

Chapitre 6 : Propriétés des solutions

Rupture de cohésion et solvation

cohésion du
solide

solvation des
ions

$$\Delta H_{coh}^{\circ} > 0$$

$$\Delta H_{hydr}^{\circ} < 0$$

$$\Delta H_{sol}^{\circ} = \Delta H_{coh}^{\circ} + \Delta H_{hydr}^{\circ}$$

$$\Delta S_{coh}^{\circ} > 0$$

$$\Delta S_{hydr}^{\circ} < 0$$

$$\Delta S_{sol}^{\circ} = \Delta S_{coh}^{\circ} + \Delta S_{hydr}^{\circ}$$

le plus souvent

$$\Delta H_{sol}^{\circ} > 0, \Delta S_{sol}^{\circ} > 0$$

$$\Delta G_{sol}^{\circ} = \Delta H_{sol}^{\circ} - T \Delta S_{sol}^{\circ} < 0$$

$$K_s = \exp(-\Delta G_{sol}^{\circ} / RT)$$

la solubilité augmente
avec T.

Dissolution d'un gaz

$$\Delta H_{sol}^{\circ} < 0 \quad / \quad \Delta S_{sol}^{\circ} < 0 !$$

$$\Delta S_{sol}^{\circ} \approx \Delta S_{hydr}^{\circ} < 0$$

$$\Delta S_{coh}^{\circ} = 0$$

$$\Delta G_{sol}^{\circ} = \underbrace{\Delta H_{sol}^{\circ}}_{< 0} - T \underbrace{\Delta S_{sol}^{\circ}}_{> 0}$$

la solubilité de gaz diminue lorsque la température
augmente

→ exemple : départage de l'eau chaude

oxygénation eau du lac en hiver

Solubilité dans solvants différents:

		<u>soluble</u>	<u>pas soluble</u>
<u>p.ex</u>	NaCl	eau	benzène 
	graisse ($C_{31}H_{64}$ etc.)	benzène	eau

regle de similitude

solvent & solute :
characteristics semilables

mol. polaires $\rightarrow$ solvants polaires

eg. can $\rightarrow$ interactions hydrophiles
acetone

aiment l'eau

mol. apolaires $\rightarrow$ solvants apolaires
(pas de charge, dipole) ex: heptane $\rightarrow$

eg. heptane $\rightarrow$ interactions
benzene hydrophobic

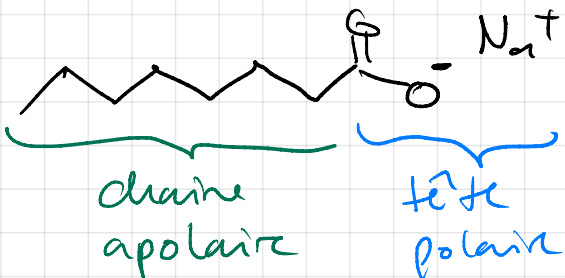
peur de l'eau

pour nettoyer q.ch. du graisse :

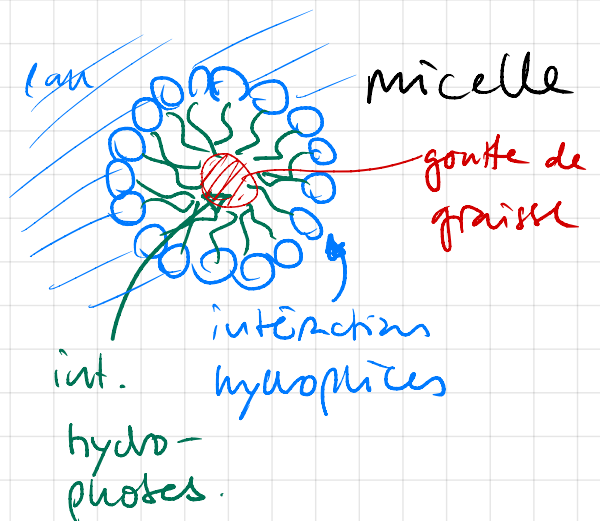
- benzene

- Savan

molécules amphiphiles



dans l'eau :



