pression partielle du gaz (au-dessus de la solution), il y a plus de molécules qui se dissolvent dans le liquide parce qu'il y en a plus qui heurtent sa surface. Ce processus continue jusqu'à ce que le nombre de molécules qui sortent de la solution par seconde soit égal au nombre de molécules qui y entrent (arrivée à un nouvel état d'équilibre). Toutefois, à cause de la diminution de la concentration des molécules de CO₂ dans le gaz, la pression du gaz diminue légèrement et elle soit dans l'ordre : $P_{\text{éq2}} < P_{\text{app}}$. (où $P_{\text{éq2}}$: la pression du gaz au 2^{ème} équilibre, P_{app} : la pression appliquée)

Un exemple de libération du gaz dissous lorsque la pression au-dessus de la surface de la solution diminue : Dégagement de CO₂ lors de l'ouverture d'une cannette de soda.

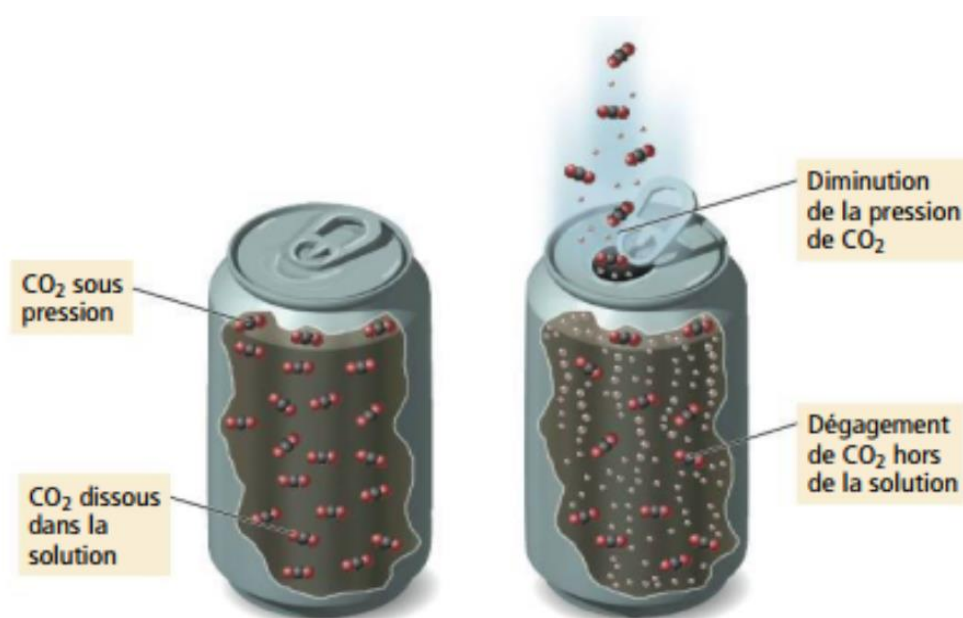
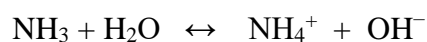


Figure (19) : Libération du gaz CO₂ lors de l'ouverture d'une cannette de cola.

La plupart des gaz obéissent à la loi de Henry, mais il y a des exceptions importantes.

Par exemple, si le gaz dissous réagit avec l'eau, sa solubilité peut être plus élevée. Ainsi, la solubilité de l'ammoniac dépasse les prévisions à cause de la réaction suivante :

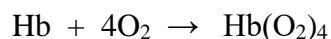


Le dioxyde de carbone réagit également avec l'eau :



Un autre exemple intéressant est la dissolution de l'O₂ dans le sang.

En général, l'oxygène gazeux (O₂) est assez peu soluble dans l'eau, mais sa solubilité dans le sang s'accroît considérablement grâce à la présence d'une forte concentration de molécules d'hémoglobine (Hb). Chaque molécule d'hémoglobine peut fixer jusqu'à quatre molécules d'oxygène, lesquelles peuvent ensuite être transportées vers les organes pour servir au métabolisme :



C'est ce qui explique la grande solubilité de l'oxygène dans le sang.

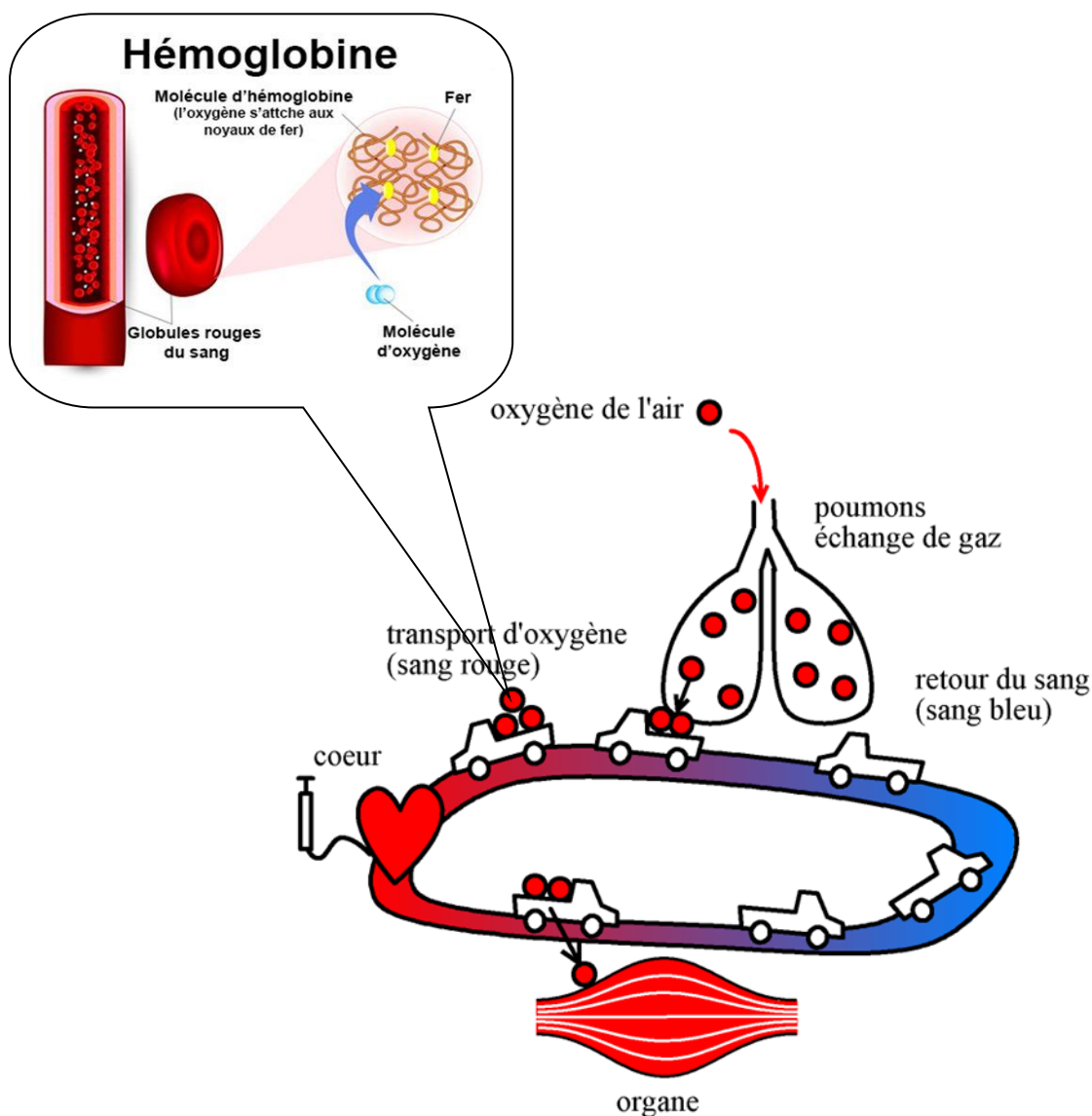


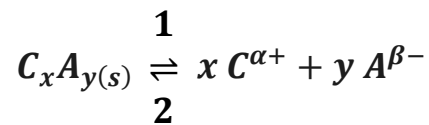
Figure (20) : Transport d'oxygène (O₂) par l'hémoglobine.

V.4 Effet de l'ion commun sur la solubilité des composées solides

On dit qu'il y a un effet d'ion commun dans une solution :

- Soit lorsque $C_xA_{y(s)}$ est dissous dans une solution contenant déjà des ions $C^{\alpha+}$ ou des ions $A^{\beta-}$;
- Soit lorsqu'une solution contenant des ions $C^{\alpha+}$ ou $A^{\beta-}$ est ajoutée à une solution obtenue par dissolution de $C_xA_{y(s)}$.

Considérons une solution saturée obtenue en dissolvant $C_xA_{y(s)}$ dans de l'eau pure. Dans la solution, s'établit l'équilibre d'équation :



Caractérisé par le produit de solubilité :

$$K_s = [C^{\alpha+}]^x \cdot [A^{\beta-}]^y$$

Sachant que la concentration des ions $C^{\alpha+}$ et $A^{\beta-}$ à l'équilibre est égale à la solubilité S du composé C_xA_y , on peut alors écrire :

$$\begin{aligned} K_s &= (xS)^x \cdot (yS)^y \\ \Rightarrow K_s &= (x^x y^y) \cdot (S)^{x+y} \\ \Rightarrow S &= \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{(x^x y^y)}} \end{aligned}$$

Introduisons par exemple dans cette solution, des ions $A^{\beta-}$ en concentration $[A^{\beta-}]_2$ et de telle façon que la dilution soit négligeable. Ces ions $A^{\beta-}$ sont apportés soit par un sel solide, ou par leur solution concentrée.

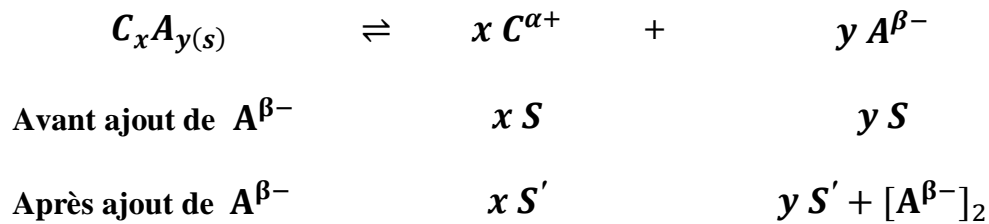
La concentration des ions $A^{\beta-}$ dans la solution (immédiatement après cet ajout) est donc augmentée telle que:

$$[A^{\beta-}]' > [A^{\beta-}]$$

Donc il y a perturbation de l'équilibre qui évolue dans le sens de diminution de la concentration de $A^{\beta-}$ venant du composé C_xA_y c'est-à-dire dans le sens (2), donc le sens de la précipitation de C_xA_y .

Nous avons donc une diminution de la solubilité de $C_xA_{y(s)}$ qui devient S' .

Du point de vue quantitatif :



Donc, le produit de solubilité est de nouveau :

$$K_s = [C^{\alpha+}]^x \cdot [A^{\beta-}]^y$$

$$K_s = (xS')^x \cdot (yS' + [A^{\beta-}]_2)^y$$

Sachant que : $S' < S$ et si : $S \ll [A^{\beta-}]_2$ on peut faire l'approximation :

$$(yS' + [A^{\beta-}]_2)^y \approx ([A^{\beta-}]_2)^y$$

$$K_s = (xS')^x \cdot ([A^{\beta-}]_2)^y$$

$$\Rightarrow S' = \sqrt[x]{\frac{K_s}{([A^{\beta-}]_2)^y \cdot x^x}}$$

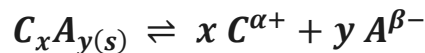
Lors de l'ajout d'ions $C^{\alpha+}$ ou $A^{\beta-}$ sans effet de dilution, la solubilité de C_xA_y diminue. On parle alors d'un recul de la solubilité dû à l'effet d'ion commun.

V.5 Effet du pH sur la solubilité des sels peu solubles

V.5.1 Cas d'un sel d'acide faible

Le pH de la solution dans laquelle s'effectue la dissolution du sel peu soluble C_xA_y influence sa solubilité si les ions $C^{\alpha+}$ ou $A^{\beta-}$ ont des propriétés acido-basiques.

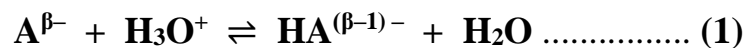
A l'équilibre hétérogène on a :



$$K_s = [C^{\alpha+}]^x \cdot [A^{\beta-}]^y$$

On ajoute, par exemple, l'équilibre de protonation successif de $A^{\beta-}$, qui est une base faible :

En cas de formation d'un monoacide :



En cas de formation d'un diacide :



En cas de formation d'un triacide :



D'après l'équation (1) :

$$k_{a3} = \frac{[A^{\beta-}] \cdot [H_3O^+]}{[HA^{(\beta-1)-}]} \implies [HA^{(\beta-1)-}] = \frac{[A^{\beta-}] \cdot [H_3O^+]}{k_{a3}}$$

D'après l'équation (2) :

$$k_{a2} = \frac{[HA^{(\beta-1)-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2A^{(\beta-2)-}]}$$

$$\implies [H_2A^{(\beta-2)-}] = \frac{[HA^{(\beta-1)-}] \cdot [H_3O^+]}{k_{a2}} = \frac{[A^{\beta-}] \cdot [H_3O^+]^2}{k_{a2} k_{a3}}$$

D'après l'équation (3) :

$$k_{a1} = \frac{[H_2A^{(\beta-2)-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_3A^{(\beta-3)-}]}$$

$$\Rightarrow [H_3A^{(\beta-3)-}] = \frac{[H_2A^{(\beta-2)-}] \cdot [H_3O^+]}{k_{a1}} = \frac{[A^{\beta-}] \cdot [H_3O^+]^3}{k_{a1} k_{a2} k_{a3}}$$

On revient au produit de solubilité :

$$K_s = [C^{\alpha+}]^x \cdot [A^{\beta-}]^y$$

$$\begin{cases} [C^{\alpha+}] = xS' \\ [A^{\beta-}] + [HA^{(\beta-1)-}] + [H_2A^{(\beta-2)-}] + [H_3A^{(\beta-3)-}] = yS' \end{cases}$$

$$yS' = [A^{\beta-}] + \frac{[A^{\beta-}] \cdot [H_3O^+]}{k_{a3}} + \frac{[A^{\beta-}] \cdot [H_3O^+]^2}{k_{a2} k_{a3}} + \frac{[A^{\beta-}] \cdot [H_3O^+]^3}{k_{a1} k_{a2} k_{a3}}$$

$$\Rightarrow S' = \frac{1}{y} [A^{\beta-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a2} k_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{k_{a1} k_{a2} k_{a3}} \right)$$

D'après l'expression de k_s on a : $[A^{\beta-}] = \sqrt[y]{\frac{k_s}{[C^{\alpha+}]^x}}$ donc :

$$S' = \frac{1}{y} \sqrt[y]{\frac{k_s}{[C^{\alpha+}]^x}} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a2} k_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{k_{a1} k_{a2} k_{a3}} \right)$$

Quand les coefficients x et $y = 1$

$$\Rightarrow [A^{\beta-}] = \frac{k_s}{[C^{\alpha+}]} = \frac{k_s}{S'}$$

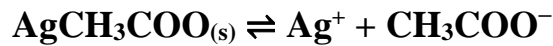
Donc :

$$S'^2 = k_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a2} k_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{k_{a1} k_{a2} k_{a3}} \right)$$

$$S' = \sqrt{k_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a2} k_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{k_{a1} k_{a2} k_{a3}} \right)}$$

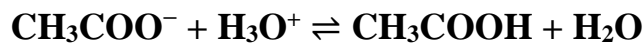
Exemple:

On a la dissolution du sel peu soluble suivant :



$$K_s = [Ag^+]. [CH_3COO^-]$$

Si on ajoute à la solution un acide fort, les ions H_3O^+ réagissent avec la base conjuguée CH_3COO^- :



$$k_a = \frac{[CH_3COO^-]. [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$\Rightarrow S' = \sqrt{k_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{k_a} \right)}$$

On aura :

- Consommation des ions CH_3COO^- par la formation de CH_3COOH .
- Déplacement de l'équilibre dans le sens (1) : dissolution de CH_3COOAg .
- Augmentation de la solubilité.
- La diminution du pH provoque une augmentation de la solubilité de CH_3COOAg .

V.5.2 Cas d'hydroxydes métalliques

La solubilité des hydroxydes métalliques ($S_{(MOH)}$) varie considérablement avec la nature de l'ion métallique. La soude par exemple (NaOH) est extrêmement soluble, alors que les hydroxydes de plutonium, d'argent, de fer, de cadmium ... etc, sont très peu solubles.

La solubilité de ces hydroxydes métalliques (peu solubles) est fortement influencée par le pH de la solution.

Par exemple :



$$\mathbf{K_s = [Mg^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2}$$

Nous avons également :

$$[OH^{-}] = \frac{K_e}{[H_3O^{+}]} = \frac{K_e}{10^{-pH}}$$

$$\Rightarrow K_s = [Mg^{2+}] \cdot \left(\frac{K_e}{[H_3O^{+}]}\right)^2 = S' \cdot \left(\frac{K_e}{[H_3O^{+}]}\right)^2$$

$$\Rightarrow S' = K_s \left(\frac{[H_3O^{+}]}{K_e}\right)^2 = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot 10^{-2pH}$$

En conclusion :

- Si le pH de la solution augmente :
 - ⇒ $[H_3O^{+}]$ diminue ⇒ $S'_{(MOH)}$ diminue.

- Si le pH de la solution diminue :
 - ⇒ $[H_3O^{+}]$ augmente ⇒ $S'_{(MOH)}$ augmente

VI. Les solvants variés

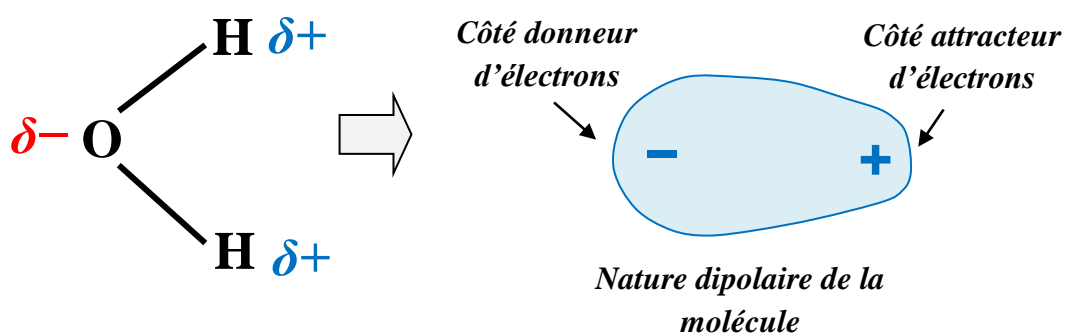
VI.1 Réaction des solvants sur les solutés

Généralement un solvant peut agir sur un soluté de deux façons, soit par sa polarité soit par sa constante d'électrique :

VI.1.1 Selon la polarité

Si le solvant est polaire et selon sa structure, il réagit avec le soluté par les forces d'interaction dipôle-dipôle (force de Keesom) ou ion-dipôle et il y a également dans certains cas la formation de la liaison hydrogène. Le solvant polaire agit comme donneur ou comme attracteur d'électrons et transforme ainsi les liaisons entre les atomes du soluté de la forme covalente vers la forme ionique.

Par exemple, la molécule d'eau est polaire et asymétrique, c'est-à-dire que les centres des charges positives et négatives ne sont pas confondus.



