

Propriétés des Solutions 2^{ème} partie

- Unités
- Solubilité
- Enthalpie de dissolution
- Solutions idéales, loi de Raoult
- Solutions diluées idéales
- Loi de Henry (solution d'un gaz dans l'eau)
- Potentiel chimique
- Thermodynamique des mélanges (gaz parfaits, solution idéale)
- Propriétés colligatives des solutions
- Osmose

Préambule: remarques sur la notation

Nous allons utiliser un formalisme applicable à tous les mélanges (homogènes)
Les solutions peuvent être vues comme un cas particulier d'un mélange où une espèce, le solvant est en fort excès.

On adoptera la notation suivante

Pour un mélange de composition quelconque,

On utilisera : la lettre i pour caractériser l'espèce d'intérêt en solution
 la lettre j pour caractériser les autres espèces

Pour une solution,

on utilisera : la lettre A pour le solvant
 la lettre B pour le (ou les) soluté(s)

Les notations $\Delta_{\text{sol}}H$, $\Delta_{\text{sol}}S$ et $\Delta_{\text{sol}}G$ sont remplacées par la suite par les expressions plus générales $\Delta_{\text{mix}}H$, $\Delta_{\text{mix}}S$ et $\Delta_{\text{mix}}G$

Potentiel chimique

Le potentiel chimique d'une espèce i est l'énergie de Gibbs molaire partielle. Elle quantifie la contribution de l'espèce i à l'énergie de Gibbs totale d'un système à plusieurs composants (mélange).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n^j}$$

Avec μ_i potentiel chimique de l'espèce i
 G : énergie de Gibbs du système
 n_i : nombre de moles de l'espèce i
 n_j : nombre de moles des espèces j

Valeur intensive : en kJ/mol:

À pression et température constantes, pour un mélange constitué de N espèces :

$$G(\text{mélange}) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

Définition du potentiel chimique pour un gaz parfait

Pour exprimer l'énergie de Gibbs à une pression P_2 à partir de sa valeur à une autre pression P_1 ,

$$G_{(P_2)} = G_{(P_1)} + \int_{P_1}^{P_2} V dp \quad \text{Avec } dT = 0, \text{ (température constante)}$$

Pour un gaz parfait: $V = \frac{nRT}{P}$ $G_{(P_2)} = G_{(P_1)} + nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = G_{(P_1)} + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

Si P_1 est la pression de référence P^0 : $G = G^0 + nRT \ln(P/P^0)$ [kJ] Avec $P^0 = 1 \text{ bar}$ (ou 1 atm)

Changement d'énergie de Gibbs, si on fait passer un gaz pur à $P=P^0$ jusque dans un mélange de gaz où sa pression partielle serait P

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(P / P^0) \quad [\text{kJ/mol}]$$

μ : potentiel chimique (molaire)
 μ^0 : potentiel chimique standard

Définitions du potentiel chimique pour quelques systèmes simples

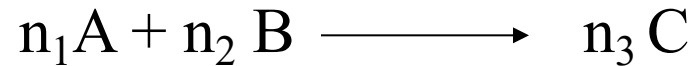
Loi générale pour une espèce hors conditions standard (ou dans un mélange non idéal)

$$\mu_i = \mu^\circ + RT \ln a_i$$

Cas particuliers

- Espèce pure aux conditions standard: $\mu = \mu^0 = \Delta_f G^0$
- Gaz parfait : $\mu(P) = \mu^\circ + RT \ln (P/P^\circ)$ (P : pression du gaz, $P^\circ = 1 \text{ bar}$)
- Gaz i dans un mélange idéal : $\mu_i(P_i) = \mu_i^0 + RT \ln (P_i/P^\circ)$
(P_i : pression **partielle** du gaz i , $P^\circ = 1 \text{ bar}$)
- Soluté i dans un mélange idéal : $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln (C_i/C^0)$
(C_i : concentration molaire du soluté i , $C^0 = 1 \text{ mol/L}$)
- Solvant dans un mélange idéal: $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$
(μ_i^* : potentiel chimique du solvant pur)
(x_i = fraction molaire de l'espèce i dans le mélange)
- Solide ou liquide pur $\mu = \mu^0$ (car $a=1$)

Relation entre potentiel chimique et quotient réactionnel



Pour un mélange particulier de A, B, C:

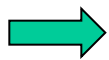
$$G_{initial} = a\mu_A + b\mu_B + c\mu_C$$