Loi de Raoult

liquide A (dans mélange) en équilibre avec vapeur (P_A)

pot. chimique $\mu_A(l) = \mu_A(g)$.

$$\mu_A(g) = \mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_0} \right)$$

$$\mu_A(l) = \underbrace{\mu_A^*}_{\text{pot. chim. A en état liquide pur}} + RT \ln [a_A(l)]$$

pot. chim. A en état
liquide pur

solution idéale : $a_A \sim \underbrace{y_A}_{\text{fraction molaire A}}$

$$\mu_A(l) = \mu_A^* + RT \ln y_A = \mu_A^\circ + RT \ln (P_A/P_0)$$

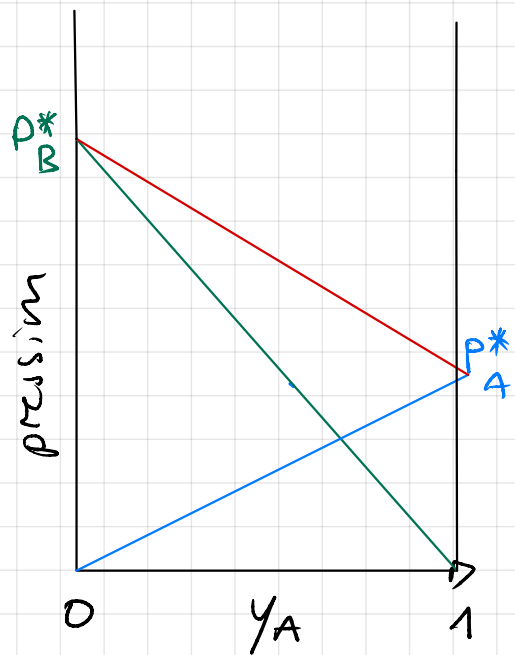
Changement de pression

$$P^0 \rightarrow P_A^*$$

$$\mu_A^* = \mu_A^\circ + RT \ln (P_A^*/P_0)$$

$$\rightarrow \underline{P_A = y_A \cdot P_A^*}$$

Général (cas idéal) :



$$P_j \sim \underbrace{y_j}_{\text{fraction mol dans sol.}} \cdot P_j^*$$

pression partiel

fraction mol
dans sol.

pression vapeur
état pur

Loi de Raoult

$\rightarrow$ loi colligative

Réalté :

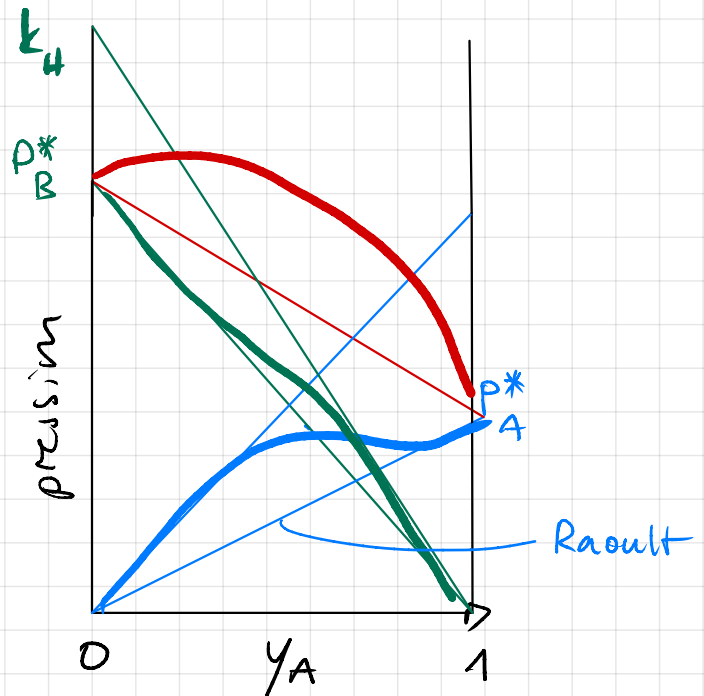
loi de Raoult :

si le solvant est
pratiquement pur

pour l'autre partie
ou [solvant] est faible

$$P_B = y_B(l) \cdot K_H$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}$
constante
de Henry

