**Propriétés générales des solutions moléculaires**

**1-Propriétés colligatives :**

**Définition:** les propriétés physico-chimiques des solutions qui font intervenir le dénombrement des particules au sein de la solution.

**A - Osmose – Pression osmotique :**

**Définition:** Un transfert de **solvant** vers une solution à travers une membrane **hémiperméable ou sélective** c’est à dire imperméable au soluté considéré. Ce transfert résulte d’un effet de diffusion.

\*Dans les deux compartiments règnent les pressions P1 et P2.

***1er cas: P1 = P2 :***

Situation de déséquilibre c’est à dire que par diffusion le flux passe de 2 vers 1 => le piston va être repoussé vers la gauche.

Ce flux de solvant par diffusion est le phénomène **d’osmose**.

Calculons sa valeur: flux -- >1= -D.S. ΔC/e

e: épaisseur de la membrane

ΔC: différence de concentration pondérale du solvant est approximativement proportionnelle à Δf, différence de fraction molaire du solvant.

***2eme cas: P1 = P2 :***

Au flux de diffusion s’ajoute algébriquement un flux de filtration. Cette somme s’appelle le flux net.

 => 2 situations:

1. **P1 < P2**

Les deux flux vont dans le même sens => Le flux net est supérieur au flux de diffusion.

 **b) P1 > P2;**  ΔP = **P1 - P2 > 0**

Le flux de filtration s’oppose au flux de diffusion.

* Si ΔP >> 0 => Flux de filtration > flux de diffusion

 => Flux net va de 1 🡪 2. Cet état de déséquilibre s’appelle exosmose.

* Si ΔP 🡪 0 => Flux de filtration < flux de diffusion

 => Flux net va de 2 🡪 1. Cet état de déséquilibre s’appelle endosmose.

Y’a-t-il une différence de pression telle que le flux net soit nul c'est-à-dire telle que l’on observe un état d’équilibre ?

**Pression osmotique**

**Définition:**  On appelle pression osmotique la différence

DP = P1 - P2 nécessaire et suffisante pour que le flux de filtration compense exactement le flux de diffusion 🡪 pour que le flux net du solvant soit nul, et que soit atteint un état d’équilibre.

Le calcul de la pression osmotique est simple:

Flux de filtration = flux de diffusion

K’’.S.DP = K’.S.D. ns /nS **🡪 π = DP= K.T .ns/nS .**

La pression osmotique est proportionnelle à n, c.à.d qu’elle permet de dénombrer les particules dissoutes dispersées dans l’unité de masse du solvant.

**Loi de VAN’T HOFF :**

Il a montré que la constante de la loi de la pression osmotique est indépendante du solvant et qu’elle est égale à la constante des gaz parfaits R.

Si la solution occupe un volume V, dans lequel n moles sont dissoutes: **p.V = n.R.T .**

**Autres propriétés colligatives: Lois de Raoult :**

Une solution qui obéit à la loi de Raoult est considérée comme une solution idéale (où les interactions soluté-soluté, solvant-solvant et soluté-solvant sont très semblables).

**1ére loi de Raoult: Abaissement de la pression de vapeur :**

Les solutions liquides ont des propriétés différentes de celle d’un solvant pur 🡪 le soluté a une influence sur les propriétés du solvant. Un soluté non volatil n’a pas tendance à quitter la solution pour passer à la phase vapeur 🡪 l’addition d’un soluté non volatil dans un solvant en diminue la pression de vapeur. La diminution de la pression de vapeur dépend du nombre de particules de soluté en solution.

* La présence d’un soluté non volatil diminue le nombre de molécules de solvant par volume et à la surface de la solution, réduisant la tendance des molécules de solvant à quitter la solution.
* La température à laquelle la pression de vapeur de la solution est égale à 101.3 kPa sera plus élevée pour la solution que le solvant pur.

L’abaissement de pression de vapeur s’écrit:

ΔP = Ka . Cl.

Cl: molalité du soluté.

Ka: une constante négative, dépendant du solvant et de la température.

**2ème loi de Raoult: Elévation du point d’ébullition :**L’expérience montre que le point d’ébullition d’un solvant en solution est plus élevé que son point d’ébullition quand il est pur.

Cette élévation est donnée par: ΔTeb = Keb . Cl

Cl: la molalité
Keb: constante d’élèvation du point d’ébullition, ne dépend que du solvant pur.

**3ème loi de Raoult: Abaissement cryoscopique**:
On observe que les solutions sont congelées à une température plus basse que celle du solvant. Cet abaissement du point de congélation est donné par: ΔTc = Kc . Co

Kc: constante cryoscopique , dépend du solvant seul
 Kc(eau) = -1,86. 10-3 °K.mol-1Co: osmolarité totale de tous les solutés.

A 0 0C, un cristal de glace est en équilibre quand il est plongé dans l’eau pure. Par contre, placé dans une solution, il fond.

Dans le phénomène cryoscopique, c’est l’interface glace-liquide qui joue le rôle de membrane sélective.

L’équilibre eau-glace à 0 0C est un équilibre dynamique ou se compensent deux flux moléculaires opposés: de l’eau vers la glace et de la glace vers l’eau.
Si l’eau liquide contient un soluté, le flux eau glace est diminué et l’équilibre est rompu. Ce déséquilibre se traduit par un flux net de solvant à travers l’interface glace-eau. Autrement dit la glace fond.

II Les propriétés électriques:

1- Les solutions ioniques aqueuses

 a) Dissolution des ions dans l’eau

La force d’attraction assurant la cohésion des édifices cristallins est régie par la loi de Coulomb:

q et q’: charge de l’anion et du cation

 r : distance entre ces deux ions.

