

Cours I Biophysique

Chapitre .II Propriétés colligatives

II.1. Notion de potentiel chimique

Il est facile de se convaincre que toute substance présente en elle-même une tendance au changement qui peut se manifester de plusieurs manières :

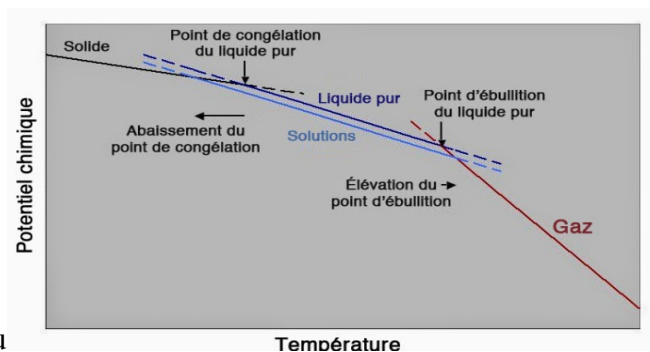
- i) par réaction avec une autre substance (chimie)
- ii) par transformation dans un autre état d'agrégation (thermodynamique)
- iii) par migration vers un autre lieu (mécanique)

La mesure de cette tendance au changement propre à une substance donnée se mesure via la notion de potentiel chimique qui dépend de la température, de la pression, de l'état d'agrégation (gaz, liquide, solide) voire même de la nature du solvant dans le cas des solutions. On peut dire qu'un changement peut se produire dès que le potentiel chimique μ dans l'état initial A est supérieur au potentiel chimique de l'état final B. Trois cas de figure peuvent en fait se présenter:

i) $\mu_A > \mu_B$, ce qui signifie que l'état A présente une tendance spontanée à se transformer en l'état B, ou de se déplacer du point A vers le point B.

ii) $\mu_A = \mu_B$, ce qui signifie que rien ne se passe, ni transformation, ni transport, ce qui permet de définir la condition d'équilibre vis à vis d'une variation de nombre de moles n.

iii) $\mu_A < \mu_B$, ce qui signifie que l'état B présente une tendance spontanée à se transformer en



l'état A, ou le point A.

de se déplacer du point B vers

On notera que les états A ou B n'ont pas besoin de correspondre à des substances pures et qu'il peut très bien s'agir de mélanges, d'alliages, de solutions ou de manière plus générale, de tout ensemble de substances présentant des environnements distincts. L'unité de potentiel chimique est le joule par mole de substance ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

II.2. Définition de l'enthalpie

Avant d'introduire la notion de l'enthalpie libre de Gibbs, nous allons donner quelques définitions de fonction enthalpie utilisée en thermodynamique.

La thermochimie étudie les chaleurs des réactions. Une réaction chimique est une transformation thermodynamique, les réactifs et les produits forment le système sur lequel le 1^{er} principe peut être appliqué :

Réactifs (état initial) \longrightarrow Etat final (Produits)

Une réaction Chimique est le plus souvent isobare, elle dégage ou absorbe de la chaleur sous forme d'enthalpie ΔH . Quand l'enthalpie est supérieure à 0 la réaction absorbe de la chaleur et donc elle est endothermique.

Quand l'enthalpie est négative la réaction libère de la chaleur et donc elle est exothermique.

a-L'enthalpie de Formation d'un composé

Un élément dans son état standard si :

1-sa température est de 25°C (298 K)

2-Sa pression est de 1 atmosphère

3-L'élément est dans son état moléculaire le plus stable, exemple : H_2 , O_2 , N_2 ,.....

b-L'enthalpie Standard de Formation d'un composé

C'est l'enthalpie de la réaction de formation du composé à partir des corps purs qui le constituent sous une atmosphère.

Exemple :



Quand $T = 298\text{K}$ et $P = 1\text{ atm}$, on aura l'enthalpie de formation standard de HCL. Elle est spécifique à chaque composé et est noté ΔH° . f = formation et $^{\circ}$ indique l'état standard.

Les enthalpies standard de formation sont tabulées et les valeurs sont données pour une mole.

L'enthalpie de formation d'un corps purs simples est nulle.

-Le second principe de la thermodynamique traite la deuxième fonction d'état qui est l'entropie noté ΔS .

II.2 Notion d'entropie

La matière est plus ou moins ordonnée, les atomes et les molécules sont désordonnées, les causes du désordre peuvent être liées à : la température plus T augmente plus le désordre est grand, au changement d'état (un solide est plus ordonné qu'un liquide) ou bien au volume (plus V est grand plus le désordre est grand. (Par exemple : deux gaz dans un compartiment séparé se retrouvent dans un état ordonné, mais si on ouvre la vanne les deux gaz se mélangent spontanément et se retrouvent dans un état désordonné).

