

UE3 S1 PAES 2010

CARACTERISATION
DES ETATS DE LA MATIERE

L'état liquide

1. Les propriétés colligatives des solutions

ACTIVITÉ D'UN COMPOSE EN SOLUTION

Activité = Fraction molaire effective

$a = \gamma X$

X ← Fraction molaire

γ ← Coefficient d'activité

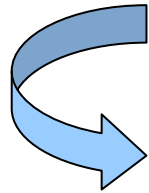
$$X = \frac{Q^{\text{té}} \text{ de matière de la substance}}{Q^{\text{té}} \text{ de matière totale}} = \frac{n}{n_T}$$

γ : Rapport entre fractions molaires de la solution réelle et idéale

potentiel chimique : gaz et solutions

cas général $\mu = \mu^0 + RT \ell \ln(a) = \mu^0 + RT \ell \ln(\gamma X)$

gaz parfait ou
solution diluée : $\gamma = 1$



$$\mu = \mu^0 + RT \ell \ln(X)$$

gaz parfait

$$\mu = \mu_{\text{GP}}^0(T) + RT \ell \ln(P / P_0)$$

$$= \mu_{\text{GP}}^0(T) + RT \ell \ln(P)$$

μ^0 défini
à 1 bar

P en bar

soluté

$$\mu = \mu_s^0(T) + RT \ell \ln(C / C_0)$$

$$= \mu_s^0(T) + RT \ell \ln(C)$$

μ^0 défini
à 1 mol/L

C en
mol/L

Propriétés colligatives

- Propriétés ne dépendant que du nombre de particules de soluté et pas de leur nature
- Un solvant pur n'a pas les mêmes propriétés qu'un solvant contenant un soluté indépendamment de la nature du soluté.

Abaissement de la pression de vapeur

La pression de vapeur d'un solvant est abaissée en présence d'un soluté peu volatil

Loi de Raoult

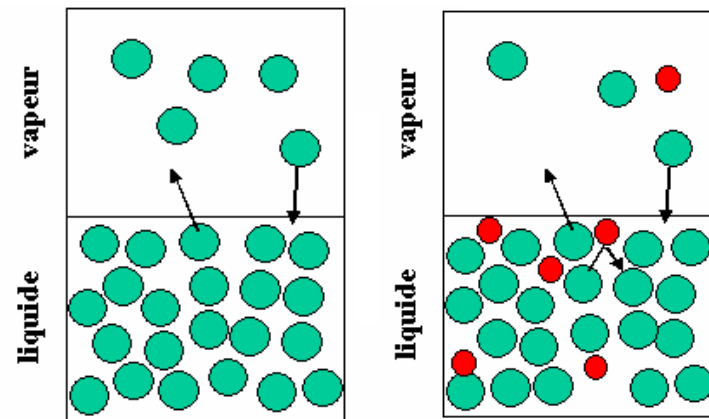
L'abaissement relatif de la pression de vapeur du solvant est proportionnel à la fraction molaire de la substance dissoute.

$$\frac{\Delta P}{P(T)} = X_{\text{soluté}}$$

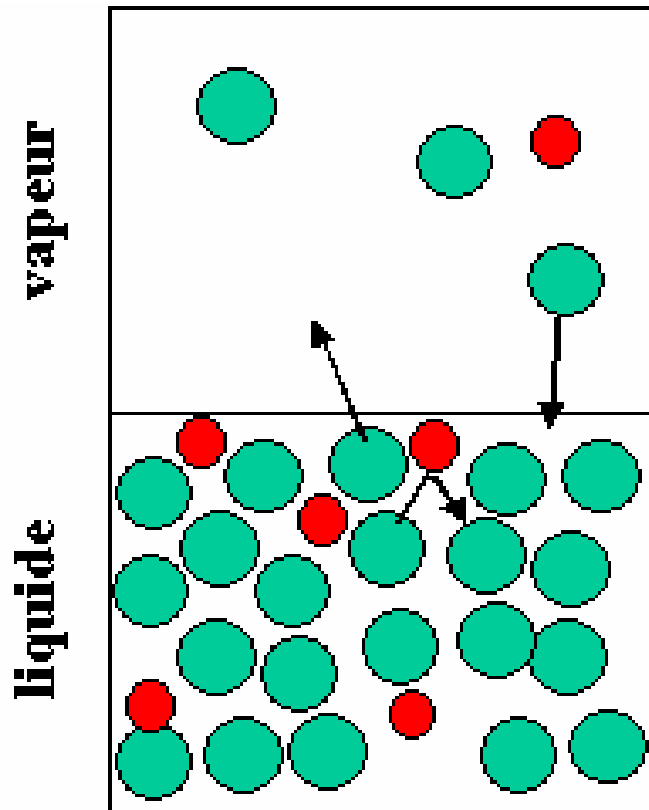
ΔP abaissement de pression de vapeur

$P(T)$ pression de vapeur du solvant pur

$X_{\text{soluté}}$ fraction molaire de la substance dissoute



Elévation de la température d'ébullition du solvant



La $T_{éb}$ d'un solvant est augmentée en présence d'un soluté peu volatil car la P_{vap} est abaissée