 εo : permittivité du vide.

Si l’on plonge un cristal de NaCl dans l’eau (εeau = 80 εo), la force d’attraction Coulombienne diminue de 80 🡪 la distance entre les ions augmente 🡪 la liaison s’affaiblit encore d’avantage et l’expérience se termine par une dissolution complète du cristal.

1. **Force ionique d’une solution :**

Elle caractérise l’état de la solution à l’égard de ses propriétés électrostatiques définie par:

Zi : charge de l’ion
 Ci: l’ionarité de la catégorie d’ions s’exprime en mole d’ions /l.

**C) Activité – Concentration**Lorsque les solutions ioniques ne sont pas très diluées, il y’a des interactions entre les ions 🡪 on doit remplacer la notion de la concentration molaire Cm par celle d’activité A selon la relation: **A = γCm**
A et Cm étant dans la même unité, le coefficient g est sans unité.

Pour des forces ioniques très faibles, inférieures à 0,001,
 🡪 A= Cm ( **γ** = 1).
Pour les forces ioniques égales ou supérieures à 0,1
 🡪 le coefficient **γ** sera nettement inférieur à 1 et cela d’autant plus que la valence des ions en solution est élevée.

**2- Propriétés électriques :
a) Passage du courant :**Les liquides tels que l’huile, l’eau pure et les solutions de glucose ou d’urée laissent peu ou pas du tout passer le courant électrique. Par contre les solutions ioniques aqueuses conduisent le courant électriques.

La résistance électrique R d’une solution électrolytique de résistivité r, placée dans une cuve de longueur l et section S a pour expression:

 R est en Ohm, r en Ohm.m
 l en m, S en m2



 la conductivité électrique ( Ohm-1.m-1ou
 Siemens.m-1)

**b) Mobilité ionique U** La mobilité ionique U d’un ion est la vitesse v de cet ion dans un champ électrique unité (E = 1 Volt/m).

 Un ion de charge q placé dans un champ **E** est soumis à une force **F** = q **E.**Sous l’influence de cette force, l’ion se déplace dans le solvant, mais il est freiné par la viscosité du milieu qui se manifeste par la force f définie selon la loi de Stocks:

 **f** = - 6 p h r **v**
 Lorsque les 2 force **F** et **f** sont égales, l’ion se déplace à vitesse constante:

 et

U est fonction de la nature de l’ion (q, r) et du milieu dans lequel l’ion se déplace (h).

Dans SI, U est exprimée en m2.v-1.s-1 ou en m.s-1 en précisant bien que l’on est dans un champ électrique unité.

**Existence de différence de potentiel :** Quand un métal plonge dans une solution contenant l’un de ses sels, une différence de potentiel apparait.

 A l’équilibre, le travail thermodynamique de dissolution est alors égal au travail électrique de recombinaison des ions sur l’électrode:

 R.T.lnc2/c1 = z.F.V
C2: concentration du milieu 2, C1: concentration du milieu 1
z: charge, F: faraday, V:potentiel

La différence de potentiel réalisé entre les 2 solutions est donnée par la loi de NERST:

**3- Propriétés optiques**Les propriétés optiques des solutions constituent un moyen indispensable pour préciser la nature et la quantité du corps dissous.

 **Spectre électromagnétique**C’est un ensemble continu des ondes électromagnétiques connues, classées dans l’ordre de leur longueur d’ondes, de leur fréquence et de leur énergie.

Ondes radio  ≤ Ondes em  ≤ Ondes cosmiquesE=10-9 eVE=109 eV
l = 1 km l = 10-4 nm

**La lumière appartient au domaine des ondes em**
 w = hu = hc**/**l
w: énergie; h: constante de Planck; c: célerité de la lumière; u: fréquence; l: longueur d’onde.

Cette loi s’applique à tous les photons 🡺 Lumière

400 nm ≤ visible ≤ 800 nm (Energie = 1 eV)
violet rouge

**Analyse qualitative**:

La lumière blanche est polychromatique (comporte toutes les couleurs de l’arc en ciel).

Chaque couleur possède une longueur d’onde l. Si cette lumière traverse la solution d’un colorant, l’interaction avec les molécules du colorant est différente suivant la couleur du rayon incident : Certaines couleurs apparaissent noires et la plupart deviennent colorées. Dans ce dernier cas, les solutions réémettent des radiations, soit de meme longueur d’onde que la radiation incidente, soit de longueur d’onde plus grande.

  **Analyse quantitative :

Loi fondamentale de l’absorption (Loi de Beer-Lambert)

Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité I0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière émergente I décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur x du milieu absorbant augmente.

I = I0 . e (- ax)**

a :coefficient d'absorption, caractéristique du milieu et de la longueur d'onde considérés.

Dans le cas des solutions, la loi de Beer fait intervenir les concentrations.

 I = I0 . e – e.c.xe est un coefficient caractéristique de la substance appelé coefficient d‘extinction(L mol-1 cm-1), x est l'épaisseur de la cuve (cm) et c la concentration de la solution (mol/L).Cette loi est vérifiée lorsque la solution est de c < 0,1 mol.L-1.

La relation fondamentale utilisée en spectrophotométrie est présentée sous la forme :

A= log (I0/I) = εcx

 A est l'absorbance ou densité optique

 ε est une caractéristique de la molécule. Plus e sera grand, plus la solution absorbe.
Absorbance et concentration étant proportionnelles, cette relation peut être utilisée pour réaliser des dosages.

On peut écrire en fonction de la transmission:
 T = I / Io log T= -A