

1. Viscosité des liquides et des solutions

a. Définition

Un liquide est le siège de frottements internes. Si l'on met en mouvement une région d'un liquide, on constate :

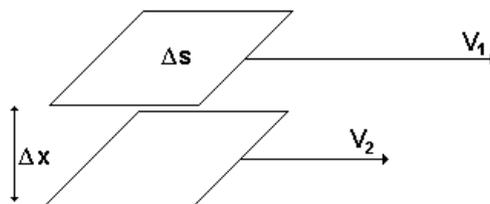
- Ce mouvement se communique de proche en proche aux régions voisines ;
- Il s'affaiblit progressivement si l'on cesse de l'entretenir.

Ces frottements liquidiens sont dus aux forces d'attraction de Van Der Waals qui s'opposent aux mouvements relatifs des molécules voisines. On donne le nom de **viscosité** à ces frottements internes des fluides.

Autrement dit, la viscosité est l'expression mécanique des liaisons intermoléculaires qu'il faut rompre pour mobiliser les molécules d'un liquide en écoulement les unes par rapport aux autres.

b. Force de viscosité – loi de Newton

Soit deux (02) petites surfaces liquides parallèles, d'aire (dS), distantes de (dx) et animées de vitesses différentes (v_1) et (v_2). Elles ont une vitesse relative $dv = v_1 - v_2$.



Les molécules se frottent les unes par rapport aux autres en se déplaçant. La force de frottement que chaque molécule exerce est donnée :

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} : \text{Loi de Newton}$$

Le coefficient de proportionnalité (η) est appelé **coefficient de viscosité** du liquide. C'est la force de frottement entre deux (02) surfaces unités quand le gradient de vitesse est égal à l'unité.

Dans le système international, l'unité de la viscosité est le pascal-seconde (Pa.s) appelée *le Poiseuille*. De façon habituelle, on utilise *la Poise* (Po), avec : 1 Pa.s = 10 Po.

Les liquides usuels ont une viscosité de l'ordre de (10^{-4}) à (10^{-3}) Pa.s (pour l'eau, à 20 °C, $\eta = 10^{-3}$ Pa.s). Elle peut atteindre 1 Pa.s pour certains liquides très visqueux comme la glycérine. La viscosité des liquides, comme tous les effets dus aux forces intermoléculaires, décroît quand la température augmente.

Remarque : dans la relation de Newton, le coefficient (η) est supposé être indépendant du gradient de vitesse (dv) et du taux de cisaillement (dv/dx). Autrement dit, la force (F) est proportionnelle à ce gradient. Ce cas simple est représenté par de liquides purs. On dit que ces liquides sont *newtoniens*.

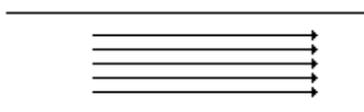
Mais pour beaucoup de solutions, en particulier macromoléculaires, la force de frottement croît moins vite que le gradient de vitesse. Si l'on désire conserver la loi de Newton, il faut admettre dans ce cas que le coefficient (η) dépend du gradient de vitesse. Ces liquides sont alors dit *non newtoniens*.

c. Régimes d'écoulement d'un liquide

On distingue trois (03) régimes d'écoulement :

• Régime de Bernoulli

Les molécules sont animées de vitesses égales et parallèles à l'axe central. L'écoulement s'effectue très bien. Ce cas n'est jamais observé en toute rigueur, il est approché, avec des diamètres assez grands et des vitesses assez faibles, quand le coefficient de viscosité (η) est faible. C'est une approximation quand le fluide réel peut être assimilé à un fluide idéal.

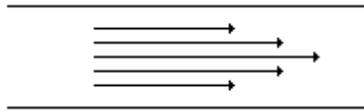


Le régime est dit stationnaire ou Bernoulli.

• Régime Poiseuille

Les molécules ont des vitesses parallèles à l'axe central dont le module, maximum sur l'axe, décroît régulièrement quand on s'en éloigne pour devenir nul au contact des parois. L'écoulement s'effectue moins bien car la viscosité n'est plus négligeable. Ce cas est observé quand les diamètres ne sont pas trop

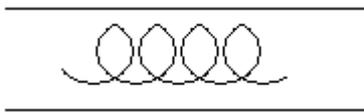
grands et les vitesses pas trop élevées. Le fluide réel semble composé de lames, ou de couches coaxiales glissent les unes sur les autres.



Le régime est dit laminaire, lamellaire, linéaire ou régime de Poiseuille.

• Régime Venturi

Les molécules ont des vitesses de module et de direction quelconques. L'écoulement s'effectue très mal. Ce cas est observé quand les vitesses sont élevées et les diamètres sont faibles. La vitesse n'est plus longitudinale, des tourbillons se créent, le fluide est brassé, les couches n'existent plus et le conduit est violemment rincé.



Le régime est dit turbulent, tourbillonnaire ou régime de Venturi.

Remarque : le premier régime est une approximation, les régimes réels sont ceux étudiés par Poiseuille et Venturi. Le passage de l'un à l'autre a lieu pour une certaine vitesse critique (v_c) qui dépend de :

- La nature du fluide (η et ρ) ;
- La géométrie du tuyau (R) ;
- Un nombre, sans dimension, appelé nombre de Reynolds (N_R).

Poiseuille a montré que :

$$v_c = \frac{N_R \eta}{\rho R}$$

Pour des tubes rectilignes, si (v_c) est une vitesse critique (maximale) :

- le régime est laminaire si $N_R < 2000$ (régime stable) ;
- le régime est turbulent si $N_R > 3000$ (Régime instable) ;
- le risque de turbulence apparaît selon les systèmes si $2000 < N_R < 3000$ (Régime instable).

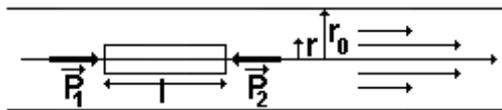
Dans de nombreuses formules, on utilise la viscosité cinématique qui est le quotient de la viscosité dynamique (η) par la masse volumique (ρ) du fluide. Elle représente la capacité de rétention des particules du fluide et quantifie sa capacité à s'épancher.

$$v = \frac{\eta}{\rho}$$

Dimension : la viscosité cinématique s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Certains utilisent le stokes (St) avec Le stokes est défini par : $1\text{St} = 10^{-4} \text{m}^2/\text{S}$.

d. Vitesse d'écoulement d'un liquide

Soit un liquide newtonien circulant en lames cylindriques dans un tube de rayon (r_0). On suppose que dans le tube, les molécules ont la même vitesse constante (vrai si (r) petit).