$$\Delta T_{éb} = K_{éb} \cdot i \cdot \text{molalité}$$

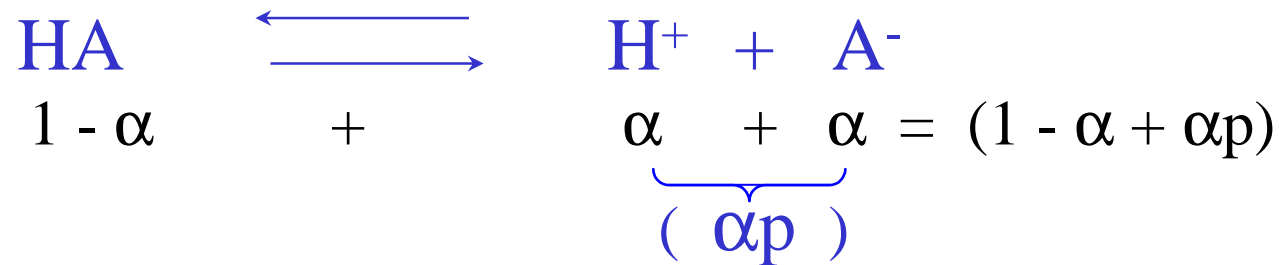
$$\Delta T_{éb} = K_{éb} \cdot i \cdot \frac{\text{mol de soluté}}{\text{kg de solvant}}$$

facteur de Van t' Hoff

$K_{éb}$ en $K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

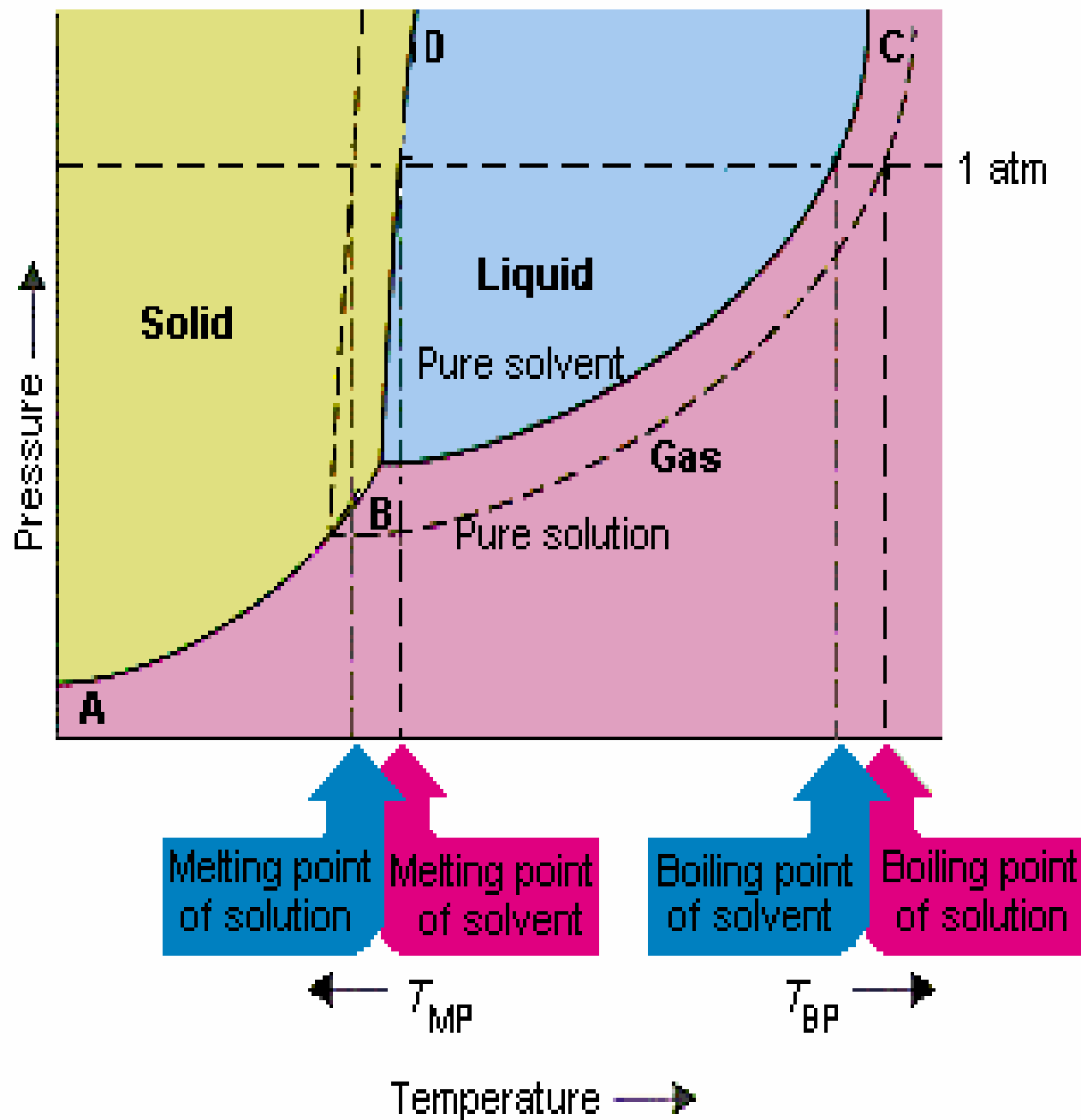
Calcul de « i » facteur de Van t' Hoff

- Pour un non électrolyte : **i = 1**
- Pour un électrolyte fort : **i = p**
- Pour un électrolyte faible : **i = 1 - α + α . p**



Coefficient de dissociation (fraction de molécules dissociées) :