Après un avancement de réaction:

$$G_{final} = (a - n_1)\mu_A + (b - n_2)\mu_B + (c + n_3)\mu_C$$

*Le calcul rigoureux suppose un avancement de réaction infinitésimal

$$\Delta G = -n_1\mu_A - n_2\mu_B + n_3\mu_C$$



$$\Delta_r G = n_3(\mu_C^o + RT \ln a_C) - n_1(\mu_A^o + RT \ln a_A) - n_2(\mu_B^o + RT \ln a_B)$$

$$\Delta_r G^o = n_3\mu_C^o - n_1\mu_A^o - n_2\mu_B^o$$

$$RT(n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B) = RT \ln \frac{a_C^{n_3}}{a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2}} = RT \ln Q$$



$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln Q$$

A l'équilibre $\Delta_r G = 0$ et $Q = K \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G^o = -RT \ln K$

Cas particulier: pression constante. Seul ce cas est étudié cette année.

Energie de Gibbs de mélange de deux gaz parfaits à pression constante

Soit n_A et n_B les quantités (moles) de deux gaz parfaits à T et P constantes.
L'énergie de Gibbs du système total avant mélange (G_{avant}) est donnée par:

$$G_{\text{avant}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

Avec $P^0 = 1 \text{ bar}$ (pression standard)

$$G_{\text{avant}} = n_A (\mu_A^0 + RT \ln P/P_0) + n_B (\mu_B^0 + RT \ln P/P_0)$$

Après le mélange, les pressions partielles des gaz sont P_A et P_B , sachant que $P_A + P_B = P$,

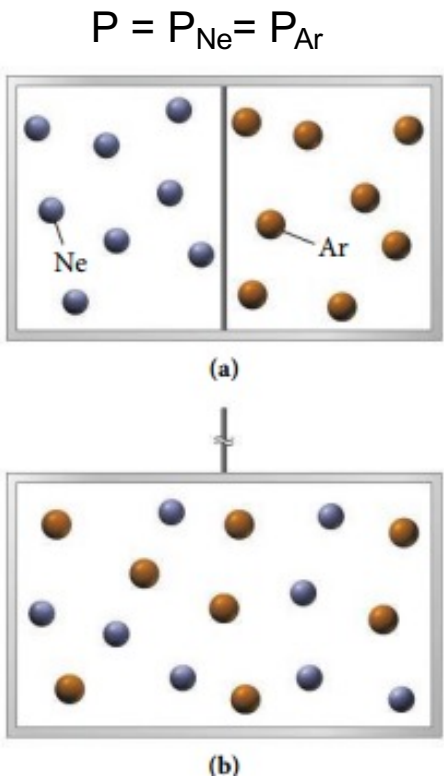
l'énergie de Gibbs du système total après mélange ($G_{\text{après}}$) devient :

$$G_{\text{après}} = n_A (\mu_A^0 + RT \ln P_A/P^0) + n_B (\mu_B^0 + RT \ln P_B/P^0)$$

La différence $G_{\text{après}} - G_{\text{avant}}$ représente l'énergie de Gibbs de mélange ($\Delta_{\text{mix}} G$)

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln P_A/P + n_B RT \ln P_B/P \quad [\text{kJ}]$$

$$\Delta_{\text{mix}} G < 0 \text{ (spontané) car } P_A, P_B < P$$



Cas particulier
Pression constante

Energie de Gibbs de mélange de deux gaz parfaits à pression constante

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln P_A/P + n_B RT \ln P_B/P$$

Comme: $x_A = P_A/P$; $x_B = P_B/P$ (loi de Dalton) Avec x_A et x_B : fractions molaires de A et B

et $x_A = n_A/n_A+n_B = n_A/n$ et $x_B = n_B/n_A+n_B = n_B/n$ avec $x_A + x_B = 1$

$$\Delta_{\text{mix}} G = n RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Les fractions molaires x_A et x_B n'étant jamais supérieures à 1, les logarithmes sont négatifs dans cette équation, donc $\Delta_{\text{mix}} G < 0$; ceci confirme que les gaz sont spontanément miscibles en toute proportions.