VI.1.2 Selon la constante diélectrique (ζ)

Rappelons que l'attraction entre 2 ions dépend de la constante diélectrique du milieu (solvant), et que la force qui unit 2 particules de charges q et q' distantes de « r » est donnée par la loi de Coulomb :

$$F = \frac{q \cdot q'}{r^2} \text{ où : } q = Z^- \text{ et } q' = Z^+$$

$$\text{donc : } F = \frac{Z^- \cdot Z^+}{r^2}$$

Lorsque les ions sont dans un solvant de constante diélectrique « ζ », la force d'attraction est divisée par ζ et l'expression de F devient :

$$F = \frac{1}{\zeta} \cdot \frac{Z^- \cdot Z^+}{r^2}$$

Lorsqu'on introduit un composé ionophore ou ionogène dans un solvant, la dissolution est favorisée par une valeur élevée de ζ .

- ❖ **Composés ionophores :** les ions préexistent dans le composé pur c'est le cas du NaCl, (les électrolytes forts, sels alcalins...etc.
- ❖ **Composés ionogènes :** dans ce cas les ions apparaissent après action du solvant, l'HCl, HNO₃, H₂SO₄.

Dans les solvants ayant un ζ élevé (>40) :

Les liaisons dans le soluté sont totalement brisées et les paires d'ions sont totalement dissociées.

Dans les solvants ayant un $\zeta < 20$:

Les ions restent en majeure partie associés, la concentration des ions devient négligeable par rapport à celle des molécules.

VI.2 Classification des solvants

Plusieurs critères peuvent servir dans la classification des solvants :

- La nature chimique.
- La polarité : solvants polaires et solvant apolaires.
- La constante diélectrique : solvants dissociant et solvant peu dissociant.

VI.2.1 Classification selon la nature chimique

A) Solvants hydroxylés :

Ces solvants contiennent des groupements OH. Leur caractère hydrophile diminue lorsque la masse molaire M augmente.

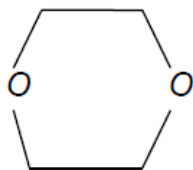
Dans cette classe on trouve :

- Les alcools : éthanol, méthanol, propanediol.
- Les alcools éthers : éther méthylique.
- Les acides carboxyliques : acide formique, acide acétique.
- Les phénols : peu utilisés.

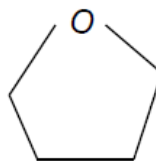
B) Solvants oxygénés :

Moins hydrophiles que les solvants hydroxylés ; on en distingue :

- Les éthers-oxydes : éther éthylique ($C_2H_5-O-C_2H_5$), oxyde de butyle et de méthyle ($(CH_3)_3C-O-CH_3$), oxyde de phényle (Ph-O-Ph) : Dissolvant de nombreux composés peu polaires.
- Dioxanne et tétrahydrofuranne (éthers-oxydes internes) : sont plus hydrophiles que les précédents.



Dioxanne

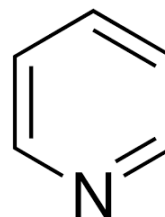
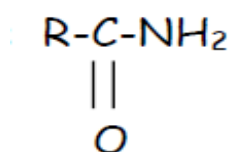


Tétrahydrofuranne

- Les cétones : $R-\overset{O}{\parallel}C-R'$ comme le propanone ou acétone ($CH_3-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$).
- Les acétals : le méthylal ($CH_3-O-CH_2-O-CH_3$) est le plus utilisé.
- Les sulfoxydes : le plus utilisé est le diméthylsulfoxyde ou DMSO : CH_3SOCH_3 .

C) Solvants azotés :

- Les amides :



- Les amines : la plus utilisée est la pyridine.

- Les nitriles : comme l'acétonitrile CH_3CN .

D) Solvants halogénés :

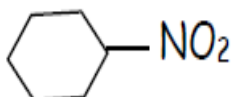
Les plus couramment utilisés sont les dérivés du méthane :

- Dichlorométhane CH_2Cl_2 .
- Trichlorométhane ou chloroforme CHCl_3 .
- Tétrachlorométhane ou tétrachlorure de carbone CCl_4 .

E) Solvants nitrés et sulfurés :

- Nitrométhane CH_3NO_2 .

- Nitrobenzène

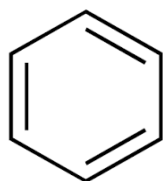


- Sulfure de carbone CS_2 : très toxique et hautement inflammable.

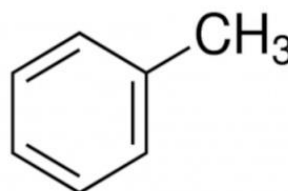
F) Les hydrocarbures :

- Benzène (a) : très toxique, son utilisation doit être très restreinte à cause de sa toxicité (cancérogène).

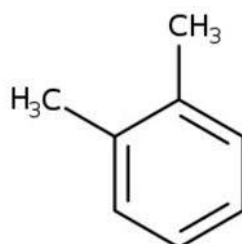
- Toluène (b), Xylène (c).



(a)



(b)



(c)

VI.2.2 Classification selon la polarité

- Dans cette classification on prend en considération aussi bien la notion de polarité (où la molécule polaire possède un moment dipolaire permanent), que les forces d'interaction solutés-solvant.

A) Solvants polaires :

- L'eau, l'ammoniac, les alcools, les amines, les sulfoxydes.

B) Solvants de polarité moyenne :

- Les cétones, les esters, les éthers-oxydes, les hydrocarbures aromatiques.

C) Solvants apolaires :

- Les hydrocarbures aliphatiques, halogénés ou nitrés.

VI.2.3 Classification selon le pouvoir diélectrique

A) Solvants dissociants ($\zeta > 40$) :

La constante diélectrique est très élevée, les liaisons ioniques du soluté sont pratiquement brisées d'une manière totale.

Exemples: H_2SO_4 : $\zeta = 101$; H_2O : $\zeta = 78.5$; DMSO : $\zeta = 49$

B) Solvants peu dissociants ($20 < \zeta < 40$) :

Dans ce cas, la concentration des ions en solution est négligeable par rapport à celle des composés réagissant qui se trouvent à l'état de molécules.

Exemples :

- Acétonitrile : $\zeta = 36$

- Ammoniac : $\zeta = 22.5$

C) Solvants très peu dissociants ($\zeta < 20$) :

Exemples :

- Pyridine : $\zeta = 12.5$

- Acide acétique : $\zeta = 6.2$

- Chloroforme : $\zeta = 5$

VII. Propriétés électriques des solutions

Rappelons qu'une solution ionique résulte de la dissolution d'un soluté où les cations et les anions se dispersent dans le solvant (dissociation totale), comme pour : HCl, NaCl, NaOH ... etc. La présence des ions dans la solution permet le passage du courant électrique et ce type de solution s'appelle électrolyte. Pour distinguer la différence entre un électrolyte fort et électrolyte faible, on peut définir une grandeur qui s'appelle le degré de dissociation α :

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

n ; nombre de moles dissociées. N : nombre de moles totales (introduites).

Si $\alpha = 0$: Donc pas de dissociation et pas d'électrolyte.

Si $\alpha = 1$: Dissociation totale, il s'agit d'un électrolyte fort.

$0 < \alpha < 1$: La dissociation est partielle, l'électrolyte est faible.

- L'étude de ces solutions a prouvé la présence des ions libres et indépendants.
- Les forces qui causent la dissolution des solutés ioniques sont des forces ion-dipôles.
- On parle alors de sphère de solvation par l'eau (ou enveloppe d'hydratation) qui oriente son pôle positif vers les anions et son pôle négatif vers les cations.

VII.1 La résistivité des solutions (ρ)

On considère deux électrodes planes, parallèles, identiques en forme, nature et surface, plongeant dans une solution électrolytique. Les deux électrodes sont séparées par une distance l et reliées à une source de courant alternatif. La résistance R de la solution est alors proportionnelle à l et inversement proportionnelle à S .

Cette relation étroite entre R et les paramètres ρ , l et S oblige alors à introduire une caractéristique intrinsèque de la solution, c'est la résistivité de la solution ρ :

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

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

Si R est en Ω , l en m, S en m^2 , alors ρ sera en $\Omega.m$.

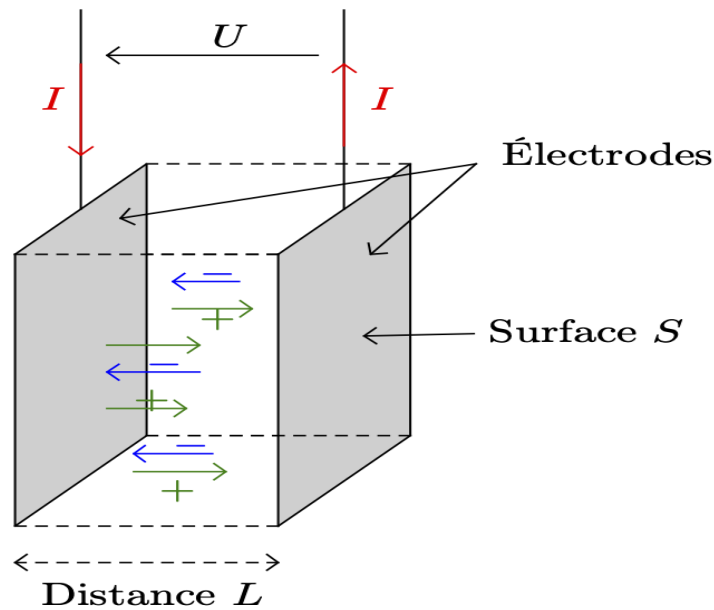


Figure (21) : Schéma de principe d'une cellule de mesure de la conductivité électrique des solutions.

VII.2 Conductivité spécifique (χ ou σ)

C'est la capacité d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer et donc permettre le passage d'un courant électrique. Physiquement, la conductivité électrique spécifique est l'inverse de la résistivité ρ .

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (S.cm^{-1})$$

La conductivité spécifique de la solution est définie comme étant la conductivité d'une quantité d'électrolyte dans un cube de dimensions de 1cm.

D'autre part on appelle la conductivité de la solution lorsque les dimensions du cube différent de 1 cm.

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (S.cm^{-1})$$

On remarque également que la conductivité d'une solution peut être obtenue à partir d'une mesure directe des paramètres R , l , et S .

Le rapport $\frac{l}{S}$ est désigné par K (cm^{-1} ou m^{-1}), constante de cellule.

K est déduite à partir d'une mesure de la résistance de la solution lorsque la cellule est remplie d'une solution étalon de KCl de concentration 0.1 mol.l^{-1} , dont la conductivité spécifique χ est connue :

$$\chi = \frac{K}{R} \quad (\text{S.cm}^{-1})$$

Le tableau ci-après, illustre les valeurs des conductivités en mS.cm^{-1} , de solutions KCl, à 0.1 mol.l^{-1} à différentes températures.

Tableau (5) : Valeurs des conductivités de solutions KCl (0.1 mol.l^{-1}) en fonction de T.

Température (°C)	Conductivité σ (mS/cm)
19	11,43
20	11,67
21	11,97
22	12,15
23	12,39

La constante K , une fois obtenue, est utilisée pour déduire la valeur de la conductivité de n'importe quelle solution inconnue par une simple mesure de la résistance de cette solution.

VII.3 Conductivité équivalente (Λ)

La conductivité équivalente Λ est définie comme étant la conductivité d'une solution contenant un équivalent gramme d'électrolyte dans un volume V entre deux électrodes de distance l égale à 1 cm.

$$\Lambda = \chi \cdot V$$

Pour une solution qui contient un seul équivalent gramme d'ions on a :

$$C = \frac{n_{\text{éq}}}{V} = \frac{1}{V}$$

La conductivité équivalente devient :

$$\Lambda = \frac{\chi}{C} \quad (\text{S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{éqg}^{-1} \cdot \text{l})$$

Si on exprime l'unité du litre (l) en m³ on obtient :

$$\Lambda = 10^{-3} \frac{\chi}{C} \quad (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{éqg}^{-1})$$

VII.4 Conductivité molaire limite des ions

La conductivité de la solution est fonction des espèces existant en solution, ainsi que de leurs concentrations, elle est donc égale par définition à :

$$\chi = 10^3 \sum_i C_i \lambda_i^\circ Z_i$$

Le terme λ_i° est appelé "conductivité molaire limite" à dilution infinie, de l'ion i .

On peut donc calculer la conductivité d'une solution à partir des conductivités molaires limites des ions. Le tableau ci-dessous indiquant la conductivité molaire limite de quelques ions usuels:

Tableau (6) : Valeurs de la conductivité molaire limite de quelques ions.

<i>Ion</i>	λ_i° (en $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	$3.50 \cdot 10^{-2}$
Na^+	$5.01 \cdot 10^{-3}$
K^+	$7.35 \cdot 10^{-3}$
NH_4^+	$7.34 \cdot 10^{-3}$

HO^-	$1.99 \cdot 10^{-2}$
F^-	$5.54 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	$7.63 \cdot 10^{-3}$
Br^-	$7.81 \cdot 10^{-3}$
I^-	$7.70 \cdot 10^{-3}$
NO_3^-	$7.14 \cdot 10^{-3}$
HCO_2^-	$5.46 \cdot 10^{-3}$
$CHCO_2^-$	$4.09 \cdot 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$1.60 \cdot 10^{-2}$
PO_4^{3-}	$2.78 \cdot 10^{-2}$

VII.5 Conductivité équivalente limite (Λ°)

C'est la conductivité de la solution à dilution infinie, elle est donnée par :

$$\Lambda^\circ = \lim_{C \rightarrow 0} \Lambda_C$$

Selon l'hypothèse de Kohlrausch, si on trace la conductivité équivalente Λ de la solution en fonction de la racine carrée de la concentration (\sqrt{C}), on distingue deux types de fonctions, l'une caractérise les électrolytes forts et une autre pour les électrolytes faibles.

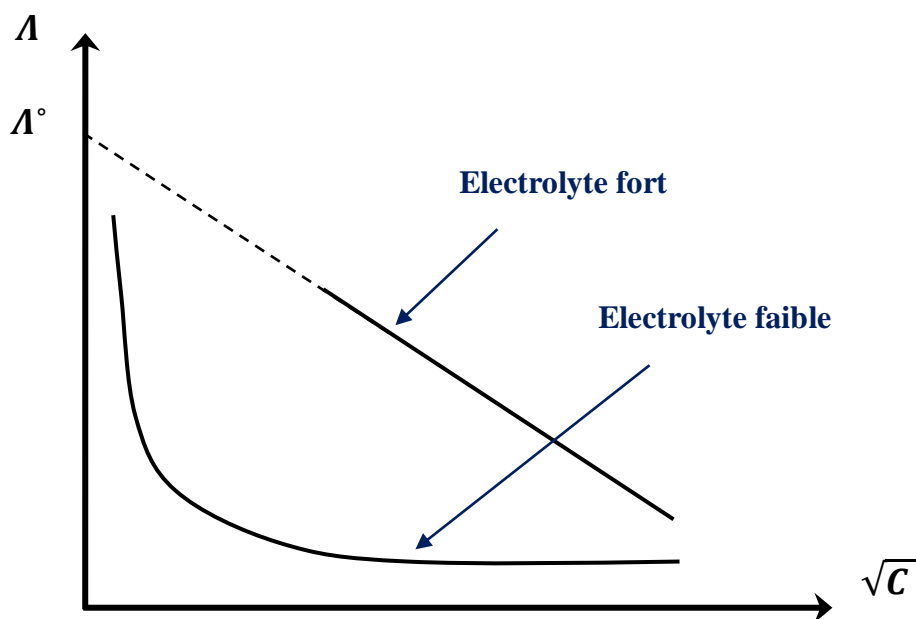


Figure (22) : Conductivité équivalente (Λ) de la solution en fonction de \sqrt{C} .

Electrolytes forts :

Vérifient la loi de Kohlrausch :

$$\Lambda = \Lambda^\circ + K\sqrt{C}$$

On peut ainsi déterminer Λ° par l'extrapolation à zéro de la concentration.

Electrolytes faibles :

La conductivité des électrolytes faibles ne vérifie pas la relation de Kohlrausch et l'extrapolation à zéro de la concentration est très difficile.

VII.6 Mobilité ionique (μ)

VII.6.1 Notion de la mobilité ionique

Soumis à un champ électrique \vec{E} , les ions vont se déplacer et atteindre une certaine vitesse v proportionnelle à E . On remarque expérimentalement que le rapport $\left| \frac{v}{E} \right|$ est constant.

En effet, chaque ion de charge électrique q est soumis aux forces suivantes :

- Une force électrostatique $F_e = q E$
- Une force de frottement $F_f = 6 \pi r \eta v$ due à la viscosité (η) de la solution et dépend du rayon (r) de l'ion hydraté.

D'après la loi fondamentale de la dynamique, nous pouvons écrire pour un ion donné i de masse m :

$$q E - 6 \pi r \eta v = m\gamma$$

Quand la vitesse atteint sa valeur limite v_L à cause des frottements, l'accélération s'annule ($\gamma = 0$) et nous aurons :

$$v_L = \left(\frac{q}{6 \pi r \eta} \right) E$$

Du fait que π, r et η sont des constantes positives, la direction de v_L par rapport à E dépend du signe de q . Comme nous l'avons mentionné précédemment, le rapport $\left| \frac{v}{E} \right|$ est toujours constant et il prend également la forme suivante :

$$\left| \frac{v}{E} \right| = \frac{|q|}{6 \pi r \eta} = \mu \quad (\text{m}^2 \text{S}^{-1} \text{V}^{-1})$$

La constante μ est appelée mobilité ionique de l'ion i considéré.

Remarque :

- On constate, que la mobilité de l'ion dépend de la charge (q) et la taille (r) de l'ion et aussi du milieu (η) dans lequel il se déplace.
- Les forces de viscosité sont, de plus en plus sensibles aux variations de la température de sorte que la mobilité le soit aussi.

Tableau (6) : Mobilités de quelques ions, en solution aqueuse, à 298 K.

Ion	Na ⁺	Cl ⁻	K ⁺	OH ⁻	H ⁻
μ ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{S}^{-1} \text{V}^{-1}$)	52	79	72	205	362

La mobilité ionique explique la différence de conductivité entre différents électrolytes forts ayant la même concentration (Tableau 7).

Tableau (7) : Conductivité de différents électrolytes forts ayant la même concentration.

Solution à 0.1 mol.l^{-1}	Conductivité (S cm mol^{-1})
KCl	128.96
NaCl	106.7
HCl	391.32

Les ions H⁺ sont plus mobiles en solution que les ions Na⁺ et K⁺.

La mobilité ionique est liée à la conductivité ionique par la relation suivante :

$$\lambda_i = F \mu_i$$

F : constante de Faraday.

VII.6.2 Facteurs influençant la valeur de la mobilité

- La taille de l'ion : μ est inversement proportionnelle au rayon de l'ion qu'on considère sphérique.
- La température : μ augmente avec la température car la viscosité de la solution diminue avec l'augmentation de la température.
- La concentration. A dilution infinie (pratiquement à très faible concentration), μ tend vers une valeur limite : μ° , mobilité limite de l'ion.

VII.7 Nombre de transport

Le nombre de transport est défini comme étant la fraction du courant transporté par les ions de type (I_i) et le courant total (I) traversant la solution, il est donné par :

$$t_i = \frac{I_i}{I}$$

Il peut être aussi défini comme suit :

$$t_i = \frac{\chi_i}{\chi}$$

χ_i : la conductivité des ions du même type et χ : la conductivité de la solution.