Les forces agissantes sont :

- Les forces motrices dues à la différence de pressions transmurales (P_1) et (P_2) sur les extrémités ($\Delta F = \Delta P \cdot S$ avec S la section du tube $= \pi r^2$) ;
- Les forces de frottement dues à la viscosité du liquide (η), selon la loi de Newton ($F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dr}$ avec S la section latérale du tube $= 2\pi r l$)

En régime stationnaire :

$$\sum \vec{F} = \vec{0} \Rightarrow \Delta P \cdot S = -\eta \cdot s \cdot \frac{dv}{dr} \quad (\text{le signe } - \text{ car qd } dr \uparrow, dv \downarrow \Rightarrow \frac{dv}{dr} < 0)$$

$$\Rightarrow \Delta P \cdot (\pi r^2) = -\eta \cdot (2\pi r l) \cdot \frac{dv}{dr} \Rightarrow dv = -\frac{\Delta P r}{2\eta l} dr$$

$$\Rightarrow \int dv = -\frac{\Delta P}{2\eta l} \int r dr \Rightarrow v = -\frac{\Delta P r^2}{4\eta l} + c$$

$$\text{Conditions aux limites : } \begin{cases} r = r_0 \Rightarrow v = 0 \\ r = 0 \Rightarrow v = v_{max} \end{cases}$$

On remplace dans l'équation donnant v :

$$0 = -\frac{\Delta P r_0^2}{4\eta l} + c \Rightarrow c = \frac{\Delta P r_0^2}{4\eta l}$$

Finalement :

$$v = -\frac{\Delta P r^2}{4\eta l} + \frac{\Delta P r_0^2}{4\eta l} = \frac{\Delta P}{4\eta l} (r_0^2 - r^2) = \frac{\Delta P r_0^2}{4\eta l} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right)$$

Si on revient à la deuxième condition aux limites :

$$v(r=0) = v_{max} = c = \frac{\Delta P r_0^2}{4\eta l}$$

$$\text{Donc : } v(r) = v_{max} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right)$$

e. Ecoulement dans un tube capillaire – loi de Poiseuille

Considérons un liquide qui s'écoule dans un conduit. Le volume de liquide (V) s'écoulant pendant un intervalle de temps (t) est dit le débit (Q) :

$$Q = \frac{V}{t}$$

$$Q = \frac{V}{t} \Rightarrow dQ = \frac{dV}{dt} = \frac{dx \cdot ds}{dt} = v \cdot ds \quad (v=x.s \text{ et } x \text{ et } s \text{ sont petits}) \dots\dots\dots 1$$

$$s = \pi \cdot r^2 \Rightarrow ds = 2\pi r dr \dots\dots\dots 2$$

$$v = \frac{\Delta P \cdot r_0^2}{4 \cdot \eta \cdot l} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \dots\dots\dots 3$$

On remplace par 2 et 3 dans l'équation 1 :

$$dQ = \frac{\Delta P \cdot r_0^2}{4 \cdot \eta \cdot l} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \cdot 2\pi r dr \Rightarrow \int_0^Q dQ = \int_0^{r_0} \frac{\Delta P \cdot r_0^2}{4 \cdot \eta \cdot l} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \cdot 2\pi r dr$$

$$\Rightarrow Q = \frac{\Delta P \cdot \pi}{2 \cdot \eta \cdot l} \int_0^{r_0} (r_0^2 - r^2) \cdot r dr$$

$$\Rightarrow Q = \frac{\Delta P \cdot \pi}{2 \cdot \eta \cdot l} \left(\int_0^{r_0} r_0^2 \cdot r \cdot dr - \int_0^{r_0} r^3 \cdot dr \right)$$

$$\Rightarrow Q = \frac{\Delta P \cdot \pi}{2 \cdot \eta \cdot l} \left[\frac{r_0^2 \cdot r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right]_0^{r_0} \Rightarrow Q = \frac{\Delta P \cdot \pi}{2 \cdot \eta \cdot l} \left[\frac{r_0^4}{2} - \frac{r_0^4}{4} \right]$$

$$\Rightarrow Q = \frac{\Delta P \cdot \pi \cdot r_0^4}{8 \cdot \eta \cdot l} : \text{Loi de Poiseuille}$$

ΔP appelée aussi perte de charge qui représente l'énergie nécessaire à l'écoulement du liquide.

Par analogie électrique de la loi de poiseuille, on peut écrire :

$$\Delta P = R \cdot Q$$

avec R représente la résistance hydraulique ou vasculaire ou résistance à l'écoulement. Elle se mesure en Pa.s/m³.

Cette analogie permet d'écrire :

- Si des tubes sont associés en parallèle, les pertes de charges sont identiques et les débits s'ajoutent ;
- Si les tubes sont associés en série, le débit est le même pour toutes les sections et les pertes de charges s'ajoutent.

Pour maintenir l'écoulement dans son conduit, il faut fournir une puissance (P) égale à celle dissipée par les forces de frottement, ou encore par la résultante des forces de pression :

$$P = \frac{dW}{dt} = \frac{F \cdot dx}{dt} = F \cdot v_{moy} = \Delta P \cdot S \cdot v_{moy} = Q \cdot \Delta P$$

f. Résistance opposée par un liquide – loi de Stokes

Une molécule (ou un solide) sphérique de rayon (r) qui se déplace à une vitesse (v) dans un liquide rencontre de celui-ci une résistance due à sa viscosité, cette force vaut :

$$F = f v = k \eta v = 6 \pi r \eta v : \text{Loi de Stokes}$$

Avec : f est le coefficient des frottements, k est le facteur de forme de la molécule (=6πr) dans le cas d'une molécule sphérique.

Si la force motrice est la pesanteur (corrigée de la poussée d'Archimède), la vitesse de la chute devient constante quand cette force motrice est équilibrée par la force de frottement ; en simplifiant, on trouve :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$$

Où (ρ_1) et (ρ_2) désignent les masses volumiques du solide et du liquide, et (g) l'intensité de la pesanteur. En simplifiant, on trouve :

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9 \cdot \eta}$$

g. Mesure de la viscosité

L'appareil de mesure de la viscosité est dit viscosimètre qui est caractérisé par une constante dite constante de viscosimètre (A) qui ne dépend que de sa géométrie tel que :

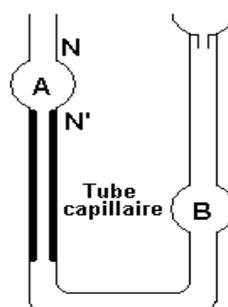
$$v = A \cdot t$$

Où t est le temps d'écoulement du fluide.

La mesure de la viscosité recourt à plusieurs méthodes utilisant l'une des lois vus précédemment.

• Viscosimètre d'Ostwald - Méthode utilisant la loi de Poiseuille

L'appareil utilisé sert à mesurer des viscosités relatives. Le liquide de viscosité (η_1) , situé dans le réservoir (A) s'écoule vers le réservoir (B) par un tube capillaire. On mesure le temps (t_1) que met le liquide pour descendre du niveau (N) au niveau (N'). On recommence, à la même température, la même mesure avec un liquide de viscosité inconnue (η_0) et soit (t_0) le temps mesuré.