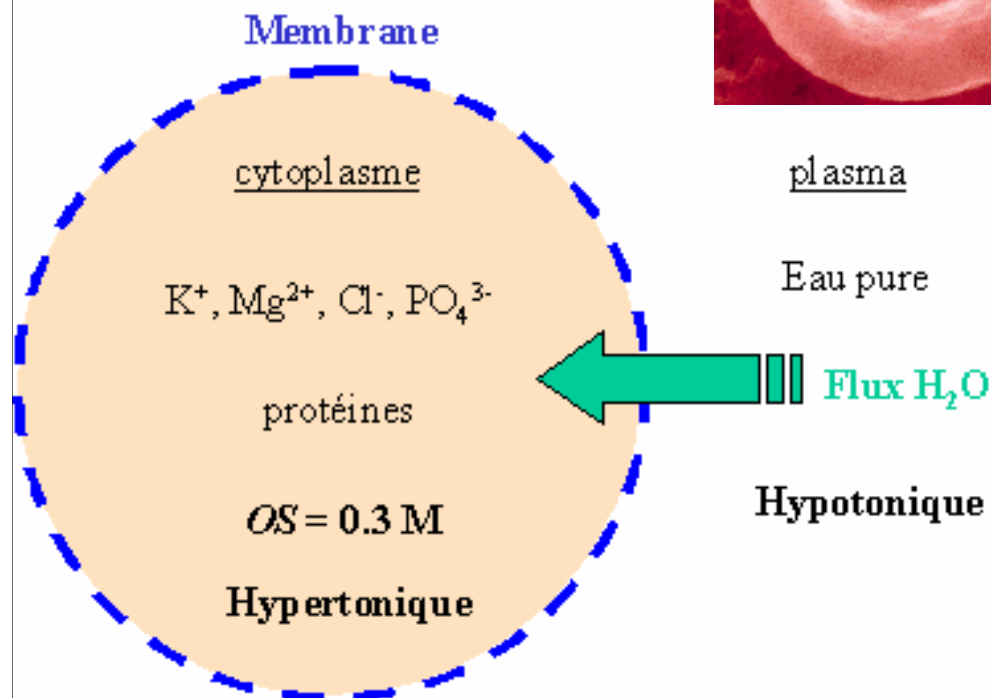
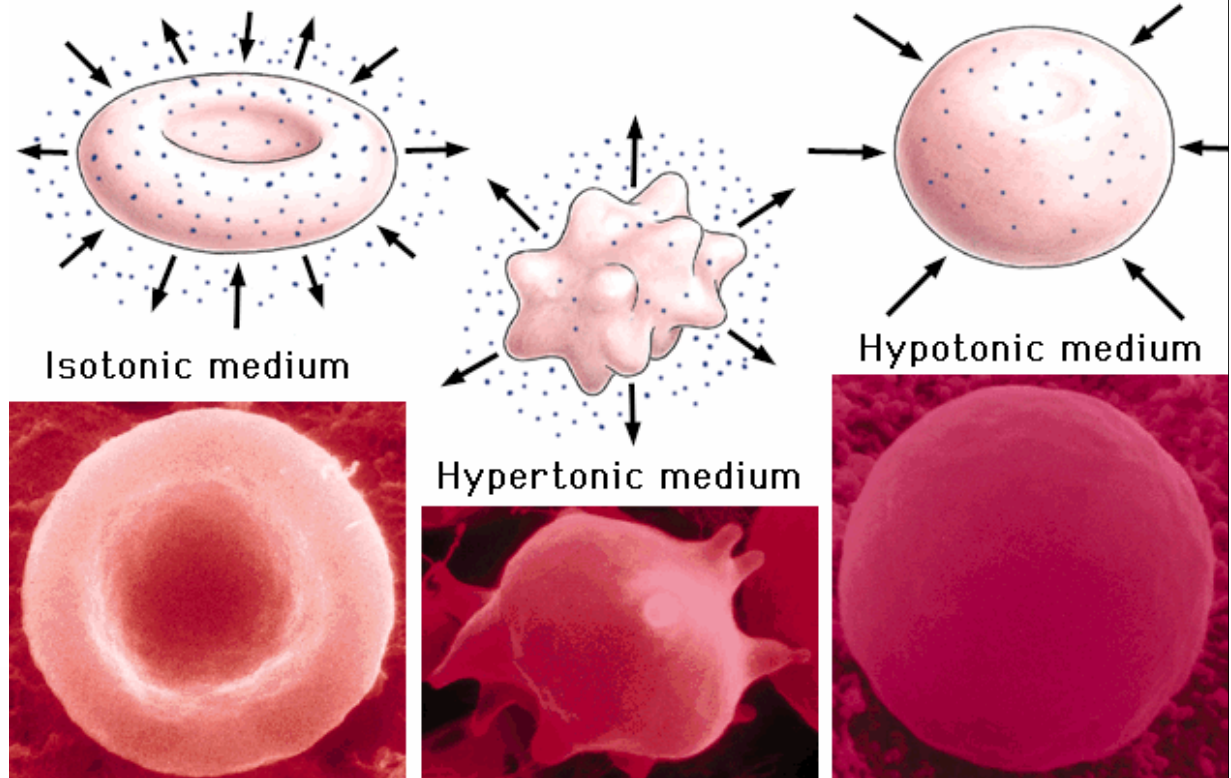
- $\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre de molécules de départ}}$
- p = nombre d'ions produit par la dissociation totale d'une molécule



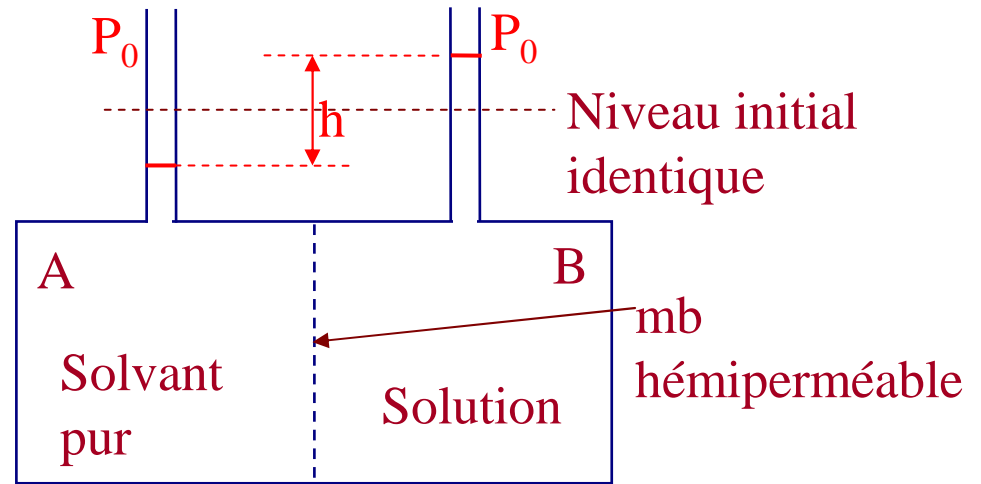
$$\Delta T_{éb} = K_{éb} \cdot i \cdot \text{molalité}$$