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad (\text{gaz parfait})$$

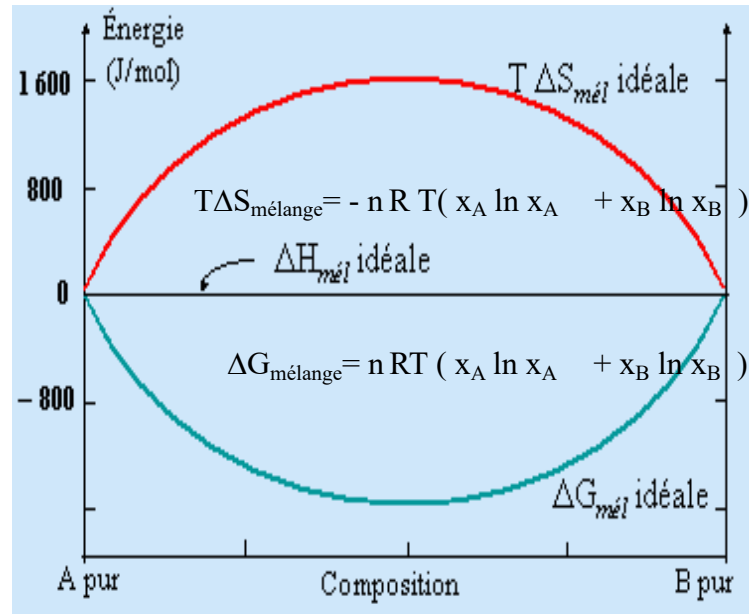
$$\Delta_{\text{mix}} G = - T \Delta_{\text{mix}} S$$

$$T \Delta_{\text{mix}} S = - n R T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$\ln x$ étant négatif, il s'ensuit que $\Delta_{\text{mix}} S$ est positif, quelle que soit la composition.

$$\begin{aligned} x_A, x_B &< 1 \\ \ln x_A, \ln x_B &< 0 \\ \Delta_{\text{mix}} G &< 0 \\ \Delta_{\text{mix}} S &> 0 \end{aligned}$$

Cette équation dérivée pour les gaz parfaits s'applique aussi aux solutions idéales



Variation de l'enthalpie, de l'énergie de Gibbs et de l'entropie au cours d'un mélange idéal de deux composés purs A et B.

Propriétés colligatives des solutions



Ne dépendent que du nombre de particules de soluté et non pas de leur nature chimique.

Origine physique: diminution du potentiel chimique du solvant liquide (A) due à la présence du soluté (ΔG mélange): **effet entropique**

$$\mu_A(l, T, p) = \mu_A^*(l, T, p) + RT \ln x_A$$

$$\mu_A \leq \mu_A^*$$

μ_A Potentiel chimique du solvant A dans mélange
 μ_A^* Potentiel chimique A dans liquide pur
Fraction molaire de A dans mélange

Effets du soluté:

- (1) Abaissement de la pression de vapeur
- (2) Elévation de la température d'ébullition d'une solution
- (3) Abaissement de la température de congélation
- (4) Pression osmotique

Considérons le cas d'une solution **idéale** d'un composé volatil A à l'équilibre avec sa vapeur

A l'équilibre, le potentiel chimique de l'espèce A est identique dans la solution et dans la phase gazeuse

$$\mu_A(l, T, p) = \mu_A(g, T, p)$$

On peut calculer le potentiel chimique dans la phase gazeuse en considérant que la vapeur de A est assimilable à un gaz parfait

$$\mu_A(g, T, p) = \mu_A^\circ(g, T) + RT \ln p_A$$

$$\mu_A(l, T, p) = \mu_A^\circ(g, T) + RT \ln p_A$$

Si le système est composé uniquement de A (A pur):

$$\mu_A^*(l, T, p) = \mu_A^\circ(g, T) + RT \ln p_A^*$$

Pour une solution de A (mélange)

$$\mu_A(l, T, p) = \mu_A^*(l, T, p) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

Pour une solution idéale (loi de Raoult)

$$p_A = x_A p_A^*$$

x_A : fraction molaire de A
 $x_A < 1$ dans un mélange

$$\mu_A(l, T, p) = \mu_A^*(l, T, p) + RT \ln x_A$$

Potentiel chimique d'une espèce A dans un mélange est inférieure au potentiel chimique de A pur

Abaissement de la pression de vapeur saturante

Loi de Raoult

La pression de vapeur saturante d'un solvant en présence d'un soluté est proportionnelle à la fraction molaire du solvant