Le volume (V) étant le même pour les deux liquides, on peut écrire la relation suivante entre les débits (Q_1) et (Q_0) avec ($Q = \frac{V}{t}$):

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{V/t_1}{V/t_0} \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_0} = \frac{t_0}{t_1}$$

En considérant la relation de Poiseuille ($Q = \frac{\Delta P \cdot \pi \cdot r_0^4}{8 \cdot \eta \cdot l}$), le rapport des débits vaut :

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{\eta_0 \cdot \Delta P_1}{\eta_1 \cdot \Delta P_0} = \frac{\eta_0}{\eta_1} \cdot \frac{P_1}{P_0}$$

En effet, dans les deux expériences, les pressions motrices (P_1) et (P_0) sont des pressions hydrostatiques. Leur rapport est donc égal à celui des masses volumiques (ρ_1) et (ρ_0). En rapprochant les deux relations précédentes, on obtient :

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{\rho_1 \cdot t_1}{\rho_0 \cdot t_0} \Rightarrow \eta_0 = \eta_1 \cdot \frac{\rho_0 \cdot t_0}{\rho_1 \cdot t_1}$$

- **Viscosimètre de Hoppler - Méthode utilisant la loi de Stokes**

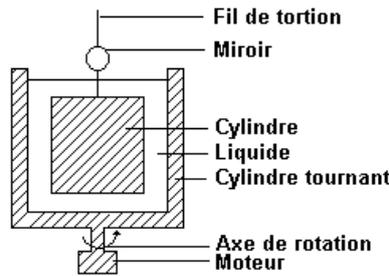
On mesure le temps de chute d'une sphère solide entre deux (02) divisions de l'appareil, d'abord dans un liquide de viscosité connue (η_1), puis dans un liquide étudié (η_0). La formule de Stokes permet d'écrire :

$$\frac{t_0}{t_1} = \frac{v_1}{v_0} = \frac{\eta_0 \cdot (\rho_2 - \rho_1)}{\eta_1 \cdot (\rho_2 - \rho_0)} \Rightarrow \eta_0 = \eta_1 \cdot \frac{(\rho_2 - \rho_0)}{(\rho_2 - \rho_1)} \cdot \frac{t_0}{t_1}$$

Avec (ρ_2) la masse volumique de la sphère solide.

- **Viscosimètre de Couette et Michaelis - Méthode utilisant la loi de Newton**

Un récipient cylindrique est animé d'un mouvement de rotation uniforme. Un deuxième cylindre, plein, rigoureusement coaxial au précédent, est suspendu à un fil de torsion. Soumis un couple dû à la viscosité, le cylindre coaxial prend une nouvelle position d'équilibre : l'angle de rotation, qu'on peut mesurer par un procédé optique, est proportionnel à la viscosité du liquide. Ce peut être une mesure absolue et instantanée.



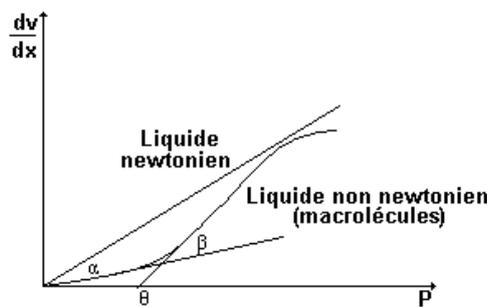
La viscosité est donnée :

$$\eta = A \cdot \frac{\alpha}{\omega}$$

Avec : (α) l'angle de rotation de cylindre central de rayon (r_2) ; (ω) vitesse angulaire constante avec laquelle le cylindre externe tourne et (A) constante qui regroupe toutes les caractéristiques géométriques de l'appareil, elle est donnée souvent par le constructeur (constante du viscosimètre).

h. Viscosité des solutions micromoléculaires et macromoléculaires

La viscosité varie selon la nature et la concentration du soluté pour un solvant donné. La viscosité croit quand le gradient (dv/dx) augmente car les macromolécules se comportent comme un liquide non newtonien.



$$\left. \begin{aligned} F &= \eta \cdot s \cdot \frac{dv}{dx} \\ P &= \frac{F}{s} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \eta = \frac{P}{dv/dx} = \cot g \alpha$$

Un liquide non newtonien commence à s'écouler quand la pression atteint une pression critique (P_c) :

$$P_c = P - \theta = \eta' \cdot \frac{dv}{dx} : \text{Équation de Bingham}$$

$$\eta' = \cot g \beta = \frac{P - \theta}{dv/dx}$$

Avec :

Comme la viscosité change en fonction de la concentration et d'autres paramètres (Nature). Et pour en rendre compte, on définit la viscosité réduite :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_r - 1}{C}$$

Où (η_r) est la viscosité relative et (C) la concentration.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Où (η) est la viscosité d'une solution colloïdale, (η_0) la viscosité du solvant et ($\eta_s = \eta_r - 1$) la viscosité spécifique.

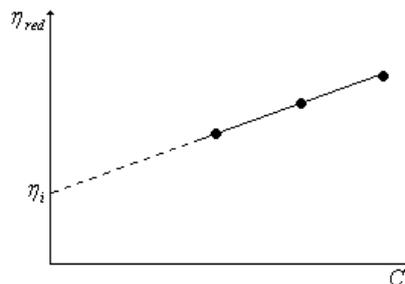
La viscosité intrinsèque caractérisant les macromolécules s'obtient en faisant :

$$\lim \left(\frac{\eta_r - 1}{C} \right)$$

Donc :

$$\eta_i = \lim \left(\frac{\eta_r - 1}{C} \right) = \frac{\eta_s}{C} ; (\eta_i) \text{ en } (m^3/Kg).$$

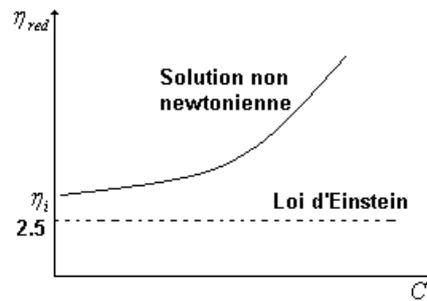
Graphiquement, on trouve (η_i) en extrapolant $\eta_r = f(C)$



Einstein a montré que pour les particules sphériques, rigides et indépendantes les unes des autres :

$$\eta_i = \lim \left(\frac{\eta_s}{C} \right) = 2,5$$

Reste constante pour des solutions quasi newtoniennes.



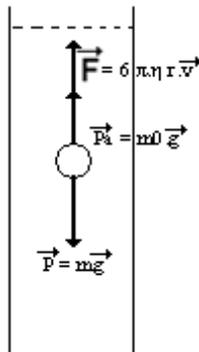
L'allure de la courbe s'explique par des origines diverses :

- Solvation des molécules qui augmente le rayon des particules donc les frottements entre molécules ;
- Asymétrie moléculaire, la polymérisation ou toute association des molécules ;
- Le pH du milieu (effet électro – visqueux lié au potentiel électrocinétique), (η) est minimale si $pH = pHi$ car dans ce cas les interactions entre ions sont faibles.

2. Sédimentation

La sédimentation permet de séparer une dispersion solide au sein d'un liquide ou une dispersion liquide dans un autre liquide non miscible, de densités différentes sous l'effet de la gravitation.

Soit une particule de masse (m), assimilée à une sphère de rayon (r) dispersée dans un liquide de viscosité (η).



En négligeant les forces secondaires (mouvement Brownien, forces électriques, ..), la particule sera soumise à trois (03) forces :

- Le poids ($P = mg$) ;
- La poussée d'Archimède ($Pa = m_0 \cdot g$) ;
- Les forces de frottement données par la loi de Stockes ($F = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$) où (v) la vitesse de sédimentation.

Selon le principe fondamental de la dynamique :

$$\sum \vec{F} = m \cdot \vec{\gamma} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \Rightarrow \vec{P} + \vec{Pa} + \vec{F} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt}$$

Après projection :

$$P - Pa - F = m \cdot \frac{dv}{dt}$$

En régime stationnaire :

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} = 0 &\Rightarrow P - Pa - F = 0 \\ &\Rightarrow (m \cdot g) - (m_0 \cdot g) - (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v) = 0 \\ &\Rightarrow 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v = (m - m_0) \cdot g \end{aligned}$$

Et puisque : $m = \rho \cdot V = \rho \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3\right)$ et $m_0 = \rho_0 \cdot V = \rho_0 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3\right)$ avec ρ et ρ_0 masses volumiques de la particule et le liquide. On aura :

$$6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 (\rho - \rho_0) \cdot g \Rightarrow v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}{9 \cdot \eta}$$

3. Centrifugation

Lorsque l'écart entre les densités de la substance à sédimenter et celle du liquide est faible, la sédimentation est gênée par l'agitation thermique, il faut pour séparer ces particules des forces plus intenses que la gravité.

