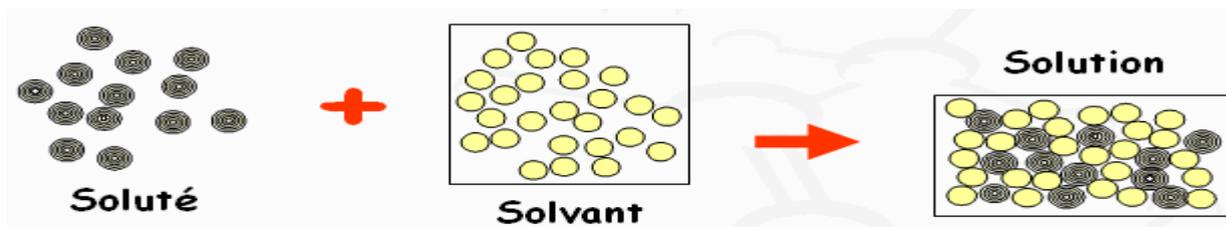


# CHAPITRE I : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SOLUTIONS

1- **Définition d'une solution** : une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs corps purs.

- Le constituant majoritaire est appelé **solvant**. Si le solvant est l'eau, la solution est appelée **solution aqueuse**.



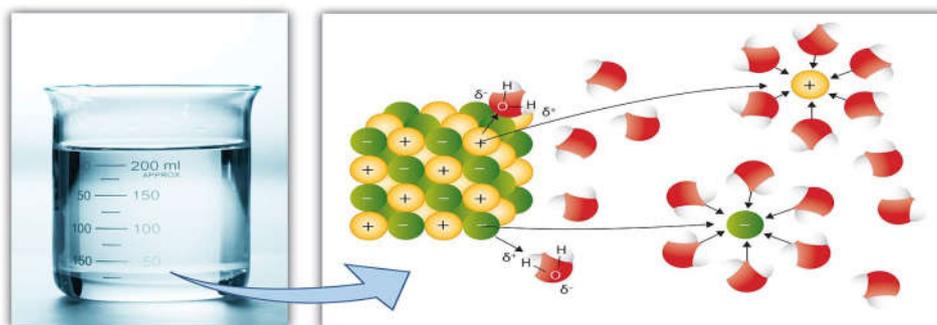
- Les substances en plus petites quantités **sont les solutés**.
- Les substances en solutions sont soit des molécules soit des ions.

## Exemples :

- Solution aqueuse de chlorure de sodium ( $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ).
- Solution alcoolique d'éthanoate d'éthyle ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ) (l'acide acétique est mélangé avec un excès d'alcool éthylique).

Le passage d'une substance chimique de l'état où elle est pure à l'état de solution dans un solvant est le phénomène de **dissolution**.

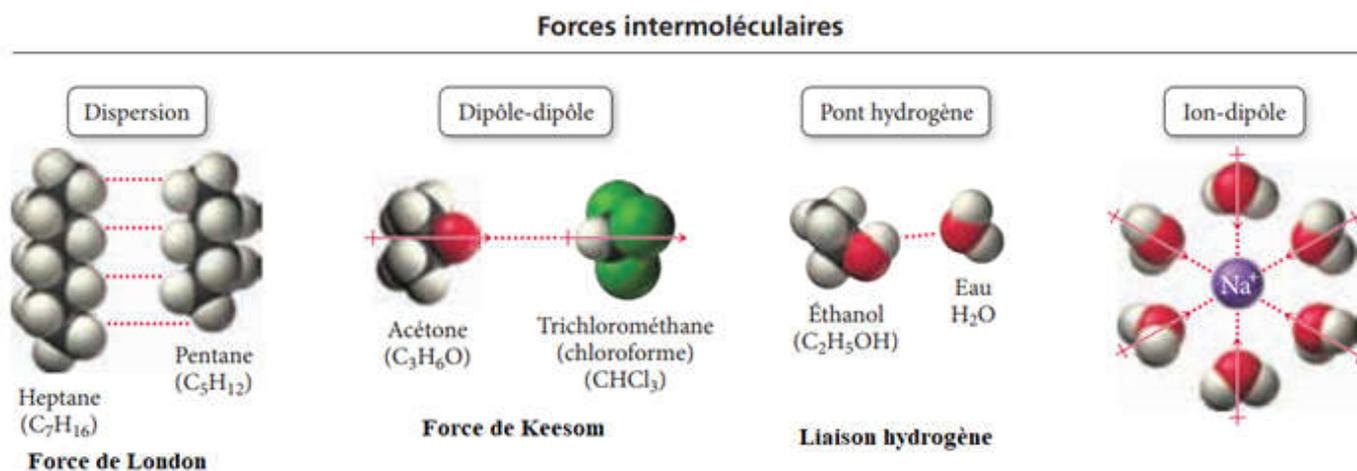
Le phénomène de dissolution est une **dispersion** de solutés dans un solvant sous forme d'ions, de molécules ou de groupes de molécules solvatés. Ce phénomène est limité : au-delà d'une certaine quantité ajoutée, le soluté ne se dissout plus; on dit alors que la **solution est saturée**.



*La dissolution du chlorure de sodium dans l'eau : le sel est le soluté, l'eau le solvant.*

La dissolution est une véritable transformation chimique parce qu'elle s'accompagne de modification structurale de la substance mise en solution par la formation des interactions de faibles énergies entre le

solvant et le soluté comme des liaisons hydrogène ou des liaisons de type de Van der Waals ( interaction de Keesom, de Debye et de London).



