

Chapitre 2

Généralités sur les solutions

2.1 Introduction

La biophysique est une science qui se situe entre les sciences biologiques (science de la vie) et les sciences physiques (sciences exactes). La biophysique est une discipline qui contribue à une meilleure compréhension des grandes fonctions physiologiques (respiration, circulation, digestion, reproduction, photosynthèse, etc.). Toutes ces fonctions physiologiques peuvent être étudiées par des phénomènes purement physiques (diffusion, osmose, pression osmotique, tension superficielle, etc.). Ces phénomènes physiques s'effectuent entre deux milieux de concentrations différentes, et sont souvent séparés par une membrane.

Chez les organismes vivants, l'eau est le constituant essentiel, cette eau à l'état liquide contient de nombreux solutés.

L'ensemble l'eau et soluté forme une solution, c'est la raison pour laquelle nous abordons le module de la biophysique par une étude détaillée des solutions et les solutions électrolytiques en particulier.

2.2 Définition d'une solution

On appelle solution tous systèmes homogènes (*), qu'ils soient liquide, gazeux ou solide et qui est formé par un ou plusieurs composés (solutés) appelés phase dispersé et d'un solvant dit phase dispersante. La solution = un ou n molécules d'un ou plusieurs solutés + y molécules de solvant (avec y molécules de solvant largement supérieures à n molécules de solutés).

2.3 Les états physiques des solutions

1. *Solution liquide* : Eau de mer, solution aqueuse (**) de NaCl, etc. En médecine ce type de solution est utilisé pour permettre d'administrer certains médicaments sous forme aqueuse (à base d'eau). Il est donc possible de boire, d'injecter ou d'appliquer sur la peau ces solutions.
2. *Solution gazeuse* : l'air; l'air est constitué de 78.1% d'azote N_2 qui est le solvant, 21% d'oxygène O_2 , les gaz rares, l'hydrogène H_2 et le gaz carbonique CO_2 .
3. *Solution solide* : Bronze; alliage de cuivre Cu et l'étain Sn.

(*) Un système est dite homogène si toutes ses propriétés (température, pression, masse volumique, etc.) sont identiques en tous ses points. Si ce n'est pas le cas, c'est un système hétérogène.

(**) Une solution aqueuse est une solution dont le solvant est l'eau.

2.4 Classification des solutions

2.4.1 Classification selon les forces d'interactions entre les molécules

a. *Solution idéale (solution parfaite)*: une solution est dite idéale si les interactions entre toutes ses molécules (solvant-solvant, solvant-soluté, soluté-soluté) sont les mêmes. Une solution tend vers l'idéalité au fur et à mesure qu'elle est diluée.

b. *Solution réelle (solution pratique)*: dans ce cas les interactions entre les molécules de solutés et de solvant sont variables.

2.4.2 Classification selon la taille des molécules

Selon la taille des solutés les solutions sont groupées dans deux classes à savoir les solutions micromoléculaires et les solutions macromoléculaires.

a. *Les solutions micromoléculaires* : ce sont des solutions stables, leurs molécules sont ultra-filtrables et mobiles, elles ont des tailles inférieures à 10 Å, leurs solutés sont soit neutre (se dissolvent mais ne dissocient pas, exemple du glucose, l'urée, etc.) soit électrolytique (se dissocient et se dissolvent; c'est le cas des sels, des bases et des acides).

b. *Les solutions macromoléculaires*: sont les solutions dont leurs particules sont de taille suffisamment grande (supérieure à 10 Å), elles se déplacent lentement et ne peuvent pas traverser certains types de membrane notamment les membranes dialysantes. Notons que les protéines peuvent être considérées comme des macromolécules.

2.5 Caractères quantitatifs des solutions

2.5.1 Concentration molaire C

La concentration molaire est appelée généralement la molarité, elle est symbolisée par la lettre C. Par définition la molarité est le rapport de la quantité de matière (le nombre de mol) du soluté contenue dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution. La concentration molaire est exprimée donc en mol l⁻¹.

$$C = \frac{n(\text{en mol})}{V(\text{en l})} \quad (2.1)$$

Remarque

On utilise les notations suivantes pour indiquer la concentration molaire d'une solution :

Une solution de concentration molaire $C = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ peut être indiquée par 10^{-3} M ou encore par 1 mM.