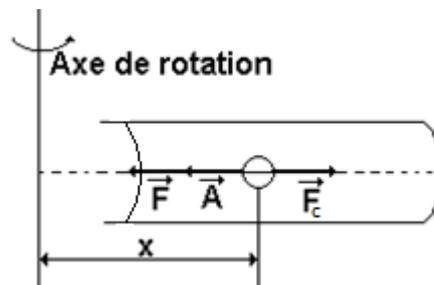
La centrifugation permet de remplacer l'accélération de la pesanteur (g) par une accélération centrifuge (a_c) plus importante, qui vaut : $a_c = w^2 \cdot x$

Avec : (w) vitesse de rotation et (x) distance séparant la particule de l'axe de rotation.

a. Cas général

La particule est soumise à trois (03) forces :

- Force centrifugeuse remplaçant le poids ($F_c = m \cdot w^2 \cdot x$) ;
- Force remplaçant la poussée d'Archimède ($A = m_0 \cdot w^2 \cdot x$) ;
- Forces de frottement due à la viscosité du liquide ($F = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v$).



Selon le principe fondamental de la dynamique :

$$\sum \vec{F} = m \cdot \vec{\gamma} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \Rightarrow \vec{F} + \vec{A} + \vec{f} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt}$$

Après projection :

$$F - A - f = m \cdot \frac{dv}{dt}$$

En régime stationnaire :

$$\begin{aligned}
\frac{dv}{dt} = 0 &\Rightarrow F - A - f = 0 \\
&\Rightarrow (m \cdot w^2 \cdot x) - (m_0 \cdot w^2 \cdot x) - (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v) = 0 \\
&\Rightarrow 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v = (m - m_0) \cdot w^2 \cdot x \\
&\Rightarrow 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot x \\
&\Rightarrow 9 \cdot \eta \cdot v = 2 \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot x
\end{aligned}$$

Pour étudier les dimensions de la particule :

$$\begin{aligned}
9 \cdot \eta \cdot v = 2 \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot x &\Rightarrow 2 \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot x = 9 \cdot \eta \cdot \frac{dx}{dt} \\
&\Rightarrow \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{\eta} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot dt = \frac{dx}{x} \\
&\Rightarrow \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{\eta} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} \\
&\Rightarrow \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{\eta} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot (t_2 - t_1) = \ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right) \\
&\Rightarrow r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot \ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right)}{2 \cdot w^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (t_2 - t_1)}}
\end{aligned}$$

b. Cas des macromolécules – ultracentrifugation

Dans ce cas la masse (m) de la macromolécule est remplacée par sa masse molaire (M), avec :

$$M = m \cdot N_a$$

Avec, (M) masse molaire ; (m) masse de la macromolécule et (N_a) nombre d'Avogadro.

En régime stationnaire (démonstration vue précédemment) :

$$\begin{aligned}
 w^2 \cdot x \cdot (m - m_0) &= 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \Rightarrow m \cdot w^2 \cdot x - \left(m \cdot \frac{\rho_0}{\rho}\right) \cdot w^2 \cdot x = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v & \text{car: } \left. \begin{array}{l} m_0 = \rho_0 \cdot V \\ m = \rho \cdot V \end{array} \right\} \Rightarrow m_0 = m \cdot \frac{\rho_0}{\rho} \\
 \Rightarrow Na \cdot m \cdot w^2 \cdot x - Na \cdot m \cdot w^2 \cdot x \cdot \frac{\rho_0}{\rho} &= Na \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \\
 \Rightarrow Na \cdot m \cdot w^2 \cdot x \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) &= 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \cdot Na \\
 \Rightarrow M \cdot w^2 \cdot x \cdot \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) &= f \cdot v \cdot Na \\
 \Rightarrow M \cdot w^2 \cdot x \cdot \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) &= \phi \cdot v
 \end{aligned}$$

Où (f) coefficient de frottement ($f = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta$) et (ϕ) coefficient molaire ($\phi = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot Na$).

c. Constante de Svedberg

D'après ce qu'on a vu précédemment : $M \cdot w^2 \cdot x \cdot \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) = \phi \cdot v$ et on pose : $\frac{1}{\rho} = \bar{V}$ définissant le volume massique de la molécule.

Donc : $M = \frac{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \cdot Na}{w^2 \cdot x \cdot (1 - \rho_0 \cdot \bar{V})} \Rightarrow M = \frac{Na \cdot f \cdot S}{(1 - \rho_0 \cdot \bar{V})}$ avec $\left(S = \frac{v}{w^2 \cdot x} = \frac{dx/dt}{w^2 \cdot x}\right)$ définit la constante de Svedberg qui caractérise les macromolécules.

Pour la plupart des macromolécules (S) varie de 10^{-13} à $200 \cdot 10^{-13}$ seconds. On introduit l'unité Svedberg (Sv) tel que $1 \text{ Sv} = 10^{-13} \text{ s}$.

Autre expression de (S) est donnée par :

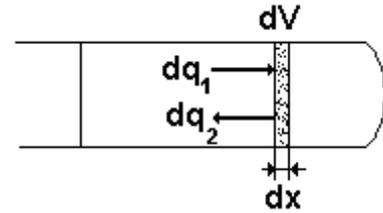
$$S = \frac{dx/dt}{w^2 \cdot x} \Rightarrow S \cdot w^2 \cdot dt = \frac{dx}{x} \Rightarrow S \cdot w^2 \cdot \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} \Rightarrow S \cdot w^2 \cdot (t_2 - t_1) = \ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right) \Rightarrow S = \frac{\ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right)}{w^2 \cdot (t_2 - t_1)}$$

d. Mesure de masse moléculaire par équilibre de sédimentation

La force centrifuge tend à augmenter la concentration des protéines vers les parties éloignées de l'axe de rotation du tube. De l'autre côté la force résistance tend à s'opposer à la sédimentation. On obtient donc un équilibre lorsque les forces sont égales.