## 2- Les solutions électrolytiques :

On désigne par le terme électrolyte toute substance qui mise en solution dans un solvant liquide entraîne une augmentation de la conductivité de ce liquide. Cette conductivité est due à la présence d'ions en solution. On distingue :

**2-1- Les électrolytes forts :** s'ionisent de manière pratiquement complète dans le solvant (la réaction de dissociation est totale).



On posant :  $[C_x A_y]_0 = C_0$  ;  $[C^{y+}] = C^+$  et  $[A^{x-}] = C^-$ , il vient que :  $C^+ = x C_0$ ,  $C^- = y C_0$

Exemples : NaCl, KCl et NaOH.

**2-2- les électrolytes faibles :** Ne s'ionisent que partiellement (la réaction de dissociation n'est que partielle).



Avec les notations précédentes, on a :

$$C^+ = \alpha x C_0, C^- = \alpha y C_0, [C_x A_y] = C_0(1 - \alpha)$$

D'où :

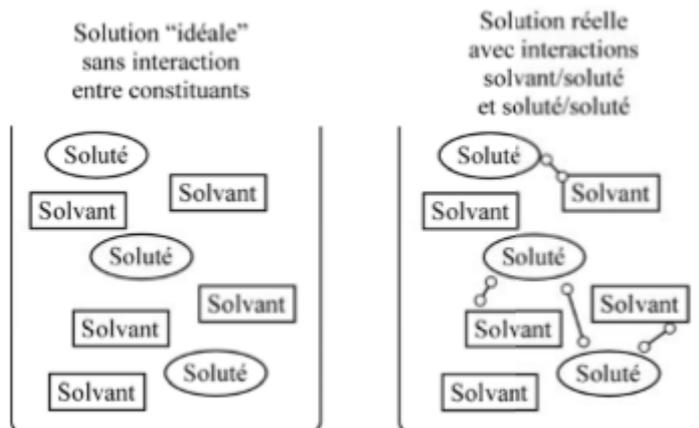
$$K_{dissociation} = K_d = \frac{[C^{y+}]^x \times [A^{x-}]^y}{[C_x A_y]} = \frac{[\alpha x C_0]^x \times [\alpha y C_0]^y}{C_0(1 - \alpha)}$$

On Remarque que lorsque la concentration de l'électrolyte tend vers zéro, son degré de dissociation  $\alpha$  tend vers un (1). D'où :

Loi de dilution d'**Ostwald** : à dilution infinie ( $C_0 \rightarrow 0$ ), un électrolyte faible est entièrement dissocié ( $\alpha = 1$ ) et se comporte donc comme un électrolyte fort.

### **3-Activité d'une solution électrolytique et force ionique :**

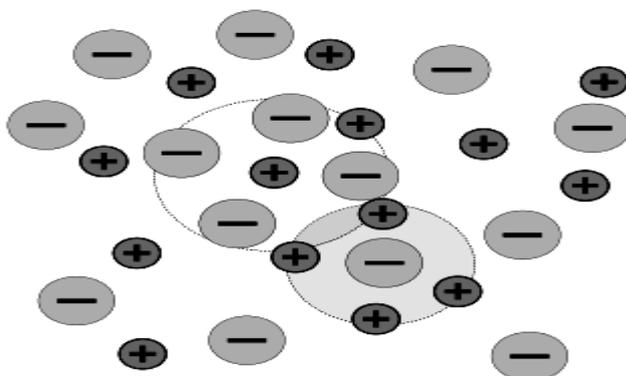
En solution, toute espèce chimique (ions, molécules....) va interagir avec ces voisins. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas d'un mélange solvant- soluté au sein duquel des interactions soluté/soluté et soluté/solvant peuvent être envisagées pour des espèces dissoutes.



Dans le cas d'une solution dite idéale, on suppose que chaque molécule de soluté n'est soumise à aucune interaction, ce qui signifie que la concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible en vue d'une réaction chimique.

Au contraire, dans une solution réelle, il existe de nombreuses interactions qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique. Ainsi, la concentration disponible en soluté ne sera pas véritablement la concentration du soluté libre.

Par exemple, un ion positif ; cet ion va attirer autour de lui des ions négatifs formant ce que l'on appelle atmosphère ionique. Le mouvement de ces ions s'oppose à celui de l'ion central.



*Représentation de la répartition des ions dans le cas d'un électrolyte*

Pour caractériser cet effet, on définit la force ionique qui tient compte les interactions de tous les ions de solution.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

I : la force ionique.

$C_i$  : la concentration molaire du constituant i.

$Z_i$  : la charge de l'ion i.

### Exemple :

- Solution de NaCl de concentration C (mol/l) :  $I = \frac{1}{2} (C + C) = C$
- Solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentration C (mol/l) :  $I = \frac{1}{2} (2C + 4C) = 3C$ .
- Solution de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  de concentration C (mol/l) :  $I = \frac{1}{2} (3C + 9C) = 6C$ .
- Solution de  $\text{ZnSO}_4$  de concentration C (mol/l) et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentration C' (mol/l) :  $I = \frac{1}{2} (4C + 4C + 2C' + 4C') = 4C + 3C'$ .

Le calcul est toujours facile à effectuer lorsque la composition de la solution est connue. Les exemples indiqués font apparaître le rôle particulier des ions polychargés.

A cause de ces interactions électrostatiques, l'activité (ou concentration apparente) d'une espèce chimique est inférieure à la concentration réelle.

L'activité se définit comme suit :

$$a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C^\circ}$$

$C_i$  : La concentration de l'espèce i dans le mélange.

$C^\circ$  : La concentration de référence égale à 1 mole/l.

$\gamma_i$  : Coefficient d'activité de l'espèce i dans le mélange.

