

Tutorat de Physique - UE3

Fiche propriétés colligatives des solutions

Pr Galleyrand

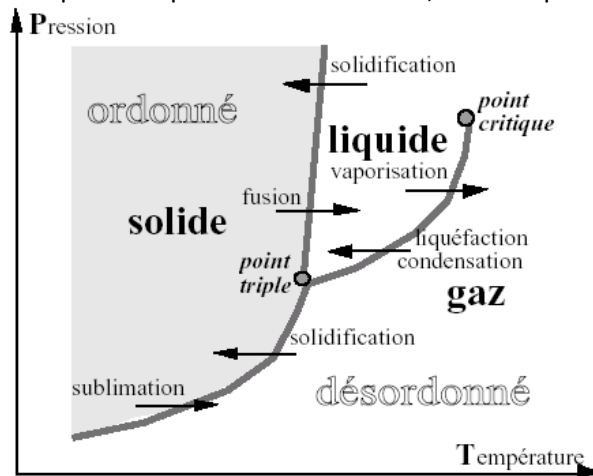
Préparée par l'ATM²

I) Propriétés Colligatives

Dans toute la suite de cette fiche, on notera p le soluté et s le solvant.

a) Diagramme de phase

On étudie un système ne comprenant qu'un seul constituant, de l'eau pure par exemple.



Il nous donne sous quel état se présente l'eau en fonction de la température et de la pression.

Dans les conditions du point triple, elle est simultanément présente sous 3 états. Au-delà du point critique, on ne fait plus la distinction entre l'état liquide et gazeux.

b) Equilibre thermodynamique de deux phases à plusieurs constituants.

On se place dans le cas où le système est composé de 2 constituants, le solvant s et le soluté p en équilibre sous 2 phases, liquide I et gazeux II. Nous allons étudier les compositions relatives de chaque phase.

$$\text{Loi de Raoult : } P_s^{II} = K \cdot x_s^I$$

La pression partielle de solvant au dessus du liquide est proportionnelle à sa fraction molaire dans la solution.

$$\text{Loi de Henry : } c_p^I = K \cdot P_p^{II}$$

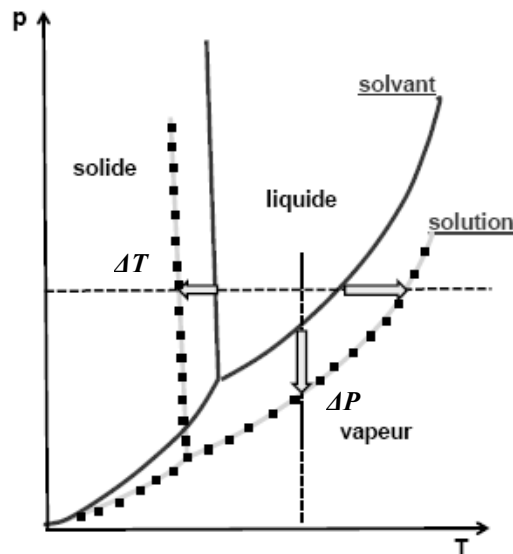
La concentration en soluté dans la solution est proportionnelle à sa pression partielle au dessus du liquide.

⚠ parfois, la concentration est exprimé sous forme de fraction molaire, soyez bien attentifs aux unités de la constante, elles vous renseignent sur celle de la concentration.

La pression totale de la phase gazeuse est donc égale à la somme des pressions partielle de chaque constituant.

c) Cryométrie, ébulliométrie et tonométrie

Nous allons comparer le comportement de la solution par rapport au comportement du solvant en ce qui concerne les changements d'états :



- *Abaissement cryoscopique* ΔT : étudié par la cryométrie (transition de phase solide – liquide à pression P constante), il correspond à la diminution de la température de fusion de la solution par rapport à celle du solvant pur.

$$\Delta T = K \cdot c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} = K \cdot \frac{c \text{ (g.L}^{-1}\text{)}}{M}$$

NB : On peut aussi appliquer cette formule dans le cadre d'une étude ébulliométrique.

- *Abaissement relatif de la pression* de vapeur au dessus du liquide : étudié par la tonométrie (transition de phase liquide – vapeur à température T constante)

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -x_s^I$$

Il est primordial de ne pas apprendre les unités par cœur mais de les déduire en regardant comment est exprimée la constante, cela évite un effort de mémorisation supplémentaire !

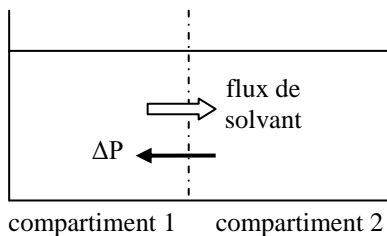
d) Pression osmotique d'une solution

- On étudie le cas d'une membrane idéalement semi-perméable (au travers de laquelle seules les molécules de solvant peuvent passer) qui sépare deux compartiments I et II. Ils contiennent le même soluté et solvant mais en concentrations différentes.

