

UE3 S1 PAES 2010

CARACTERISATION  
DES ETATS DE LA MATIERE

L'état liquide

# **1. Les propriétés colligatives des solutions**

# ACTIVITÉ D'UN COMPOSÉ EN SOLUTION

Activité = Fraction molaire effective

$a = \gamma X$  ← Fraction molaire

Coefficient d'activité

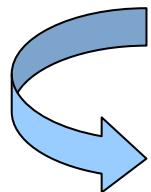
$$X = \frac{Q^{\text{té}} \text{ de matière de la substance}}{Q^{\text{té}} \text{ de matière totale}} = \frac{n}{n_T}$$

$\gamma$  : Rapport entre fractions molaires de la solution réelle et idéale

# potentiel chimique : gaz et solutions

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

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



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

gaz parfait

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

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

$\mu^0$  défini  
à 1 bar

P en bar

soluté

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

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

$\mu^0$  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.

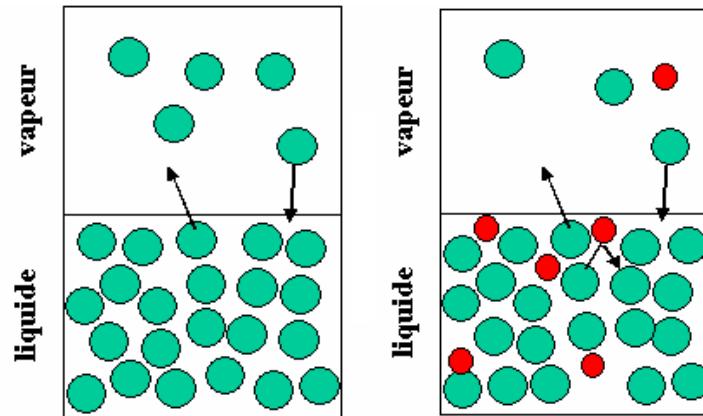
## Abaissement de la pression de vapeur

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

### Loi de Raoult

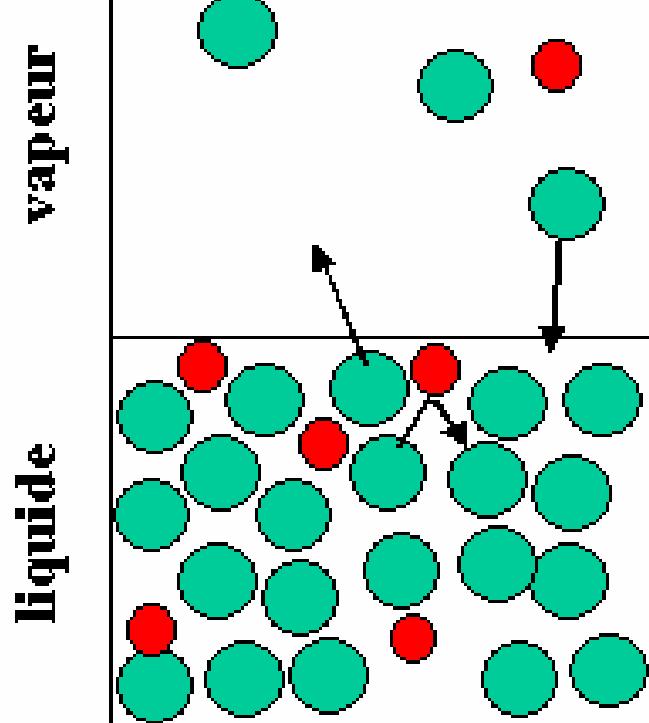
L'abaissement relatif de la pression de vapeur du solvant est proportionnel à la fraction molaire de la substance dissoute.

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



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

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

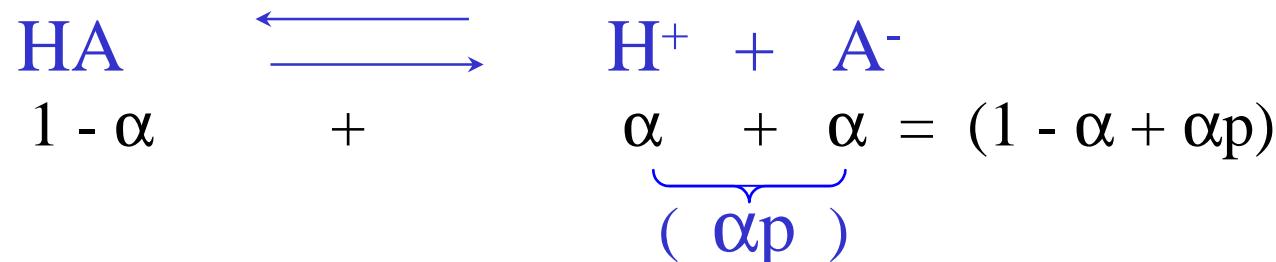
$$\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}} \cdot i \cdot \frac{\text{mol de soluté}}{\text{kg de solvant}}$$