Relation entre les concentrations molaires

1. L'équation de mise en solution aqueuse de NaCl s'écrit :



Alors :

$$[\text{Na}^+_{(aq)}] = [\text{Cl}^-_{(aq)}] = C(\text{NaCl}) \quad (2.3)$$

2. L'équation de mise en solution aqueuse de CaCl₂ s'écrit :



On a alors :

$$[\text{Ca}^{+2}_{(aq)}] = C(\text{CaCl}_2) \text{ et } [\text{Cl}^-_{(aq)}] = 2C(\text{CaCl}_2) \quad (2.5)$$

Cas générale

Soit une solution du solide ionique X_aY_b de concentration C. L'équation de mise en solution aqueuse de ce solide ionique s'écrit:



On a alors:

$$[\text{X}^{+p}_{(aq)}] = a \times C \text{ et } [\text{Y}^{-n}_{(aq)}] = b \times C \quad (2.7)$$

2.5.2 Concentration massique C_m

C'est le rapport de la masse de soluté (exprimée en kg ou en g) contenu dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution (exprimé en l ou en m³). La concentration massique est symbolisée par la lettre C_m et exprimée par:

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}(\text{en g})}{V_{\text{solution}}(\text{en l})} \quad (2.8)$$

Si M représente la masse molaire du soluté, alors sa masse est donnée par l'équation $m = n M$ où n est son nombre de mole, et la concentration massique prend la forme suivante :

$$C_m = \frac{n M}{V} = M C \quad (2.9)$$

2.5.3 Concentration molale m

La concentration molale est appelé généralement la molalité, elle est symbolisée par la lettre m_l . Elle représente la quantité de la matière du soluté en mol dissoute par unité de masse du solvant. Elle s'exprime en mol kg^{-1} .

$$m_l = \frac{n_{\text{soluté}}(\text{en mol})}{m_{\text{solvant}}(\text{en Kg})} \quad (2.10)$$

2.5.4 Fraction massique (le titre) w_i

C'est le rapport de la masse du soluté i divisée par la masse du volume de la solution. Ce rapport est exprimé généralement en %.

$$w_i = \frac{m_i(\text{en g})}{m_{\text{solution}}(\text{en g})} \quad (2.11)$$

Par exemple une solution de sérum physiologique contient 0.9 % massique de NaCl, c'est-à-dire; 100 g (ou bien 100 Kg) de cette solution contient 0.9 g (respectivement 0.9 Kg) de NaCl.

2.5.5 Fraction molaire x_i

La fraction molaire d'un élément i d'une solution est le rapport de la quantité de matière de cet élément (en mol) divisée par la somme des quantités de matière (en mol) de tous les constituants présents dans cette de solution y compris la quantité de matière du solvant. Si on note n_i la quantité de matière du soluté i et x_i sa fraction molaire, cette dernière se calculera à partir de la relation ci-dessous.

$$x_i = \frac{n_i(\text{en mol})}{\sum_i n_i(\text{en mol})} \quad (2.12)$$

Notons que la fraction molaire est un nombre sans dimension et que la somme des $x_i = 1$ ($\sum_i x_i = 1$).

i. Pour une solution aqueuse, et si on considère que $i = 1$ représente l'indice de l'eau et que $i = 2$ représente l'indice du soluté, dans ce cas :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} \quad (2.13)$$

Et

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \quad (2.14)$$

Alors $x_1 + x_2 = 1$ et $\frac{x_1}{x_2} = \frac{n_1}{n_2}$

ii. Si la solution est diluée, ceci implique que $n_1 \gg n_2$, alors $x_2 = \frac{n_2}{n_1}$

Application

La concentration massique C_m d'un sérum sanguin qui contient de l'albumine et des globulines est 75 g l^{-1} . Le rapport entre les concentrations massiques de l'albumine et les globulines :

$$\frac{C_m(\text{albumine})}{C_m(\text{globuline})} = 1.5 .$$

Calculer les masses molaires de chaque protéine.