$K_{éb}$ en $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$

OSMOSE =
phénomène de
transport



- **Pression osmotique**



- **Mise en évidence**

- Compartiments A et B séparés par membrane hémiperméable parfaite (= perméable aux molécules de solvant et non de soluté) \Rightarrow \downarrow de vol en A et \uparrow en B
- Flux de molécules de solvant de A vers B, jusqu'à équilibre quand surpression $\Delta P = h\rho g$ en B est suffisante pour arrêter le flux de solvant.
- Transfert de solvant à travers la membrane sous l'effet du gradient de concentration de solvant = **phénomène d'osmose**
- Pression nécessaire pour arrêter le transfert de solvant = **pression osmotique** (π) de la solution.

- **Pression osmotique**

- **Loi de Van't Hoff**

π proportionnelle à concentration molaire de(s) substance(s) dissoute(s) et à température thermodynamique T :

$$\pi = RTC_{\text{osm}}$$

R constante des gaz parfaits

C_{osm} concentration osmolaire ou osmolarité (SI : osmol.m^{-3})
= nb osmol / u vol de solvant (\approx vol de solution pour sol aqueuses diluées)

= somme des concentrations molaires de toutes les espèces **ne pouvant pas traverser la membrane**

Loi analogue à loi des GP : $PV = nRT$

Valable uniquement pour solutions diluées

- **Pression osmotique**

- **Solutions contenant plusieurs solutés**

- **Espèces moléculaires non dissociables**

Ex : glucose, urée, ...

$$\pi = RT \sum_i (C_{\text{mol}})_i$$

- **Electrolyte**

Anions, cations et molécules non dissociées exercent π .

Concentration totale en espèces osmotiquement actives :

$$C_{\text{osm}} = C_{\text{mol}} [1 + \alpha(p - 1)]$$

avec α coefficient de dissociation

p nb d'ions formés par molécule dissociée

- **Cas général**

conc osmolaire d'un mélange de solutés qcq ($\alpha_i = 0$ pour espèces non dissociables)

$$C_{\text{osm}} = \sum_i (C_{\text{mol}})_i [1 + \alpha_i (p_i - 1)]$$

- Exemple de calcul de la concentration osmolaire (osmolarité) d'1 solution aqueuse renfermant :

- 3 g/L urée ($M_A = 60 \text{ g.mol}^{-1}$)
- 3 g/L NaCl ($M_A = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$)
- 15 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($M_A = 132,1 \text{ g.mol}^{-1}$, $\alpha = 0,80$)

$$(C_{\text{osm}})_{\text{urée}} = \frac{3}{60} = 0,050 \text{ osmol/L}$$

$$(C_{\text{osm}})_{\text{NaCl}} = \frac{3}{58,5} [1 + 1 \cdot (2 - 1)] = 0,103 \text{ osmol/L}$$

$$(C_{\text{osm}})_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{15}{132,1} [1 + 0,80 \cdot (3 - 1)] = 0,295 \text{ osmol/L}$$

$$C_{\text{osm}} = 0,448 \text{ osmol/L}$$

- **Abaissement de la T de congélation d'1 solution – Cryométrie**

- fait intervenir, en toute rigueur, osmolalité
- solutions diluées → osmolarité

$$\Delta T_c = -K_c \cdot C_{\text{osm}}$$

ΔT_c abaissement cryoscopique

K_c constante cryoscopique du solvant

Ex : eau $K_c = 1,86 \text{ K.mol}^{-1}.\text{L}$

- cryométrie : mesure de $\Delta T_c \rightarrow C_{\text{osm}}$
- application à mesure osmolarité plasma et urine
- relation entre π et ΔT_c pour sol aqueuses diluées :

$$\left. \begin{array}{l} \pi = RTC_{\text{osm}} \\ \Delta T_c = -K_c \cdot C_{\text{osm}} \end{array} \right\} \pi = -RT \frac{\Delta T_c}{K_c}$$

2. Le solvant des milieux biologiques : l'eau

2.1. Propriétés physiques

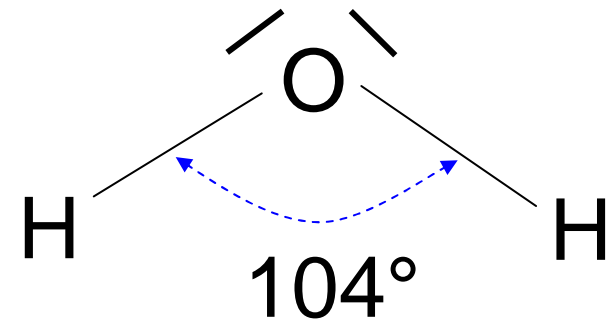
2.2. Les interactions en solution

2.1. Propriétés physiques de l'eau

a) Conformation

Formule de Lewis

➡ **Géométrie type coudée**



b) Formation de liaisons H avec molécules voisines

Comparaison eau avec des composés chimiquement équivalents

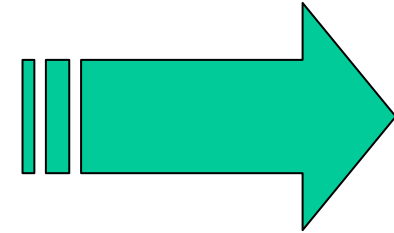
| | Composé | $T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$ | $T_{\text{ébullition}} (^{\circ}\text{C})$ |
|----|-------------------|--|--|
| O | H ₂ O | 0 | 100 |
| S | H ₂ S | - 85,5 | - 60,7 |
| Se | H ₂ Se | - 60,4 | - 41,5 |
| Te | H ₂ Te | - 49,0 | - 2,0 |

La présence de liaisons H explique les T_f et $T_{éb}$ anormalement élevées.