- Par définition,  $\gamma_i$  est un coefficient sans unité compris entre 0 et 1. Il est aussi nommé « écart à l'idéalité ». Ainsi, si on exprime  $C_i$  en mol/l, on peut alors écrire que  $a_i = \gamma_i C_i$ .
- Si les concentrations au sein du mélange sont exprimées en mol/l, l'activité d'une espèce chimique i peut être considérée comme la concentration de l'espèce i apportée en solution et corrigée des interactions soluté/soluté et soluté/solvant.

### RMQ :

- **Cas des solutions idéales** : aucun correctif n'est nécessaire, on assimile donc activité et concentration.  $a_i = C_i$  et  $\gamma_i = 1$
- **Cas des solutions réelles** : la concentration disponible est inférieure à la concentration apportée, soit :  $a_i \leq C_i \Rightarrow \gamma_i \leq 1$ .
- **Cas des solutions diluées** : dans le but de simplifier les calculs, il est couramment admis que pour une solution diluée (concentration inférieure ou égale à 0.001 mol/l) il est possible d'assimiler activité et concentration pour le soluté i.  $a_i = C_i$

Les calculs théoriques de Debye et Huckel ont conduit à une expression qui permet le calcul des coefficients d'activité lorsque la force ionique est connue. Cette expression est généralement donnée sous la forme :

$$\log \gamma_i = -\frac{BZ_i^2\sqrt{I}}{1 + Aa\sqrt{I}}$$

Cette relation est valable dans un domaine de concentration ionique C (exprimé en mol/l) :  $0,02 < C < 0,1$ . B, A et a sont des constantes dépendent du solvant et de la température.

Dans le cas de l'eau et à 25 °C :  $Aa \approx 1,5$  ;  $B = 0,509$

Ce qui conduit pour l'ion  $M^{+Z}$  :

$$\log \gamma_{M^{+Z}} = -\frac{0,509Z_i^2\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}}$$

### Exemple d'application :

Calculer la force ionique ainsi l'activité de chaque ion pour une solution de NaCl de concentration 0.05 mol/l, où le sel est totalement dissocié de sorte que :  $C_{Na^+} = C_{Cl^-} = 0.05$  mol/l.

$$I = \frac{1}{2} [C_{Na^+}(1)^2 + C_{Cl^-}(-1)^2] = \frac{5 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-2}$$

Le coefficient d'activité de  $Na^+$ , ou celui de  $Cl^-$ , vaut alors :

$$\log \gamma_{Na^+} = -\frac{0.509(1)^2\sqrt{5 \cdot 10^{-2}}}{1 + 1.5\sqrt{5 \cdot 10^{-2}}} = -0.085$$

Soit :  $\gamma_{Na^+} = \gamma_{Cl^-} = 0.82$  et l'activité de chaque ion est :  $a_{Na^+} = a_{Cl^-} = 0.041$ .

Lorsque la force ionique est faible (solutions très diluées), on obtient la formule suivante :

$\log \gamma_{M^{+Z}} = -0.5Z_i^2\sqrt{I}$  Cette expression est appelée expression limite de la relation de Debye- Huckel.

### 4- Propriétés colligatives des solutions :

- Ce sont des propriétés qui dépendent du nombre de particules de soluté qui sont en solution et non de la nature des particules de soluté. On définit alors l'osmolarité, OS d'une solution comme la concentration molaire totale des particules de soluté dissoutes : **OS = i . C**

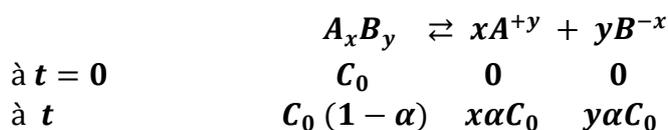
C : concentration molaire du soluté.

i : coefficient de Van'tHoff = nb de particules dissociées par unité formulaire de soluté.

- Particules non dissociées (molécule : glucose, urée ..... ) → i = 1.
- Particules dissociées (électrolytes complètement dissociées en n ions) → i = n.
- Particules incomplètement dissociées en n ions (électrolytes faibles) → i = 1 + α (n-1).

Où : α est le coefficient de dissociation (α = nb de moles dissociées/ nb de moles initiale).

Démonstration : Soit le composé  $A_xB_y$  :



$$n = x + y \text{ alors } i = 1 - \alpha + \alpha(x + y) = 1 + \alpha(n - 1)$$

### Exemple :

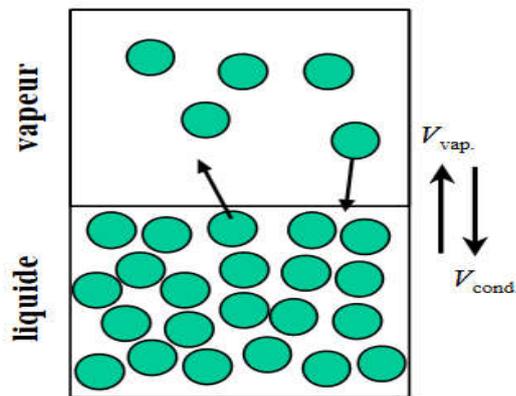
Une solution de 0,1 M de NaCl, possède une osmolarité  $OS = 0,2M$  car deux ions ( $Na^+$  et  $Cl^-$ ,  $i = 2$ ) sont produit lors de la dissolution de chaque NaCl. En revanche, une solution de glucose 0,1M produit une osmolarité  $OS = 0,1 M$  car  $i_{glucose} = 1$ .

- Ces propriétés sont :
  - L'abaissement de la pression du vapeur.
  - L'abaissement du point de congélation.
  - L'augmentation du point d'ébullition.
  - La pression osmotique.