On donne les masses molaires 75×10^3 et $15 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ respectivement pour l'albumine et les globulines.

Solution

$$\left\{ \begin{array}{l} C_m(\text{alb}) + C_m(\text{glob}) = 75 \text{ g l}^{-1} \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_m(\text{alb}) = 1.5 C_m(\text{glob}) \end{array} \right. \quad (2)$$

Après la résolution de ces deux équations on a trouvé que $C_m(\text{glob}) = 30 \text{ g/l}$ et $C_m(\text{alb}) = 45 \text{ g/l}$.

$$C_m = C \times M$$

Alors

$$\left\{ \begin{array}{l} C(\text{alb}) = \frac{C_m(\text{alb})}{M(\text{alb})} = \frac{45}{75000} = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \\ C(\text{glob}) = \frac{C_m(\text{glob})}{M(\text{glob})} = \frac{30}{150000} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \end{array} \right.$$

Exercice

Soit une solution aqueuse de nitrate de sodium NaNO_3 de concentration molaire $C = 1.05 \text{ mol l}^{-1}$. Considérant que le nitrate de sodium se dissocie totalement dans l'eau en ions de nitrate et de sodium.

Calculer sa concentration massique, son pourcentage en masse et les fractions molaires des espèces présentes dans la solution finale.

On donne les masses molaires de: $\text{Na}=23$, $\text{N}=14$, $\text{O}=16 \text{ g mol}^{-1}$ et la masse volumique de la solution $\rho = 1.025 \text{ Kg l}^{-1}$.

Solution

i. Calcul de C_m

La masse molaire de nitrate de sodium est : $M(\text{NaNO}_3) = M(\text{Na}) + M(\text{N}) + 3 \times M(\text{O}) = 85 \text{ g/mol}$

$$C_m = C \times M = 1.05 \times 85 = 89.2 \text{ g l}^{-1}$$

ii. Calcul de la fraction massique w

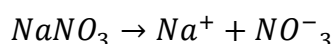
$$w = \frac{m_{\text{soluté}}(\text{ en g})}{m_{\text{solution}}(\text{ en g})}$$

La masse volumique de la solution $\rho = 1.025 \text{ Kg l}^{-1}$ soit 1025 g l^{-1} ; c'est-à-dire que 1 litre de la solution pèse 1025 g.

$$w = \frac{89.2}{1025} = 0.0871 = 8.71 \%$$

iii. Calcul de la fraction molaire

L'équation de dissociation totale de NaNO_3 est la suivante :



Alors dans la solution finale on trouve que les ions de Na^+ et NO_3^- et les molécules du solvant H_2O .

Calculons le nombre de mole n de chacune des espèces présente dans la solution :

Pour les ions (Na^+ et NO_3^-): un litre de solution contient 1.05 mol de Na^+ et 1.05 mol de NO_3^- .

Pour l'eau : la masse de l'eau pure dans un litre de solution est égale à la différence entre la masse d'un litre de solution et la masse de nitrate de sodium.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1025 - 89.2 = 936 \text{ g}$$

Et comme la masse molaire de l'eau est 18 g/mol , alors le nombre de mole de l'eau est égale à

$$\frac{936}{18} = 52 \text{ mol}$$

Les fractions molaires x_{Na^+} et $x_{\text{NO}_3^-}$ sont égales et leur valeur vaut :

$$x_{\text{NO}_3^-} = x_{\text{Na}^+} = \frac{n_{\text{NO}_3^-}}{n_{\text{NO}_3^-} + n_{\text{Na}^+} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{NO}_3^-} + n_{\text{Na}^+} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$= \frac{1.05}{1.05 + 1.05 + 52} = 0.0194$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{NO}_3^-} + n_{\text{Na}^+} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{52}{1.05 + 1.05 + 52} = 0.961$$

Ou bien $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - (x_{\text{NO}_3^-} + x_{\text{Na}^+}) = 0.961$.

2.6 Dilution, mélange de plusieurs solutions

On appelle dilution le fait de diminuer la valeur de la concentration d'un constituant x d'une solution en ajoutant à cette solution soit un certain volume de solvant pur, soit une certaine quantité d'une autre solution moins concentrée en x . La nouvelle concentration molaire du composé x s'obtiendra en additionnant les quantités de matières de x et en divisant par le volume total de la nouvelle solution. La solution initiale est appelée solution mère et la solution finale est appelée solution fille.