Pour éviter le problème d'interactions ioniques, on utilise les valeurs des nombres de transport limite (à dilution infinie) donnés par :

$$t_i^\circ = \frac{\lambda_i^\circ}{\sum_i \lambda_i^\circ}$$

VII.8 Relation entre la mobilité ionique et le nombre de transport

On remplace la relation $\lambda_i = F \mu_i$ dans la relation précédente on obtient à dilution infinie :

$$t_i^\circ = \frac{\mu_i^\circ}{\sum_i \mu_i^\circ}$$

et à dilution finie : $t_i = \frac{\mu_i}{\sum_i \mu_i}$

Exemple :

Les mobilités ioniques en $m^2 \cdot S^{-1} \cdot V^{-1}$ dans l'eau à 25 °C sont :

$$\mu_{H^+} = 3.623 \cdot 10^{-7}, \mu_{Cl^-} = 7.91 \cdot 10^{-8}, \mu_{Na^+} = 5.91 \cdot 10^{-8}$$

- Quel est le nombre de transport des protons dans une solution de HCl à 1mM.
- Si une solution de NaCl (1M) est ajoutée à la solution d'acide, quelle est la nouvelle proportion du courant transporté par les protons ?

VIII. Les solutions idéales et la loi de Raoult

Rappelons que l'équilibre liquide-gaz d'une substance est un équilibre dynamique entre son évaporation et sa condensation. La pression de vapeur à l'équilibre, P^* correspond à la pression maximale qu'exerce la vapeur au-dessus d'un liquide pur à une température donnée dans un système fermé.

Plus la pression de vapeur d'une substance à l'équilibre est élevée, plus cette substance est volatile, c'est-à-dire que sa tendance à s'évaporer augmente. La pression de vapeur P^* à l'équilibre d'une substance pure dépend à la fois de la température et de la nature de cette substance, et elle obéit à la loi des gaz parfaits (*voir les figures ci-dessous*).

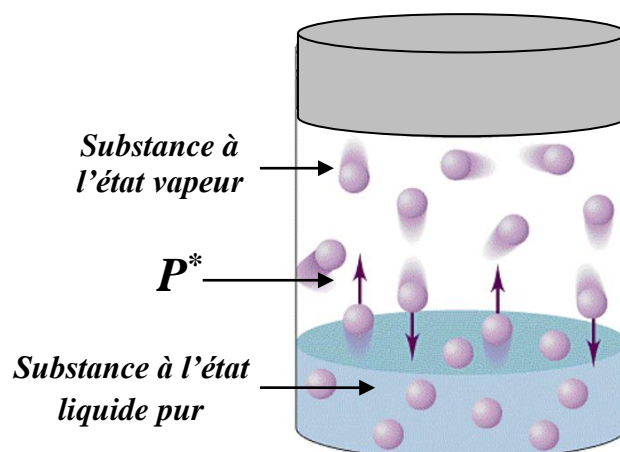


Figure (23) : Equilibre entre l'état liquide et l'état vapeur d'une substance pure.

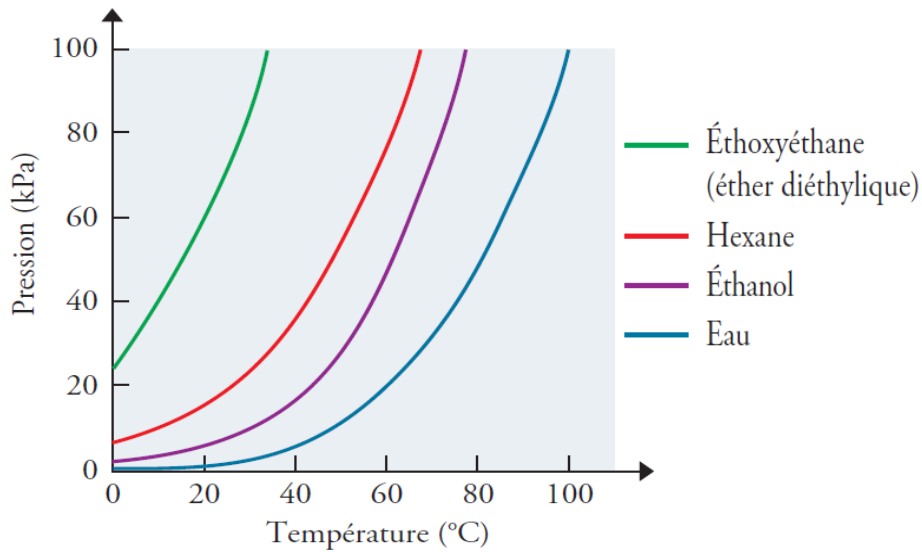


Figure (24) : Pression de vapeur à l'équilibre de 4 liquides en fonction de T.

VIII.1 Les solutions idéales

VIII.1.1 Définition

Une solution est dite "solution idéale" si les interactions entre les molécules qui composent cette solution, sont toutes identiques aux interactions des molécules à l'état pur.

Autrement dit, les molécules de différentes espèces s'attirent ou se repoussent entre elles de la même façon que les molécules de chaque espèce à l'état pur s'attirent ou se repoussent entre elles.

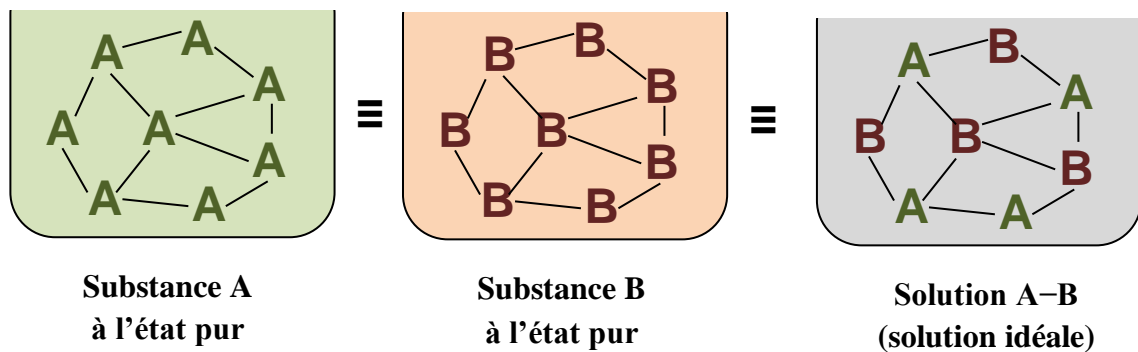


Figure (24) : Représentation des interactions entre les molécules qui composent la solution idéale, et les molécules à l'état pur.

VIII.1.2 Aspect énergétique d'une solution idéale

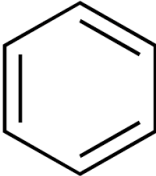
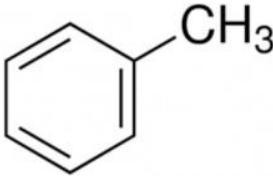

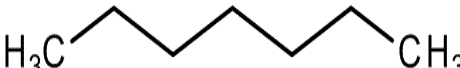
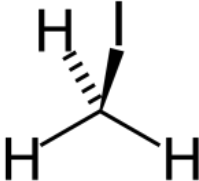
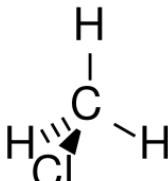
Une solution idéale est une solution pour laquelle l'enthalpie de dissolution est nulle. Si les deux constituants d'une solution (par exemple A et B) sont très semblables, l'énergie nécessaire pour rompre les forces d'interactions A-A et B-B sera équivalente à l'énergie générée par la formation de nouvelles forces d'interactions A-B et l'enthalpie de dissolution sera pratiquement nulle.

$$\Delta H_{A-A} \approx \Delta H_{B-B} \approx \Delta H_{A-B}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{diss} = 0$$

Des molécules qui ont des forces d'interaction semblables sont plus susceptibles de former une solution idéale.

Tableau (8) : Exemples de constituants qui peuvent former des solutions idéales.

Constituant A	Constituant B
 <p>Benzène C₆H₆</p>	 <p>Toluène C₆H₅CH₃</p>
 <p>Hexane C₆H₁₄</p>	 <p>Heptane C₇H₁₆</p>
 <p>Iodure de méthyle CH₃I</p>	 <p>Chlorure de méthyle CH₃Cl</p>

VIII.2 Loi de Raoult

Dans une solution idéale constituée de deux liquides A et B, même si les deux constituants ont des forces d'interaction semblables, les pressions de vapeur des constituants A et B ne sont pas identiques.

Le constituant qui a la pression de vapeur la plus élevée a une plus forte tendance à s'évaporer (étant le plus volatil).

$$P_{A(\text{vapeur})} > P_{B(\text{vapeur})} \Rightarrow \text{A plus volatil}$$

Cela signifie qu'une fois l'équilibre atteint, la vapeur au-dessus de la solution devrait normalement comporter davantage du constituant le plus volatil.

La composition de la vapeur en équilibre au-dessus de la solution dépend donc de la pression de vapeur saturante des deux constituants et de leurs proportions dans le mélange liquide.

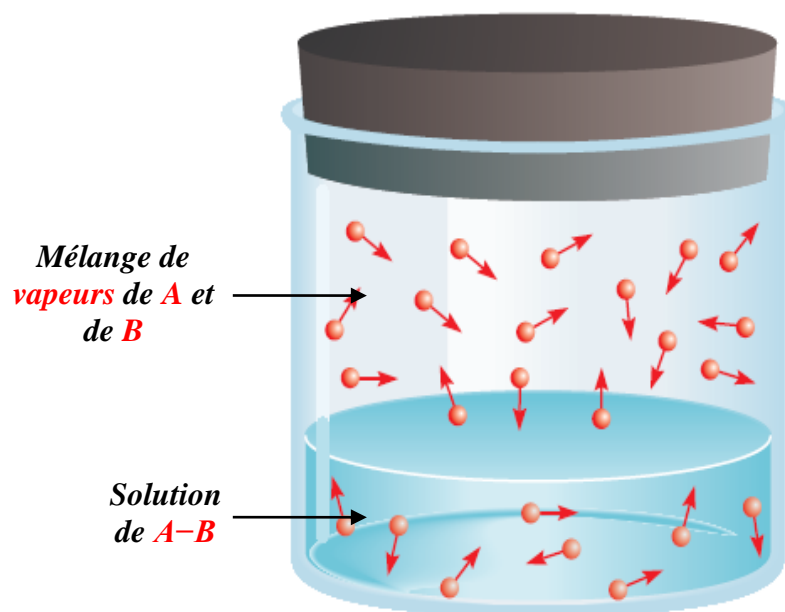


Figure (25) : Représentation des états vapeur et liquide (solution) de deux substances en mélange.

Pour une solution idéale composée de deux liquides A et B, la pression partielle d'un constituant est reliée à sa fraction molaire dans la phase liquide selon la **loi de Raoult** :

$$P_A = X_A \cdot P_A^* \quad \text{et} \quad P_B = X_B \cdot P_B^*$$

Où : P_A et P_B : sont les pressions partielles des constituants A et B de la solution ;
 P_A^* et P_B^* : sont les pressions de vapeur saturantes des substances pures ;
 X_A et X_B : leurs fractions molaires dans la solution.

La vapeur en équilibre au-dessus de la solution pouvant être considérée comme un gaz parfait où :

$$P_j = y_j \cdot P_T$$

Donc selon loi de Dalton on peut écrire :

$$P_T = P_A + P_B$$

$$P_T = X_A \cdot P_A^* + X_B \cdot P_B^*$$

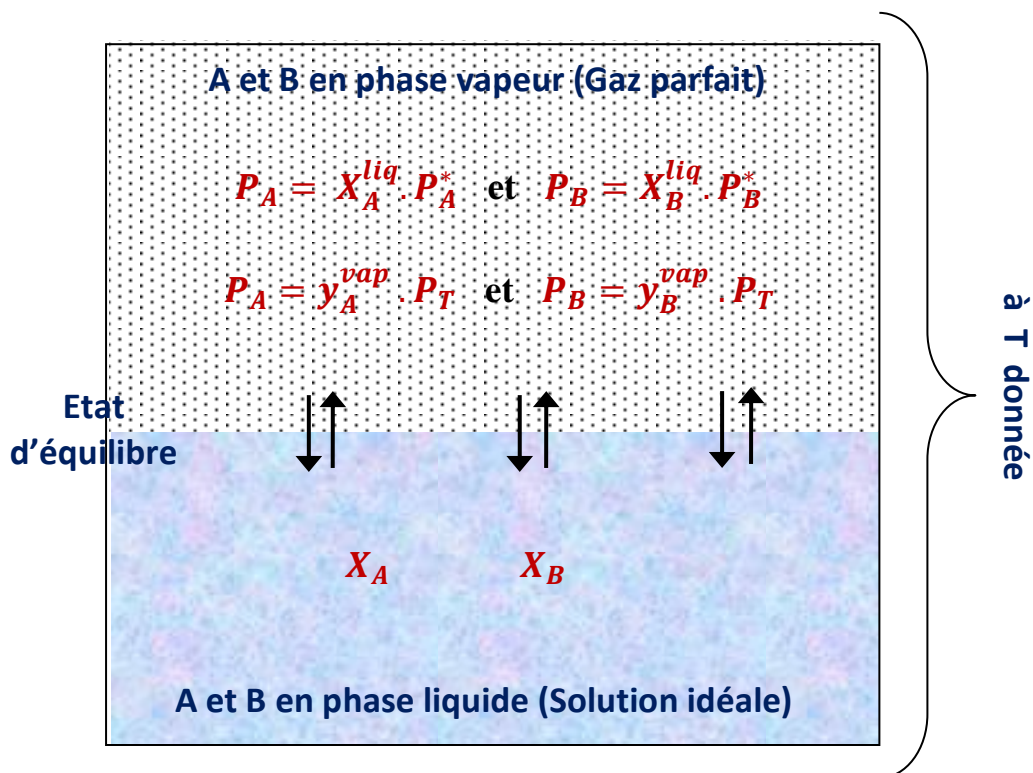


Figure (26) : Représentation de l'équilibre entre l'état vapeur et liquide (solution) de deux substances en mélange.

La figure ci-dessous montre comment la pression P_T dépend de la composition de la solution. Cette composition ne peut être exprimée qu'en fonction de l'un des constituants (par exemple X_A). Pour toute valeur de X_A , la fraction molaire du constituant B (X_B) est donnée par : $1 - X_A$.

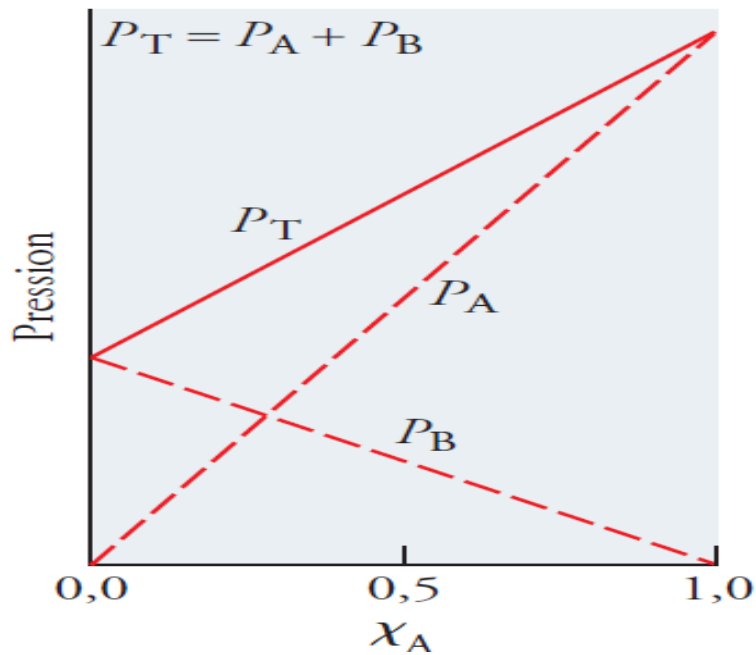


Figure (27) : Pressions partielles des constituants A et B dans la vapeur à l'équilibre dans une solution idéale.

On peut obtenir la fraction de vapeur du constituant A (y_A) en équilibre au-dessus de la solution en combinant la loi de Raoult et la loi de Dalton :

$$y_A = \frac{n_{A(\text{vapeur})}}{n_{T(\text{vapeur})}} = \frac{P_A}{P_T} = \frac{X_A \cdot P_A^*}{P_T}$$

En général :

$$y_j = \frac{n_{j(\text{vapeur})}}{n_{T(\text{vapeur})}} = \frac{P_j}{P_T} = \frac{X_j \cdot P_j^*}{P_T}$$

Où : y_j : la fraction molaire de l'un des constituants de la solution dans la vapeur.

VIII.3 Exemple de la présentation graphique de la loi de Raoult

Prenons le mélange Toluène (1)–Benzène (2) à 20 °C. Le benzène (2) est plus volatil que le toluène (1) (car à T donnée, plus P_j^* est grande, plus le liquide (j) est volatil) :

$$P_2^*(20\text{ °C}) = 0.1\text{ bar} > P_1^*(20\text{ °C}) = 0.03\text{ bar}$$

La loi pour le Toluène (1) :

$$P_1 = X_1 \cdot P_1^* = (1 - X_2) \cdot P_1^*$$

La loi pour le Benzène (2) :

$$P_2 = X_2 \cdot P_2^*$$

La pression totale :

$$P_T = P_1 + P_2 = X_1 \cdot P_1^* + X_2 \cdot P_2^*$$

$$P_T = (1 - X_2) \cdot P_1^* + X_2 \cdot P_2^*$$

On obtient la représentation graphique de :

$$P_2 = f(X_2) , P_1 = f(X_2) \text{ et } P_T = f(X_2)$$

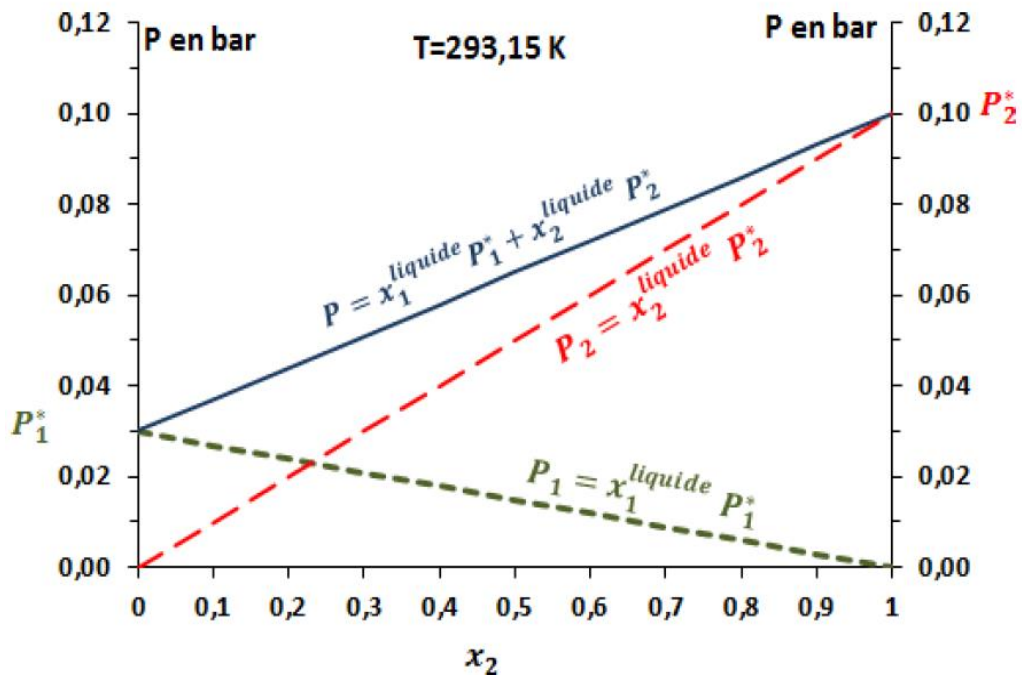


Figure (28) : Présentation graphique de la loi de Raoult pour le mélange idéal toluène (1)–benzène (2) à T = 293,15 K.