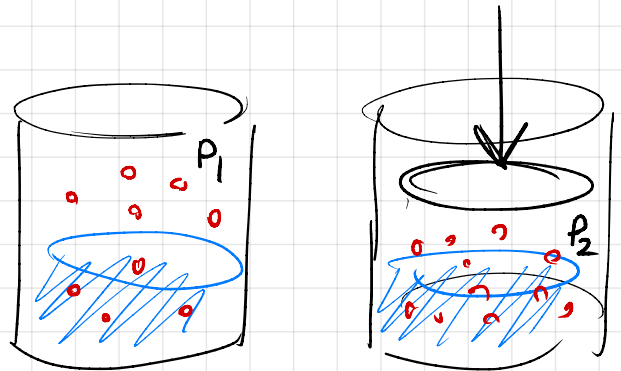


Loi de Henry

Solubilité des gaz

avec la pression totale P

gaz : $P_B = x_B(g) \cdot P$



liquide : $y_B(l) = P_B / K_H = x_B(g) \cdot P / K_H$

$\sim$ solubilité dans liquide

$K_H \uparrow$
solubilité $\downarrow$
 $\rightarrow$ Tableau

- exemples : éthanol dans sang $\rightarrow$ breathalyzer de police
- plonger : pression : changement solubilité de l'oxygène dans l'eau
balancer la pression de l'eau vs. air dans les poumons
plus de gaz dans le sang

Propriétés colligatives

ajouter un soluté :

abaisser pression de vapeur $\rightarrow$ loi de Raoult

- 1) élever temp. d'ébullition
- 2) abaisser temp. de congélation
- 3) pression osmotique

} propriétés colligatives



dépend de no. de
particules de soluté
mais pas de type.

p.ex. : 1 mole de NaCl
même effet que 2 moles de sucrose

$\Rightarrow$ origine :

- 2 hypothèses :
- 1) soluté non volatil (pas press. vapeur)
 - 2) soluté pas soluble dans solvant complet

pot. chimique du solvant : $\mu_A(l) = \mu_A^* + RT \ln a_A$

avec $a_A = \gamma_A$

solvant + soluté : $\gamma_A < 1$

$$\ln \gamma_A < 0$$

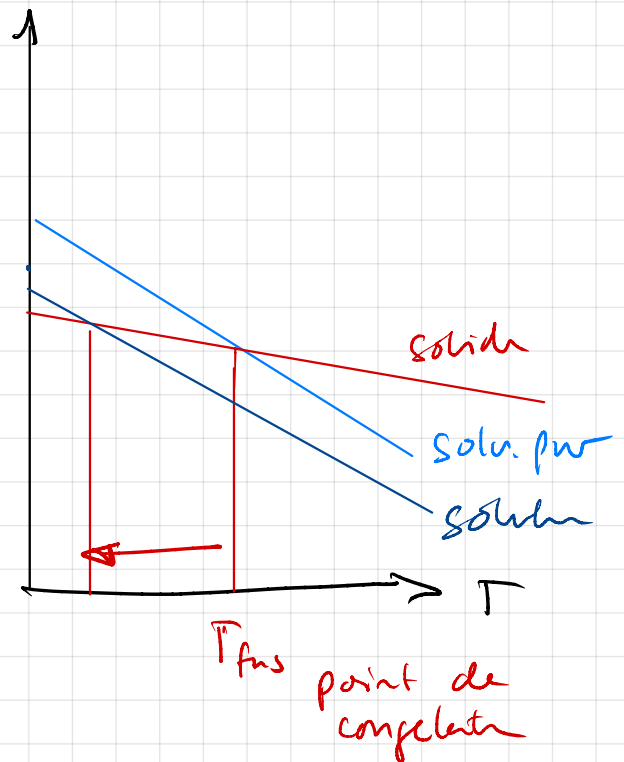
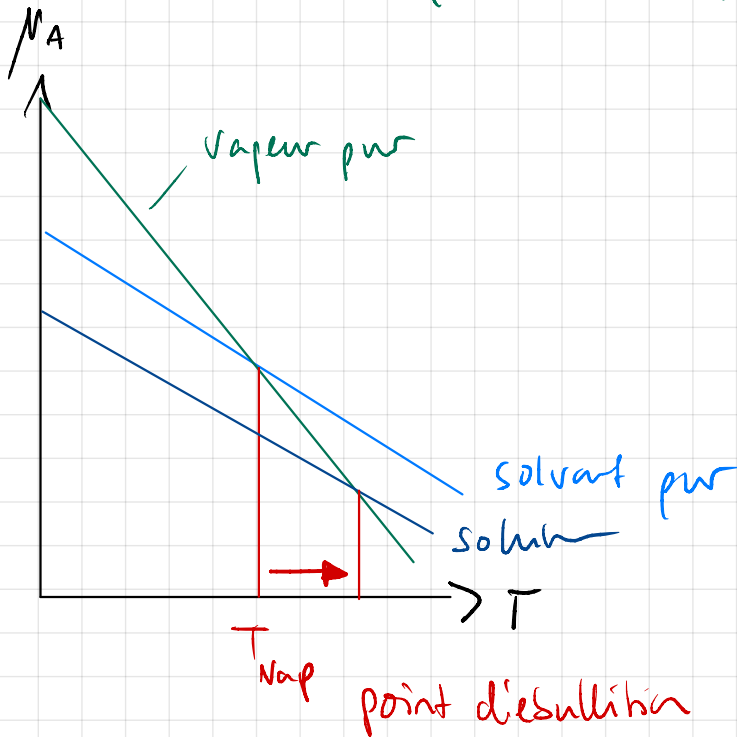
$$\Rightarrow \mu_A < \mu_A^*$$