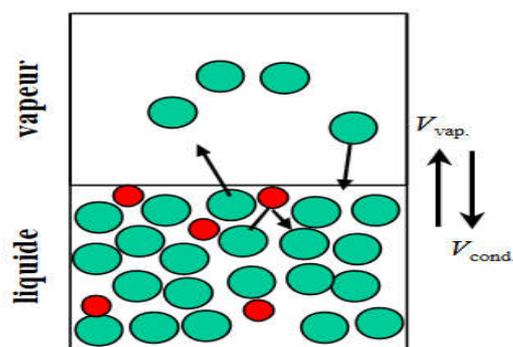
### 4-1 l'abaissement de la pression de vapeur :

A une température donnée, tout liquide pur est en équilibre avec sa phase vapeur, ce qui se caractérise au niveau moléculaire par :

Vitesse de condensation = vitesse de vaporisation



La dissolution d'un soluté B non volatil dans le liquide diminue la vitesse d'évaporation du solvant A, car la présence d'un second constituant réduit la fréquence à laquelle les molécules de A quittent la surface (certaines circulations sont bloquées), mais n'affecte pas la vitesse à laquelle elles y retournent. Le nombre de particules de A dans la phase vapeur diminue ce qui abaisse sa pression partielle  $P_{solvant}$ .



**Loi de Raoult :** la pression de vapeur du solvant A dans un mélange est proportionnel à sa fraction molaire dans le mélange :  $P_{solv} = x_{solv} \cdot P_{solv}^0$

$P_{solv}^0$  : La pression de vapeur saturante à la température T de l'expérience du solvant pur.

$x_{solv}$  : la fraction molaire du solvant dans la solution.

### **Exemple :**

Un échantillon d'eau à 25°C contient 0,90 moles d'eau et 0,10 moles d'un soluté non électrolyte et non volatil, tel le saccharose. L'eau pure aurait une pression de vapeur de 3,173 KPa.

$$P_{solu} = P_{solv} = x_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^0 = 0,90 * 3,173 = 2,856 \text{ KPa}$$

Pour arriver à une équation qui permet de quantifier l'abaissement de la pression de vapeur par un soluté, on définit **l'abaissement de la pression de vapeur ( $\Delta P$ )** comme suit :

$$P_{solv} = x_{solv} \cdot P_{solv}^0 = (1 - x_{soluté}) P_{solv}^0$$
$$P_{solv}^0 - P_{solv} = x_{soluté} \cdot P_{solv}^0 = \Delta P$$

Cette dernière équation montre que l'abaissement de la pression de vapeur est directement proportionnel à la fraction molaire du soluté.

### **4-1-1 Calcul de la pression de vapeur d'une solution contenant un soluté non électrolyte et non volatil :**

Calculez la pression de vapeur à 25°C d'une solution contenant 99,5g de saccharose et 300ml d'eau. La pression de vapeur de l'eau pure est 23,8 mmHg et la masse volumique de l'eau est 1g/ml.

**Sol :**

$$P_{solution} = x_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^0 = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + i n_{sacch}} \cdot P_{H_2O}^0$$
$$= \frac{300/18}{300/18 + 99,5/342,3} \cdot 23,8 = 23,39 \text{ mmHg}$$

### **4-1-2 Calcul de la pression de vapeur d'une solution contenant un soluté ionique (électrolyte fort) :**

Une solution contient 0.102 moles de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et 0.927 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . Calculez la pression de vapeur de la solution à 55°C. La pression de vapeur de l'eau pure à 55°C est 15,75KPa.

**Sol :**

$$P_{solv} = x_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^0 = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + i n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}} \cdot P_{H_2O}^0$$
$$= \frac{0.927}{0.927 + 3 \cdot 0,102} \cdot 15,75 = 11,84 \text{ KPa}$$

### **4-1-3 Calcul de la pression de vapeur d'une solution contenant un soluté électrolyte faible et non volatil :**

Calculez la pression de vapeur à 25°C d'une solution contenant 176g d'acide iodique ( $\text{HIO}_3$ ) et 825 ml d'eau. La pression de vapeur de l'eau pure à 25°C est de 3.17KPa et le pourcentage de dissociation de cette solution est de 67,04 % (la masse volumique de l'eau est 1g/ml).

**Sol :**

$$P_{\text{solution}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + i n_{\text{HIO}_3}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^0$$

$$i = 1 + \% \text{ dissociation} = 1 + 0,6704 = 1,6704 \quad (i = 1 + \alpha (n-1) \text{ et } n = 2)$$

$$P_{\text{solution}} = \frac{825/18}{825/18 + 1.6704 \cdot 176/175.91} \cdot 3,17 = 3,058 \text{ KPa}$$

#### 4-1-4 Calcul de la pression de vapeur d'une solution contenant un soluté volatil (non-électrolyte) :

Une solution peut contenir non seulement un solvant volatil, mais aussi un soluté volatil. Une solution qui suit la loi de Raoult à toutes les concentrations, tant pour le soluté que pour le solvant, est **une solution idéale**.