Comparaison eau / benzène

| | Eau | Benzène |
|--|-------|---------|
| Chaleur latente de fusion en J/g | 335 | 126 |
| Chaleur latente de vaporisation en J/g | 2247 | 394 |
| Capacité calorifique massique en J/g/K | 4,184 | 3,932 |
| Masse volumique solide en g/cm ³ | 0,91 | 0,94 |
| Masse volumique liquide en g/cm ³ | 1,00 | 0,88 |

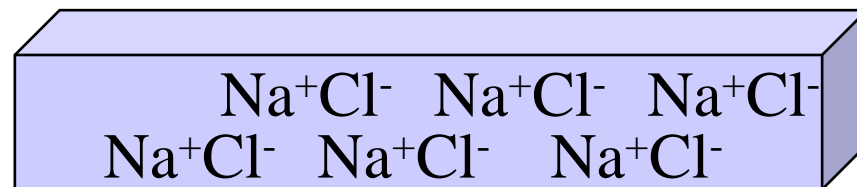
$$F = \frac{1}{4 \pi \epsilon} \times \frac{q q'}{r^2}$$



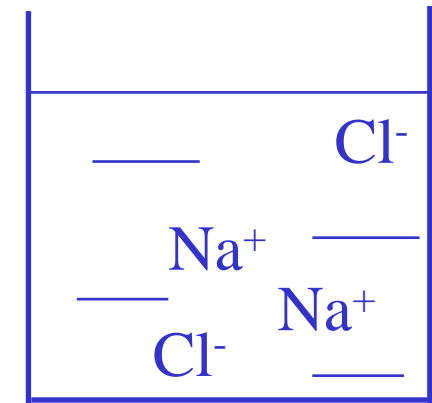
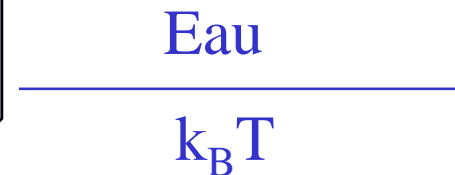
La force d'attraction électrique entre deux ions de signes opposés est **80 fois plus faible dans l'eau que dans le vide.**