potentiel chimique de
solvant est diminué

→ comment varie dG avec T ?

$$dG = dH - TdS$$

changement linéaire avec T
pente : changement d'entropie



$$\Delta T_{\text{vap}} = + K_b \cdot c_m$$

constante
d'ébullioscopique
 $[K \cdot kg \cdot mol^{-1}]$

molalité
colligative

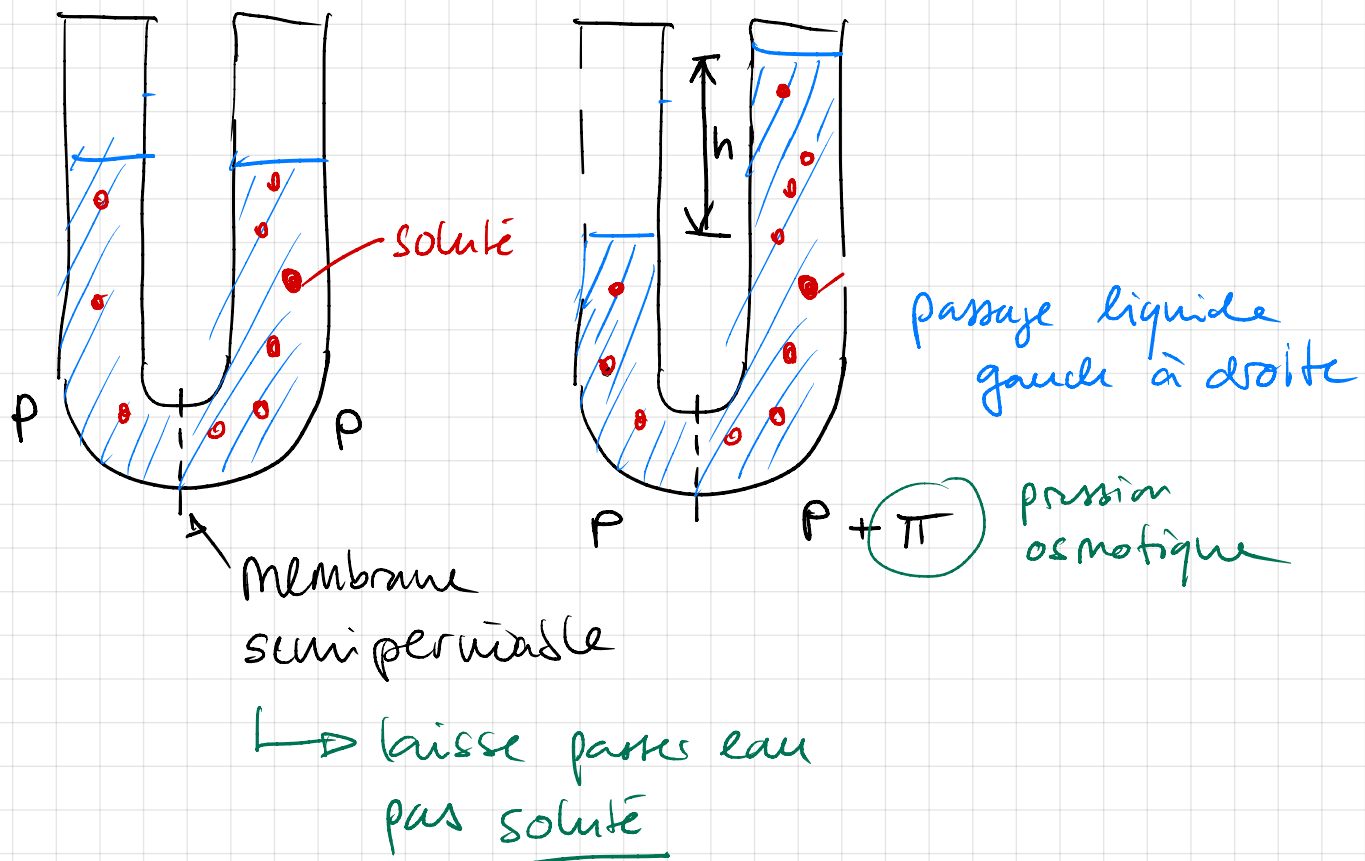
↳ tous espèces

$$\Delta T_{\text{fus}} = - K_f \cdot c_m$$

constante
cryoscopique
 $[K \cdot kg \cdot mol^{-1}]$

↳ table

3^{ème} propriété colligative: Pression osmotique



comment calculer pression osmotique?

$$\underbrace{\mu_A(y_A, P + \pi)}_{\text{côté droit solution}} = \underbrace{\mu_A^*(P)}_{\text{côté gauche eau pure}} \quad \text{et} \quad \mu_A(l) = \mu_A^* + RT \ln y_A$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(P + \pi) + RT \ln y_A = \mu_A^*(P)$$

$$\Rightarrow \Delta \mu_A^* = -RT \ln y_A \quad \Delta \mu_A^* = \mu_A^*(P + \pi) - \mu_A^*(P)$$

avec $dG = V dP$:

(chapitre 5)

$$\Delta \mu_A^* = \mu_A^*(P + \pi) - \mu_A^*(P) = V_A \Delta P = V_A \pi$$

$$\Rightarrow V_A \cdot \pi = -RT \ln y_A$$

y_A : solvant

changeant γ_A en γ_B : $\gamma_A = 1 - \gamma_B$

→ solution diluée

$$\ln(1 - \gamma_B) \approx -\gamma_B$$

$$\text{et } \gamma_B = \frac{n_B}{n_{\text{tot}}} \approx \frac{n_B}{n_A} \quad \gamma_A \cdot V \approx V$$

$$\Rightarrow \boxed{\pi V \approx n_B RT} \quad \text{ou} \quad \boxed{\pi \approx [\text{solute}] RT}$$