Application

On mélange 500 ml d'une solution d'acide sulfurique à la concentration 1 mol/l et 350 ml d'une solution d'acide sulfurique à la concentration de 0.45 mol/l. Quelle est la concentration de la solution obtenue ?

Le nombre de mole de l'acide contenue dans les 500 ml de la première solution est

$$n_1 = C_1 \times V_1 = 1 \times 500 \times 10^{-3} = 0.5 \text{ mol}$$

Le nombre de mole de l'acide contenue dans les 350 ml de la deuxième solution est

$$n_2 = C_2 \times V_2 = 0.45 \times 350 \times 10^{-3} = 0.157 \text{ mol}$$

Le volume total de la solution finale est :

$$V = V_1 + V_2 = (500 + 350) \times 10^{-3} = 0.85 \text{ l}$$

La concentration de la solution finale C_f

$$C_f = \frac{n_{\text{totale}}}{V} = \frac{0.5 + 0.157}{0.85} = 0.773 \text{ mol/l}$$

2.7 La solubilité d'un soluté dans un solvant

La solubilité exprime le volume du liquide nécessaire pour dissoudre 1 g de soluté.

Echelle approximative et descriptive de la solubilité

Quantité de solvant /unité de masse de soluté (cm ³ /g)	Termes descriptif
< 1	Très soluble
1 à 10	Facilement soluble
10 à 30	Soluble
30 à 100	Assez soluble
100 à 1000	Peu soluble
1000 à 10000	Très peu soluble
> 10000	Insoluble

2.8 Les solutions électrolytiques

Un électrolyte est une solution qui permet le passage du courant électrique.

2.8.1 Mise en évidence de passage du courant électrique dans la solution

On réalise le montage suivant :

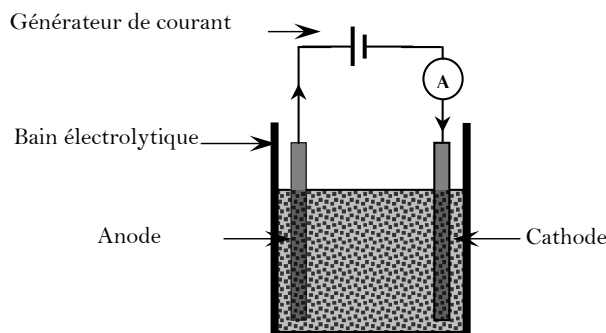


Figure 1 : Schéma synoptique d'une cellule électrolytique M.

1. On verse de l'eau distillée dans le bain électrolytique et en appliquant un champ électrique entre la cathode et l'anode. L'ampère mètre indique zéro ampère. On dit que cette solution est électriquement isolante.
2. On verse dans le bain électrolytique une solution aqueuse de NaCl et en appliquant un champ électrique entre les deux électrodes de la cellule. Dans ce cas l'ampère mètre indique qu'un courant passe dans la solution ($I \neq 0 A$), on dit que la solution de chlorure de sodium est électriquement conductrice.

Notons que le chlorure de sodium NaCl dissout selon l'équation suivante :



Donc sa dissociation donne des anions de chlore Cl^- et des cations de sodium Na^+ . Sous l'effet du champ électrique, ces ions sont mobiles et permet le passage du courant électrique. On dit que la solution aqueuse de chlorure de sodium est une solution électrolytique ou bien une solution ionique.

2.8.2 Le coefficient de dissociation α

Le coefficient de dissociation α d'un électrolyte est défini comme étant :

$$\alpha = \frac{\text{le nombre de moles dissociées}}{\text{nombre total de moles initialement introduites dans le solvant}} \quad (2.16)$$

Notons que α étant une valeur sans dimension et qui varie entre 0 et 1.

Selon le coefficient de dissociation α ; les électrolytes sont divisés en deux catégories à savoir les électrolytes faibles et les électrolytes forts.