A l'équilibre, il suffit d'écrire que la quantité de la substance (dq) passant par unité de temps (dt) à travers l'unité de surface est nulle.

$$\frac{dq}{dt} = 0 \text{ soit } \overrightarrow{dq_1} + \overrightarrow{dq_2} = dq = 0$$



Soit C la concentration de substance dans le volume considéré.

$$\text{Par définition : } C = \frac{dq_1}{dV} \Rightarrow dq_1 = C \cdot dV \Rightarrow dq_1 = C \cdot s \cdot dx$$

D'autre part (dq_2) est donnée par la loi de Fick (diffusion) :

$$dq_2 = -D \cdot s \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt \text{ avec } (D) \text{ coefficient de diffusion (} D = \frac{K \cdot T}{f} \text{)}$$

En remplaçant (dq_1) et (dq_2) dans l'équation précédente :

$$dq_1 + dq_2 = 0 \Rightarrow C \cdot s \cdot dx - D \cdot s \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt = 0 \Rightarrow C \cdot dx = D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt$$

$$\text{En remplaçant } (D) \text{ par sa valeur (} D = \frac{R \cdot T \cdot S}{M \cdot (1 - \rho_0 \cdot \bar{V})} \text{)}$$

$$C \cdot dx = \left(\frac{R \cdot T \cdot S}{M \cdot (1 - \rho_0 \cdot \bar{V})} \right) \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt \Rightarrow C \cdot dx = \left(\frac{R \cdot T \cdot v}{M \cdot w^2 \cdot x \cdot (1 - \rho_0 \cdot \bar{V})} \right) \cdot \frac{dC}{dx}$$

$$\Rightarrow C \cdot dx = \left(\frac{R \cdot T \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)}{M \cdot w^2 \cdot x \cdot (1 - \rho_0 \cdot \bar{V})} \right) \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt \Rightarrow C \cdot dx = \left(\frac{R \cdot T}{M \cdot w^2 \cdot x \cdot (1 - \rho_0 \cdot \bar{V})} \right) \cdot dC$$

$$\Rightarrow \frac{dC}{C} = \left(\frac{M \cdot w^2 \cdot (1 - \rho_0 \cdot \bar{V})}{R \cdot T} \right) \cdot x \cdot dx \Rightarrow \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C} = \left(\frac{M \cdot w^2 \cdot (1 - \rho_0 \cdot \bar{V})}{R \cdot T} \right) \cdot \int_{x_1}^{x_2} x \cdot dx$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right) = \left(\frac{M \cdot w^2 \cdot (1 - \rho_0 \cdot \bar{V})}{R \cdot T} \right) \cdot \frac{(x_2^2 - x_1^2)}{2}$$

$$\Rightarrow M = \frac{2 \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right)}{M \cdot w^2 \cdot (1 - \rho_0 \cdot \bar{V}) \cdot (x_2^2 - x_1^2)}$$

Cette formule permet de calculer la masse molaire (M) par deux (02) mesures de concentrations, réalisées par procédé optique à deux (02) distances différentes de l'axe de rotation.

e. Applications

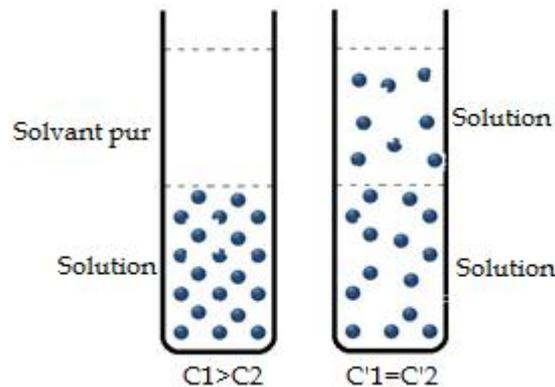
- Détermination de la masse molaire ;
- Séparation d'un mélange (la crème du lait, extraction des huiles,...) ;
- Vérification de la pureté d'un extrait macromoléculaire ;
- Caractérisation, par la constante de Svedberg, les acides nucléiques ;
- Séparation des éléments figurés dans le sang (globules rouges, blancs et plaquettes en suspension dans le plasma sanguin) ;
- Séparation des composés cellulaires ;
- Dessiccation des boues pour le traitement des eaux usées.

4. Les phénomènes de diffusion

a. Diffusion libre :

- **Mise en évidence :**

Soit un récipient séparé en deux parties (solvant pur : eau et solution : soluté + solvant) par une interface nette.



Les molécules de soluté ont tendance à passer du compartiment 1 (forte concentration) au compartiment 2 (faible concentration) pour rétablir l'équilibre des concentrations de part et de l'autre du récipient. Ce phénomène est appelé **diffusion**.

Ce phénomène de diffusion est analogue à celui de la diffusion d'un gaz dans un volume vide. C'est une conséquence pour tout système de la recherche d'un désordre total. Ce phénomène reste le même si on place à l'interface une membrane perméable et il est régi par les lois de Fick.

- **1ère loi de Fick :**

L'équation fondamentale de la diffusion est donnée par la première loi de Fick suivante :

$$dq = -D \cdot S \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt$$

Avec :

- dq : quantité de matière diffusée
- D : coefficient de diffusion (m^2/s)
- S : section perpendiculaire avec le sens de la diffusion (m^2)
- dC/dx : gradient de concentration du soluté
- dt : temps (s)

Le signe (-) correspond au fait que la diffusion s'effectue dans le sens des concentrations décroissantes (dC diminue quand dx augmente).

Remarque :

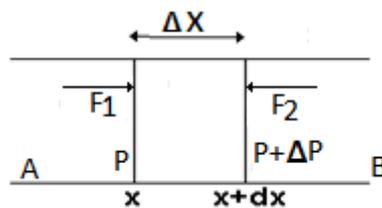
- Si C est une concentration pondérale (dq) est exprimée en masse.
- Si C est une concentration molaire (dq) est exprimée en mole.

En supposant que les particules qui diffusent sont sphériques, le coefficient de diffusion est :

$$D = \frac{KT}{f}$$

- Avec : K : Constante de Boltzmann (=R/Na)
 T : Température absolue
 f : Coefficient des frottements (selon Stokes = $f = 6.\pi.r.\eta$)

Démonstration :



Soit deux (02) compartiments séparés par la frontière 1-2. Il existe deux (02) forces opposées qui agissent sur les deux (02) faces de la frontière :

- Une force motrice due à l'agitation thermique (donc elle est proportionnelle à T).
- Une force résistante due aux frottements dépendante de la viscosité du milieu.

Les mécanismes moléculaires de diffusion s'expliquent par ces deux forces.

La résultante de ces deux (02) forces motrices est égale à :

$$\Delta F = F_1 - F_2 = P.S - (P + \Delta P).S = -\Delta P.S \dots\dots\dots 1$$

- Avec : P : pression exercée par le mouvement des molécules ;
 S : section.

La force agissante sur une molécule qui se trouve dans le volume ($\Delta V = S.\Delta x$) est : $F_m = \frac{\Delta F}{\Delta n}$ avec Δn le nombre de molécules dans le volume ΔV donné par :

$$C = \frac{\Delta n}{\Delta V} = \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta x} \Rightarrow \Delta n = C_m \cdot S \cdot \Delta x \dots\dots\dots 2$$

Donc :

$$\begin{aligned} F_m &= \frac{\Delta F}{\Delta n} \Rightarrow F_m = \frac{\Delta F}{C \cdot S \cdot \Delta x} \\ &\Rightarrow F_m = \frac{-\Delta P \cdot S}{C \cdot S \cdot \Delta x} \\ &\Rightarrow F_m = \frac{-\Delta P}{C \cdot \Delta x} \dots\dots\dots 3 \end{aligned}$$

Pour des solutions diluées ou pour les gaz, on peut appliquer la loi des gaz parfaits pour une seule molécule ($n = 1$) :

$$P \cdot V = R \cdot T \Rightarrow P = \frac{R \cdot T}{V} = \frac{R \cdot T \cdot N_a}{V \cdot N_a} = \frac{K \cdot T \cdot N_a}{V} \dots\dots\dots 4$$

Par définition de la concentration moléculaire :

$$C_{mol\acute{e}culaire} = N_a \cdot C_m = N_a \cdot \left(\frac{n}{V}\right) = \frac{N_a}{V} \text{ car } n=1 \dots\dots\dots 5$$