IX. Les solutions réelles (non idéales)

Quand on mélange deux substances pures, A et B, on détruit tout ou partie des interactions originales présentes dans A pur et B pur pour former de nouvelles interactions A-B.

Si l'énergie libérée par la destruction des interactions initiales est égale à l'énergie consommée par la création de nouvelles interactions (bilan énergétique nul) alors, le mélange est idéal. Par contre, dans un mélange réel, l'énergie libérée ou consommées lors de la réalisation de ce mélange n'est pas nulle, par exemple :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eau + DMSO : fort échauffement} \Rightarrow \Delta H_{mél} < 0 \\ \text{Hexane + Acétate d'éthyle : refroidissement} \Rightarrow \Delta H_{mél} > 0 \end{array} \right.$$

Dans ce cas, les interactions dans la solution (A-B) sont très différentes des interactions originales A-A et B-B :

$$\mathbf{A-A \neq B-B \neq A-B.}$$

En conséquence, la loi de Raoult n'est plus vérifiée et une déviation par rapport à l'idéalité (écart à l'idéalité) apparait.

IX.1 Propriétés des solutions réelles (ou non idéales)

La solution réelle pour un binaire A-B est caractérisée par les propriétés suivantes:

- Le mélange s'accompagne d'une variation de volume :

$$V_{mél} = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

\bar{V}_A et \bar{V}_B : sont les volumes molaires partiels de A et de B dans le mélange.

- La formation du mélange s'accompagne d'un transfert thermique.
- Les interactions intramoléculaires sont très différentes dans la solution réelle (A-B), et dans les substances pures originales (A-A et B-B), donc:

$$\mathbf{A-A \neq B-B \neq A-B.}$$

- La pression de vapeur (P_T) au-dessus de la solution A–B est différente de la pression donnée par la relation de Raoult :

$$P_T \neq P_T^{Raoult} = \chi_A^{liq} P_A^* + \chi_B^{liq} P_B^*$$

IX.2 Comportement des solutions réelles

La plus part des mélanges binaires A–B réels ont un comportement imparfait, en particulier lors de mélange de composés possédant des structures chimiques différentes, impliquant donc des nouvelles interactions (A–B) différentes aux interactions originales (A–A et B–B).

Donc, nous distinguons deux types de solutions réelles selon leur comportement vis-à-vis de la loi de Raoult :

- ✚ **Si la pression P_T est supérieure à celle prévue par la loi de Raoult :**

$$P_T > P_T^{Raoult}$$

On parle alors de déviation positive par rapport à la loi de Raoult : Ce type d'écart est observé pour un mélange A avec B tels que les interactions A–B sont plus faibles que les interactions A–A et B–B:

Démonstration :

L'ajout des molécules B dans un liquide A pur permet de diminuer les forces d'interaction entre les molécules de A : la volatilité de A est augmentée.

Exemple :

Acétonitrile (A)–Chloroforme (B)



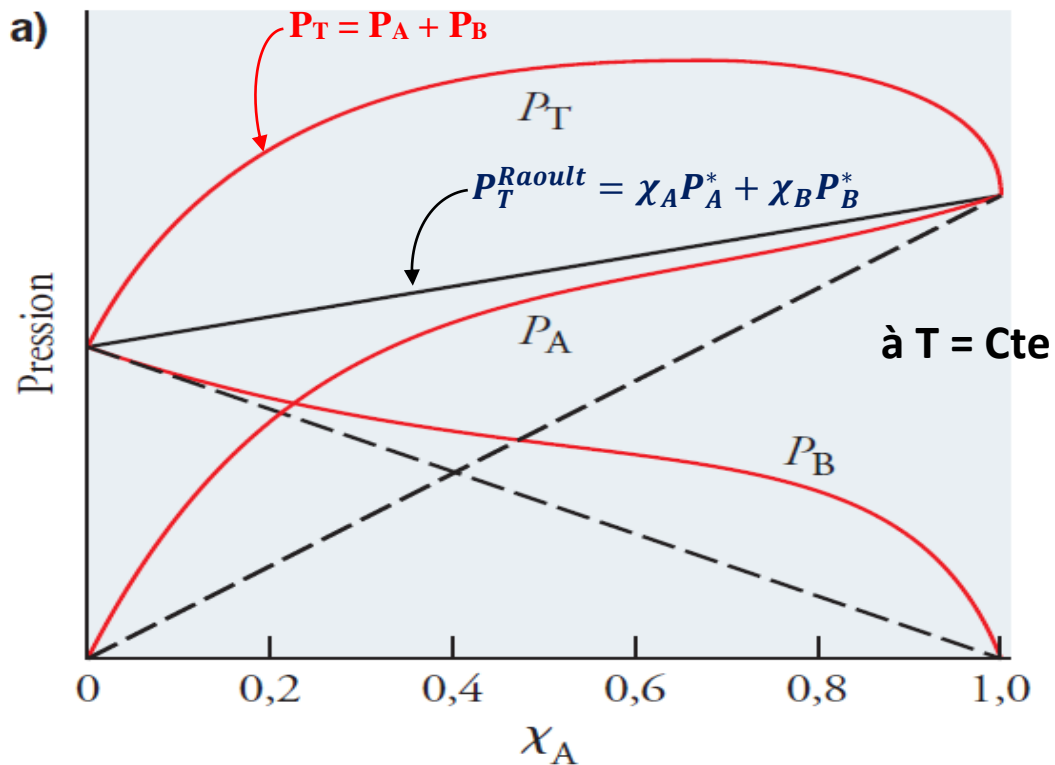


Figure (29) : (a) Déviation positive par rapport l'idéalité (la loi de Raoult).

Par ailleurs, lors de ce mélange on constate expérimentalement que :

- Le volume total est (légèrement) inférieur à celui qui serait observé si le mélange était idéal.
- Le mélange est endothermique (le système nécessite de recevoir de l'énergie sous forme de chaleur pour conduire à un mélange miscible A-B).
- Ce type d'écart est le plus largement observé.

✚ **Si la pression P_T est inférieure à celle prévue par la loi de Raoult :**

$$P_T < P_T^{Raoult}$$

On parle alors de déviation négative par rapport à la loi de Raoult :

Dans ce cas, les interactions A-B sont plus favorables (plus fortes) qu'entre les molécules identiques A-A et B-B :

Démonstration :

L'ajout de molécules B au liquide A pur renforce les interactions entre les particules, ce qui limite la mobilité des molécules A et diminue leur volatilité.

La pression totale de la vapeur en équilibre au-dessus de la solution liquide est inférieure à celle calculée par application de la loi de Raoult.

Exemple :

Propanone (A)–Chloroforme (B)

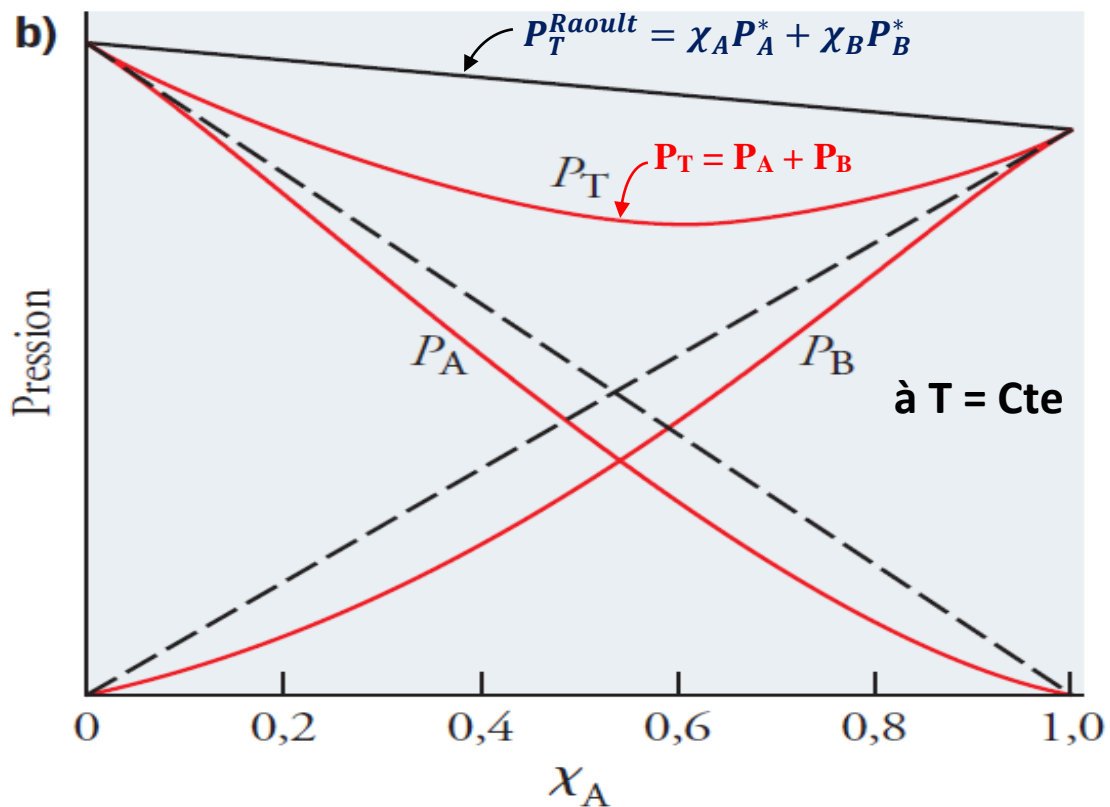
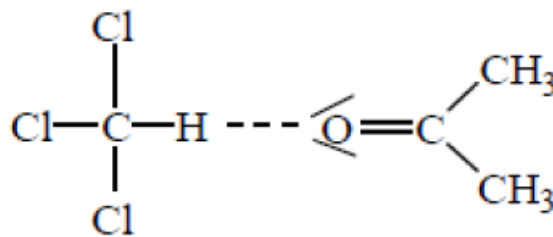


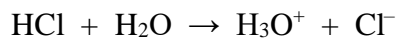
Figure (30) : (b) Déviation négative par rapport à l'idéalité (la loi de Raoult).

Expérimentalement, on constate l'inverse des observations précédentes à savoir :

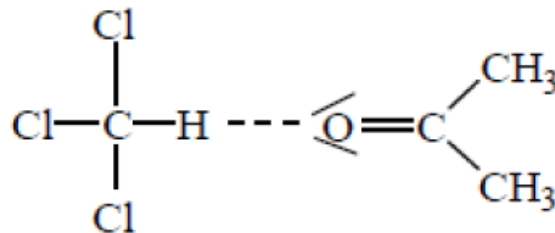
- Le volume total est (légèrement) supérieur à celui qui pourrait être observé si le mélange était idéal.
- Le mélange est exothermique (le système cède de l'énergie sous forme de chaleur lors du mélange des deux liquides).
- Les écarts négatifs sont peu fréquents, et on les rencontre lorsqu'une attraction plus forte intervient entre les molécules des deux constituants A et B, ce qui implique des chaleurs de mélange négatives.

L'attraction peut être attribuée :

- Soit à une réaction chimique (dissociation) (par exemple HCl et H₂O) :



- Soit à la formation de "liaisons hydrogène" (cas du chloroforme et de l'acétone) :



X. Les propriétés colligatives des solutions

Les propriétés colligatives ("qui dépendent de l'ensemble") d'une solution dépendent du nombre de particules de soluté présentes, et non de leur nature.

Ces particules de soluté présentes dans la solution, soient des atomes, des ions ou des molécules.

Ces propriétés sont :

- ❖ La diminution de la pression de vapeur du solvant ($P_{\text{Solvant}}^{\text{vapeur}} \searrow$);
- ❖ L'augmentation du point d'ébullition ($T_{\text{Solvant}}^{\text{ébullition}} \nearrow$);
- ❖ L'abaissement du point de congélation ($T_{\text{Solvant}}^{\text{congélation}} \searrow$).

Ces trois effets ne dépendent que du nombre de particules du soluté présentes dans la solution et non pas de leur nature chimique. C'est pour cette raison que ces propriétés sont appelées *colligatives*.

X.1 Diminution de la pression de vapeur

Si un soluté est non volatil, sa pression de vapeur ($P_{Soluté}^{Vapeur}$) est négligeable par rapport à celle du solvant ($P_{Solvant}^{Vapeur}$).

La pression totale (P_T) de la solution est donc égale à la pression de vapeur du solvant ($P_{Solvant}^{Vapeur}$), qui obéit à la loi de Raoult :

$$P_{Solvant} = X_{Solvant} \cdot P_{Solvant}^*$$

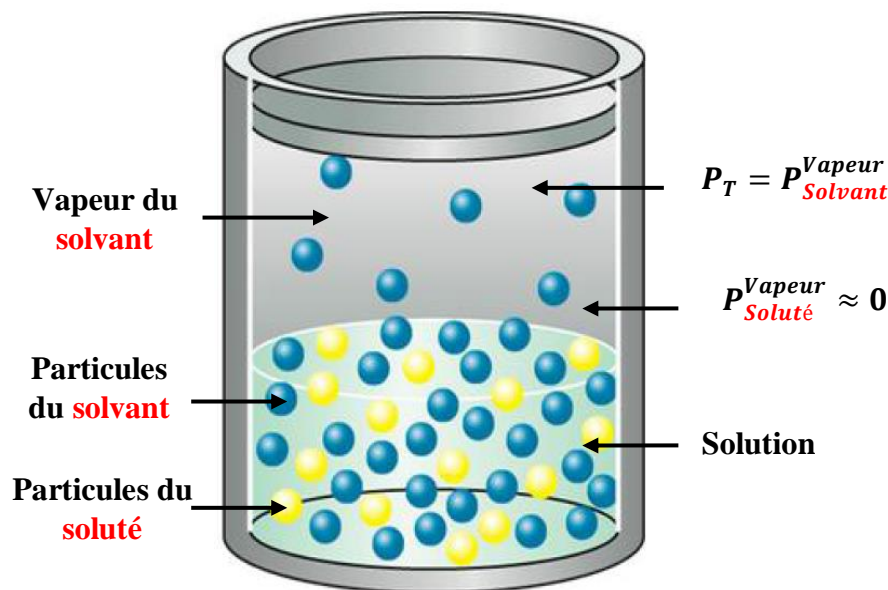


Figure (31) : Equilibre entre état vapeur et liquide (solution) d'un solvant.

Dans une solution ne contenant qu'un seul soluté :

$$X_{Solvant} = 1 - X_{Soluté}$$

$$\Rightarrow P_{Solvant} = (1 - X_{Soluté}) \cdot P_{Solvant}^*$$

$$\Rightarrow P_{Solvant}^* - P_{Solvant} = \Delta P = X_{Soluté} \cdot P_{Solvant}^*$$

- L'addition de soluté non volatil à un solvant entraîne donc une diminution de la pression de vapeur du solvant ($P_{Solvant} \searrow \Rightarrow \Delta P \nearrow$).
- Cette diminution est directement proportionnelle à la concentration (exprimée en fraction molaire) du soluté présent.

Explication :

Pourquoi la pression de vapeur ($P_{Solvant}$) d'une solution constituée d'un soluté non volatil est-elle inférieure à celle de son solvant pur ($P_{Solvant}^*$) ?

- ✚ Les molécules de solvant ont moins tendance à s'échapper de la solution qu'à s'échapper du solvant pur pour entrer en phase vapeur ; c'est pour quoi $P_{Solvant} < P_{Solvant}^*$.
- ✚ À la surface d'une solution, des molécules du soluté non volatil ont pris la place de molécules du solvant volatil, ce qui réduit la fréquence de passage du solvant vers la phase gazeuse, d'où une diminution de la pression de vapeur est résultante.

L'ajout de molécules d'un soluté non volatil réduit la fréquence d'évaporation des molécules de solvant, abaissant ainsi la pression de vapeur (tendance à s'évaporer).

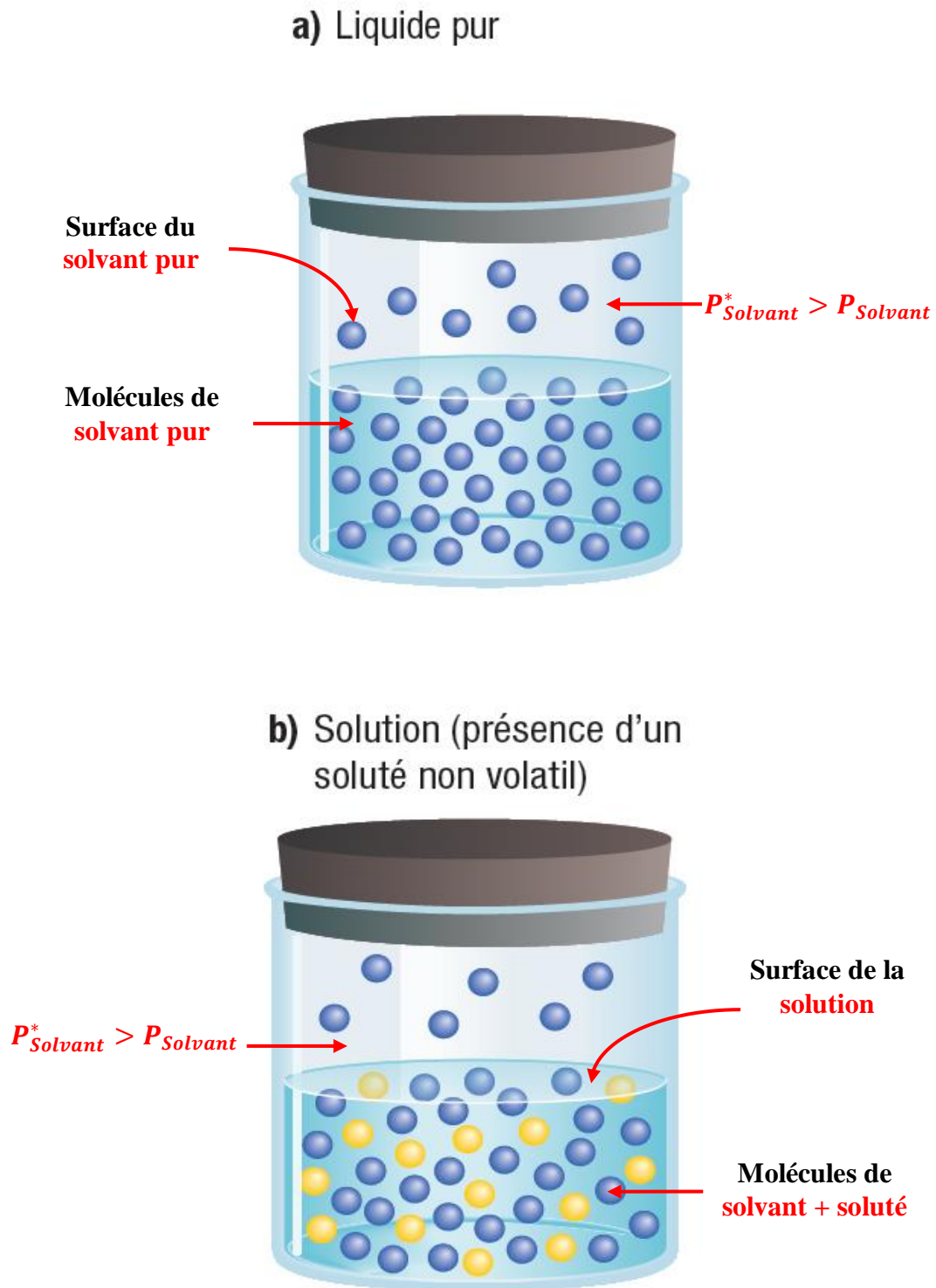


Figure (32) : Abaissement de la pression de vapeur (entre (a) et (b)) en présence d'un soluté non volatil.