1. Si $\alpha = 1$, la dissociation est dite totale ou bien complète. Dans ce cas l'électrolyte est dite fort. C'est le cas des sels: NaCl, KCl, CaCl₂, etc., les acides forts: HCl, H₂SO₄, etc. et les bases fortes: KOH.
2. Si $0 < \alpha < 1$, la dissociation est dite partielle ou bien incomplète, et la solution contient donc des ions et des molécules du soluté. Dans ce cas l'électrolyte est dite faible. Citons le cas de l'acide faible de CH₃-COOH et la base faible NH₄.
3. Si $\alpha = 0$ pas de dissociation et la solution est non électrolytique. Citons la solution de l'urée, du glucose et de saccharose.

2.8.3 Le coefficient d'ionisation i d'une solution

Il est défini comme étant le rapport entre le nombre de particules et le nombre total initial de molécules introduites dans le solvant. Dans le cas général le coefficient d'ionisation est exprimé comme suit:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (2.17)$$

Où ν est le nombre total de particules résultantes de la dissociation et α est le coefficient de dissociation.

Le coefficient d'ionisation i est égal à ν pour une dissociation totale, et il est égal à 1 pour une dissociation nulle.

2.9 Caractères quantitatifs des solutions

2.9.1 Concentration osmolaire (l'osmolarité) W

Elle présente le nombre d'osmoles par l'unité de volume de la solution. Le nombre d'osmoles d'une solution est le nombre de moles de particules dans un litre de solution. Notons que 1 osmole correspond à une mole de particules. L'osmolarité W est calculée par la formule suivante:

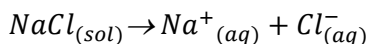
$$W = i \times C \quad (2.18)$$

Avec C est la concentration molaire de la solution et i est le coefficient d'ionisation.

1. Dans le cas d'un électrolyte fort (dissociation totale $\alpha = 1$), ce coefficient est défini comme étant: le rapport entre le nombre de particules obtenues et le nombre de molécules introduites initialement.

Exemples

a. La dissolution du chlorure de sodium NaCl:



Le nombre de particules obtenues est 2 (Na⁺ et Cl⁻);

Le nombre de molécules introduites initialement est 1(NaCl)

Le coefficient d'ionisation $i = \frac{2}{1} = 2$ et l'osmolarité $W = 2 \times C$.

b. La dissolution du K₂SO₄:



Dans ce cas :

Le nombre de particules obtenues est 3 (2 particules de K⁺ et 1 particule SO₄⁻²)

Le nombre de molécules introduites initialement est 1 (K₂ SO₄⁻²)

Le coefficient d'ionisation $i = \frac{3}{1} = 3$ et l'osmolarité $W = 3 \times C$.

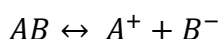
2. Dans le cas général le coefficient d'ionisation est exprimé par le relation ci-dessus (Eq. (2.17)).

2.1. Pour les solutions non électrolytiques ($\alpha = 0$) le coefficient d'ionisation prend toujours la valeur 1. L'osmolarité de ce types de solution égale à leurs molarité ($W = C$), c'est le cas de l'urée, de glucose et de saccharose.

2.2. Pour les électrolytes faibles ($0 < \alpha < 1$), le coefficient d'ionisation est calculé par formule cité ci-dessus.

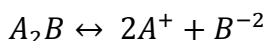
Exemple

a. Un électrolyte faible de type AB :



$p = 2$ (1 particule A⁺ et 1 particule B⁻) donc $i = 1 + \alpha$ et l'osmolarité $W = (1 + \alpha)C$.

b. Un électrolyte faible de type A₂B :



Dans ce cas $v = 3$ (2 particules de A⁺ et 1 particule de B⁻²), il vient que $i = 1 + 2\alpha$ et l'osmolarité $W = (1 + 2\alpha)C$.

2.9.2 Concentration ionique (Ionarité) Cⁱ

La concentration ionique est symbolisée par la lettre Cⁱ. Elle présente la concentration des ions dans la solution, autrement dit, le nombre d'ions dans un litre de solution, et elle est exprimée en (ion gramme/l ou bien ion-g/l).