facteur de Van t' Hoff

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

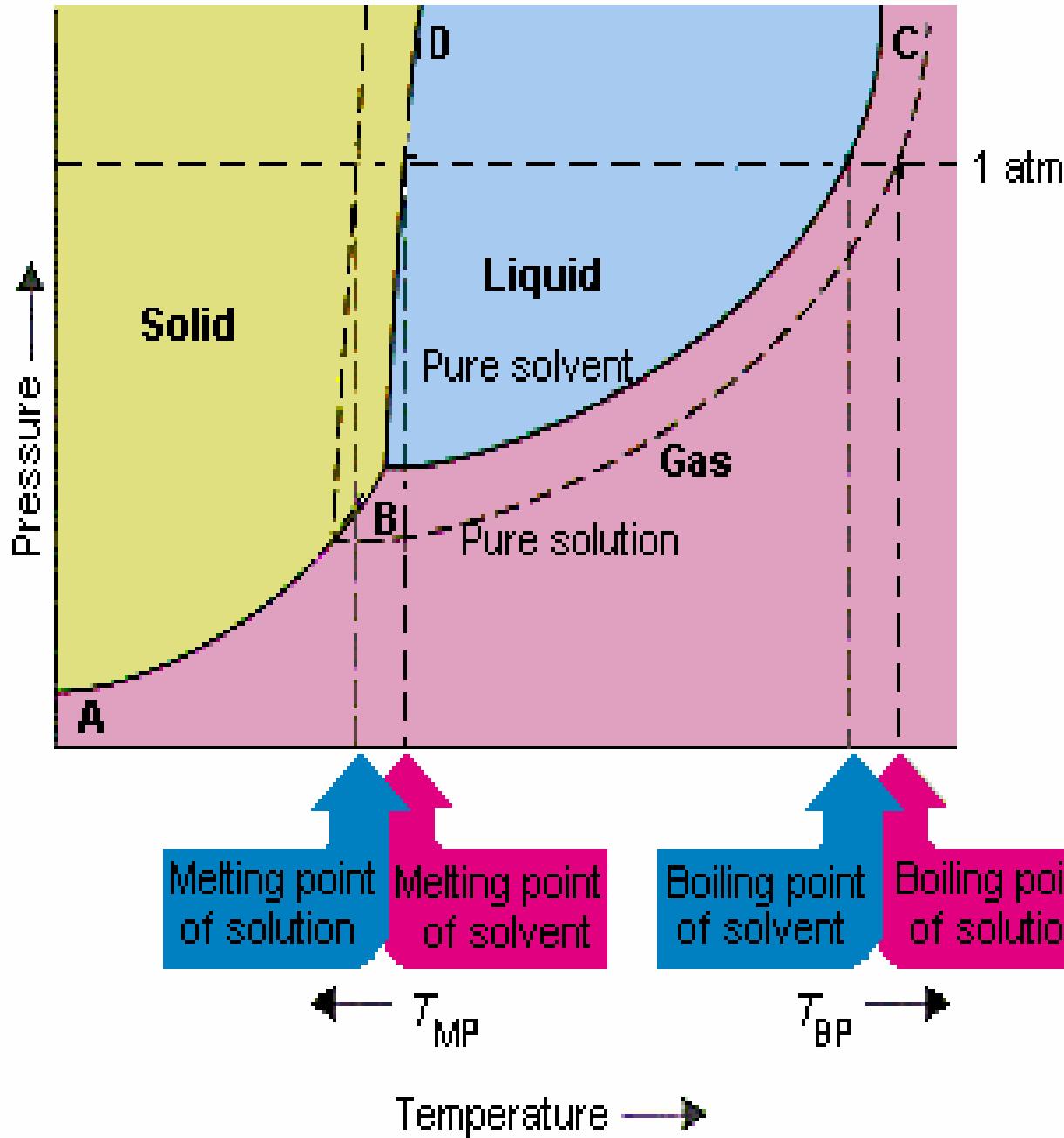
# Calcul de « i » facteur de Van t' Hoff