Donc :

$$P = \frac{K \cdot T \cdot N_a}{V} = C_m \cdot K \cdot T \Rightarrow \Delta P = \Delta C_m \cdot K \cdot T \dots\dots\dots 6$$

On remplace par 6) dans 3) :

$$F_m = \frac{-\Delta P}{C_m \cdot \Delta x} \Rightarrow F_m = \frac{-\Delta C \cdot K \cdot T}{C \cdot \Delta x} \dots\dots\dots 7$$

D'après la loi de Stokes, les molécules sphériques subissent du côté liquide l'action des frottements F qui vaut :

$$F = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v \dots\dots\dots 8$$

A l'équilibre, la force agissante sur la molécule (formule 7) est équilibrée par les forces de frottements (formule 8), on peut écrire :

$$F_m = F \Leftrightarrow \frac{-\Delta C \cdot K \cdot T}{C \cdot \Delta x} = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v \Rightarrow C \cdot v = -\frac{\Delta C \cdot K \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot \Delta x} \dots\dots\dots 9$$

Or que :

$$C \cdot v = \left(\frac{\Delta n}{\Delta V}\right) \cdot \left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right) = \left(\frac{\Delta n}{S \cdot \Delta x}\right) \cdot \left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right) = \left(\frac{\Delta n}{\Delta t}\right) \cdot \left(\frac{1}{S}\right)$$

D'autre part, la quantité de matière donnée par la loi de Fick est :

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

Donc ;

$$C \cdot v = \left(\frac{\Delta n}{\Delta t}\right) \cdot \left(\frac{1}{S}\right) = \left(-D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}\right) \cdot \left(\frac{1}{S}\right) = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \dots\dots\dots 10$$

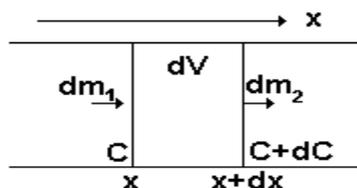
Par égalité de 9) et 10) :

$$C \cdot v = -\frac{\Delta C \cdot K \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot \Delta x} = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \Rightarrow D = \frac{K \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta} \Rightarrow D = \frac{K \cdot T}{f}$$

• **2ème loi de FICK :**

Considérons la diffusion dans une solution :

- La concentration au point (x) est (C) ;
- La concentration au point (x+dx) est $(C + dC = C + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dx)$.



➤ En (x), la quantité (dm₁) qui entre dans le volume (dV) pendant un temps (dt) est :

$$dm_1 = -D \cdot S \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt$$

➤ En (x+dx), la quantité (dm₂) qui sort du volume (dV) pendant un temps (dt) est :

$$dm_2 = -D \cdot S \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(C + \frac{\partial C}{\partial x} dx\right) \cdot dt \Rightarrow dm_2 = -D \cdot S \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dt - D \cdot S \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx \cdot dt$$

Et puisque :

$$dm = dm_1 - dm_2 \Rightarrow dm = -D.S. \frac{dC}{dx} . dt - \left(-D.S. \frac{\partial C}{\partial x} . dt - D.S. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} . \partial x . dt \right)$$

$$\Rightarrow dm = D.S. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} . \partial x . dt$$

$$\Rightarrow dm = D. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} . dV . dt$$

D'autre part, on sait que :

$$dm = dC . dV \Rightarrow dm = \frac{\partial C}{\partial t} . dt . dV$$

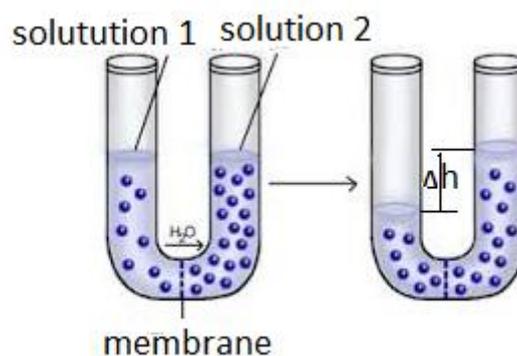
Donc, finalement :

$$dm = D. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} . dV . dt = \frac{\partial C}{\partial t} . dt . dV \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = D. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} . 2^{\text{ème}} \text{ loi de Fick.}$$

b. Diffusion à travers une membrane : L'Osmose

- Mise en évidence :

Soit un récipient séparé en deux parties par une membrane semi (hémi ou demi)-perméable.



Dans un système, si l'homogénéisation ne peut se faire par diffusion des molécules de soluté, elle tend à se faire par diffusion des molécules de solvant : ce phénomène est appelé **osmose**.

On met en évidence l'osmose par le passage de molécules ou d'ions à travers une membrane semi-perméable (perméable uniquement au solvant et imperméable aux solutés) qui sépare deux solutions de concentration différente.

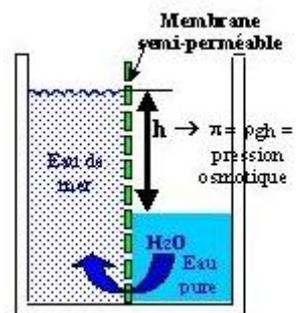
Tant que les deux solutions ne contiennent pas le même nombre de particules dissoutes par unité de volume, on observe un déplacement de l'eau (ou du solvant) du compartiment le plus dilué vers le compartiment le plus concentré, qui tend à équilibrer les concentrations.

L'osmose est à l'origine de la turgescence et la plasmolyse de la cellule végétale.

- **Pression osmotique : loi de Van't Hoff**

La membrane qui est perméable à l'eau (solvant), sépare deux compartiments de mêmes volumes, l'un contenant de l'eau pure et l'autre une solution (eau de mer).

Au début $F_{\text{eau}} \gg F_{\text{eau de mer}}$: on observe le passage de l'eau dans le compartiment contenant la solution jusqu'à un niveau donné h ;



A la hauteur h , $F_{\text{eau}} = F_{\text{eau de mer}}$, la contre pression hydrostatique (le fait que le niveau augmente, provoque le flux de sortie) arrête le phénomène. Cette contre pression hydrostatique est la pression osmotique $\pi = \Delta P = \rho gh$;

Pour empêcher le flux d'eau, il faut exercer une pression sur la surface qui équilibrera la pression osmotique.

La pression osmotique est, par définition, la pression qu'il faudrait exercer sur une solution pour l'amener à un état d'équilibre (=absence de flux net) avec le solvant dont elle est séparée par une membrane à perméabilité sélective.

- Deux solutions dont les pressions osmotiques sont égales sont dites **isotoniques** ;
- En cas d'inégalité, elles sont **hypertoniques** ou **hypotoniques** l'une par rapport à l'autre, une solution étant choisie comme référence.
 - La solution la plus concentrée en soluté est dite hypertonique par rapport à l'autre.
 - La solution la moins concentrée en soluté (solution diluée) est dite hypotonique par rapport à l'autre.

La pression osmotique π d'une solution est proportionnelle à la molarité de la solution et à sa température tel que :

$$\left. \begin{array}{l} \pi V = nRT \\ C_m = \frac{n}{V} \end{array} \right\} \Rightarrow \pi = C_m RT : \text{Formule de Van't Hoff}$$

Cette loi montre que la pression osmotique d'une solution est indépendante de la nature du solvant ainsi que celle du soluté.