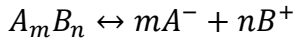
L'ionarité est donnée par la relation:

$$C^I = \alpha \nu C \quad (2.19)$$

Avec : α est le coefficient de dissociation, C est la concentration molaire et ν est le nombre d'ion fournis par la dissociation de la molécule.

Exemple

Pour un électrolyte de type $A_m B_n$ la concentration ionique C^I :



$$C^I = C^+ + C^- = \alpha m C + \alpha n C = \alpha (m + n) C$$

2.9.3 Concentration équivalente C_{eq}

La concentration équivalente est symbolisée par C_{eq} , elle représente le nombre de particules chargés par unité de volume de la solution.

Elle s'exprime en équivalent gramme/litre ou bien en Eq- gramme/l. Elle est donnée par la relation suivante :

$$C_{eq} = \sum_{i=1}^n C_i^I |Z_i| = \sum_{i=1}^n \alpha \nu_i |Z_i| C \quad (2.20)$$

Ou : C_i^I : l'ionarité de l'ion i .

Z_i : la valence de l'ion i .

Un équivalent gramme d'un ion représente la quantité en gramme de cet ion qui transporte une charge égale à un Faraday.

Notons que : $1 F = N \times e = 96500 \text{ Coulomb}$.

La Concentration équivalente totale d'une solution est $C_{eq} = C_{eq} \text{ anioniques} + C_{eq} \text{ cationiques}$

Implique que :

$$C_{eq} = \alpha \nu^+ C Z^+ + \alpha \nu^- C |Z^-| \quad (2.21)$$

D'autre part, la condition de neutralité électrique de la solution permis d'écrire :

$$\nu^+ Z^+ = \nu^- |Z^-| \quad (2.22)$$

Alors $C_{eq} = C_{eq}^+ + C_{eq}^- = 2C_{eq}^+ = 2C_{eq}^-$ avec $C_{eq}^+ = \alpha \nu^+ C Z^+$ et $C_{eq}^- = 2 \alpha \nu^- C |Z^-|$.

2.9.4 Force ionique F_i

C'est une grandeur qui exprime l'activité des électrolytes en solution, elle est donnée par la relation :

$$F_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i^I Z_i^2 \quad (2.23)$$

C_i^l : c'est l'ionarité de l'ion i et Z_i c'est sa valence.

2.10 Activité d'une solution

Dans le cas d'une solution peu diluée (solution concentrée) les interactions entre les particules du soluté modifient légèrement les lois d'équilibre, et on doit remplacer la notation de concentration molaire par celle de l'activité selon la relation suivante :

$$a = \gamma C \quad (2.24)$$

a s'exprime dans les mêmes unités que C ;

γ est le coefficient d'activité, il est sans dimension.

$\gamma \rightarrow 1$: La solution est idéale ;

$\gamma > 1$: L'interaction est positive, on dit qu'il y a attraction;

$\gamma < 1$: L'interaction est négative, on dit qu'il y a répulsion;

Pour un ion de valence Z présent dans une solution de force ionique F_i , le coefficient γ s'exprime par la relation :

$$\ln \gamma = -\frac{1}{2} Z^2 \sqrt{F_i} \quad (2.25)$$

2.11 Quotient de réaction R et la constante d'équilibre K

Dans le cas général, l'équation de réaction qui représente un équilibre chimique s'écrit :



A et B sont les réactifs et C et D sont les produits ;

a, b, c et d sont les nombres stœchiométriques.

À l'état d'équilibre et à une température constante, le quotient de réaction Q_r est donné par :

$$Q_{r, \text{éq}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K \quad (2.27)$$

La constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction est la valeur que prend le quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système $Q_{r, \text{éq}}$.

- i. K est une constante qui ne dépend que de la température ;
- ii. La constante d'équilibre K est une grandeur sans unité ;
- iii. Les constantes d'équilibre sont généralement données à 25 °C.

Exemple



$$K = \frac{[I_{2(aq)}]_{eq} [SO_4^{2-}]_{eq}^2}{[I^-]_{eq}^2 \cdot [S_2O_8^{2-}]_{eq}} \quad (2.29)$$

2.12 La conductivité électrique des électrolytes

Les solutions électrolytiques dite aussi les solutions ioniques ont la propriété de conduire l'électricité. Le passage du courant électrique dans une solution électrolytique résulte du déplacement des anions et des cations. Les cations se déplacent vers la cathode; électrode reliée au pôle négatif du générateur. Les anions se déplacent vers l'anode; électrode reliée au pôle positif du générateur.