- Pour un non électrolyte :  $i = 1$
- Pour un électrolyte fort :  $i = p$
- Pour un électrolyte faible :  $i = 1 - \alpha + \alpha \cdot p$



Coefficient de dissociation (fraction de molécules dissociées) :

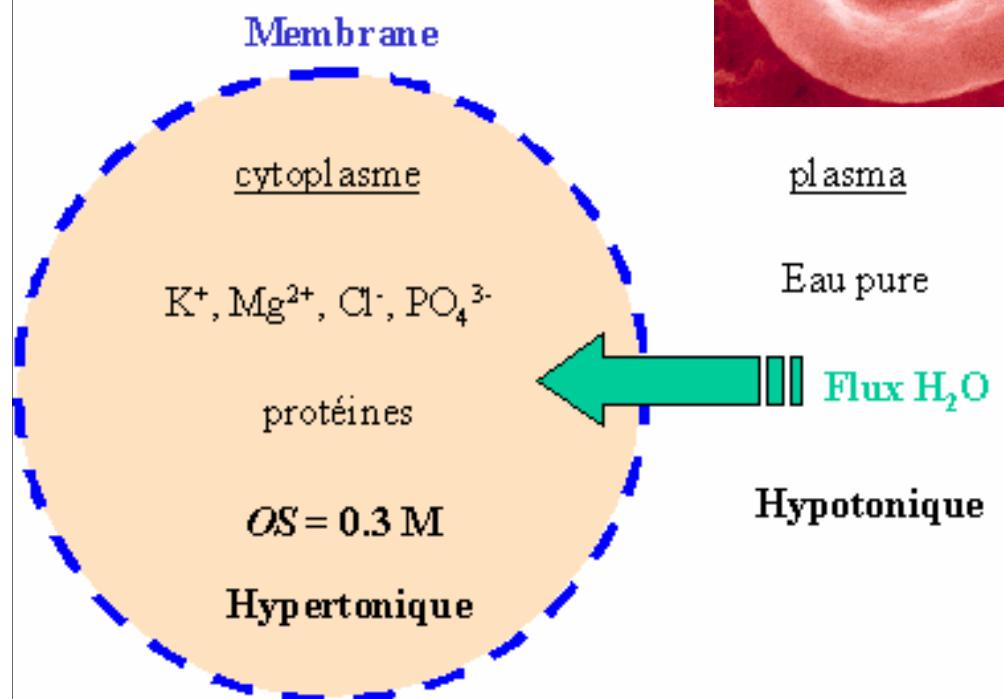
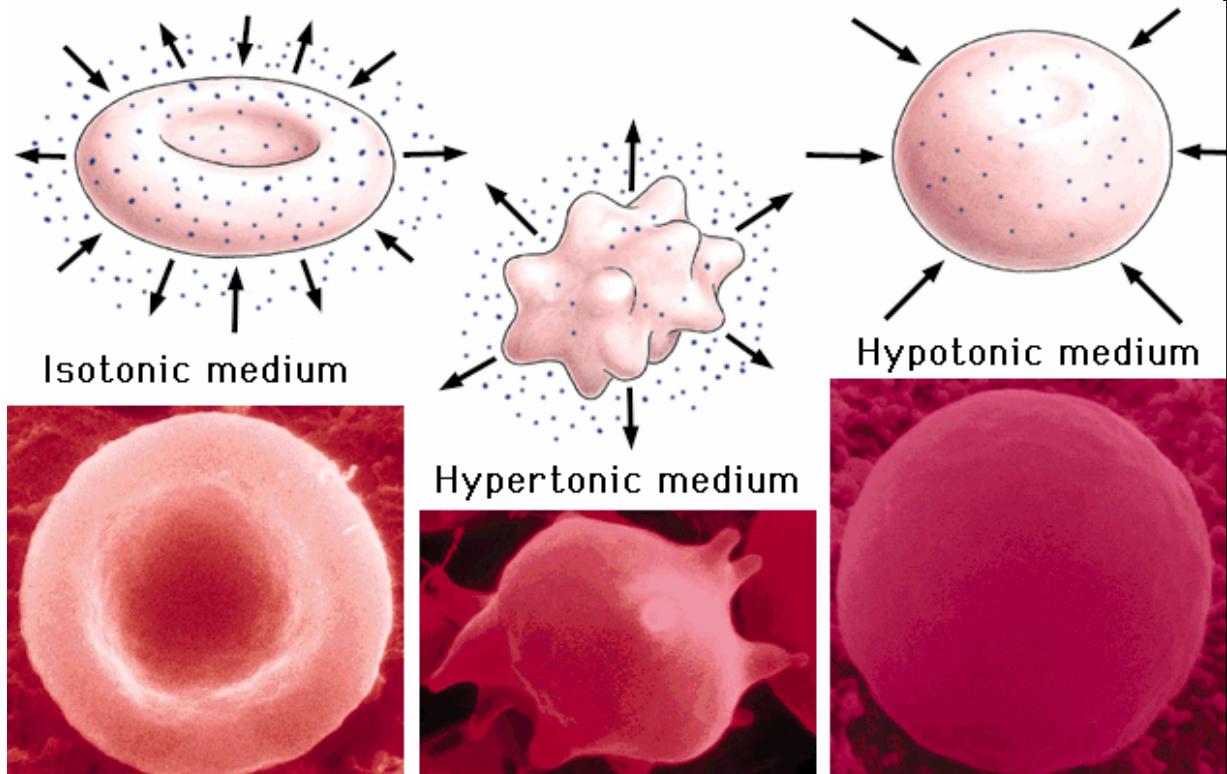
- $\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre de molécules de départ}}$
- $p = \text{nombre d'ions produit par la dissociation totale d'une molécule}$