Lorsqu'on passe de l'état A à l'état B d'une manière spontanée, dans ce cas la transformation dépend d'une nouvelle fonction d'état qui mesure le désordre et c'est l'entropie notée ΔS .

II.3 l'enthalpie libre (ou énergie) libre ΔG

a-Définition d'un système

Le système correspond à la partie de l'espace qui est le siège de la réaction ?

Le Milieu extérieur correspond au reste de l'espace qui n'est le siège de la réaction

Exemple : la solubilité du sel dans l'eau c'est le système et le milieu extérieur c'est le reste c'est-à-dire tous ce qui est étranger à la solution.

L'évolution d'un système isolé est définie par l'augmentation de son entropie ΔS , pour un système non isolé (réactions chimiques), on définit une fonction d'état qui relie l'enthalpie et l'entropie à T et P constant et qui permettra de dire si une réaction est spontanée (possible) ou pas. C'est l'énergie libre de Gibbs ΔG .

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, Quand ΔG est inférieur à zéro, la réaction directe est spontanée (possible) dans le sens 1.

Quand ΔG est supérieur à zéro, la réaction directe est non spontanée dans le sens 2

Quand ΔG est égale à zéro, la réaction est à l'équilibre

II. 4. Potentiels chimiques des gaz et des liquides

L'enthalpie libre G_A d'un composé chimique A est donnée par le produit du nombre de moles n_A de A et de son potentiel chimique μ_A selon

$$G_A = n_A \mu_A$$

On en déduit que le potentiel chimique d'un composé chimique A est donné en tout point par $\mu_A = (\partial G_A / \partial n_A)_{T,P}$ et qu'il révèle la variation de l'enthalpie libre lorsque la quantité de substance varie. La notion de potentiel chimique est indispensable pour traiter de façon rigoureuse les propriétés colligatives.

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

Vitesse de condensation = vitesse de vaporisation

La dissolution d'un soluté B 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 A quittent la surface d'un liquide (certaines circulations sont bloquées), mais n'affecte pas la vitesse à laquelle elles y retournent.

Le nombre de particules de A dans la phase de vapeur diminue ce qui abaisse sa pression partielle P_A (loi des gaz parfaits).

On peut montrer que:

1. La vitesse de vaporisation du solvant A est proportionnelle à sa fraction molaire dans le liquide

$$V_{\text{vap}} = K \cdot X_A$$

2. La vitesse de vaporisation de condensation du solvant A est proportionnelle à sa pression partielle Dans la vapeur:

À l'équilibre donc $P_A = K'/K \cdot X_A$

$$V_{\text{cond}} = K' \cdot P_A \text{ et donc } P_A = K/K' \cdot X_A$$

Sachant que pour le liquide pur, la pression de vapeur saturante est donnée par

$$P_{A,\text{sat}} = K/K' \text{ car } X_A = 1, \text{ on en déduit donc que } P_A = X_A \cdot P_{A,\text{sat}}$$

Rappelons que la pression de vapeur saturante est la pression de la phase gazeuse lorsqu'elle est en équilibre avec la phase liquide.

Le chimiste français Raoult fut le premier à étudier ce phénomène qui porte désormais la loi de Raoult et qui décrit le fait que la pression de vapeur du solvant A d'un mélange est proportionnelle à sa fraction molaire dans le mélange: $P_A = X_A \cdot P_{A,\text{sat}}$

Remarques

1. Les mélanges qui obéissent à la loi de Raoult pour toutes compositions sont dits solutions idéales.
2. Pour une solution idéale, l'application de la loi de Raoult implique que le potentiel chimique de A dans un liquide dépend de sa fraction molaire:

$$\mu_A^{\text{liquide}} = \mu_{A,\text{pur}}^{\text{liquide}} + R \cdot T \ln (P_A / P_{A,\text{sat}}) = \mu_{A,\text{pur}}^{\text{liquide}} + RT \cdot \ln (X_A)$$

3. Dans une solution réelle, la loi Raoult ne s'applique que pour le solvant. La pression vapeur P_B du soluté est décrite par la loi de Henry.

II.5. Définition de l'osmolarité

Un certain nombre de propriétés des solutions dépend du potentiel chimique du solvant μ_A^{liquide} qui n'est affecté que par le nombre absolu de particules de soluté dissoutes par unité de volume, ce sont les propriétés colligatives (signifiant dépendant de l'ensemble ». On définit alors l'osmolarité, OS, d'une solution comme la concentration molaire totale des particules de soluté dissoutes:

$$OS = i \times C$$

C: concentration molaire d'un soluté

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

Une solution de 0.1 M de NaCl possède une osmolarité OS = 0.2 car deux ions (Na⁺ et Cl⁻, $i_{\text{NaCl}} = 2$) sont produits lors de la dissolution de chaque NaCl. En revanche, une solution de glucose 0.1 M produit une osmolarité OS = 0.1M car $i_{\text{glucose}} = 1$.