La conductivité électrique σ d'une solution traduit sa capacité à conduire le courant électrique, elle est inversement proportionnelle à la résistivité électrique ρ .

2.12.1 La loi d'Ohm

Pour deux électrodes plongées dans une solution électrolytique (**Figure 1.1**), la loi d'ohm s'écrit :

$$U = RI \quad (2.30)$$

$$\text{alors } \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

Avec :

U est la tension en volts (V), I est l'intensité du courant en ampères (A) et R est la résistance de la solution en ohm (Ω).

D'autre part, pour une cellule conductimétrique dont la distance qui sépare ses deux électrodes est L et la surface de l'une de ses électrodes est S, la résistance de la solution est donnée par :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (2.31)$$

Avec ρ c'est la résistivité électrique de la solution en $\Omega \text{ m}$.

Autrement dit $R = K\rho$

Avec $K = \frac{L}{S}$ est appelée la constante de la cellule en m^{-1} .

La conductance G et la conductivité σ d'une solution électrolytique sont égales à l'inverse de sa résistance et de sa résistivité.

$$G = \frac{1}{R} \text{ et } \sigma = \frac{1}{\rho}$$

σ est une caractéristique de la solution et qui présente sa capacité à conduire l'électricité.

A partir de ces relations on obtient $\sigma = K G$

La conductance G est exprimée en Ω^{-1} ou bien en Siemens S

La conductivité σ est exprimée $\Omega^{-1}m^{-1}$ ou bien en $S m^{-1}$.

2.12.2 Conductivité molaire ionique λ d'un ion

Dans une solution électrolytique, chaque ion participe au passage du courant électrique. L'aptitude de chaque ion i à conduire le courant est la conductivité ionique σ_i . La conductivité de la solution électrolytique est la somme des conductivités ioniques des ions qu'elle contient:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (2.32)$$

D'autre part, chaque ion i est caractérisé par sa conductivité molaire ionique λ_i .

La conductivité ionique d'un ion monochargé est égale au produit de sa conductivité molaire ionique λ_i par sa concentration molaire C_i soit :

$$\sigma_i = \lambda_i C_i \quad (2.33)$$

avec C_i est en $mol m^{-3}$; λ_i est en $S m^2 mol^{-1}$.

Donc la conductivité électrique totale de la solution ionique est donnée par la relation suivante:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i = \sum_{i=1}^N \lambda_i C_i \quad (2.34)$$

Voici quelques valeurs des conductivités ioniques molaires λ_i données dans le tableau ci-dessous, à 25 °C.

Ions	H ⁺	HO ⁻	SO ₄ ⁻²	Ca ⁺²	Cl ⁻	K ⁺	NO ₃ ⁻	Na ⁺
$\lambda_i(S m^2 mol^{-1})$	35.00	20.00	16.00	11.90	7.63	7.35	7.14	5.00

2.12.3 Facteur influant sur la conductivité d'une solution d'un soluté unique

1. *La concentration* : Plus la concentration est élevée, plus la conductivité est grande car il y a plus de porteurs de charges.

2. *La température*: Lorsque la température augmente, l'agitation des ions augmente.

La conductance de la portion de solution augmente quand la température augmente car les ions sont plus mobiles.

4. *La nature des ions sur la conductivité* :

La conductivité d'une solution dépend de la nature des ions qui la composent.

Les conductances des trois solutions (Na^+ , Cl^-), (Na^+ , HO^-) et (H^+ , Cl^-) qui ont toutes la même concentration: 10 mmol l^{-1} sont respectivement : 0.099, 0.30 et 0.39 S m^{-1} .

Les solutions d'hydroxyde de sodium et de chlorure de sodium, qui ne diffèrent que par la nature de leur anion, ont des conductivités différentes.

Il en est de même pour les solutions de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique, qui ne diffèrent que par la nature de leur cation.