→ le système est hors équilibre car les potentiels chimiques du solvant sont différents ; il ne peut y avoir égalisation des concentrations par diffusion du soluté car il ne peut pas passer la membrane.

solution : on va tendre vers un équilibre physico-chimique par un flux de solvant à travers la membrane du milieu le moins concentré vers le milieu le plus concentré (il tend donc à diluer le compartiment le plus concentré).

$$x_p^I \qquad x_p^{II}$$



La pression osmotique s'exerce du compartiment le plus concentré vers le moins concentré alors que c'est l'inverse pour le flux de solvant.

Ici, on peut déduire que le compartiment 1 est moins concentré que le compartiment 2 $\rightarrow x_p^{II} > x_p^I$

- *relation de Van't Hoff* : $\Delta P = R.T.c = \pi$ ⚠ faites bien attention à observer l'unité dans laquelle est donnée R, pour pouvoir en déduire quelles sont les unités des autres paramètres.

notion de tonicité et d'osmolarité:

- l'osmolarité est la somme des molarités de chaque constituant de la solution. Deux solutions sont dites iso-osmolaires si elles ont les mêmes osmolarités, quelle que soit la nature des particules.
- la tonicité se réfère au comportement d'une cellule (le globule rouge notamment) placée en solution.
 - elle ne subit pas de modification de volume \rightarrow milieux extra et intracellulaire isotoniques.
 - le volume de la cellule augmente par entrée de liquide : solution environnante hypotonique par rapport au liquide intracellulaire \rightarrow risque de lyse de la cellule !
 - le volume cellulaire diminue : solution extérieure hypertonique par rapport au milieu intracellulaire.

⚠ dans le cas de la membrane cellulaire lipophile, tonicité et osmolarité ne sont pas égales car certaines molécules comme l'urée peuvent traverser la bicouche lipidique.

NB : L'eau diffuse librement à travers les membranes biologiques contrairement aux ions dont le maintien des gradients de concentration est assuré par des transport actifs.

II) Etude des solutions

a) Expression des concentrations

La concentration en soluté représente la quantité de soluté par unité de quantité de solution ou de solvant.

- *Molalité* = concentration molale : quantité de matière par unité de masse de solvant en mol.kg^{-1} .

$$m_p = \frac{n}{m_s}$$

- *Molarité* = concentration molaire : quantité de matière par unité de volume de solution en mol.L^{-1} .

$$c_p = \frac{n}{V_{\text{solution}}}$$

- *Fraction molaire* : rapport du nombre de mole de soluté au nombre total de moles dans la solution, elle représente la quantité de matière relative de substance dans un mélange.

$$x_p = \frac{n_p}{n_p + n_s} \quad \text{et} \quad x_s = \frac{n_s}{n_p + n_s} \quad \rightarrow \quad x_s + x_p = 1$$

Dans une solution à i constituants, le raisonnement est le même : $x_p = \frac{n_p}{\sum n_i}$ et $\sum x_i = 1$

b) Liens entre fraction molaire, molalité et molarité

Dans le cas des solutions très diluées ($x_p \rightarrow 0$) :

$$m_p = 1000 \cdot \frac{x_p}{M_s} \quad \Leftrightarrow \quad x_p = m_p \cdot \frac{M_s}{1000}$$

Rappel : • la masse volumique M_v , comme son nom l'indique constitue la masse de substance par unité de volume :

$$M_v = \frac{m}{V} \quad \text{en kg.m}^{-3}.$$

• on définit alors la densité d , rapport entre la masse volumique de la substance et la masse volumique d'une substance de référence :

- dans le cas d'un solide ou d'un liquide, la référence est l'eau $d = \frac{M_v}{M_{eau}} = \frac{M_v}{1000}$

$\Leftrightarrow M_v = d \cdot 1000 = \frac{m}{V} \quad \Leftrightarrow \quad m = d \cdot 1000 \cdot V$ avec V en m^{-3} donc en exprimant V en L :

$$m = d \cdot V \quad \text{avec } V \text{ en L et } m \text{ en kg.}$$

- dans le cas d'un gaz, la référence est l'air $d = \frac{M_v}{M_{air}} = \frac{M_v}{1,293}$

Ainsi,

$$m_p = \frac{n}{m} = \frac{n}{V \cdot d} = \frac{c_p}{d}$$

c) Cas particulier des solutions d'électrolytes dissociables

- osmolarité = nombre de particules (osmoles) par litre de solution

- osmolalité = nombre d'osmoles par kilogramme de solvant

• soluté non dissociable : 1 mole de soluté \Leftrightarrow 1 osmole

• soluté dissociable $A_n C_m \Leftrightarrow nA^{m-} + mC^{n+}$ avec c_p la concentration molaire initiale du soluté.

1 molécule dissociée donne $\gamma = n + m$ ions au total - α = coefficient de dissociation

L'osmolarité (concentration efficace sur les propriétés colligatives des solutions) s'écrit

$$C_{osm} = [\alpha(\gamma - 1) + 1] \cdot c_p = i \cdot c_p$$

e) Concentration équivalente C_e d'un électrolyte

Elle représente le nombre de charges (+) ou (-) par litre de solution. L'électroneutralité impose l'égalité du nombre de charges ie $n \cdot |z_-| = m \cdot |z_+| = n \cdot m = N_e$.

Si la molarité de l'électrolyte est c_p et la dissociation complète, $C_e = N_e \cdot c_p$