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

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

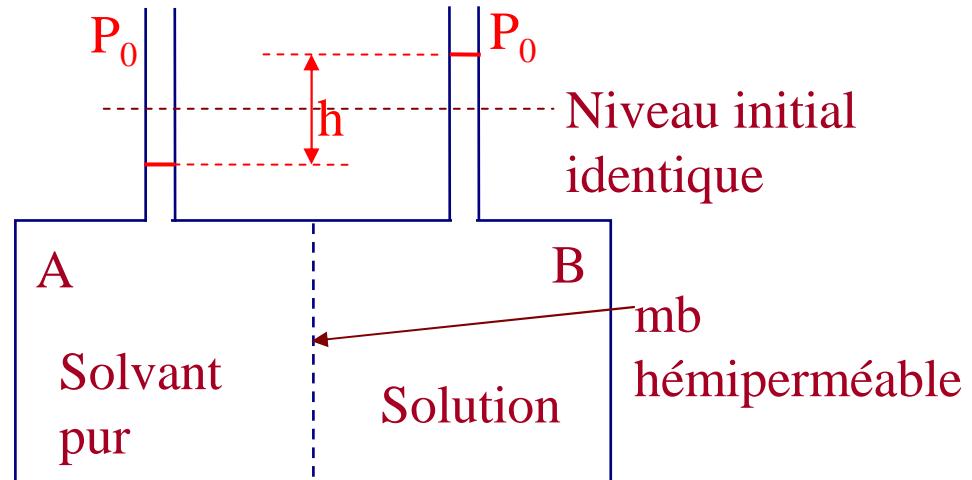
# OSMOSE = phénomène de transport



- # Pression osmotique

- ## Mise en évidence

- Compartiments A et B séparés par membrane hémipermeable 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** ( $\pi$ ) de la solution.



- Pression osmotique

- Loi de Van't Hoff

$\pi$  proportionnelle à concentration molaire de(s) substance(s) dissoute(s) et à température thermodynamique T :

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

R constante des gaz parfaits

$C_{\text{osm}}$  concentration osmolaire ou osmolarité (SI : osmol.m<sup>-3</sup>)  
= 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  $\pi$ .

Concentration totale en espèces osmotiquement actives :

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

avec  $\alpha$  coefficient de dissociation

$p$  nb d'ions formés par molécule dissociée

- **Cas général**

conc osmolaire d'un mélange de solutés qq ( $\alpha_i = 0$  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'une 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  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $M_A = 132,1 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,80$ )