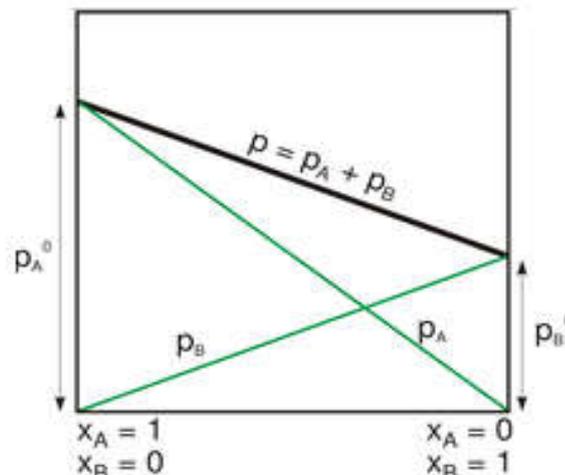
Pour une solution à deux constituants composée de deux liquides A et B, nous pouvons écrire :

$$P_A = x_A \cdot P_A^0$$

$$P_B = x_B \cdot P_B^0$$

La pression totale au-dessus de la solution est la somme des pressions partielles des constituants :

$$P_T = x_A P_A + x_B P_B = P_A + P_B$$



La pression de vapeur totale (en noir) d'un mélange binaire, somme des deux pressions partielles des deux corps (en verts), en fonction des concentrations molaires de ceux-ci dans le mélange liquide.

**RMQ :** les mélanges qui obéissent à la loi de Raoult pour toutes compositions sont dits **solutions idéales**.

#### Exemple :

Une solution contient 3,95 g de dissulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) et 2,43 g d'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ). Le dissulfure de carbone pur et l'acétone pure ont des pressions de vapeur à  $35^\circ\text{C}$  de 68,66 KPa et de 44,26 KPa respectivement. En supposant que le comportement est idéal, calculez la pression de vapeur de chacun des constituants et la pression de vapeur totale au-dessus de la solution.

**Sol :**

$$P_{CS_2} = x_{CS_2} \cdot P_{CS_2}^0$$
$$P_{CH_3COCH_3} = x_{CH_3COCH_3} \cdot P_{CH_3COCH_3}^0$$

$$n_{CS_2} = 3,95 / 76,15 = 0,052 \text{ moles}$$

$$n_{CH_3COCH_3} = 2,43 / 58,08 = 0,042 \text{ moles}$$

$$P_{CS_2} = 0,052 / (0,052 + 0,042) * 68,66 = 37,98 \text{ KPa}$$

$$P_{CH_3COCH_3} = 0,042 / (0,052 + 0,042) * 44,26 = 19,77 \text{ KPa}$$

$$P_T = P_{CS_2} + P_{CH_3COCH_3} = x_{CS_2} P_{CS_2} + x_{CH_3COCH_3} P_{CH_3COCH_3}$$
$$P_T = 37,98 + 19,77 = 57,75 \text{ KPa}$$

#### **4-2- L'abaissement du point de congélation :**

La dissolution d'un soluté B dans le liquide A gêne la solidification de A. l'abaissement du point de fusion se calcul par la relation suivante :

$$\Delta T_{con} = \frac{K_{cong}}{\rho_{solv}} \cdot i \cdot C_B = K_{cong} \cdot i \cdot m_B$$

$K_{cong}$  : Constante cryoscopique du solvant pur en °C.Kg.mol<sup>-1</sup>.

$\rho_{solv}$  : Masse volumique du solvant pur en Kg/l.

$i$  : Coefficient de Van 't Hoff du soluté.

$C_B$  : Concentration du soluté en M.

$m_B$  : la molalité du soluté en mol/Kg.

Pour une solution avec plusieurs solutés on a :

$$\Delta T_{cong} = K_{cong} \sum_j i_j \cdot m_j \quad (j \text{ est le nombre des solutés}).$$

$$\text{démonstration: } \frac{C_B}{\rho_{solv}} = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}{\text{Kg} \cdot \text{l}^{-1}} = \text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1} = m_B$$

#### **Constantes cryoscopiques et températures de fusion de quelques solvants**

Solvant	$K_{cong}$ (°C.Kg.mol <sup>-1</sup> )	$T_{cong}$ (°C)
Acideacétique(CH <sub>3</sub> COOH)	3,9	16,6
Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	5,12	5,6
Camphre (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O)	37,7	178,4
Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> )	4,70	-64
Eau (H <sub>2</sub> O)	1,86	0
Tétrachlorure de carbone (CCl <sub>4</sub> )	31,8	-23

### 4-3- L'augmentation du point d'ébullition :

L'ajout d'un soluté dans un solvant a aussi pour effet d'augmenter le point d'ébullition de la solution par rapport au solvant pur. L'élévation du point d'ébullition  $\Delta T$  est également proportionnelle à la concentration de soluté :

$$\Delta T_{\text{éb}} = \frac{K_{\text{éb}}}{\rho_{\text{solv}}} \cdot i \cdot C_B = K_{\text{éb}} \cdot i \cdot m_B$$

$K_{\text{éb}}$  : Constante ébullioscopique du solvant pur en  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\rho_{\text{solv}}$  : Masse volumique du solvant pur en  $\text{Kg/l}$ .

$i$  : Coefficient de Van 't Hoff du soluté.

$C_B$  : Concentration du soluté en  $\text{M}$ .

$m_B$  : la molalité du soluté en  $\text{mol/Kg}$ .

Pour une solution avec plusieurs solutés on a :  $\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}} \sum_j i_j \cdot m_j$  ( $j$  est le nombre des solutés).