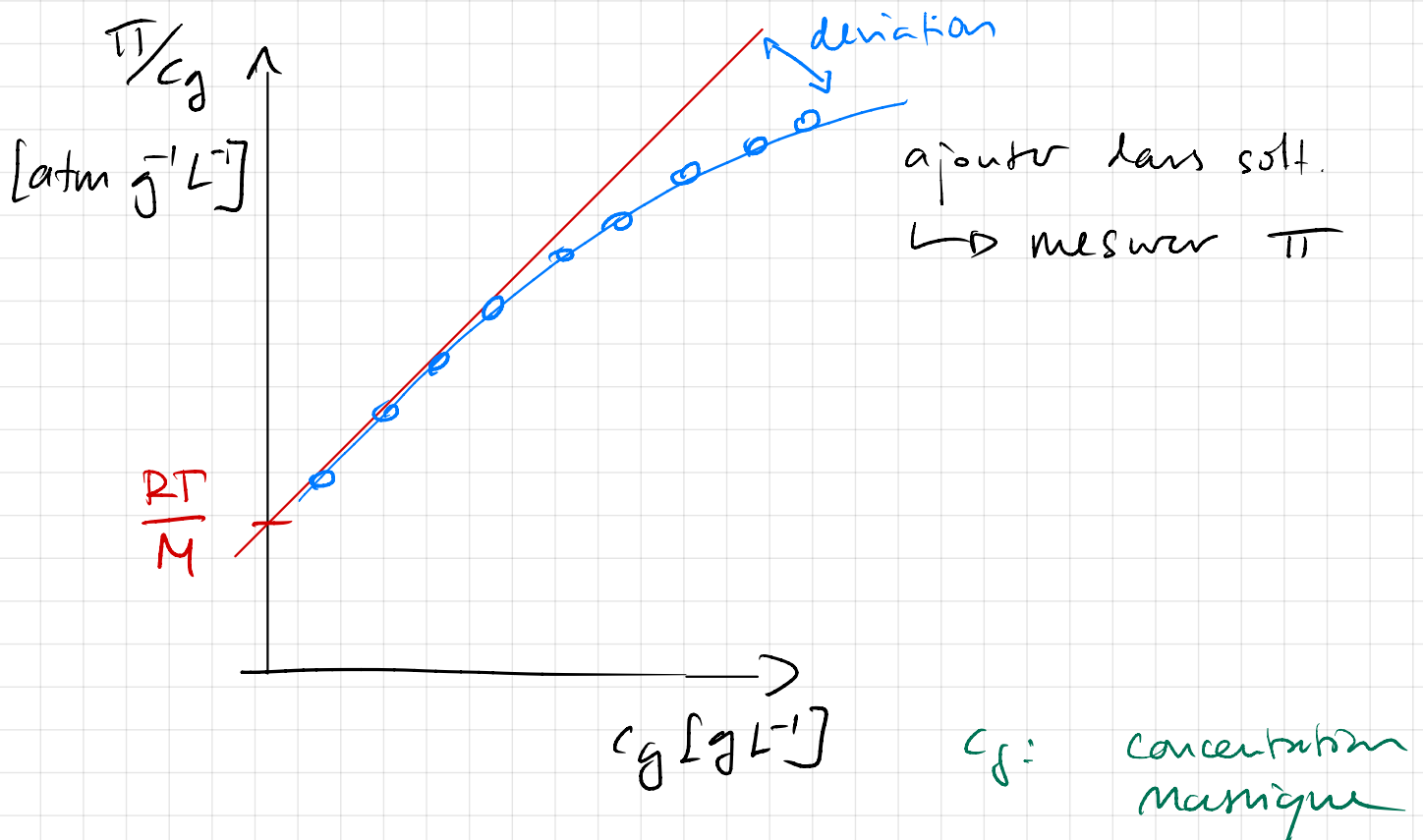
équation de Van't Hoff

↳ comp. à gaz parfaits!

Osmométrie

: situation réel

déterminer masse molaire d'un protéine



developpement $\rightarrow$ viriel

$$\pi = \underbrace{[S]}_{\text{solute}} \cdot RT \underbrace{\left\{ 1 + B[S] + C[S]^2 + \dots \right\}}_{\text{déviation de la linéarité}}$$

Van't Hoff

déviation de la linéarité

B, C : coefficients du viriel osmotique

mais : on sait pas $[S]$, juste $c_g = [S] \cdot M$

masse molaire

$$\Rightarrow \frac{\pi}{c_g} = \frac{RT}{M} + \frac{BRT}{M^2} c_g + \frac{CRT}{M^3} c_g^2$$

extrapolation à $c_g = 0$

$$\rightarrow \pi/c_g = RT/M$$