- **Détermination de la masse molaire :**

La loi de Van't Hoff permet de déterminer la masse molaire du soluté selon :

$$\left. \begin{array}{l} \pi V = nRT \\ n = \frac{m}{M} \\ C_p = \frac{m}{V} \end{array} \right\} \Rightarrow M = \frac{C_p RT}{\pi}$$

Exemple : calculer la masse molaire d'albumine, si 145g de l'albumine est dissout dans 210cm³ d'eau donne une pression osmotique de 0,00989atm à 25°C.

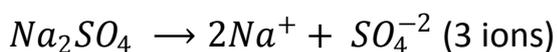
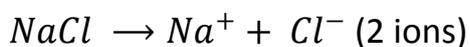
Corrigé :

$$\left. \begin{array}{l} \pi = C_m RT \\ C_m = \frac{n}{V} \\ n = \frac{m}{M} \end{array} \right\} \Rightarrow M = \frac{mRT}{\pi V} \Rightarrow M = \frac{145 \cdot 10^{-3} * 8,31 * (273 + 25)}{0,00989 * 1,013 \cdot 10^5 * 210 \cdot 10^{-6}} \Rightarrow M =$$

- **Cas des électrolytes :**

Si le soluté est dissociable, il n'est pas neutre, la pression osmotique augmente et l'effet osmotique est différent suivant la réaction.

Exemple :

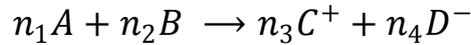


En général, pour un corps de molarité C_m , dont chaque molécule se dissocie en β particules, il faut considérer non pas la molarité mais l'**osmolarité** qui indique le nombre de particules osmotiquement activés par unité de volume. Donc :

$$\pi = \beta C_m R T$$

Avec β est le nombre de dissociation ou le nombre de particule libérées par une molécule et $w = \beta C_m$ est l'osmolarité de la solution.

Calcul de β :



- $\beta = 1 + \alpha(\gamma - 1)$ tel que : α est taux de dissociation (0 pas de dissociation et 1 dissociation complète) et γ est le nombre d'ions libérés par une molécule totalement dissociée ($=n_3+n_4$) ;
- $\beta = (1 - \alpha) \cdot (n_1 + n_2) + \alpha \cdot (n_3 + n_4)$.

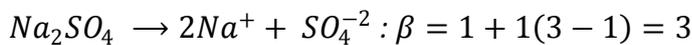
Exemple : On dispose d'une solution contenant 11,4 g de Na_2SO_4 dans 200 ml d'eau opposée à de l'eau pure à travers une membrane hémiperméable. Quelle est la pression osmotique de cette solution à $0^\circ C$? on donne $R=8,31J/mol.K$; $MM_{Na} = 23$ g/mol ; $MM_S = 32$ g/mol ; $MM_O = 16$ g/mol.

Corrigé :

$$\pi = \beta C_m R T$$

Avec :

$$\checkmark \beta = ?$$



$$\text{ou } \beta = 0 * 1 + 1 * (2 + 1) = 3$$

$$\checkmark C_m = ?$$

$$C_m = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow C_m = \frac{11,4 \cdot 10^{-3}}{(2 * 23 + 32 + 4 * 16) \cdot 10^{-3} * 200 \cdot 10^{-6}} = 401,41 \text{ mol/m}^3$$

$$\pi = \beta C_m R T \Rightarrow \pi = 3 * 401,41 * 8,31 * 273 = 2,73 \cdot 10^7 \text{ Pa}$$

- **Cas d'une solution complexe :**

Soit une solution comprenant plusieurs composants de molarité C_{m1} , C_{m2} , ..., C_{mn} . La pression osmotique de la solution est :

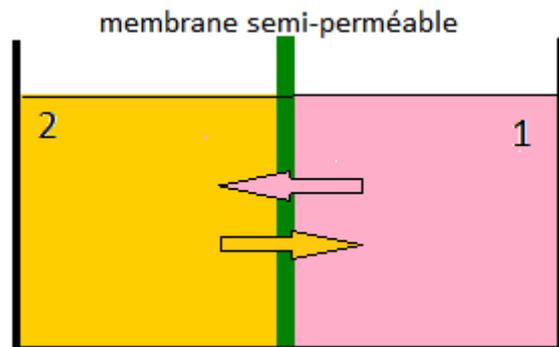
$$\pi = \beta_1 C_{m1} RT + \beta_2 C_{m2} RT + \dots + \beta_n C_{mn} RT = RT \sum_{i=1}^n \beta_i C_{mi}$$

Exemple :

- **Pression osmotique entre deux solutions :**

Soit un récipient séparé en deux parties (1 contenant une solution 1 de concentration C_{m1} et 2 contenant une solution 2 de concentration C_{m2}) par une membrane semi-perméable.

La pression osmotique résultante est donnée par :



$$\left. \begin{array}{l} \pi_1 = C_{m1}RT \\ \pi_2 = C_{m2}RT \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta\pi = \pi_1 - \pi_2 = C_{m1}RT - C_{m2}RT = (C_{m1} - C_{m2})RT$$

$$= \Delta C_m RT$$

Remarque :

- Si $(\Delta\pi) > 0 \Rightarrow$ les molécules du solvant se dirigent du compartiment 2 vers 1 ;
- Si $(\Delta\pi) < 0 \Rightarrow$ les molécules du solvant se dirigent du compartiment 1 vers 2

Exemple : Calculer la différence entre les concentrations de solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable qui provoquerait une pression osmotique de 5 atm à 37°C. $R=8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Corrigé :

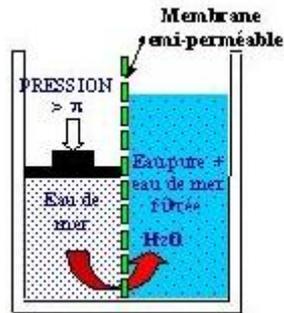
$$\Delta\pi = \pi_1 - \pi_2 = \Delta C_m RT \Rightarrow \Delta C_m = \frac{\Delta\pi}{RT}$$

$$\Delta C_m = \frac{5 * 1,013 \cdot 10^5}{8,31 * (273 + 37)} = 196,62 \text{ mol.m}^{-3}$$

c. Osmose inverse : l'Ultrafiltration

L'osmose étant caractérisée par le déplacement du solvant du milieu hypotonique (dilué) au milieu hypertonique (concentré). Si une force élevée (supérieure à $\Delta\pi$) est exercée, le flux du solvant s'effectue dans le sens

hypertonique vers l'hypotonique. Dans ce cas on observe une augmentation de la concentration : ce processus est appelé **osmose inverse** ou **ultrafiltration**.

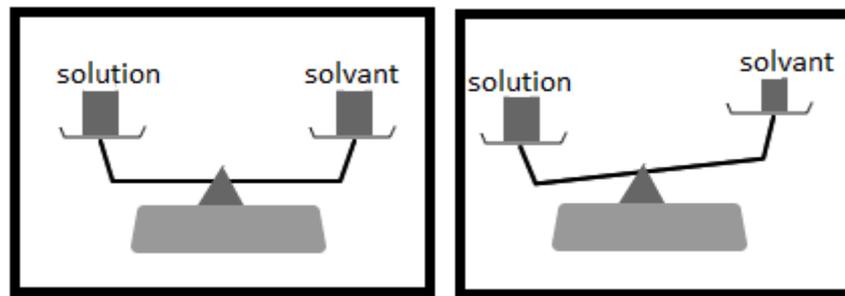


5. Lois de Raoult

a. Tonométrie

La loi de la tonométrie s'énonce ainsi : l'abaissement relatif de pression de vapeur est égal à la fraction molaire du soluté.