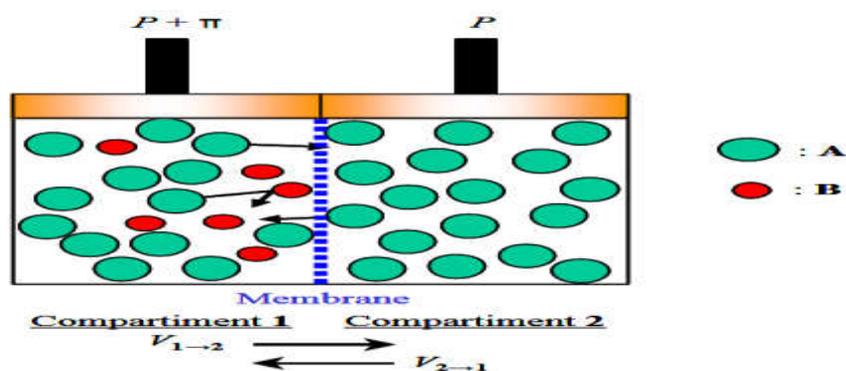
### Constantes ébullioscopiques et températures d'ébullition de quelques solvants

Solvant	$K_{\text{éb}} (^{\circ}\text{C} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T_{\text{éb}} (^{\circ}\text{C})$
Acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	3,07	117,90
Benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )	2,53	70,10
Camphre ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ )	5,95	208,0
Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ )	3,63	61,2
Eau ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0,51	100
Tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ )	5,03	76,5

### 4-4- osmose et la pression osmotique :

L'osmose est un mot créé en 1854 par le chimiste Thomas Graham, c'est un mot grec qui signifie « poussée ». L'osmose correspond au passage d'un solvant A à travers une membrane semi-perméable.

Une telle membrane est perméable au solvant, mais imperméable aux solutés dissous (ions, macromolécules, ect.....).



La présence du soluté B près de la membrane dans le compartiment 1 diminue la pression du solvant contre la membrane et l'excès de pression dans 2 tend à faire diffuser le solvant A de 2 vers 1.

Afin d'empêcher une telle migration on doit fournir une pression supplémentaire  $\pi$  appelée pression osmotique, sur le compartiment 1 qui est donné par la loi de **Van'tHoff** :

$$\pi = i \cdot C_B \cdot R \cdot T \cdot 1000$$

$i$  : coefficient de Van't Hoff.

$C_B$  : concentration du soluté en M, le facteur 1000 permet la conversion des litres en  $m^3$  pour obtenir la pression en pascal.

$R$  : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K).

$T$  : température absolue (K).

$\pi$  : pression osmotique en pascal.

$$\text{Pa} \rightarrow \text{N/m}^2$$

$$1 \text{ bar} \rightarrow 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ mmHg} = 133,32 \text{ Pa} = 1 \text{ torr} = 1,33 \text{ cm d'eau.}$$

$$1 \text{ atm} \approx P \text{ exercée par une masse de } 1 \text{ Kg qui agit sur une surface de } 1 \text{ cm}^2.$$

### RMQ :

$$\pi = i \cdot C_B \cdot R \cdot T \cdot 1000 = \text{mol} \cdot \Gamma^l \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K} \cdot 1000 = \Gamma^l \cdot \text{J} \cdot 1000$$

$$= \Gamma^l \cdot \text{N} \cdot \text{m} \cdot 1000 = \text{N} \cdot \text{m} (1000 \cdot \Gamma^l) = \text{N} \cdot \text{m}^{-2} = \text{pas}$$

$$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$J = \text{N} \cdot \text{m}$$

### Exemple d'application :

Quelle est la pression osmotique développée par rapport à l'eau pure pour une solution aqueuse de glucose de concentration 0,01M à 25°C.

$$i_{\text{glucose}} = 1$$

$$C_{\text{glucose}} = 0,01 \text{ M}$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol.l}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

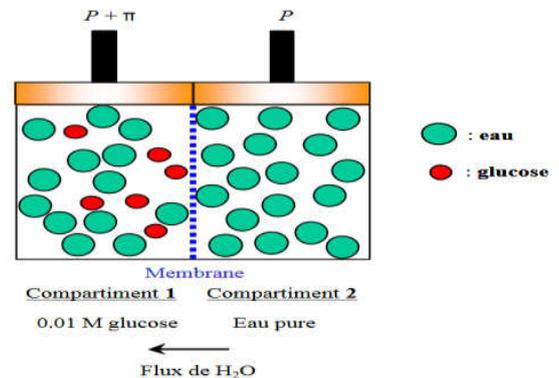
$$\pi = i \cdot C_B \cdot R \cdot T \cdot 1000$$

$$= 1,01 \cdot 0,01 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 1000$$

$$= 2,48 \cdot 10^4 \text{ Pas}$$

Sachant que 1 atm = 101325 Pas alors :

$$\pi_{\text{glucose}} = 2,48 \cdot 10^4 \text{ Pas} = 0,24 \text{ atm}$$



L'eau pure tend donc à diffuser dans le compartiment contenant le glucose.

Il faut appliquer une pression supplémentaire  $\pi_{\text{glucose}} = 0,24 \text{ atm}$  sur le compartiment 1 pour rétablir l'équilibre des pressions.