L'eau est un solvant dispersant

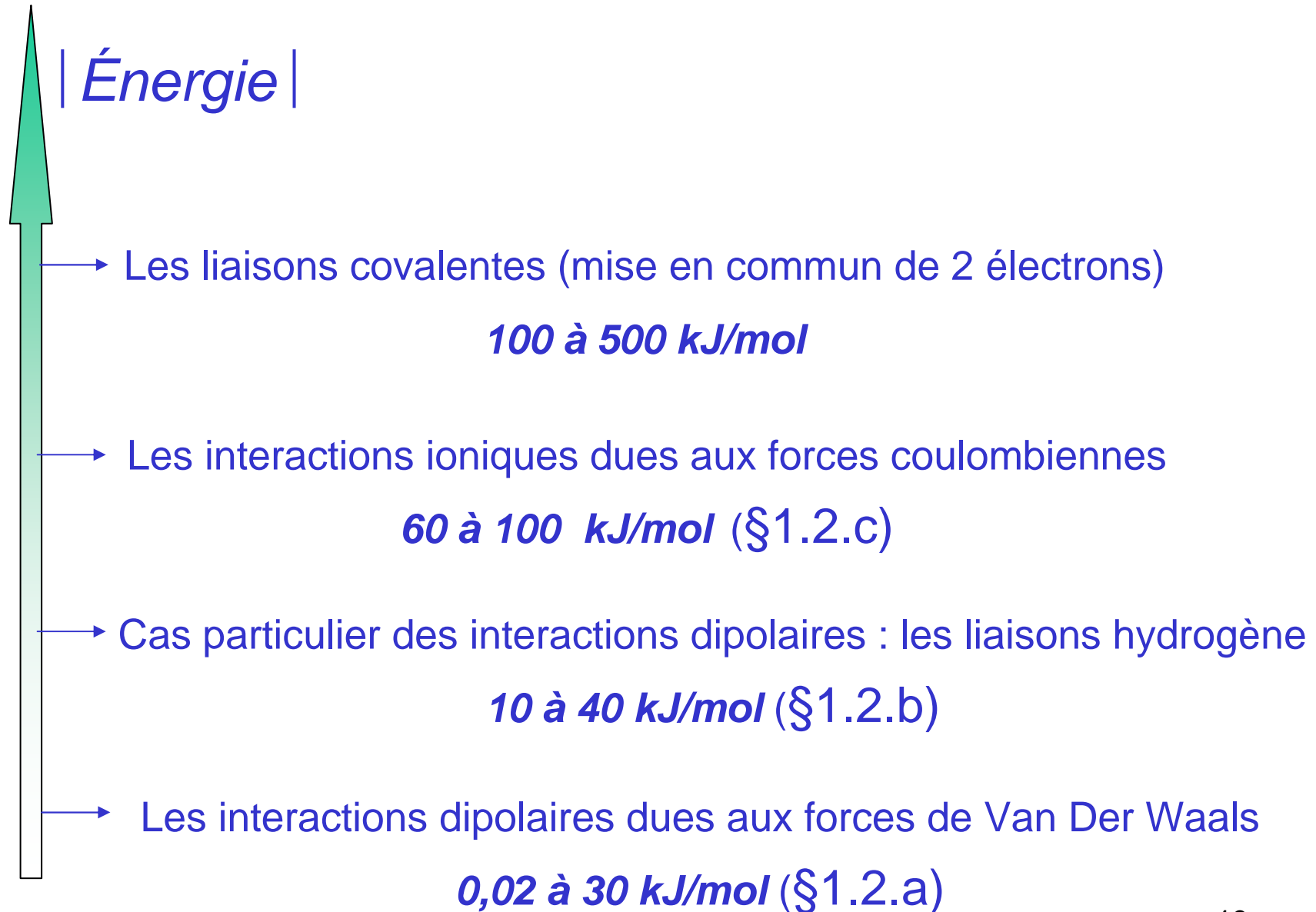


NaCl solide



NaCl dissous

2.2. LES INTERACTIONS EN SOLUTION



2.2. Les interactions en solution

a) Les interactions dipolaires

Trois types de dipôles moléculaires

- **Permanents**

- molécule comportant une dissymétrie électronique : exemple l'eau.

- **Induits**

- une molécule apolaire placée dans un champ électrique créé au voisinage d'un dipôle permanent devient un dipôle induit : exemple le benzène.

- **Instantanés**

- molécule qui pendant un court instant a une répartition dissymétrique des charges positives et négatives.

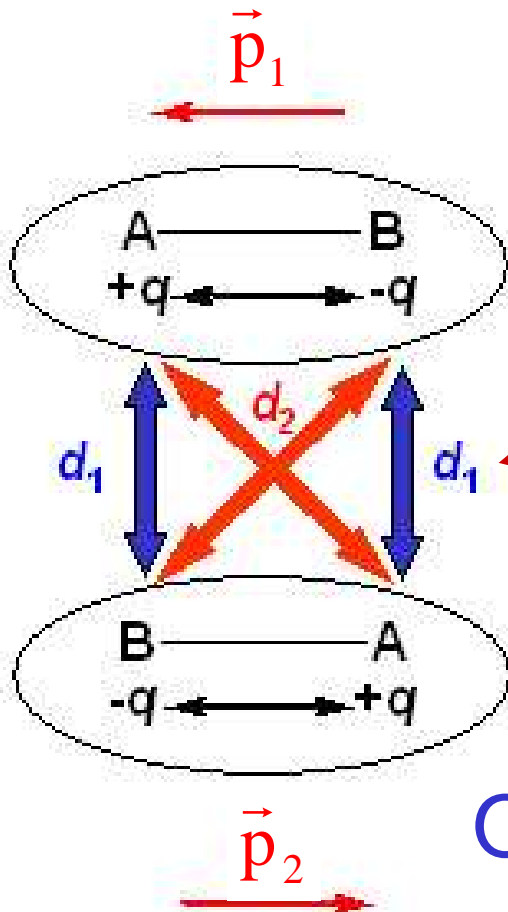
Les 3 types de forces de Van Der Waals

- interaction dipôle permanent / dipôle permanent
(forces de Keesom)
- interaction dipôle induit / dipôle permanent
(forces de Debye)
- interaction dipôle induit / dipôle instantané
(forces de London)

La portée des interactions dipolaires est à **courte distance** (0,3 à 0,8 nm).

Interactions entre 2 dipôles permanents : forces de Keesom

Molécule dipolaire



$$E_{P_P} = -\frac{K_P}{r^6}$$

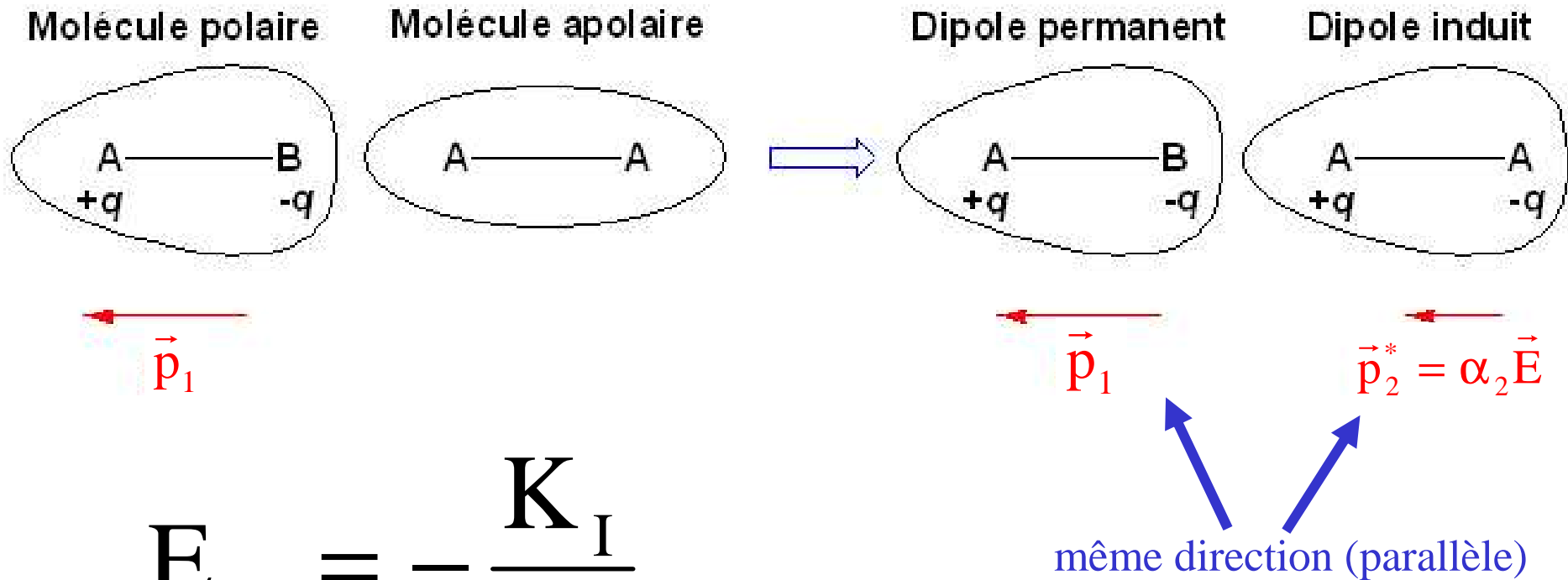
$$K_P = 190 \cdot 10^{-79} \text{ J.m}^6$$

r = distance approchée entre 2 molécules (d_1)