X.2 Elévation du point d'ébullition

La présence d'un soluté non volatil peut également influencer le point d'ébullition de la solution. Le point d'ébullition d'une solution est la température à laquelle sa pression de vapeur est égale à la pression atmosphérique.

La figure ci-dessous montre la différence entre la courbe ($P = f(T)$) de l'eau et celle d'une solution aqueuse. A toute température, la pression de vapeur de la solution (P_{Solvant}) est toujours inférieure à celle du solvant pur (P_{Solvant}^*), c'est pour quoi La courbe de la solution se situe sous celle du solvant.

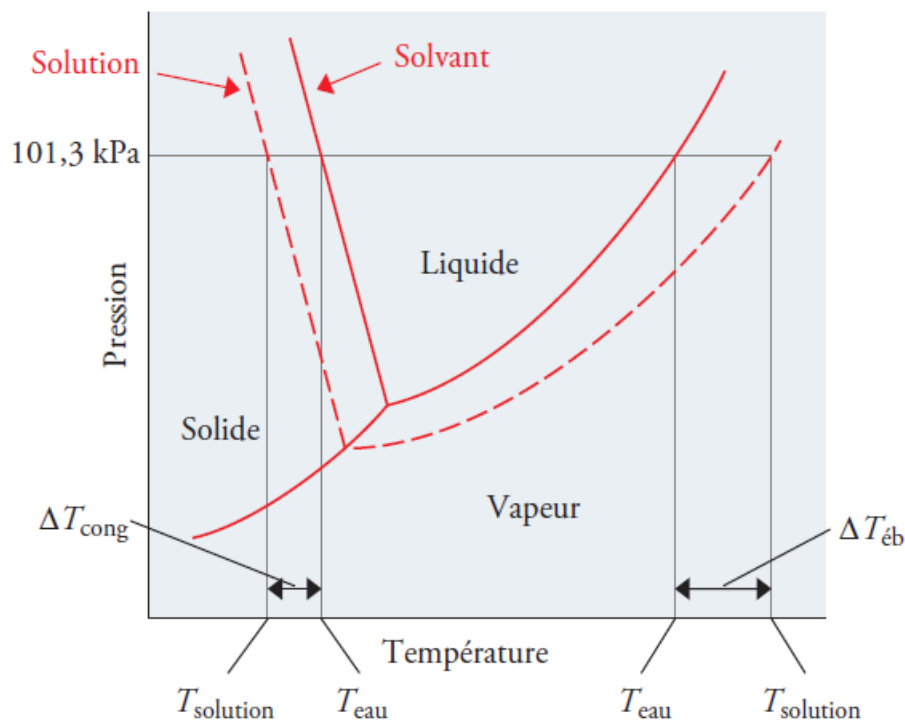


Figure (33) : Diagramme de phases de l'eau et d'une solution aqueuse.

Cette analyse graphique révèle que le point d'ébullition de la solution est supérieur à celui de l'eau pure.

$\Delta T_{\text{éb}}$ est la différence entre le point d'ébullition d'une solution ($T_{\text{éb}}$) et le point d'ébullition du solvant pur ($T_{\text{éb}}^*$), et donnée par :

$$\Delta T_{\text{éb}} = T_{\text{éb}} - T_{\text{éb}}^*$$

La température d'ébullition varie aussi proportionnellement avec la quantité de soluté présent, mais elle est indépendante de sa nature :

$$\Delta T_{éb} = i \cdot K_{éb} \cdot b$$

Où b : la molalité de la solution ;

$K_{éb}$: la constante ébullioscopique molale ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$).

i : le facteur de Van't Hoff ou facteur effectif, qui constitue le rapport entre le nombre réel de particules en solution et le nombre de particules initialement dissoutes.

Pour tous les non-électrolytes : i est égal à 1 (car pas de dissociation).

Pour les électrolytes : i est égal au nombre d'ions produits.

Par exemple :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pour NaCl et KNO}_3, i \text{ est égal à } 2 ; \\ \text{pour Na}_2\text{SO}_4 \text{ et CaCl}_2, i \text{ est égal à } 3. \end{array} \right.$$

Tableau (8) : Constante ébullioscopique molale ($K_{éb}$) de quelques solvants courants.

Solvant	Formule moléculaire	Point d'ébullition normal ($^{\circ}\text{C}$)*	$K_{éb}$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol}$)
Eau	H ₂ O	100	0,512
Benzène	C ₆ H ₆	80,1	2,53
Éthanol	CH ₃ CH ₂ OH	78,4	1,22
Acide acétique	CH ₃ COOH	117,9	2,93
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	80,7	2,79

X.3 Abaissement du point de congélation

La figure ci-contre montre que l'abaissement de la pression de vapeur de la solution déplace la courbe solide-liquide vers la gauche.

Par conséquent, cette ligne croise la ligne horizontale qui indique $P = 101.3 \text{ kPa}$ à une température inférieure à celle du point de congélation de l'eau pure.

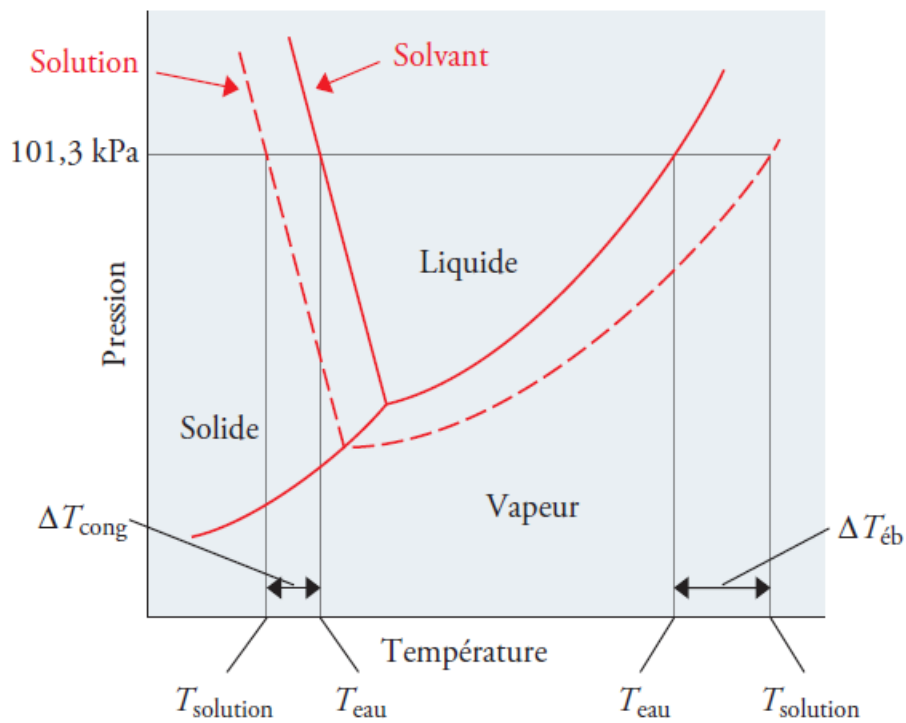


Figure (34) : Diagramme de phases de l'eau et d'une solution aqueuse.

L'abaissement du point de congélation ($T_{cong} \searrow$), implique une augmentation de la différence ($\Delta T_{cong} \nearrow$), entre le point de congélation du solvant pur (T_{cong}^*) et le point de congélation de la solution (T_{cong}), où :

$$\Delta T_{cong} = T_{cong}^* - T_{cong}$$

ΔT_{cong} est proportionnelle à la quantité de soluté présent :

$$\Delta T_{cong} = i \cdot K_{cong} \cdot b$$

Où b : la molalité de la solution ;

K_{cong} : la constante cryoscopique molale ($^{\circ}C \cdot kg \cdot mol^{-1}$).

Tableau (9) : Constante cryoscopique molale de quelques solvants courants.

Solvant	Formule moléculaire	Point de congélation normal (°C) *	K_{cong} (°C · kg/mol)
Eau	H ₂ O	0	1,86
Benzène	C ₆ H ₆	5,5	5,12
Éthanol	CH ₃ CH ₂ OH	-117,3	1,99
Acide acétique	CH ₃ COOH	16,6	3,90
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	6,6	20,0

XI. Etudes des complexes

XI.1 Généralités sur les métaux de transition

XI.1.1 Définition

Un métal de transition, ou élément de transition, est, selon la définition de l'IUPAC, un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète. Cette définition correspond à des éléments partageant un ensemble de propriétés communes.

Comme tous les métaux, ce sont de bons conducteurs de l'électricité. Ils sont solides dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées.

Ils peuvent former une grande variété d'espèces ioniques dans une gamme d'états d'oxydation étendue, grâce à la faible différence d'énergie entre ces différents états d'oxydation, ce qui donne lieu à des complexes diversement colorés en raison des différentes transitions électroniques au sein de la sous-couche d incomplète.

Métaux de transition

1	H																		He
2	Li	Be										B	C	N	O	F			Ne
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl			Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts		Og
8	Uue	Ubn	**																

Figure (35) : Représentation des métaux de transition dans le tableau périodique.

XI.1.2 Métaux de transition et la complexation

Les cations formant des complexes sont souvent des métaux de transition, c'est-à-dire des éléments possédant des électrons décrits par des orbitales de type « d », par exemple Cu, Ag, Fe, Cr, Pt, etc...., ou des éléments situés juste après les éléments de transition dans la classification périodique des éléments comme Al, Sn, Pb, ... etc.

XI.2 Définition des complexes

Un complexe est un édifice polyatomique ML_n constitué d'un atome ou d'un cation central M entouré de n molécules ou ions L appelés ligands ou coordinats. Le complexe peut être chargé (positivement ou négativement) ou non (neutre). L'atome ou ion central est souvent un élément de transition (du bloc d), par exemple : Cu^{2+} , Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co, Co^{2+} , Ni, Ni^{2+} ... etc. Cependant, les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et Ag^+ peuvent aussi donner des complexes.

Le cation métallique central est chargé positivement (il possède des lacunes électroniques) et il joue le rôle d'attracteur vis-à-vis des ligands.

Les ligands sont des molécules ou des ions possédant au moins un doublet non liant (bases de Lewis) : Cl^- , CN^- , HO^- , H_2O , NH_3 ... etc.

n : Indice de coordination : nombre de liaison autour de l'atome central.

- Un ligand qui ne peut se lier qu'une seule fois est monodentate.
- Un ligand qui peut se lier plusieurs fois est polydentate.

XI.3 Les ligands

Les ligands sont de différents types ; parmi les plus courants on trouve des molécules comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3 ou des anions comme les chlorures Cl^- , les cyanures CN^- , les hydroxydes OH^- et bien d'autres.

Certains ligands peuvent fournir plusieurs doublets électroniques : il s'agit alors de molécules assez volumineuses qui possèdent plusieurs doublets électroniques non liants : il faut que ces doublets soient suffisamment éloignés les uns des autres pour que la molécule donneuse de doublets puisse s'entourer autour du cation métallique un peu comme une pieuvre étendant ses tentacules... un ligand de ce type est appelé polydentate .

On parle de bidentate pour deux doublets, tétradentate pour quatre, hexadentate pour six.

Parmi les polydentates les plus courants citons : L'éthylènediamine, bidentate (les atomes d'azote porteurs d'un doublet).

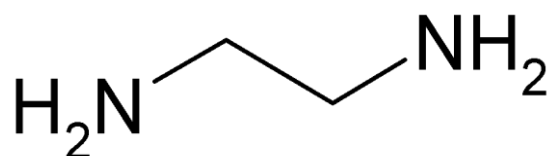


Figure (36) : Formule chimique de l'éthylène diamine.

L'éthylènediaminetétraacétique (EDTA) qui est un ion portant quatre charges négatives, hexadentate : (les six doublets intervenant dans une liaison avec le cation sont entourés en rouge sur le schéma ci-dessous ; ils proviennent de 4 atomes d'oxygène et de 2 atomes d'azote également représentés en rouge). Cet ion est symbolisé fréquemment par le symbole Y^{4-} .

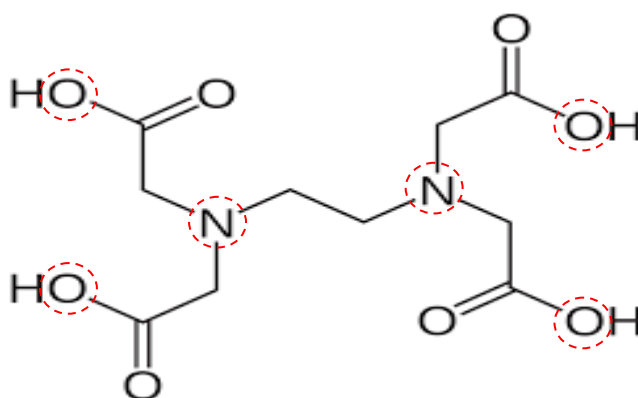


Figure (37) : Formule chimique de L'éthylènediaminetétraacétique (EDTA).

XI.4 Types des complexes

Selon le nombre d'atome du métal, on distingue trois types de complexes. Les complexes mononucléaires ayant un seul ion métallique central, les complexes dinucléaires contenant deux ions métalliques centraux et les complexes polynucléaires avec plusieurs ions métalliques centraux liés par des ligands formant un pont, ou par des liaisons directes métal-métal.

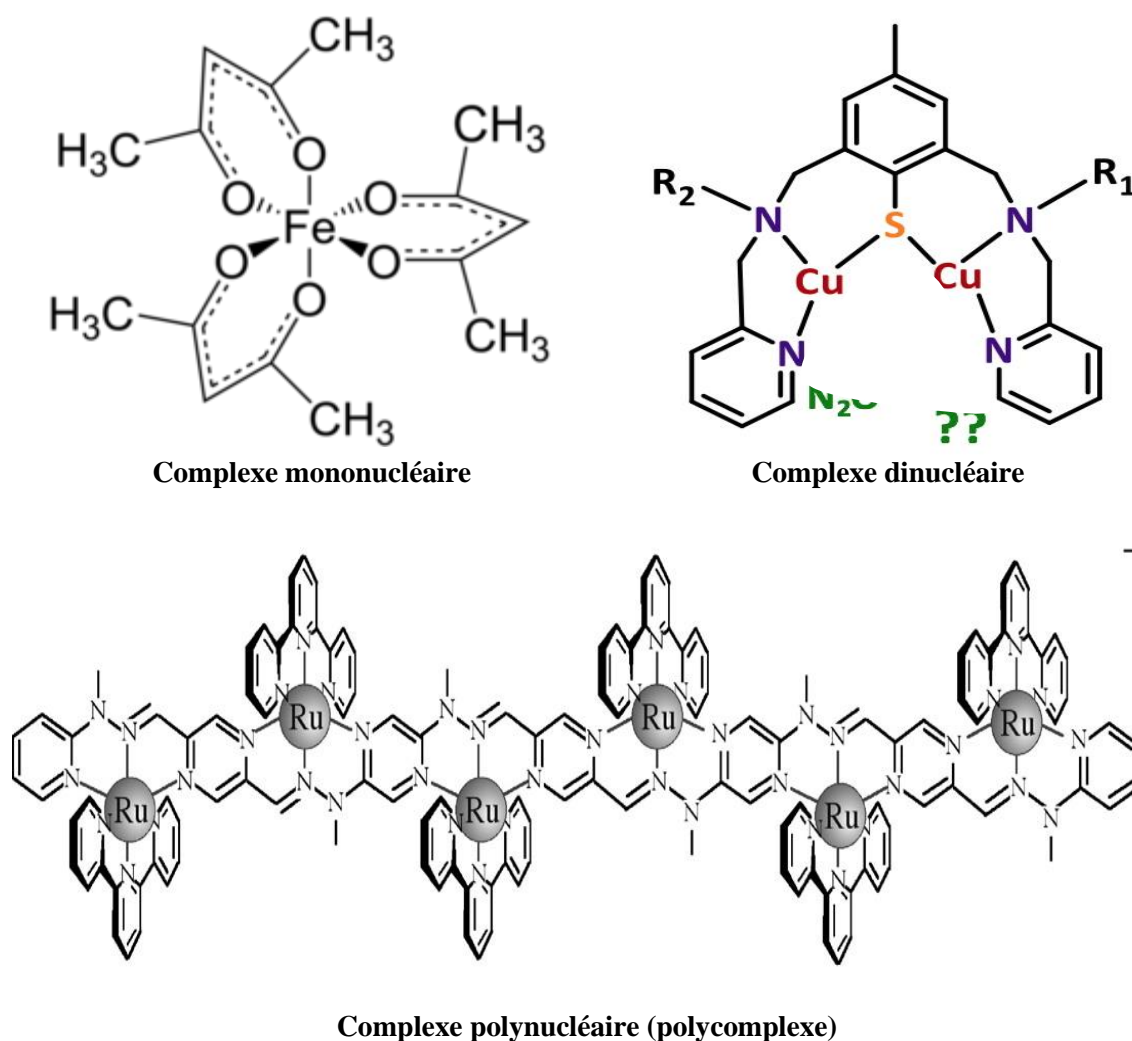


Figure (38) : Exemples de différents types de complexes.

XI.5 Nomenclature des complexes

XI.5.1 Selon la nature du ligand

- Cas des molécules : nom inchangé, à l'exception de:

H₂O, aquo ou aqua ; NH₃, ammine ; CO, carbonyle ; NO, nitrosyle,

- Cas des anions : ils prennent la terminaison «o» (CN⁻ cyano ; F⁻ fluoro ; Cl⁻ chloro).

D'autres exemples de ligands anioniques sont cités dans le tableau suivant :

Tableau (10) : Nomenclature de quelques ligands anioniques.

H ⁻	hydruro	OH ⁻	hydroxo	OCN ⁻	cynato
O ²⁻	oxo	S ²⁻	thio	SCN ⁻	thiocyanato
I ⁻	iodo	HS ⁻	mercapto	PO ₄ ³⁻	phosphato
Br ⁻	bromo	CO ₃ ²⁻	carbonato	NO ₃ ⁻	nitrate
Cl ⁻	chloro	C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato	NO ₂ ⁻	nitrite
F ⁻	fluoro	O ₂ ²⁻	peroxo	SO ₄ ²⁻	sulfate
CN ⁻	cyano	HO ₂ ⁻	hydrogénoperoxo	CH ₃ O ⁻	méthoxo
S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfato	SO ₃ ²⁻	sulfite	CH ₃ S ⁻	méthylthio

XI.5.2 Selon le nombre des ligands

Selon le nombre de ligands, on utilise les préfixes mono, di, tri, et tétra.

XI.5.3 Selon la charge du complexe

Complexe positif ou neutre

L'ion central est indiqué en précisant (en chiffres romains) son degré d'oxydation;

Fe(H₂O)₆²⁺ : ion hexaaquo fer (II)

Ag(NH₃)₂⁺ : ion diammine argent (I)

HgI⁺ : ion iodomercure (II)

Zn(OH)⁺ : ion hydroxo zinc (II)

Fe(H₂O)₅(OH)₂⁺ : ion pentaquahydroxofer (III)

Fe(CO)₅ : pentacarbonyle fer (0) ou fer pentacarbonyle.