### 4-4-1 Les différents types des solutions :

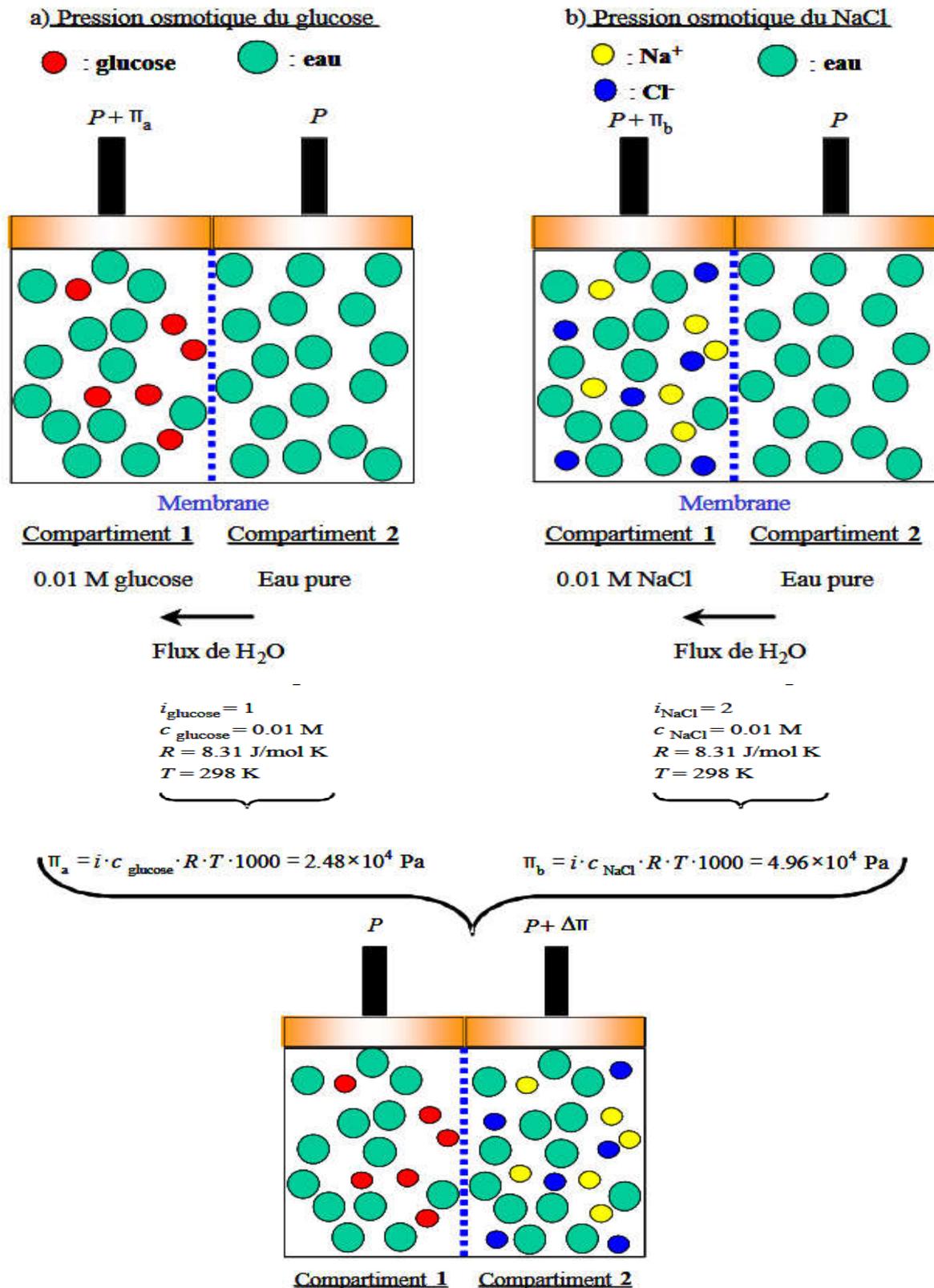
- Deux solutions dont les pressions osmotiques sont égales sont dites « isotoniques »
- En cas d'inégalité, elles sont « hypertoniques » ou « hypotoniques » l'une par rapport à l'autre.
- La solution la plus concentrée en soluté est dite « hypertonique » par rapport à l'autre.
- La solution la moins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

**RMQ :** pour l'exemple précédent la solution du glucose est dite **hypertonique** par rapport à l'eau pure qui dite **hypotonique** par rapport à la solution du glucose.

#### 4-4-2 Différence de pression osmotique entre deux solutions :

Quelle est la différence de pression osmotique entre une solution de glucose 0.01M et une solution de NaCl de concentration 0.01M à 25°C .

On calcul d'abord les pressions osmotiques  $\pi_a$  et  $\pi_b$  de chaque compartiment par rapport à l'eau pure, puis on effectue la différence de deux pressions  $\Delta\pi = \pi_b - \pi_a$  en choisissant  $\pi_b > \pi_a$ .



$$\Delta\pi = \pi_b - \pi_a = 4,96 \cdot 10^4 - 2,48 \cdot 10^4 = 2,48 \cdot 10^4 \text{ Pas}$$

La solution de NaCl est hypertonique par rapport à la solution du glucose et l'eau tend à migrer du glucose (hypotonique 1) vers le compartiment (NaCl 2). on doit donc appliquer une pression :

$\Delta\pi = \pi_{\text{NaCl}} - \pi_{\text{glucose}} = R.T.1000 (i_2C_2 - i_1C_1) = 2,48 \cdot 10^4 \text{ Pas}$  sur le compartiment 2 pour empêcher la migration du solvant.

Pour une solution contient plusieurs solutés :

$$\pi = R.T.1000 \sum_j i_j C_j$$

$i_j$  : Coefficient de Van'tHoff du soluté j.

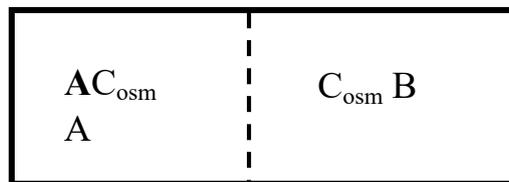
$C_j$  : Concentration du soluté j.

### 4-4-3 Généralisation :

Système avec deux compartiments contenant des solutions quelconques (membrane semi-perméable).

Dans le compartiment A, nous avons un soluté de concentration osmolaire  $C_{\text{osm}A}$  ( $C_{\text{osm}A} = i_A \cdot C_A$ ).