Ordre de grandeur : - 2 à - 30 *kJ/mol*

Molécule dipolaire

Interactions entre dipôle induit et dipôle permanent : forces de Debye

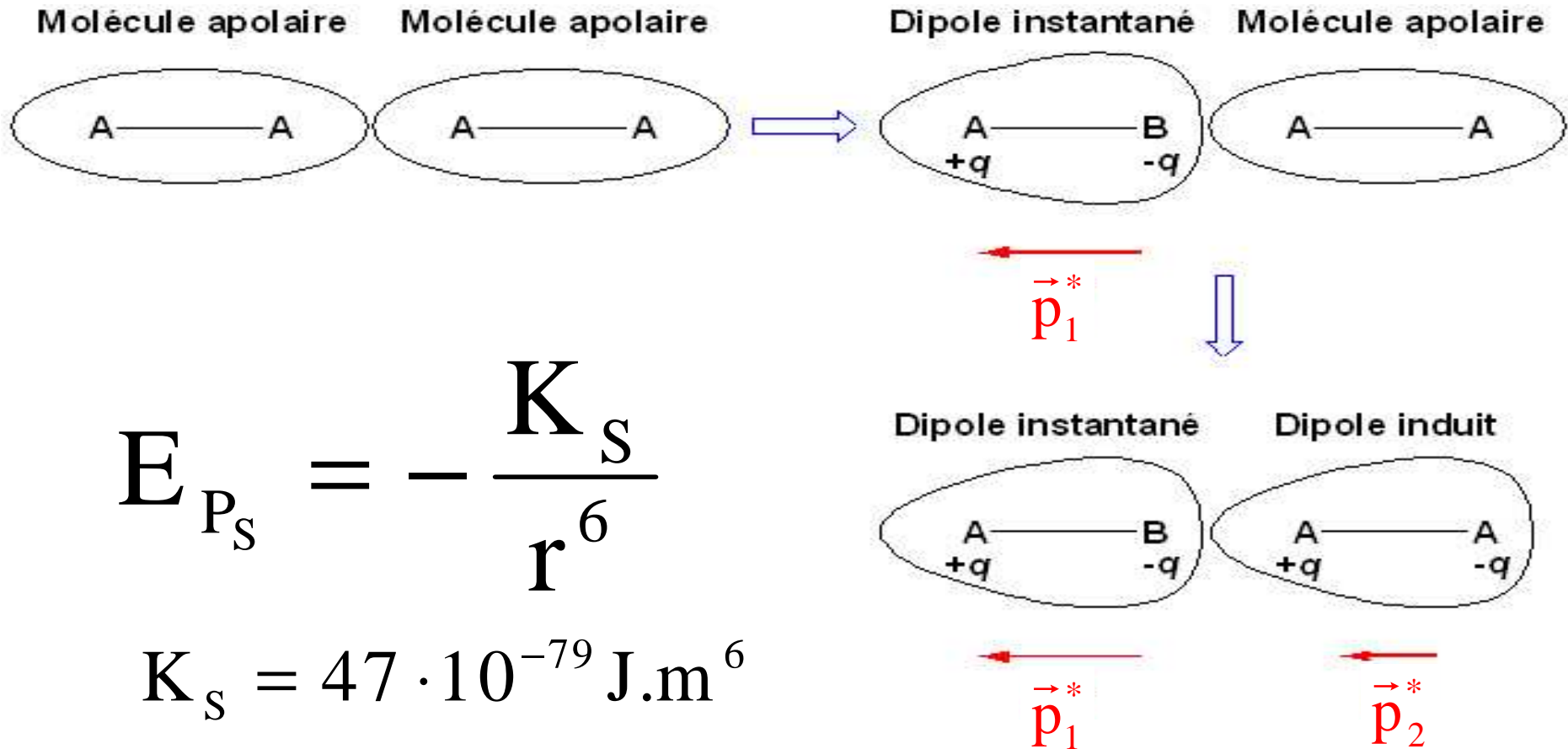


$$E_{P_I} = -\frac{K_I}{r^6}$$

$$K_I = 10 \cdot 10^{-79} \text{ J.m}^6$$

Ordre de grandeur : - 0,02 à - 10 kJ/mol

Interactions entre dipôle induit et dipôle instantané : forces de London



Ordre de grandeur : - 1 à - 30 kJ/mol

Énergie potentielle de répulsion

Pour des très courtes distances ($< 0,3$ nm), des forces de répulsion s'exercent entre les charges électriques de même signe

- Répulsion entre électrons des nuages électroniques.
- Répulsion entre noyaux atomiques.