Il faut donc une concentration double de glucose par rapport à une solution de NaCl pour produire les mêmes effets colligatifs.

Molarité = $\frac{\text{Masse de soluté}}{\text{masse molaire du soluté}} / \text{litres de solutions}$

Molalité = $\frac{\text{Masse de soluté}}{\text{masse molaire du soluté}} / \text{kilogrammes de solvant} = \text{mol/kg}$

II.6. Elévation du point d'ébullition

a. Définition du point d'ébullition

Lorsqu'un liquide A est en équilibre avec sa vapeur à une température fixe, la vitesse de condensation de A égal la vitesse de vaporisation de A. Son potentiel chimique dans la vapeur est égal à celui de la solution:

$$\mu_{\text{A pur}}^{\text{liquide}} = \mu_{\text{A}}^{\text{vapeur}} = \mu_{\text{A}}^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{P_{\text{A}}^{\text{sat}}}{P}\right) = \mu_{\text{A pur}}^{\text{liquide}} + RT \cdot \ln(X_{\text{A}})$$

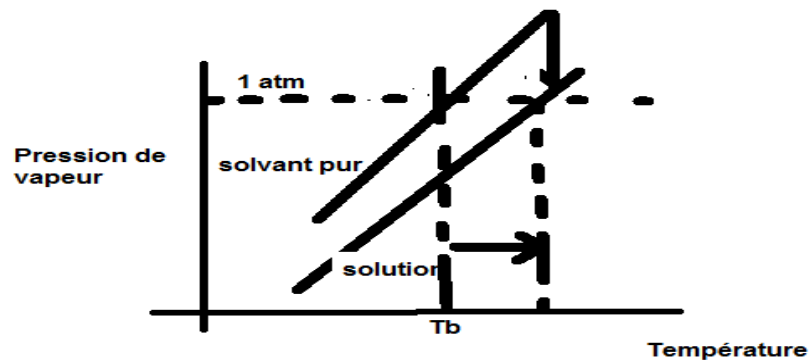
Il existe une température particulière T* ou il se forme des bulles de vapeur dans le liquide car la pression de vapeur saturante $P_{\text{a}}^{\text{sat}}$ atteint la pression externe et $P_{\text{a}}^{\text{sat}} = P^0 = 1 \text{ atm}$. C'est la définition du point d'ébullition T* du liquide pur A.

b. Accroissement du point d'ébullition

Lorsque l'on dissout un soluté non volatil B dans A, la pression de vapeur PA diminue selon la loi de Raoult et le potentiel chimique du solvant A dans le liquide est donné par:

$$\mu_A^{\text{liquide}} = \mu_{\text{A pur}}^{\text{liquide}} + RT \cdot \ln(X_A)$$

Il faudra donc augmenter la température du mélange jusqu'à une nouvelle température d'ébullition T ou la pression de vapeur de A est de nouveau égale à la pression externe $P_A = P_0 = 1 \text{ atm}$. C'est l'élévation ébullioscopique $\Delta T = T - T^*$



c. Calcul de l'élévation du point d'ébullition

Au nouveau point d'ébullition, les potentiels chimiques de A sont égaux et

$$\mu_{\text{A pur}}^{\text{vapeur}} = \mu_A^{\text{liquide}} = \mu_{\text{A pur}}^{\text{liquide}} + RT \cdot \ln(X_A)$$

On peut déduire que $\Delta T = T - T^*$ est proportionnel à l'osmolarité du soluté dissous dans le solvant:

$$\Delta T = K_{e/\rho_{\text{sol}}} \cdot i \cdot C_b$$

K_e est la constante ébullioscopique du solvant pur exprimée en Kg.K/mol ($K_{e(\text{H}_2\text{O})} = 0.51$), ρ_{sol} , la masse volumique du solvant pur en Kg/l , i est le coefficient de Van'tHoff du soluté et C_b , la concentration du soluté en M .

$$\text{Molarité} = i \cdot C_b / \rho_{\text{sol}}$$

Alors, $\Delta T = K_e \cdot \text{molarité}$

Conclusions

1. La dissolution d'un soluté B diminue $X_A = 1 - X_B$ et par conséquent le potentiel chimique du solvant diminue
2. Sur le plan moléculaire