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

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

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

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

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

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

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

$\Delta T_c$  abaissement cryoscopique

$K_c$  constante cryoscopique du solvant

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

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

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

$$\pi = -RT \frac{\Delta T_c}{K_c}$$

## **2. Le solvant des milieux biologiques : l'eau**

2.1. Propriétés physiques

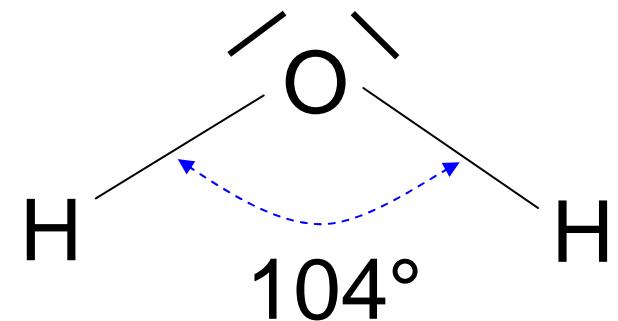
2.2. Les interactions en solution

## 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

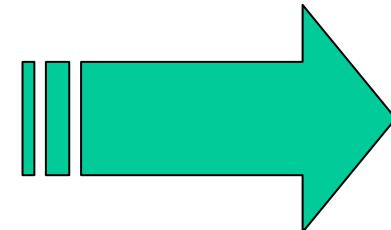
	Composé	$T_{\text{fusion}}$ (°C)	$T_{\text{ébullition}}$ (°C)
O	$\text{H}_2\text{O}$	0	100
S	$\text{H}_2\text{S}$	- 85,5	- 60,7
Se	$\text{H}_2\text{Se}$	- 60,4	- 41,5
Te	$\text{H}_2\text{Te}$	- 49,0	- 2,0

La présence de liaisons H explique les  $T_f$  et  $T_{\text{éb}}$  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 <sup>3</sup>	0,91	0,94
Masse volumique liquide en g/cm <sup>3</sup>	1,00	0,88

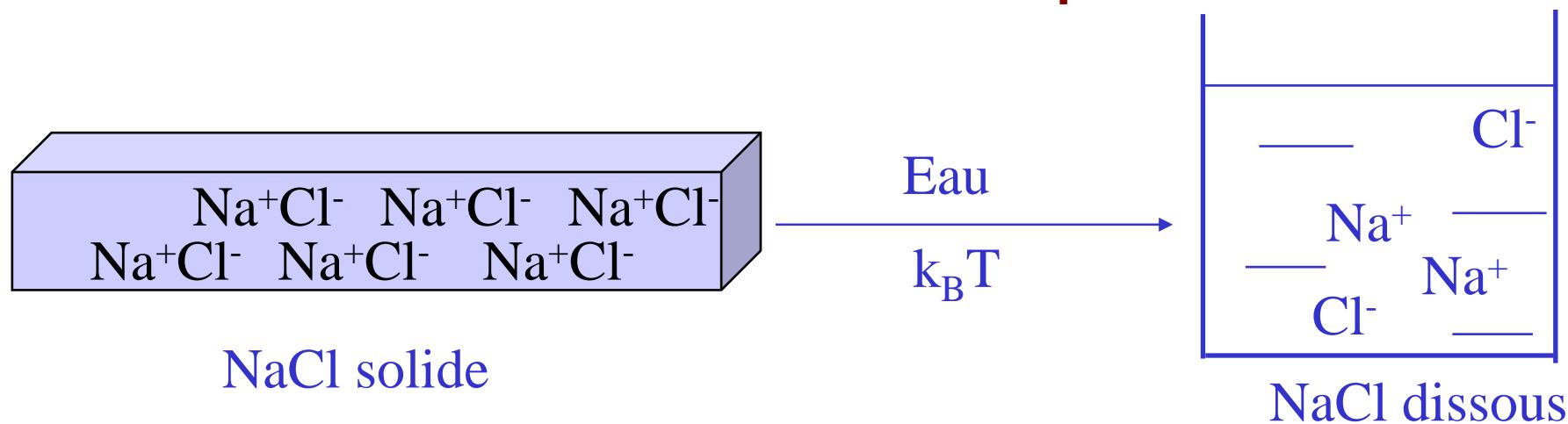
$$F = \frac{1}{4 \pi \epsilon} \times \frac{q q'}{r^2}$$



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



## 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.

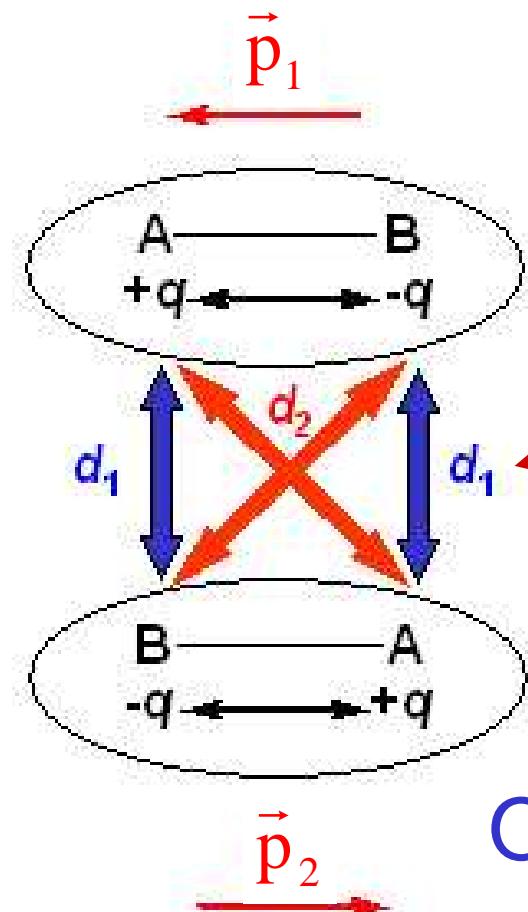
# Les 3 types de forces de Van Der Waals