Complexe négatif

L'ion central est affecté du suffixe -ate ainsi que de son degré d'oxydation précisé en

chiffre romain entre parenthèse : [Fe(CN)₆]⁴⁻ : ion hexacyanoferrate (II)

Exemples de nomenclature :

- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: hexacyanoferrate(III) de potassium.
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: ion hexaaquaaluminium (III)
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: ion tétraamminecuivre (II)
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: ion hexacyanoferrate (II)
- $[\text{CuCl}_4]^{2-}$: ion tétrachlorocuprate (II)
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: pentacarbonylefer ((NO(Fe) = 0, Les complexes neutres)
- $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$: chlorure de chloropentaaminocobalt (III)
- $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$: trichlorotriaminocobalt (III)
- $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$: ion tétrathiocyanatodiamminechrome (III)
- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$: ion dichlorotétraaquachrome (III)

XI.6 Liaisons dans les complexes

Dans le cadre des orbitales moléculaires, on a envisagé l'interaction entre les orbitales « d » du métal et les orbitales moléculaires de ligand. Cette interaction de type donneur – récepteur dans laquelle on a un transfert de charge intermoléculaire, on suppose qu'il y a un transfert partiel ou complet des électrons.

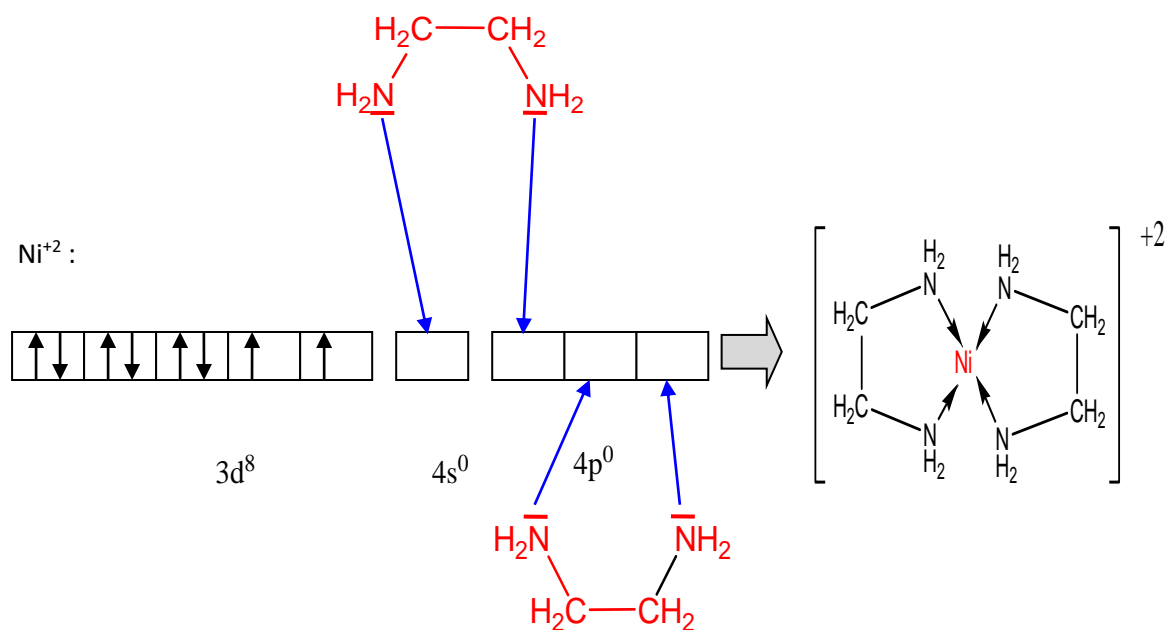
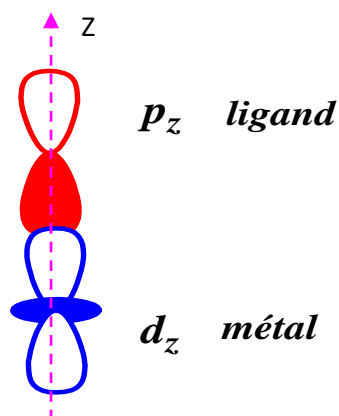


Figure (39) : Mécanisme de formation des liaisons dans les complexes

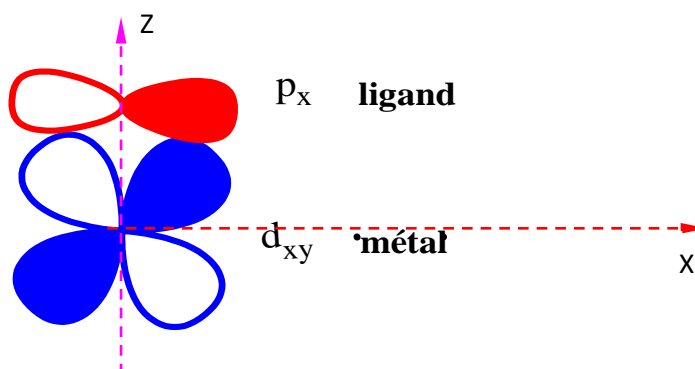
Interaction σ :

Dans les complexes moléculaires, la liaison entre l'accepteur et le donneur qui provient de l'interaction de l'orbitale d_z du métal et l'orbital P_z de la molécule du ligand est suivie par un recouvrement axial expliqué par la présence de la liaison σ dans le complexe.



Interaction π :

Elle découle de l'interaction d'une orbitale d_{xz} du métal et l'orbitale P_x du ligand s'approchant suivant l'axe Z. Il s'agit d'une interaction latérale qui est généralement moins forte que l'interaction σ . Cette interaction conduit à un recouvrement latéral (liaison π).



XI.7 Géométrie des complexes

Un complexe est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son nombre de coordination. Les géométries les plus répandues sont l'octaèdre (pour six ligands) et le tétraèdre ou plan carré (pour quatre ligands). Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des géométries des complexes en fonction du nombre de ligands :

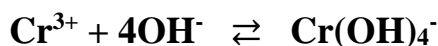
Tableau (11): Géométries des complexes en fonction du nombre de ligands.

C	Géométrie	Représentation	exemple
2	linéaire		$[\text{NC-Ag-CN}]^-$
3	trigonale		
	forme de T		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$
4	tétraèdre		
	plan carré		
5	bipyramide trigonale		
	pyramide à base carrée		$[\text{Co}(\text{CNPh})_5]^{2+}$
6	pseudo-octaédrique		
	antiprisme		$[\text{WMe}_6]$
7	octaèdre cappé		$[\text{ReH}(\text{PR}_3)_3(\text{MeCN})_3]^+$
	biprisme pentagonal		$[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2]$

XI.8 Equilibre de complexation

XI.8.1 Constante de formation et de dissociation d'un complexe

Prenons l'exemple de formation du complexe suivant :



La constante de formation ou de stabilité K_f , notée β , est la constante liée à l'équilibre écrit dans le sens de la formation du complexe.

La constante de dissociation K_d du complexe est la constante d'équilibre écrit dans le sens de la destruction du complexe et la formation du métal et les ligands libres.

$$K_f = 1/K_d$$

Lorsque la constante d'équilibre K_f est élevée, la constante de dissociation K_d est faible, et le complexe est peu dissocié. On dit alors que le complexe est stable. Un complexe est d'autant plus stable que son pK_d est élevé ($pK_d = -\log K_d$).

XI.8.2 Equilibres successifs de complexation

Dans cette section, on détermine les constantes de formations globales et constantes de formations ou dissociations successives ou partielles des complexes.

L'ion métallique se lie successivement à un nombre croissant de ligands L:



$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \Rightarrow \beta_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

β_n est la constante de formation globale associée à l'équilibre



$k_{f1}, k_{f2} \dots k_{fn}$ sont les constantes de formation ou de stabilité successives ou partielles.

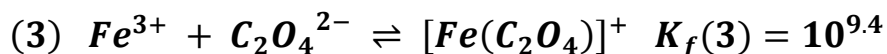
XI.8.3 Complexations compétitives

Afin de prévenir les réactions d'une complexation compétitive, on suit l'exemple suivant:

1- A une solution d'ions Fe^{3+} et Cu^{2+} , on ajoute des ions thiocyanate SCN^- . Quel est le complexe qui se forme?

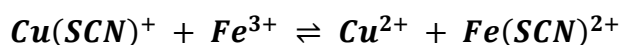
2- A une solution d'ions Fe^{3+} (de couleur orange), on ajoute des ions thiocyanate SCN^- et ensuite, des ions oxalate $C_2O_4^{2-}$. La solution passe de la couleur orangée au rouge sang, puis au vert pâle. Que s'est-il passé ?

On donne à 25°C:



1- Les deux réactions de formation des deux complexes ont lieu, mais puisque $K_f(2) > K_f(1)$, on peut dire que le complexe $Fe(SCN)^{2+}$ est plus stable que le complexe $Cu(SCN)^+$.

Afin de comparer leur stabilité relative, on calcule la constante de l'équilibre entre les deux complexes :



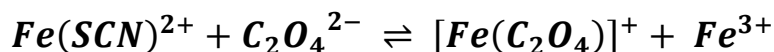
$$K = K_f(2) / K_f(1)$$

$$K = 10^{3-1.7} = 10^{1.3} = 20 > 1$$

Donc $Fe(SCN)^{2+}$ est majoritaire, mais la réaction entre les deux complexes n'est pas totale.

A l'ajout des ions SCN^- dans la solution de Fe^{3+} , il se forme le complexe de couleur rouge sang $Fe(SCN)^{2+}$ selon une réaction quasi-totale ($K_f(2) = 10^3$).

2- A l'ajout des ions $C_2O_4^{2-}$, l'équilibre entre les deux complexes s'établit puisque $K_f(3) > K_f(2)$:



$$K' = K_f(3) / K_f(2)$$

$$K' = 10^{9.4-3} = 10^{6.4} \gg 1$$

On a destruction du complexe rouge sang $Fe(SCN)^{2+}$ et la formation du complexe vert pâle $[Fe(C_2O_4)]^+$, selon une réaction totale ($K' \gg 1$).

XI.8.4 Solubilité et complexation

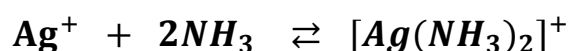
A une solution saturée en AgCl, on ajoute une solution de NH_3 de concentration C.

Quelle est la solubilité de AgCl dans la nouvelle solution.



$$K_s = [Ag^+][Cl^-] ; K_s = 10^{-10} \text{ à } 25^\circ C$$

L'ajout de NH_3 provoque la formation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ selon l'équilibre :



$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$$S' = [Ag^+] \left(\frac{1 + [Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+]} \right)$$

$$\Rightarrow S' = \frac{K_s}{[Cl^-]} (K_f [NH_3]^2)$$

$$\Rightarrow S'^2 = K_s (1 + K_f [NH_3]^2)$$

$$\Rightarrow S' = \sqrt{K_s (1 + K_f [NH_3]^2)}$$

La solubilité S' de AgCl dans la solution de NH_3 est supérieure à sa solubilité S dans l'eau.

- La solubilité augmente en présence d'un agent complexant: $S' > S$.
- Dans la pratique, pour éviter la précipitation d'un ion en solution, on procède à sa complexation par ajout d'un agent complexant approprié.

XI.9 Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin est un modèle qui suppose que les liaisons métal – ligand sont de nature électrostatique. Cette théorie étudie l'action des ligands sur l'orbitale « d » de l'ion central. L'énergie de tous les électrons de l'orbitale « d » appartenant à une même couche électronique est identique pour un même niveau énergétique. Lorsque le ligand est lié à l'atome central, cela implique des forces de répulsions entre les nuages électroniques. Les forces répulsives qui se manifestent contribuent au renforcement de l'énergie des électrons d de l'atome central.

Toutefois, l'action sur les différentes orbitales n'est pas la même, les unes subissent un accroissement ($d\delta$) de l'énergie, les autres une diminution ($d\varepsilon$). L'écart entre les deux niveaux est l'énergie d'éclatement, désignée par (Δ), qui dépend de la nature des ligands et de la configuration du complexe.

La détermination de (Δ) a montré que les ligands peuvent être classés dans l'ordre de décroissance de l'intensité du champ cristallin : $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{éthylènediamine} > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{COO}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

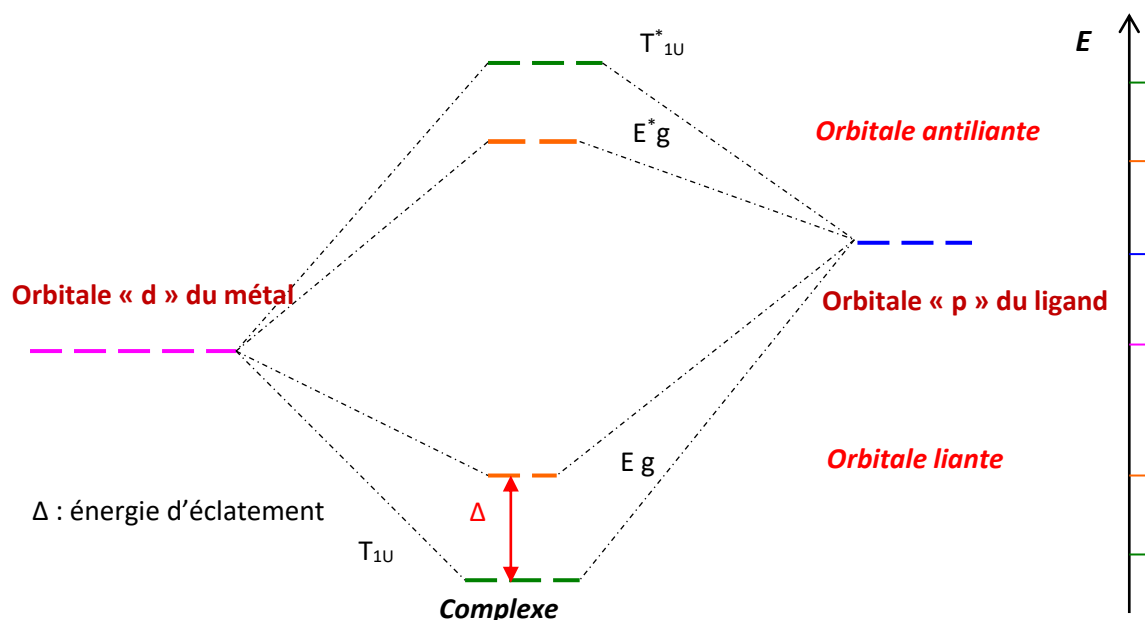


Figure (40) : Influence du champ octaédrique.

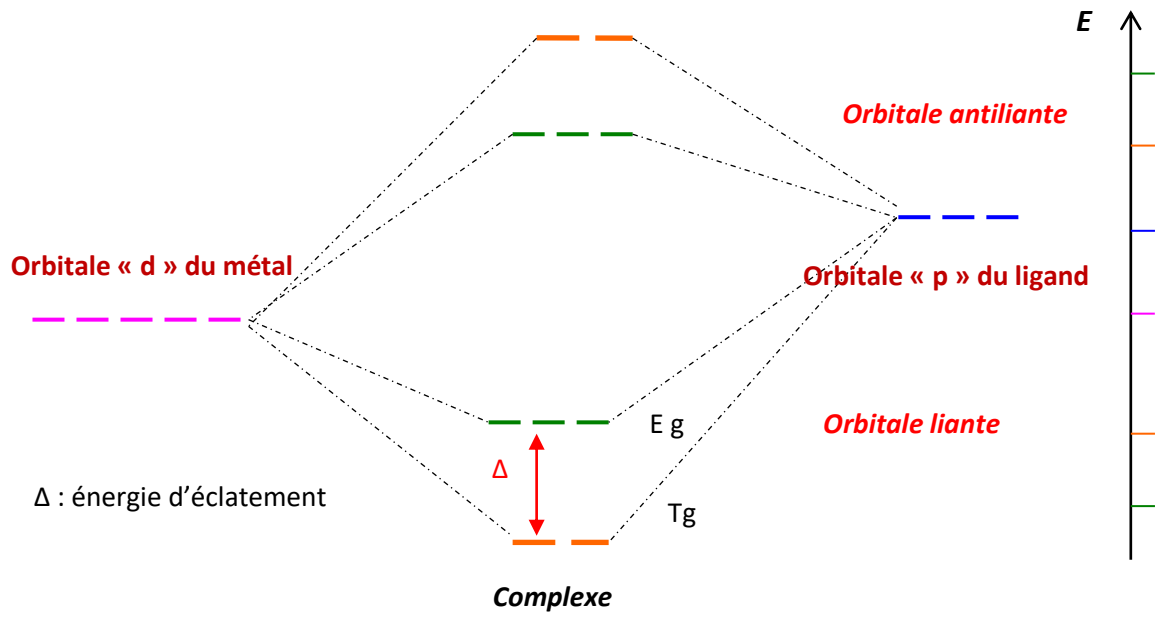


Figure (41) : Influence du champ tétraédrique.

XII. Méthodes instrumentales modernes pour la détection et la mise en évidence des complexes non covalents

XII.1 Spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible

XII.1.1 Introduction

L'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre, désignée par l'UV/Visible, parce qu'elle englobe les radiations visibles pour l'œil humain, apporte peu d'informations structurales, hormis sur la présence d'insaturations dans les molécules. Elle a, par contre, beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche U.V et le visible par application de la loi de Beer et Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de *colorimétrie* pour tout spectre enregistré dans le visible. Cette méthode apparaît comme le cheval de labour de tout laboratoire d'analyses. Elle s'applique non seulement aux composés qui possèdent un spectre d'absorption dans le domaine concerné mais aussi à tous ceux qui conduisent d'une certaine manière à une espèce qui permet une mesure d'absorbance.

On dispose d'un grand choix d'appareils qui vont des comparateurs de couleurs et autres colorimètres visuels simples, aux spectrophotomètres automatiques adaptés à l'analyse multi-composants. De plus, la chromatographie liquide et l'électrophorèse capillaire ont favorisé le développement de détecteurs UV/Visible perfectionnés, à l'origine d'un mode très courant d'obtention des chromatogrammes, accompagnés de possibilités d'identification et de quantification des composés.

XII.1.2 Généralités sur le domaine spectral

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche infrarouge (respectivement 185-400, 400-700, et 700-1100 nm). La plupart des spectromètres commerciaux couvrent la gamme allant de 185 à 900 nm. La limite inférieure des appareils est assujettie à la nature des matériaux optiques et de l'atmosphère qui devient opaque en dessous de 190 nm. Pour gagner encore 10 ou 20 nm

vers les courtes longueurs d'onde, les spectres sont obtenus sous vide d'air: c'est le domaine du lointain UV.

XII.1.3 Origine des absorptions, en relation avec les orbitales moléculaires (OM)

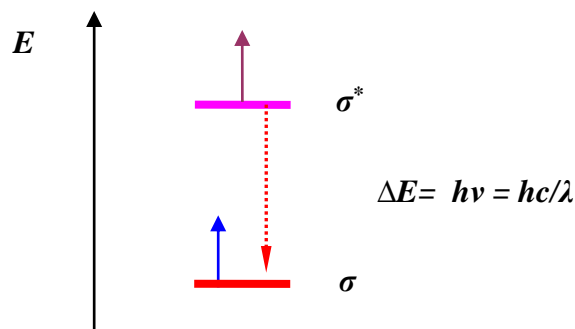
En prenant pour exemples des composés courant en chimie organique, formés par la réunion d'atomes légers (H, C, N, O), les transitions observées ont pour origine les électrons engagés dans les liaisons σ , π et les doublets non liants n . Etant donné qu'au cours de ces transitions, des modifications de la polarité des liaisons surviennent, ces spectres ont reçu le nom générique imagé de spectre de transfert de charge.