Si l'on place sur deux (02) plateaux d'une balance des masses égales de solution et de solvant pur, l'une et l'autre à la même température, on constate que l'équilibre ne dure pas et que le plateau contenant la solution s'abaisse. Il s'est produit en effet un flux de solvant, sous forme de vapeur, qui va diluer la solution.



La raison de ce déséquilibre est que la pression de vapeur du solvant pur est plus basse au dessus de la solution.

L'abaissement de pression de vapeur du solvant est proportionnel à l'abaissement de fraction molaire de celui-ci :

$$\Delta P = P_{\text{solvant}} - P_{\text{solution}} = P_{\text{solvant}} \cdot x_{\text{soluté}} = P_{\text{solvant}} \cdot \left(\frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} \right)$$

Ou

$$P_{\text{solution}} = P_{\text{solvant}} \cdot x_{\text{solvant}} = P_{\text{solvant}} \cdot \left(\frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} \right)$$

Si ($n_{\text{solvant}} \gg n_{\text{soluté}}$), on aura :

$$\begin{aligned} \Delta P &= P_{\text{solvant}} \cdot \left(\frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}}} \right) = P_{\text{solvant}} \cdot \left(\frac{n_{\text{soluté}} \cdot M_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} \cdot M_{\text{solvant}}} \right) \\ &= P_{\text{solvant}} \cdot \left(\frac{n_{\text{soluté}} \cdot M_{\text{solvant}}}{m_{\text{solvant}}} \right) = K_P \cdot m_l \end{aligned}$$

Avec : $K_P = P_{\text{solvant}} \cdot M_{\text{solvant}}$: constante dépendant du solvant et de la température
 $m_l = n_{\text{soluté}} / m_{\text{solvant}}$: molalité de la solution

La molalité d'une solution est le nombre de moles du soluté contenus dans 1000 g de solvant.

Exemple : la pression de vapeur d'un litre d'eau est 28,35mmHg. Que devient cette pression si on ajoute 68g de sucre (M=342g/mol) ?

Corrigé :

$$\begin{aligned} \checkmark P_{\text{solution}} &= P_{\text{solvant}} \cdot x_{\text{solvant}} = P_{\text{solvant}} \cdot \left(\frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} \right) \\ &= 28,35 * \left(\frac{1000/18}{1000/18 + 68/342} \right) = 28,25\text{mmHg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \checkmark \Delta P &= P_{\text{solvant}} - P_{\text{solution}} = P_{\text{solvant}} \cdot x_{\text{soluté}} = P_{\text{solvant}} \cdot \left(\frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} \right) \\ \Rightarrow P_{\text{solution}} &= P_{\text{solvant}} \left(1 - \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} \right) \\ &= 28,35 * \left(1 - \frac{68/342}{1000/18 + 68/342} \right) = 28,25\text{mmHg} \end{aligned}$$

b. Ebullioscopie

La loi de l'ébullioscopie s'énonce ainsi : L'élévation de la température d'ébullition est proportionnelle à la fraction molaire du soluté.

Lorsque l'on considère un solvant contenant un soluté, on remarque que la température d'ébullition du solvant avec le soluté était plus haute que la température d'ébullition du solvant seul.

L'accroissement de la température d'ébullition est donnée par :

$$\Delta T_e = T_{e \text{ solution}} - T_{e \text{ solvant}} = K_e \cdot m_l$$

Avec : K_e : constante ébullioscopique du solvant
 $m_l = n_{\text{soluté}} / m_{\text{solvant}}$: molalité de la solution

Constantes ébullioscopiques et cryoscopiques molales de quelques liquides courants

Solvant	Formule moléculaire	Point de congélation normal (°C)*	K_{cong} (°C · kg/mol)	Point d'ébullition normal (°C)*	$K_{\text{éb}}$ (°C · kg/mol)
Eau	H ₂ O	0	1,86	100	0,52
Benzène	C ₆ H ₆	5,5	5,12	80,1	2,53
Éthanol	CH ₃ CH ₂ OH	-117,3	1,99	78,4	1,22
Acide acétique	CH ₃ COOH	16,6	3,90	117,9	2,93
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	6,6	20,0	80,7	2,79

Exemple : La dissolution de 1,6g d'urée ($M=60,1\text{g/mol}$) dans 120g de solvant produit une solution dont le point d'ébullition est de 0,12°C supérieur à celui du solvant pur. Calculer la constante ébullioscopique de ce solvant.

Corrigé :

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_e &= K_e \cdot m_l \\ m_l &= \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \\ n_{\text{soluté}} &= \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow K_e = \frac{\Delta T_e \cdot M_{\text{soluté}} \cdot m_{\text{solvant}}}{m_{\text{soluté}}}$$

$$K_e = \frac{(0,12) \cdot (60,1 \cdot 10^{-3}) \cdot (120 \cdot 10^{-3})}{1,6 \cdot 10^{-3}} = 0,5409 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c. Cryoscopie

La loi de la cryoscopie s'énonce ainsi : L'abaissement de la température de congélation est proportionnel à la fraction molaire du soluté.

Lorsque l'on considère un solvant contenant un soluté, on remarque que la température de congélation du solvant avec le soluté était plus basse que la température de congélation du solvant seul.

L'abaissement de la température de congélation est donnée par :

$$\Delta T_c = T_{c \text{ solvant}} - T_{c \text{ solution}} = K_c \cdot m_l$$

Avec : K_c : constante cryoscopique du solvant
 $m_l = n_{\text{soluté}} / m_{\text{solvant}}$: molalité de la solution

Exemple : Trouver le point de congélation d'une solution qui contient 0,2 mol d'un soluté non volatil dans 1200 g de benzène. Le point de congélation du benzène est 5,5°C.
 $K_c = 5,12 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Corrigé :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_c = K_c \cdot m_l \\ m_l = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \\ \Delta T_c = T_{c \text{ solvant}} - T_{c \text{ solution}} \end{array} \right\} \Rightarrow T_{c \text{ solution}} = T_{c \text{ solvant}} - K_c \cdot \left(\frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \right)$$

$$T_{c \text{ solution}} = 5,5 - (5,12) * \left(\frac{0,2}{1200 \cdot 10^{-3}} \right) = 4,65^\circ C$$

d. Cas d'une solution complexe

Soit une solution comprenant plusieurs composants de molalité m_{l1} , m_{l2} , ..., m_{ln} .
Les lois de Raoult s'écrivent :

$$\Delta P = \beta_1 K_p m_{l1} + \beta_2 K_p m_{l2} + \dots + \beta_n K_p m_{ln} = K_p \sum_{i=1}^n \beta_i m_{li}$$

$$\Delta T_e = \beta_1 K_e m_{l1} + \beta_2 K_e m_{l2} + \dots + \beta_n K_e m_{ln} = K_e \sum_{i=1}^n \beta_i m_{li}$$

$$\Delta T_c = \beta_1 K_c m_{l1} + \beta_2 K_c m_{l2} + \dots + \beta_n K_c m_{ln} = K_c \sum_{i=1}^n \beta_i m_{li}$$