- 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



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

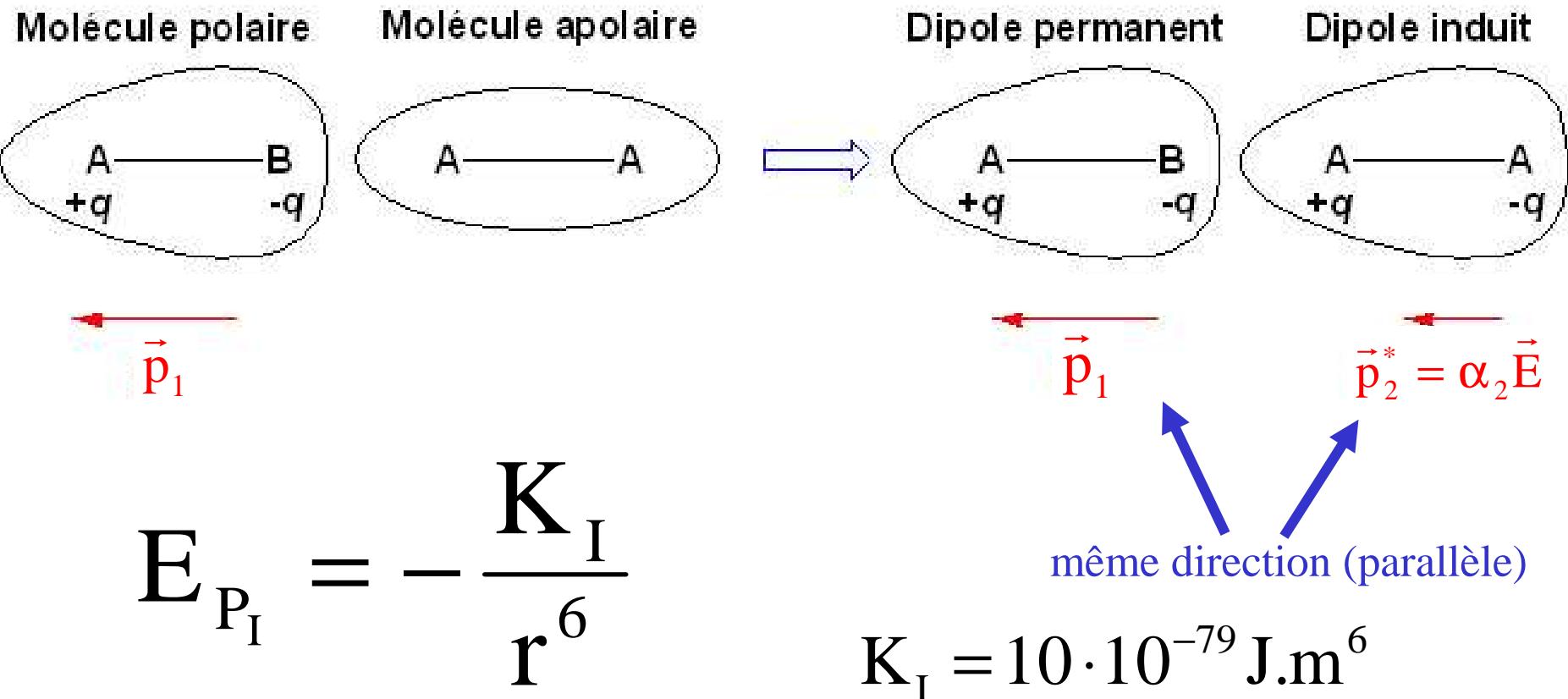
$$K_P = 190 \cdot 10^{-79} \text{ J.m}^6$$

$r$  = distance approchée entre 2 molécules ( $d_1$ )