En absorbant un photon (quantité ou paquet d'énergie "indivisible" = quanta d'énergie), la molécule passe de l'état fondamental (fonction d'état ψ_0) à un état excité (fonction d'état ψ^*), phénomène qui dure 10-16 s, soit 10⁴ fois plus rapide qu'une vibration (10-12 s) (principe de Franck-Condon). Les transitions électroniques résultant de l'absorption de lumière visible ou UV sont dites "verticales" car la molécule n'a pas le temps de changer de géométrie entre l'état fondamental (relaxé) et l'état électronique excité (non relaxé).

L'énergie des quanta ($E = h\nu = hc/\lambda$) dépend de la nature des molécules (fonctions, type de liaisons, type d'atomes, des substituants). Nous avons besoin d'une théorie qui interprète la relation énergie des transitions électroniques: $E =$ fonction de la structure de molécules. Il faut donc se faire une représentation (un modèle) des états fondamentaux et excités des molécules. La chimie quantique est capable de le faire pour les atomes et les petites molécules. Pour les grandes molécules organiques ce n'est pas encore au point, le calcul exige trop d'approximations. Chaque transition est caractérisée à la fois par sa longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire ϵ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour cette longueur d'onde. .

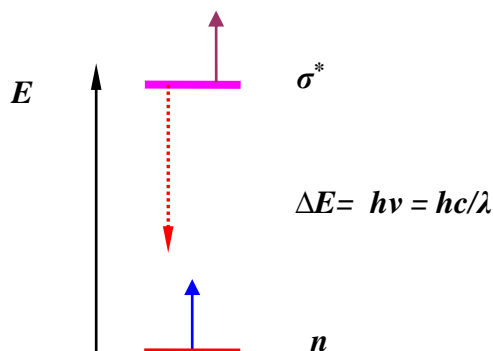
a. Transition $\sigma-\sigma^*$

La grande stabilité de la liaison σ des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux des orbitales frontières concernées. Le saut d'un électron d'une OM liante σ à une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie : elle apparaît donc dans le lointain UV. C'est pourquoi les hydrocarbures saturés, tels l'hexane ou le cyclohexane, qui ne présentent que des liaisons de ce type, sont totalement transparents dans l'UV traditionnel.



b. Transition $n-\sigma^*$

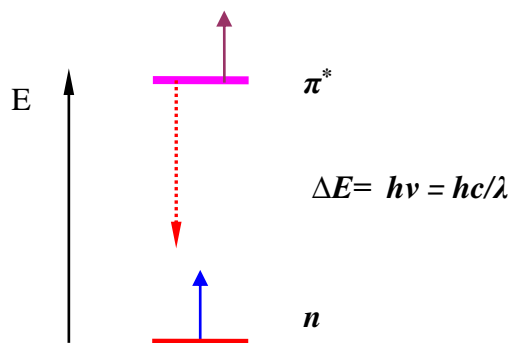
Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes O, N, S, X à un niveau σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne, observée à la limite du proche UV. Elle se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.



c. Transition $n-\pi^*$

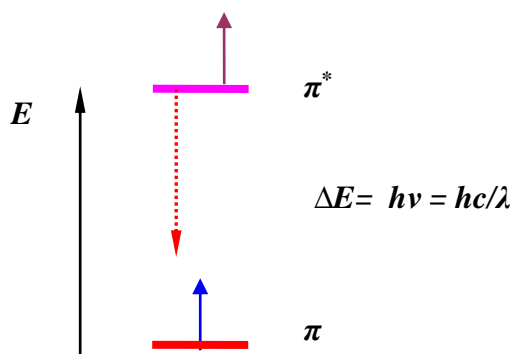
Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante n à une OM antiliante π^* . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295 nm.

Le coefficient d'absorption molaire est faible. La polarité de la liaison est modifiée après absorption du photon, ce qui explique pourquoi la nature du solvant influe sur la position de la bande d'absorption.



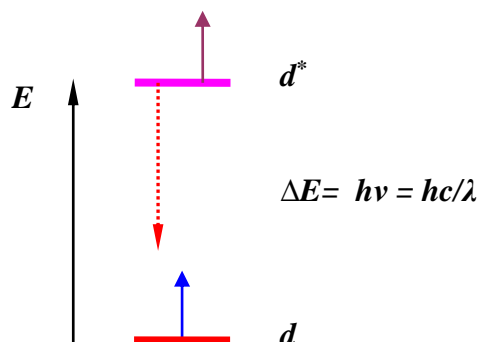
d. Transition $\pi-\pi^*$

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée, conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituants hétéroatomiques.



e. Transition $d \dots\dots d^*$

De nombreux sels inorganiques, comprenant des électrons engagés dans des orbitales moléculaires **d**, conduisent à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine visible, responsables de colorations.



XII.1.4 Loi de Beer et Lambert

Beer, physicien allemand du XIX^e siècle, a laissé son nom à une loi qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante.

On associe à ses travaux ceux du mathématicien français Lambert qui avait, aux XVIII^e siècle, posé les bases de la photométrie. Il en a résulté la loi de *Beer* et *Lambert* présentée ici sous sa forme actuelle :

$$A = \varepsilon l C$$

A : désigne l'absorbance, paramètre optique sans unités, accessible au moyen du spectrophotomètre, *l* : l'épaisseur (en cm) de la solution traversée, *C* : la concentration molaire et ε le coefficient d'absorption molaire ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure. Ce coefficient intrinsèque du composé, dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

Généralement, on connaît sa valeur pour la seule longueur d'onde du maximum d'absorption. Cette valeur, qui correspond à l'absorbance d'une solution de concentration 1 M, de 1 cm d'épaisseur, peut varier sur une large plage allant de 0 à plus de 200.000.

XII.1.5 Déviation de la loi de Lambert – Beer

- a) Si les solutions mesurées sont trop concentrées, on peut observer une déviation de cette loi, car les molécules agissent l'une sur l'autre et les propriétés électriques de chacune peuvent être modifiées. De même, la concentration de la substance peut influencer l'équilibre entre les différentes formes (molécules, ionisée ...) qui peuvent donner une absorbance différente.
- b) Interaction avec le solvant: certaines substances peuvent réagir avec le solvant et influencer le spectre d'absorbance.
- c) La qualité du monochromateur peut influencer les mesures. Si le maximum du spectre est fin et la largeur de bande sélectionnée par le monochromateur est grande, on peut observer des différences d'absorptivité et donc des déviations.
- d) Si la solution est fluorescente l'exactitude des résultats peut être influencée.

XII.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra-Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

XII.2.1 Principe

Sous l'action d'une radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie supérieure E_2 . Les radiations infrarouges de nombre d'ondes comprises entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ sont absorbées par molécule et modifie son énergie de vibration.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde que le matériau absorbe, ainsi que les intensités de l'absorption. La figure III.6 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

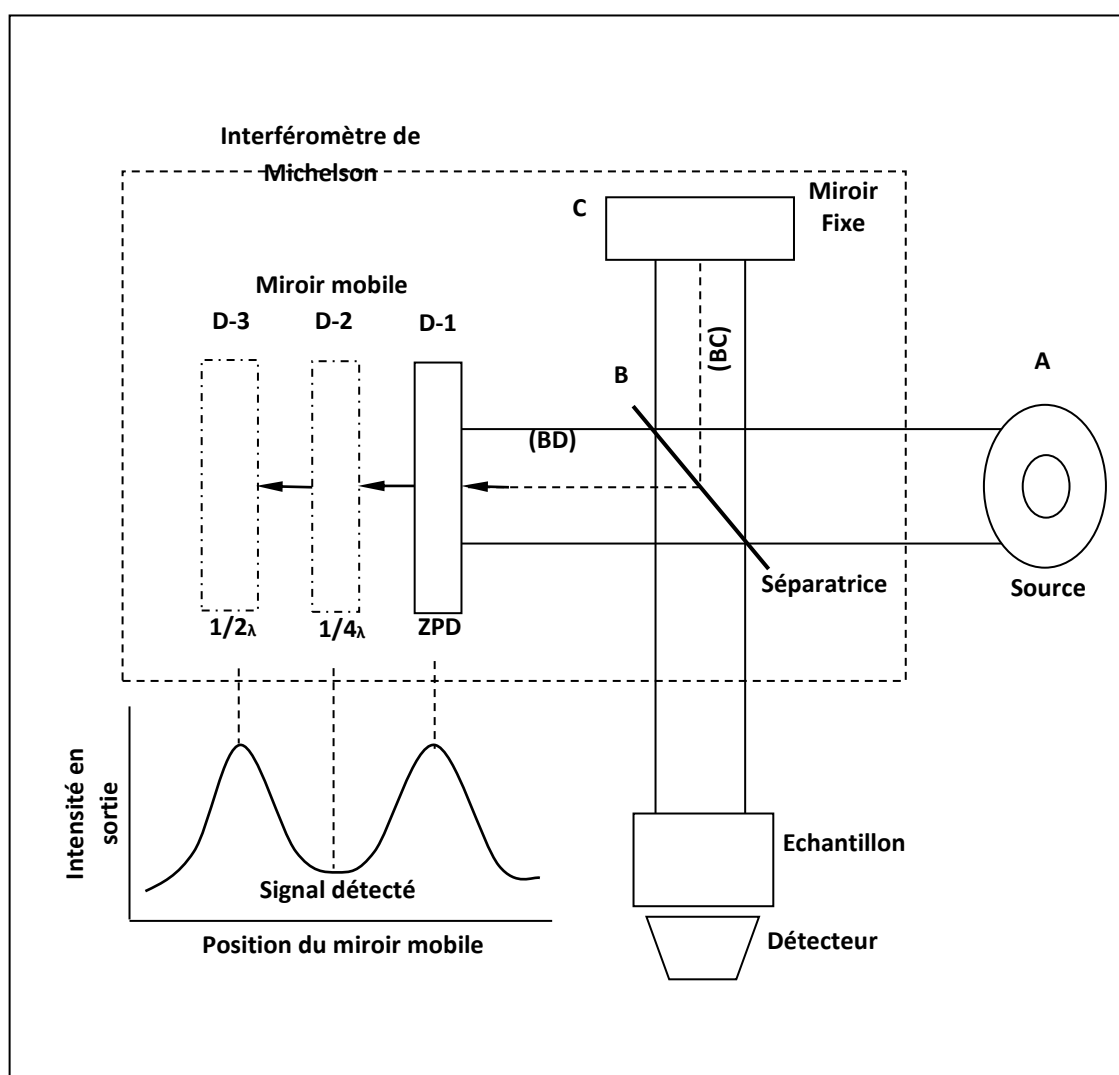


Figure (42) : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les informations tirées des spectres infrarouges sont de deux sortes:

a) Informations qualitatives: les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau III.4 présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

b) Informations quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

Tableau (12): Fréquences de vibration des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x stretching	2950-2850
	CH _x déformation	1500-1400
Insaturé	CH _x stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique bending	800-750
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching	1050-1250
	OH déformation	(1 ^{aire} < 2 ^{aire} < 3 ^{aire} < Phénol)
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O stretching	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O stretching	1725-1700
	C-O	1440-1395 ou 1320-1210
	OH déformation	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ stretching antisymétrique	1615-1650
	COO ⁻ stretching symétrique	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH stretching	3400-3300 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	NH déformation	1650-1550 (1 ^{aire} > 2 ^{aire} > Arom.)
	C-N stretching	1350-1250 (1 ^{aire} < 2 ^{aire} < Arom.)

amide	NH stretching	3350-3070 ($1^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}}$)
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 ($1^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}}$)
	C-N stretching	1180-1040 ($1^{\text{aire}} < 2^{\text{aire}}$)
Nitrile	$\text{N}\equiv\text{C}$	2250
Isocyanate	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S stretching	740-690
	SO_2	1380-1300
Halogène	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

*Exercices
d'application*

Exercice 1:

1- Comparer la force des liaisons ioniques formées par :

- L'aluminium et le magnésium.
- Le sodium et le potassium.

2- Décrire la tendance du rayon ionique pour les ions isoélectroniques : N^{3-} et Al^{3+} .

Exercice 2:

Dessinez la géométrie des molécules suivantes et déterminez si elles sont polaires ou non et représenter le moment dipolaire de chaque molécule :

O_2 , H_2 , HCl , CO_2 , SO_2 , H_2O , CH_3Cl , NH_3 , NF_3

Exercice 3:

1- La molécule d'eau a une forme géométrique coudée où l'angle entre les deux liaisons O-H est de 105° et le moment dipolaire de la molécule d'eau est 1.85 D. Calculez le moment dipolaire partiel de la liaison O-H dans cette molécule polaire.

2- Le moment dipolaire partiel de la liaison N-O (μ_{NO}) est de 0.15 D :

- a) Calculez le moment dipolaire total de l'ion NO_3^- .
- b) Calculez le moment dipolaire total de la molécule NO_2 , où $\alpha = 134^\circ$.

3- Déterminer le moment dipolaire du tétrachlorométhane (CCl_4) et du chloroforme (CHCl_3), en notant que les moments dipolaires partiels des liaisons C-H et C-Cl sont : $\mu_{CH} = 0.4 \text{ D}$ et $\mu_{CCl} = 1.5 \text{ D}$

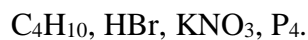
Exercice 4:

1- Décrire les solubilités relatives dans les cas suivants :

- a) Br_2 dans le benzène (C_6H_6 , $\mu = 0 \text{ D}$) et dans l'eau ($\mu = 1.87 \text{ D}$) ;
- b) KCl dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4 , $\mu = 0 \text{ D}$) et dans l'ammoniac liquide (NH_3 , $\mu = 1.46 \text{ D}$) ;
- c) formaldéhyde (CH_2O) dans le disulfure de carbone (CS_2 , $\mu = 0$) et dans l'eau.

2- L'iode (I_2) est-il plus soluble dans l'eau ou dans le disulfure de carbone (CS_2) ?

3- Déterminez, parmi les composés suivants :



Ceux qui devraient être plus solubles dans le benzène (C_6H_6) que dans l'eau :

4- Déterminez le type de forces intermoléculaires prédominant entre le soluté et le solvant dans chacune des solutions :

a) CH_3OCH_3 dans l'eau ;

b) NH_3 dans l'eau.

Exercice 5:

1- Déterminer si les composés suivants sont solubles dans l'hexane :

a) eau (H_2O),

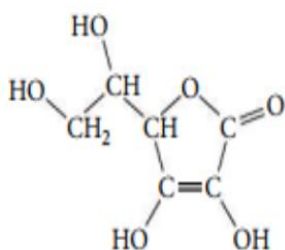
b) Propane ($CH_3CH_2CH_3$),

c) Ammoniac (NH_3),

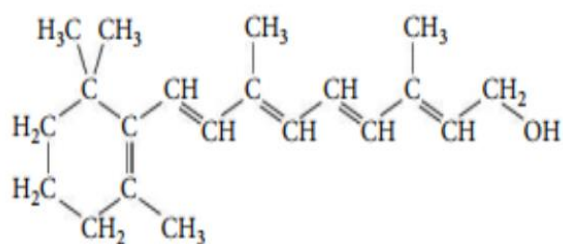
d) Chlorure d'hydrogène (HCl).

2- Déterminer si les composés suivants sont solubles dans l'eau ou non, justifier :

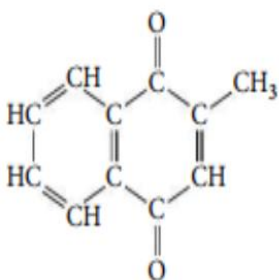
(a) Vitamine C



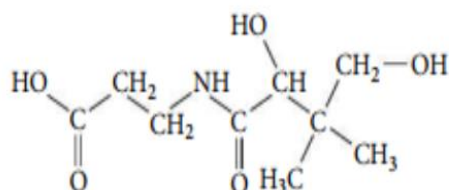
(c) Vitamine A



(b) Vitamine K₃



(d) Vitamine B₅



Exercice 6:

- 1- Citer trois types de forces d'interaction intermoléculaires qui peuvent se former dans les solutions et citer un exemple pour chaque type ?
- 2- Comment la température affecte-t-elle la solubilité des gaz dans les solutions aqueuses ? Expliquer.
- 3- Quels sont les types de forces intermoléculaires qui peuvent se former dans la solution par un solvant polaire ?
- 4- Quelle est la différence entre composé ionophore et composé ionogène et citer un exemple pour chacun.

Exercice 7:

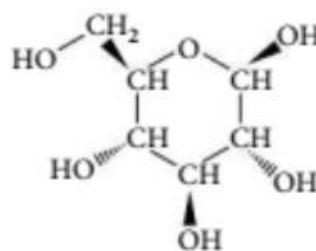
- 1- Parmi les composés suivants, lequel serait le plus soluble dans l'eau :

(a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ou $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

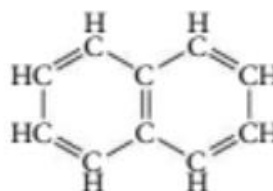
(b) CCl_4 ou CH_2Cl_2 .

- 2- Les molécules ci-dessous devraient-elles être plus solubles dans l'eau ou dans l'hexane ? Dans chaque cas indiquer le type de force intermoléculaire solvant-soluté.

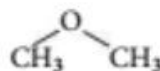
(a) Glucose.



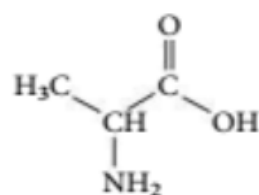
(b) Naphtalène.



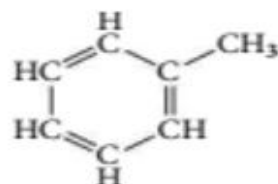
(c) Méthoxyméthane.



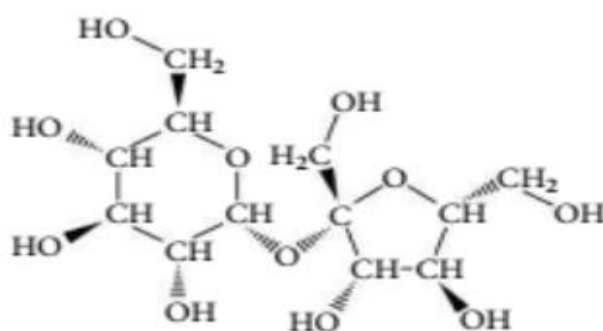
(d) Alanine (un acide aminé).



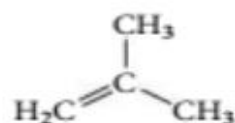
(e) Toluène.



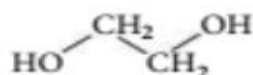
(f) Saccharose (sucre ordinaire).



(g) 2-méthylpropène.

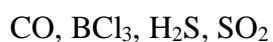


(h) Éthane-1,2-diol.



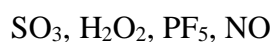
Exercice 8:

1- Voici les molécules suivantes :



- Quelles sont les plus solubles dans l'eau oxygénée et les plus solubles dans le cycloheptane ? Justifier.