Dans le compartiment B, nous avons un soluté de concentration osmolaire  $C_{\text{osm}B}$  ( $C_{\text{osm}B} = i_B \cdot C_B$ ).



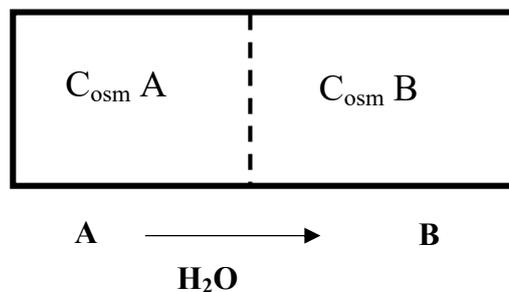
à  $t = 0$  ; les pressions osmotiques sont :

$$\pi_A = R.T. C_{\text{osm}A}$$

$$\pi_B = R.T. C_{\text{osm}B}$$

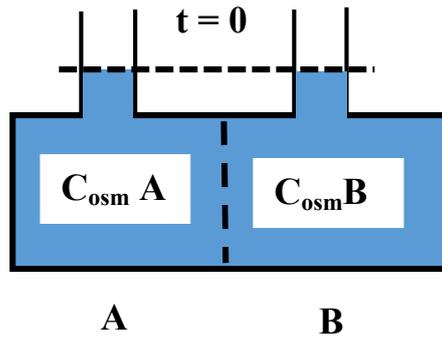
Supposons  $C_{\text{osm}B} > C_{\text{osm}A} \Rightarrow \pi_B > \pi_A$  d'où  $\Delta\pi = R.T (C_{\text{osm}B} - C_{\text{osm}A})$

à  $t = 0$  ; le système (compartiment A + compartiment B) n'est pas à l'équilibre  $\Rightarrow$  **conclusion**  $\Rightarrow$  on va avoir un flux de solvant de A vers B.



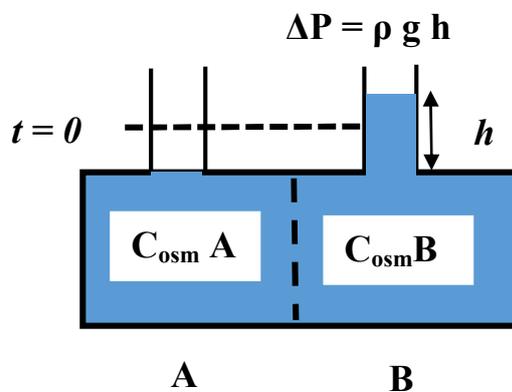
Dans ces conditions plusieurs cas sont possibles (deux cas seront présentés)

### 4-4-3-1 La membrane fixe mais le système est ouvert :



à  $t = 0$  les niveaux de chaque compartiment sont égaux, mais :  $C_{osm}B > C_{osm}A$   $\longrightarrow$  diffusion du solvant de A vers B

A l'équilibre : nouveau niveau des liquides. La diffusion s'arrête.



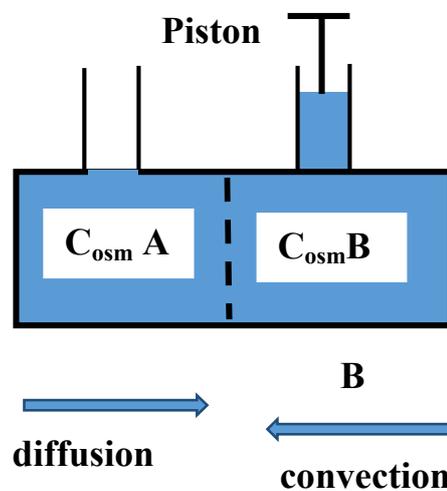
Bilan :  $\Delta P_{hydrost} = \Delta \pi_{osmotique}$   $\longrightarrow$   $\Delta P = P_B - P_A = R.T (C_{osm}B - C_{osm}A) = \rho.g.h$

A chaque instant, on peut empêcher (ou limiter) la diffusion du solvant de A vers B  $\longrightarrow$  piston.

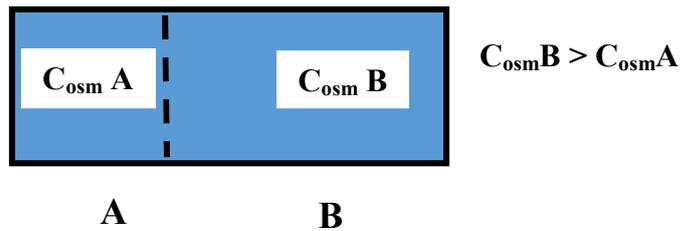
En appuyant sur le piston, on applique une contre-pression

(Pression hydrostatique). Ce phénomène est appelé : **convection**.

Avec la convection, on aura un déplacement de solvant de B vers A.



#### 4-4-3-2 le système est fermé mais la membrane est mobile :



Dans un premier temps, l'eau diffuse du compartiment A vers le compartiment B

➡ Alors la membrane se déplace et le volume du compartiment B augmente.

➡ Puis, la membrane se stabilise ➡ arrêt de la diffusion de l'eau

➡ On atteint l'équilibre ➡ l'osmolarité de chaque compartiment sont changées ➡  $\Delta C_{osm} = 0$   
(nouvelles concentrations :  $C_{osm} B = C_{osm} A$ )

#### Conclusion :

- Les propriétés colligatives peuvent être employées pour la détermination des masses moléculaires des solutés.
- Aux électrolytes par contre, les mesures des propriétés colligatives peuvent permettre à estimer le degré d'ionisation du soluté.