Ordre de grandeur : - 2 à - 30 kJ/mol

Molécule dipolaire

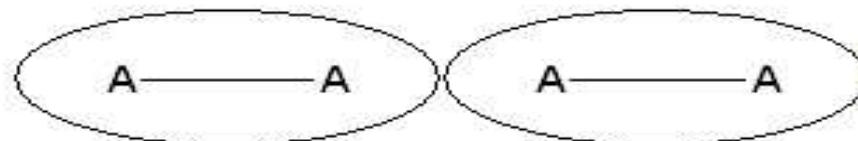
# Interactions entre dipôle induit et dipôle permanent : forces de Debye



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

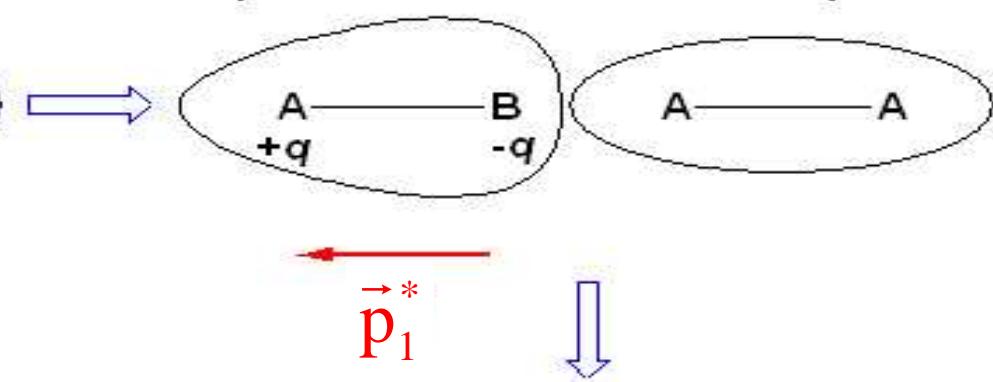
# Interactions entre dipôle induit et dipôle instantané : forces de London