2- Voici les molécules suivantes :



- Quelles sont plus solubles dans l'ammoniac et les plus solubles dans le pentane ? Justifier.

Exercice 9:

On suit l'aspect énergétique de la formation des solutions de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et d'iodure de lithium (LiI) et on observe que :

- Lorsque du NH_4Cl se dissout dans l'eau, la solution devient plus froide.
- Lorsque du LiI se dissout dans l'eau, la solution devient plus chaude.

- 1- Préciser dans chaque cas la dissolution est-elle endothermique ou exothermique ?
- 2- Que pouvez-vous en déduire quant aux attractions soluté-soluté dans le réseau cristallin et aux attractions solvant-soluté dans la solution pour chaque composé.
- 3- Dessiner un diagramme d'enthalpie pour la dissolution des deux sels.

Exercice 10:

- 1- La solubilité de KBr dans l'eau à $20\text{ }^\circ\text{C}$, est de 4.62 mol/L ; cependant qu'à $100\text{ }^\circ\text{C}$ elle est de 7.56 mol/L .

Quelle masse (en grammes) de KBr se précipite si exactement 250 ml de solution saturée à $100\text{ }^\circ\text{C}$ sont refroidis à $20\text{ }^\circ\text{C}$?

- 2- La solubilité de diazote dans l'eau à $25\text{ }^\circ\text{C}$ et à 101.3 kPa est de 0.06 g/L .

Quelle est sa solubilité dans ces conditions sachant que la fraction molaire de ce gaz dans l'air est de 2.6×10^{-4} . La constante de Henry pour le diazote $k_{(\text{à } 25^\circ\text{C})} = 6.1 \times 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$.

Exercice 11:

- 1- La solubilité de l'azote gazeux pur à $25\text{ }^\circ\text{C}$ et à 101.3 kPa est de $6.8 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$.

Quelle est la quantité d'azote (en mol/L) dissous dans l'eau dans les conditions atmosphériques? La pression partielle de l'azote dans l'atmosphère est de 79 kPa .

- 2- Calculez la concentration molaire d'oxygène (à $25\text{ }^\circ\text{C}$) dans une eau exposée à une pression partielle d' O_2 de 0.217 atm . La constante de Henry pour l'oxygène est de $3.5 \times 10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$.

Exercice 12:

- 1- A 75 °C, la solubilité de KNO_3 dans l'eau est de 15.33 mol/L ; cependant, à 25 °C elle est de 3.75 mol/L. Quelle masse (en grammes) de KNO_3 cristallisera si exactement 100 g de solution saturée à 75 °C sont refroidis à 25 °C ?
- 2- La solubilité de CO_2 dans l'eau à 25 °C et à 101.3 kPa est de 0.034 mol/L. Quelle est sa solubilité dans les conditions atmosphériques ? (La fraction molaire de CO_2 dans l'air est de 3.99×10^{-4}). Supposez que CO_2 subit la loi de Henry et son $k_{\text{H}}(25^\circ\text{C}) = 3.4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$.
- 3- La solubilité de N_2 dans le sang à 37 °C et à une pression partielle de 81 kPa est de $5.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Un plongeur sous-marin respire de l'air comprimé dans lequel la pression partielle de N_2 est de 405 kPa.

En considérant que le volume total de sang dans le corps humain est de 5 L, calculez la quantité de N_2 gazeux libéré (en litres) quand le plongeur remonte à la surface, où la pression partielle de N_2 est de 81 kPa et $T = 25 \text{ °C}$. (La pression totale est alors égale à 101.3 kPa.)

Exercice 13:

On considère le phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

- 1- Exprimer le produit de solubilité K_s en fonction des concentrations en solution aqueuse des ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} .
- 2- Exprimer la solubilité S en fonction des mêmes concentrations.
- 3- Calculer S . On donne $K_s = 10^{-26}$ à 25 °C.

Exercice 14:

La solubilité du sulfate de calcium CaSO_4 est de $4.9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1- On introduit 500 mg de sulfate de calcium dans un litre d'eau :
 - a. Quelle est la concentration molaire des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} dans la solution ?
 - b. Le produit de ces deux concentrations donne-il la valeur du produit de solubilité du sulfate de calcium ?

- c. Que deviennent ces concentrations, si l'on ajoute à la solution un litre d'eau pure ?
- 2- Les réponses à ces trois questions sont-elles les mêmes que précédemment si l'on introduit dans 1 litre d'eau :
- a. 666 mg de sulfate de calcium ?
 - b. 1.5 g de sulfate de calcium ?
 - c. 1 g de sulfate de calcium ?
- 3- Quelle est la quantité d'eau minimale nécessaire pour dissoudre 1g de sulfate de calcium ?

Exercice 15:

- 1- Le sel d'iodure de plomb (PbI_2) a un $\text{pK}_s = 8.2$. Calculer sa solubilité dans:
- a) l'eau pure.
 - b) Une solution de concentration $C = 0.1\text{M}$ en iodure de potassium KI.
 - c) Une solution de concentration $C = 0.1\text{M}$ en nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
- 2- On peut dissoudre au maximum 114 mg de sulfate de strontium SrSO_4 dans 3 litres d'une solution 1.10^{-3} M de sulfate de sodium NaSO_4 .
- Quelle est la valeur du produit de solubilité du sulfate de strontium ?

Exercice 16:

Calculer la solubilité d'un sel de chlorure de plomb (PbCl_2) ($\text{pK}_s = 4.76$) dans:

- a- l'eau pure.
- b- Une solution de concentration 0.2 M en chlorure de sodium NaCl.
- c- Une solution de concentration 0.3 M en nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Comment ces deux sels affectent-ils la solubilité de PbCl_2 , et comment appelle-t-on cet effet?

Exercice 17:

L'acétate d'argent AgCH_3COO (166.91g/mol) est un sel peu soluble d'acide faible, ou sa solubilité dans l'eau est de 10.4 g/L. La solubilité de ce sel augmente avec la diminution du pH à cause de la transformation des ions acétates en acide acétique ($\text{pK}_a = 4.75$).

- 1- Calculer le produit de solubilité de ce sel sans tenir compte de l'action des ions sur l'eau.
- 2- Calculer le pH qui permet d'augmenter la solubilité de l'acétate d'argent à dix fois.

Exercice 18:

Le carbonate de baryum est un sel peu soluble, il se dissocie faiblement en solution aqueuse. Si vous savez que l'ion carbonate CO_3^{2-} réagit avec l'ion hydronium en solution aqueuse pour former l'acide carbonique.

- 1- Ecrire les réactions chimiques correspondant à la formation de l'acide carbonique.
- 2- Déterminer l'expression de solubilité du carbonate de baryum en fonction du pH et des constantes d'acidités de l'acide carbonique.
- 3- Calculer la valeur de cette solubilité à un pH de 3. Que concluez-vous ?

Données : H_2CO_3 : $\text{pK}_{a1} = 6.37$; $\text{pK}_{a2} = 10.32$;

BaCO_3 : $\text{pK}_s = 8.3$.

Exercice 19:

L'oxalate de calcium (CaC_2O_4) est un sel peu soluble a un $\text{pK}_s = 8.6$, il se dissocie faiblement en solution aqueuse.

- 1- Calculer la solubilité S de ce sel sans tenir compte de la réaction de ses ions avec l'eau.

Si on prend la réaction des ions avec l'eau en considération :

- 2- Ecrire les réactions chimiques correspondant à la formation de l'acide oxalique.
- 3- Déterminer l'expression de solubilité S' d'oxalate de calcium en fonction du pH et des constantes d'acidités de l'acide oxalique.

4- Calculer les valeurs de cette solubilité pour les pHs 2 et 6.5. Que concluez-vous ?

Données : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $\text{pK}_{a1} = 1.42$; $\text{pK}_{a2} = 4.3$;

Exercice 20:

Calculer la solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_s = 6 \cdot 10^{-12}$) dans :

- 1- L'eau pure. En déduire le pH de sa solution saturée.
- 2- Une solution tamponnée à $\text{pH} = 8.5$, calculer S' à ce pH et commenter ce résultat.
- 3- On ajoute une base forte à une solution contenant 0.5 mol/L de chlorure de magnésium MgCl_2 (Sel totalement soluble dans l'eau), à quelle valeur de pH commencera la précipitation de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

Exercice 21:

1- On a une solution saturée de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_s = 4 \cdot 10^{-40}$).

- Calculer le pH de cette solution.
- Calculer la concentration des ions $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans la solution si le pH est augmenté à 5.5.
- Pourquoi l'augmentation du pH entraîne une diminution de la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

2- Le cyanure d'argent AgCN ($K_s = 6.7 \cdot 10^{-15}$) est un sel peu soluble de l'acide faible HCN ($\text{pK}_a = 9.2$).

- Calculer la solubilité (en g.L^{-1}) de ce sel sans tenir compte de l'action des ions sur l'eau.
- Calculer le pH qui permet d'augmenter la solubilité de AgCN à dix fois.
- Pourquoi la solubilité des sels peu solubles des acides faibles augmente avec la diminution du pH.

Données : $\text{Ag} = 107.8$, $\text{C} = 12$, $\text{N} = 14$.

Exercice 22:

1- A quel pH une solution saturée de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ précipite-t-elle ? ($K_s = 4 \cdot 10^{-40}$)

2- A quel pH une solution de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ précipite-t-elle ? ($K_s = 6 \cdot 10^{-12}$)

- 3- Quels ions métalliques précipitent-ils en premier sous forme d'hydroxyde ? Expliquer.
- 4- Quelle est la concentration résiduelle en ions Fe^{3+} lorsque les ions Mg^{2+} commencent à se précipiter ?

Exercice 23:

- 1- Calculer la résistance électrique d'un fil de cuivre (section $S = 2.5 \text{ mm}^2$) de longueur $l = 2 \text{ m}$.
- 2- Si on remplace le cuivre par l'acide sulfurique à 35 % massique (électrolyte des batteries au plomb), quelle doit être la section du tube de courant pour obtenir la même résistance ?

Données : Conductivité (S.m^{-1}) : Cuivre = $5.8 \cdot 10^7$; Acide sulfurique à 35% = 80.

Exercice 24:

La résistance électrique d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 0.05 mol.l^{-1} est de 25.42Ω . La cellule conductimétrique utilisée dans la mesure de cette résistance a un cm comme distance entre les électrodes et 2 cm^2 de section.

- 1- Calculer la conductivité électrique de cette solution en S.m^{-1} .
- 2- En considérant que l' H_2SO_4 possède une première acidité forte et une deuxième acidité faible ($\alpha = 0.62$), calculer la conductivité ionique de chacun des ions libérés par l' H_2SO_4 .
- 3- Déterminer la mobilité ionique des ions H^+ .

Données : $\lambda^\circ(\text{HSO}_4^-) = 0.005 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\mu(\text{SO}_4^{2-}) = 8.3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$

Exercice 25:

Déterminer les conductivités ioniques et la conductivité totale pour les électrolytes suivants :

HCl à 0.001 mol.L^{-1} ; H_2SO_4 à 0.001 mol.L^{-1} ; Solution saturée en AgCl .

Données :

- Mobilités ioniques ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$): $\mu(\text{H}^+) = 36 \cdot 10^{-8}$; $\mu(\text{Cl}^-) = 7.9 \cdot 10^{-8}$; $\mu(\text{Ag}^+) = 6.4 \cdot 10^{-8}$.
- Conductivités molaires ioniques limites ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$): $\lambda^\circ(\text{HSO}_4^-) = 5.0$; $\lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16$.

- $K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 0.01$,
- Pour une concentration en H_2SO_4 de 0.001 mol.L^{-1} , le coefficient de dissociation de SO_4^{2-} est $\alpha = 0.84$;
- Produit de solubilité de AgCl , $K_s = 1.77 \cdot 10^{-10}$.

Exercice 26:

La conductivité d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 ($K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 0.01$) à 0.01 mol.L^{-1} est de 0.585 S.m^{-1} . La mesure de la conductance est effectuée avec une cellule de conductimétrie dont la constante k est égale à 10 cm^{-1} .

- 1- Calculer la conductivité ionique des ions H^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} .
- 2- Déterminer la mobilité ionique des ions H^+ . Cette mobilité est elle plausible comparée à celles des ions HSO_4^- et SO_4^{2-} ?

Données :

Conductivités molaires ioniques limites ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) :

$$\lambda^\circ(\text{HSO}_4^-) = 5.0 ; \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16.0.$$

Exercice 27:

Dans 50 mL d'eau, 150 mg de sulfate de sodium Na_2SO_4 sont mis en solution. La résistance de la solution ($R = 186.22 \ \Omega$) est mesurée avec une cellule de conductimétrie dont la constante de cellule est égale à 100 m^{-1} .

- 1- Calculer la conductance de l'électrolyte.
- 2- En déduire la conductivité de l'électrolyte.
- 3- Déterminer la conductivité ionique des ions Na^+ et SO_4^{2-} .
- 4- Calculer la conductivité molaire ionique des ions Na^+ et SO_4^{2-} .
- 5- Calculer le nombre de transport pour les ions Na^+ et SO_4^{2-} .

Données :

- Masse molaire de Na_2SO_4 , $M = 142 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Mobilités ioniques ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$) : $\mu(\text{Na}^+) = 5.2 \cdot 10^{-8}$; $\mu(\text{SO}_4^{2-}) = 8.0 \cdot 10^{-8}$.

Exercice 28:

Une cellule de conductimétrie de constante $k = 120 \text{ m}^{-1}$, plonge dans une solution aqueuse de chlorure de zinc de concentration C_1 (ZnCl_2 , électrolyte fort). La résistance lue sur l'appareil est $R_1 = 321 \text{ } \Omega$. On ajoute à cette solution sans changement de volume, du sulfate de zinc (ZnSO_4 , électrolyte fort) à la concentration C_2 . On mesure alors une résistance $R_{\text{mel}} = 185.5 \text{ } \Omega$.

- 1- Calculer $\Lambda^\circ(\text{ZnCl}_2)$ et $\Lambda^\circ(\text{ZnSO}_4)$.
- 2- Etablir les expressions des conductivités σ_1 due à ZnCl_2 et σ_2 due à ZnSO_4 en fonction de C_1 et C_2 .
- 3- Calculer les concentrations C_1 et C_2 .

Données :

Conductivités molaires ioniques limites ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$\lambda^\circ(\text{Zn}^{2+}) = 10.6 ; \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16.0 ; \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7.6.$$

Exercice 29:

Parmi les solutions suivantes, lesquelles sont susceptibles de subir à la loi de Raoult ?

- a) CH_3OH et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
- b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$,
- c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et C_6H_6 ,
- d) C_6H_{14} et C_5H_{12}

Exercice 30:

- 1- Déterminez la fraction molaire du méthanol dans la vapeur en équilibre d'une solution idéale contenant 0.1 mol de méthanol et 0.3 mol d'éthanol à $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les pressions de vapeur saturante à l'état pur du méthanol et de l'éthanol à cette température sont respectivement de 391 mm Hg et de 202 mm Hg.

- 2- Déterminez la composition de la vapeur en équilibre au-dessus d'une solution idéale contenant 0.261 mol de benzène et 0.655 mol de toluène à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A cette température, les pressions de vapeur saturante du benzène et du toluène sont respectivement de 760 mm Hg et de 291 mm Hg.

Exercice 31:

- 1- Calculez la pression de vapeur d'une solution contenant 9 g de glucose ($C_6H_{12}O_6$) (masse molaire = 180.16 g/mol) dans 250 mL d'eau à 30 °C. Quel est l'abaissement de la pression de vapeur ?

La pression de vapeur de l'eau pure à 30 °C est de 31.82 mm Hg. Supposons 1 g/mL comme valeur de la masse volumique de l'eau.

- 2- Calculez la pression de vapeur d'une solution contenant 82.4 g d'urée $[(NH_2)_2CO]$ dans 212 mL d'eau à 35 °C. Quel est l'abaissement de la pression de vapeur ?

La pression de la vapeur d'eau à 35 °C est de 42.18 mm Hg et la masse volumique de l'eau est de 0.994.

Exercice 32:

- 1- On utilise couramment l'éthylène glycol (EG), $CH_2(OH)CH_2(OH)$, comme antigel dans les automobiles. C'est un composé hydrosoluble relativement non volatil (point d'ébullition : 197 °C). Calculez le point de congélation d'une solution contenant 651 g de cette substance dans 2505 g d'eau.
- 2- Calculez les points d'ébullition et de congélation d'une solution formée de 478 g d'éthylène glycol dans 3202 g d'eau.

Exercice 33:

- 1- On dissout 7.85 g d'un composé, dont la formule empirique est C_5H_4 , dans 301 g de benzène. Le point de congélation de la solution est de 1.05 °C inférieur à celui du benzène pur. Déterminez la masse molaire et la formule moléculaire de ce composé.
- 2- Le point de congélation d'une solution formée de 0.85 g d'un composé organique nommé «mésitol» dans 100 g de benzène est de 5.16 °C. Déterminez la molalité de la solution et la masse molaire du mésitol.

Exercice 34:

Une solution contenant 0.445 mol d'iodure de méthyle (CH_3I) et 0.655 mol de chlorure de méthyle (CH_3Cl) à 50 °C.

A cette température, les pressions de vapeur saturante du CH_3I et du CH_3Cl sont respectivement de 0.15 atm et de 0.5 atm.

- 1- Ce mélange constitue-t-il une solution idéale ? Justifier.
- 2- Quel est le constituant le plus volatil ? Justifier.
- 3- Ecrire l'expression de la loi de Raoult (en fonction de la fraction molaire de CH_3Cl) pour les deux constituants de la solution.
- 4- Donner la présentation graphique de la loi de Raoult pour ce mélange en fonction de la fraction molaire de CH_3Cl .
- 5- Déterminez la composition de la vapeur en équilibre au-dessus de cette solution.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] **Raymond Chang., Kenneth A. Goldsby**, Chimie des solutions, 4^e Edition, 2014, The McGraw-Hill Companies, Montréal.
- [2] **Nivaldo J Tro**, Chimie des solutions : Une approche moléculaire, 3^e Edition, 2018, Sciences, Montréal.
- [3] **Stéphane Bach., François Buet., Gisèle Volet**, CAPES de Sciences physiques : TOME 2 – Chimie cours et exercices, 3^e Edition, 2004, Editions Belin, Paris.
- [4] **Moulay Rachid Laamari**, Cours Chimie des Solutions : Semestre 2 SMP/SMC, Polycopié pédagogique, 2015, Université Cadi Ayyad.
- [5] **Paul Arnaud**, Exercices Résolus de Chimie Physique, 3^e Edition, 2008, Dunod, Paris.
- [6] **Mohammed Hadj Youcef**, Polycopié de cours de chimie en solution, 2016, Université des sciences et de la technologie d'Oran.
- [7] **Paul-Louis Fabre., Olivier Reynes**, Electrochimie : Résumés de cours et exercices corrigés, 2013, Ellipses, Paris.
- [8] **Paul-Louis Fabre., Olivier Reynes**, Electrochimie : Résumés de cours et exercices corrigés, 2013, Ellipses, Paris.
- [9] **Selloum Djamel**, Électrochimie, Polycopié de cours, 2020/2021, Université Kasdi Merbah d'Ouargla.
- [10] **Simon Beaumont**, Tous les exercices de chimie MP-PSI-PT, 2008, Dunod, Paris.
- [11] **Lanez Touhami**, Electrochimie et corrosion, Polycopié de cours, 2008, Université d'El-Oued.
- [12] **Samir Kenouche**, Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène : Cours et applications, Polycopié de cours, 2016, Université de Biskra.