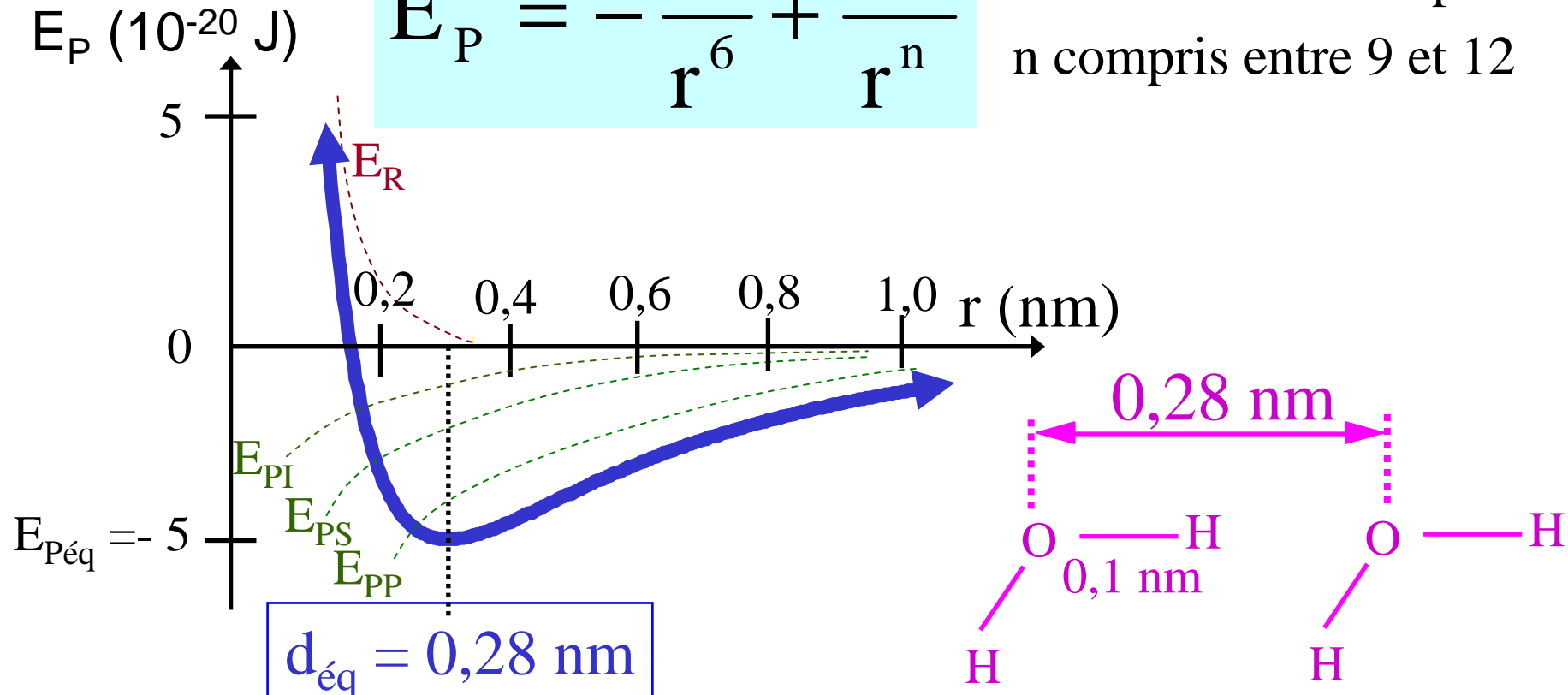
$$E_{P_R} = \frac{K_R}{r^{12}}$$

Interaction répulsive (E_p positive) à très courte distance

Résultante de l'énergie d'interaction entre deux molécules : "Potentiel de Lennard-Jones"

$$E_P = -\frac{K}{r^6} + \frac{K'}{r^n}$$

K et K' constantes positives
n compris entre 9 et 12



d_{eq} : distance pour laquelle la résultante de l'énergie de liaison (attraction – répulsion) est maximale

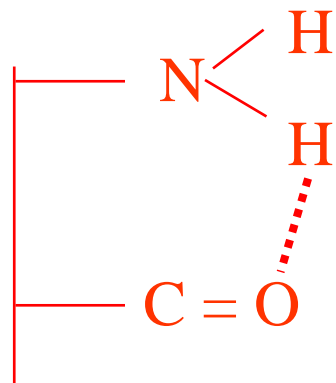
$E_{P_{\text{eq}}}$: énergie potentielle minimum (stabilité maximum)

b) Cas particulier des interactions de Van der Waals : la liaison hydrogène

- Liaisons H **inter**-moléculaires

-O-H...O- -N-H...N- -N-H...O- 10 à 40 kJ/mol

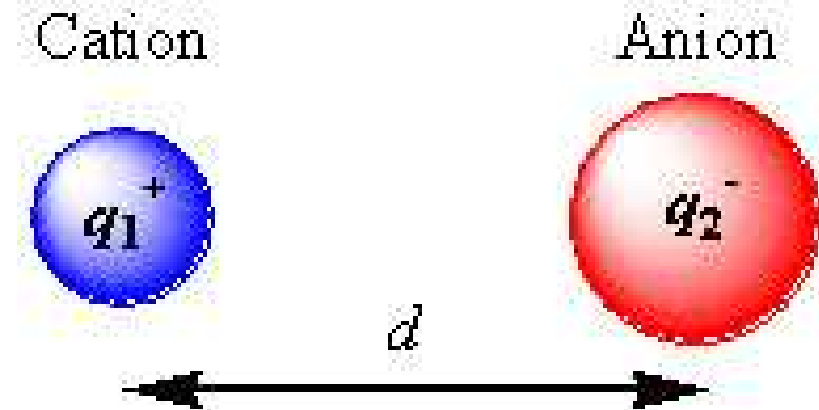
- Liaisons H **intra**-moléculaires



Elles déterminent la structure tridimensionnelle des macromolécules biologiques, dont les acides nucléiques. Dans les peptides cette énergie de liaison est < 5 kJ/mol .

c) Les interactions ioniques

Interaction entre 2 ions



Energie potentielle
dérivant de la force
électrique de Coulomb

$$E_P = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{d}$$

↪ Cette interaction est à « grande distance ».

Ordre de grandeur : *60 à 100 kJ/mol*

Un type particulier d'interactions : les interactions hydrophobes

rôle processus de reconnaissance