Molécule apolaire      Molécule apolaire



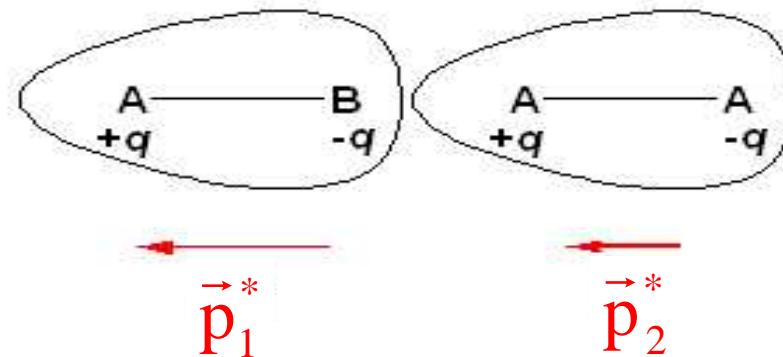
Dipole instantané

Molécule apolaire



Dipole instantané

Dipole induit



$$E_{P_S} = - \frac{K_S}{r^6}$$

$$K_S = 47 \cdot 10^{-79} \text{ J.m}^6$$

Ordre de grandeur : - 1 à - 30 kJ/mol

# Énergie potentielle de répulsion

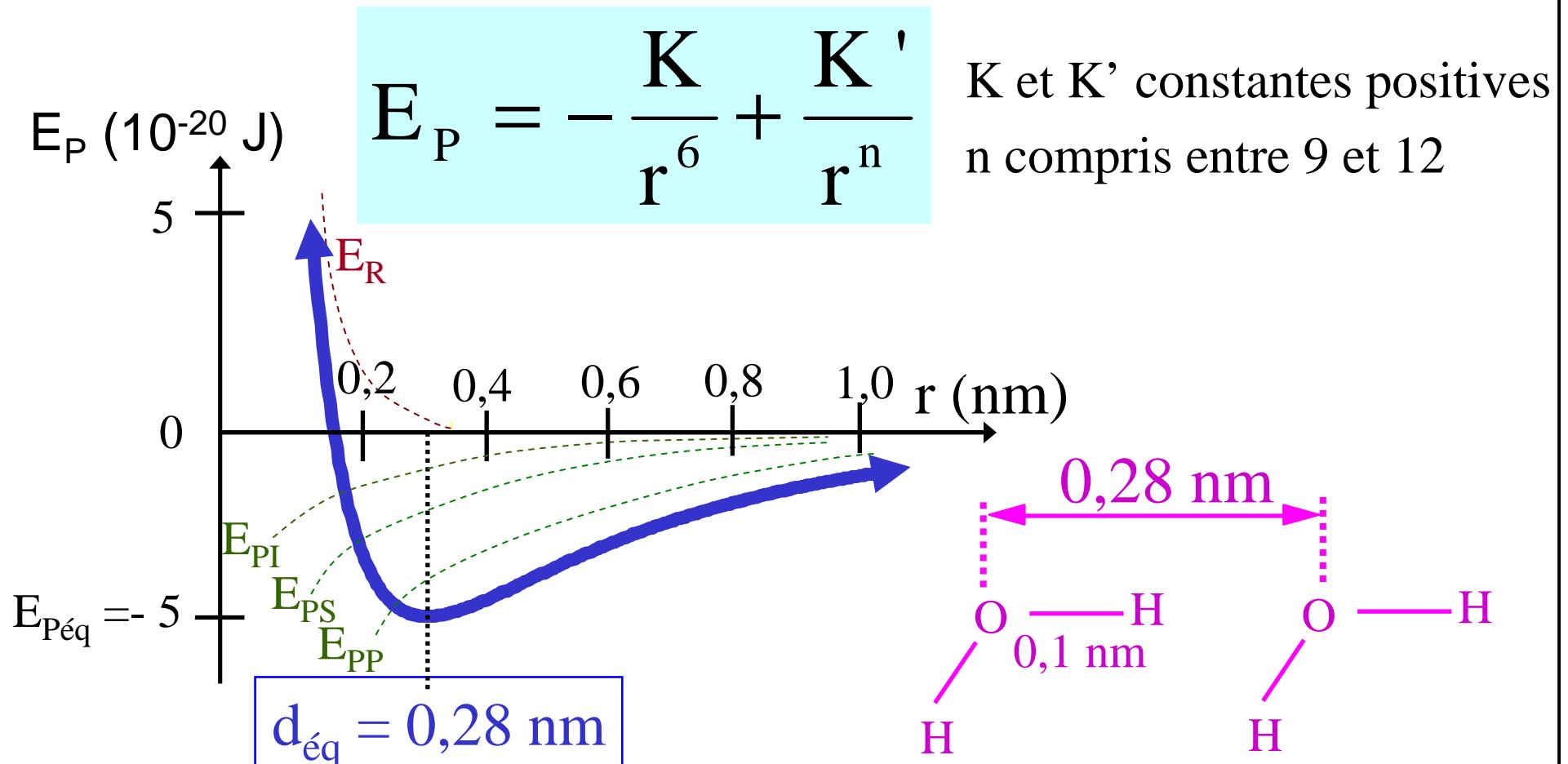
Pour des très courtes distances (< 0,3 nm), des forces de répulsion s'exercent entre les charges électriques de même signe

- 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"



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

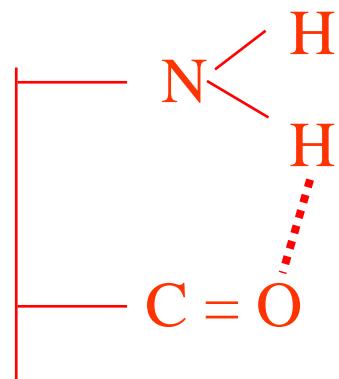
$E_{Péq}$  : énergie potentielle minimum (stabilité maximum)

## 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

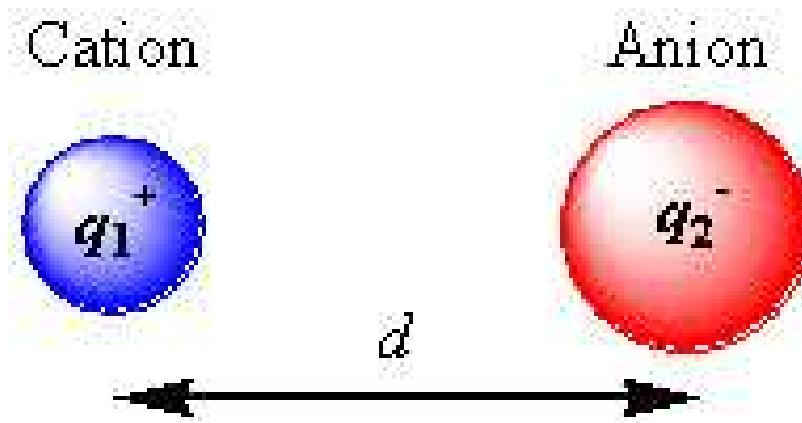
- Liaisons H **intra**-moléculaires



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