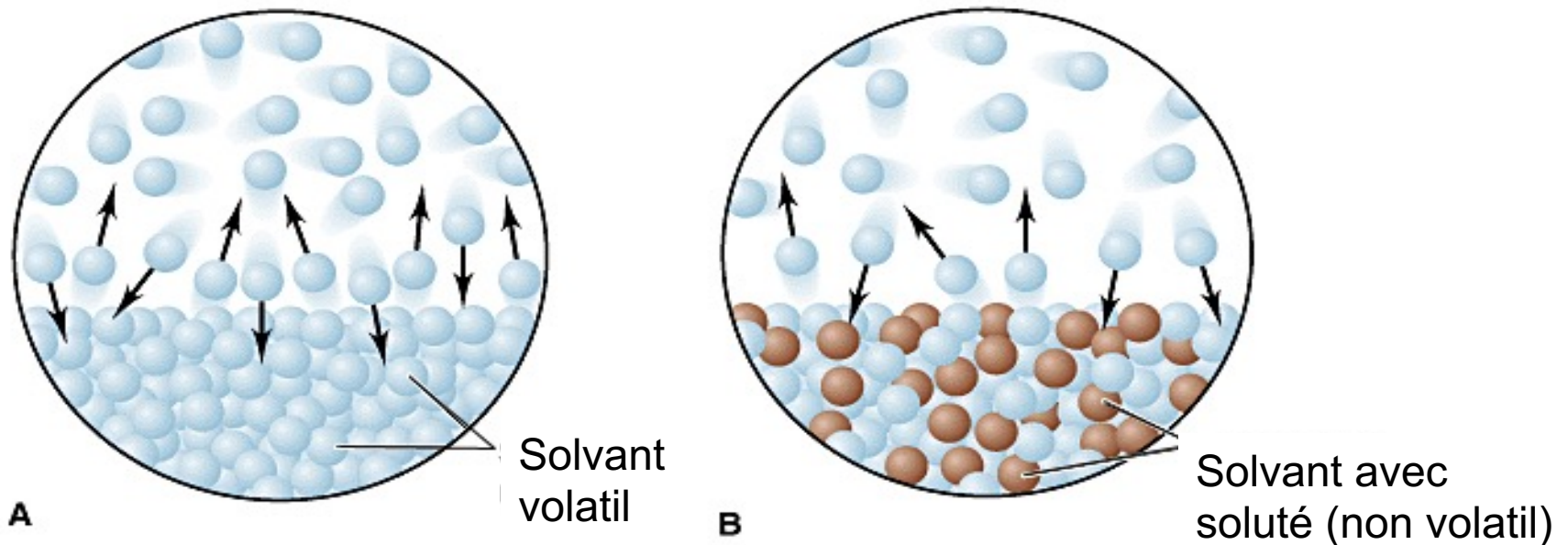
$$P_A = x_A \cdot P_A^*$$

$x_{\text{solvant}} < 1$ dans un mélange

P_A^* : pression de vapeur du solvant pur

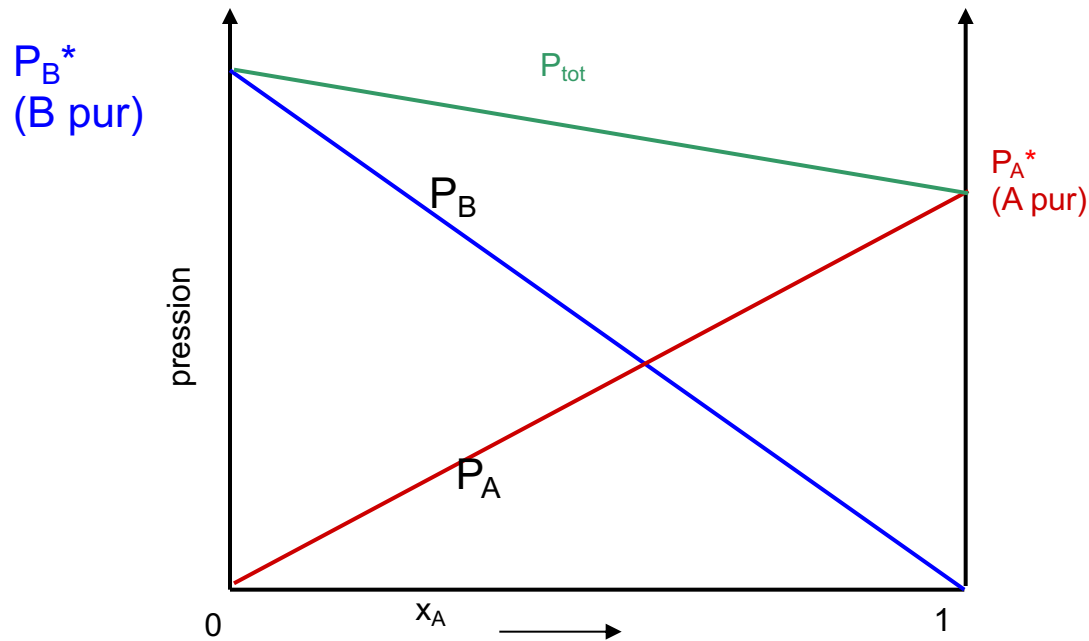
x_A : fraction molaire du solvant

P_A : pression de vapeur du solvant dans la solution



Le passage d'une molécule de solvant dans la phase gazeuse dépend du nombre de molécules de solvant à la surface. Ce nombre est diminué en présence de molécules de soluté. Le procédé inverse ne dépend pas de la présence de soluté.

Abaissment de la pression de vapeur



Pour une solution **idéale** de deux substances volatiles A et B
la loi de Raoult s'exprime comme ci-contre:

$$P_A = x_A \cdot P_A^*$$

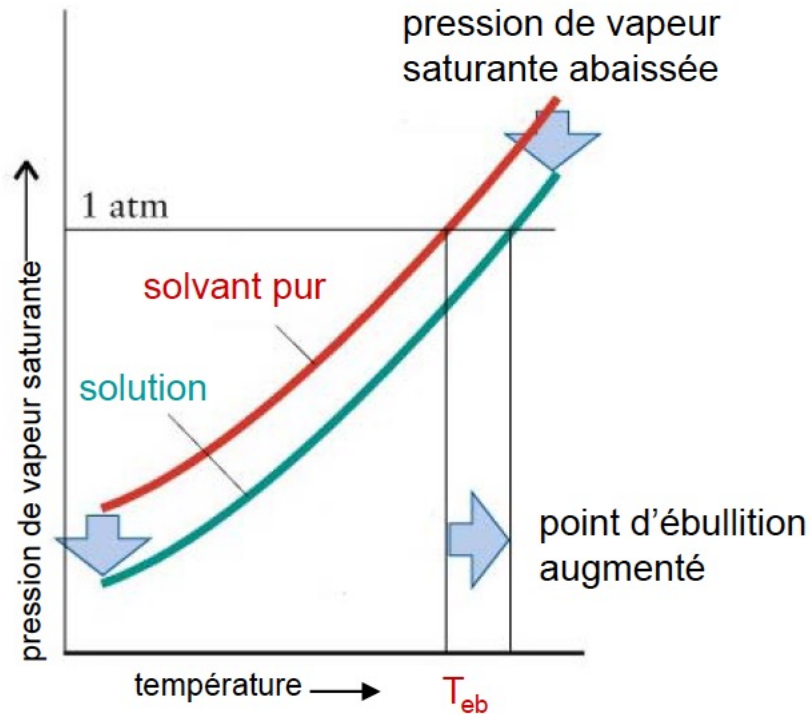
$$P_B = x_B \cdot P_B^*$$

Loi de Raoult

$$P_{tot} = P_A + P_B \leq P_A^* + P_B^*$$

$$x_A + x_B = 1$$

Elévation de la température d'ébullition



Température **normale** d'ébullition
Lorsque $P_{vap} = 1 \text{ atm}$



Pour une solution il faut une température plus élevée pour amener la pression de vapeur P_{vap} jusqu'à P_{atm} où l'ébullition commence.

$$\Delta T_{éb} = K_{éb} \cdot i \cdot m$$

$K_{éb}$: (solvant) $K_{éb}(\text{H}_2\text{O}) = 0.512^\circ \text{ C kg/mol}$
Concentration du soluté (m , molal)
 i : facteur de van't Hoff (nombre de particules)

Substance non dissociée
(Glucose): $i = 1$
Substance dissociée
 MX : $i = 2$ (NaCl)
 MX_2 : $i = 3$ (CaCl_2)

Abaissement de la température de congélation

ΔT_{cr} pour une solution aqueuse de 1 m NaCl

$$\Delta T_c = 1.86^\circ \text{ C kg mol}^{-1} \cdot 2 \cdot 1 \text{ mol NaCl kg}^{-1} = 3.7^\circ \text{ C}$$

→ $\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot i \cdot m$

$i = 2$ pour NaCl qui se dissocie en Na^+ et Cl^-

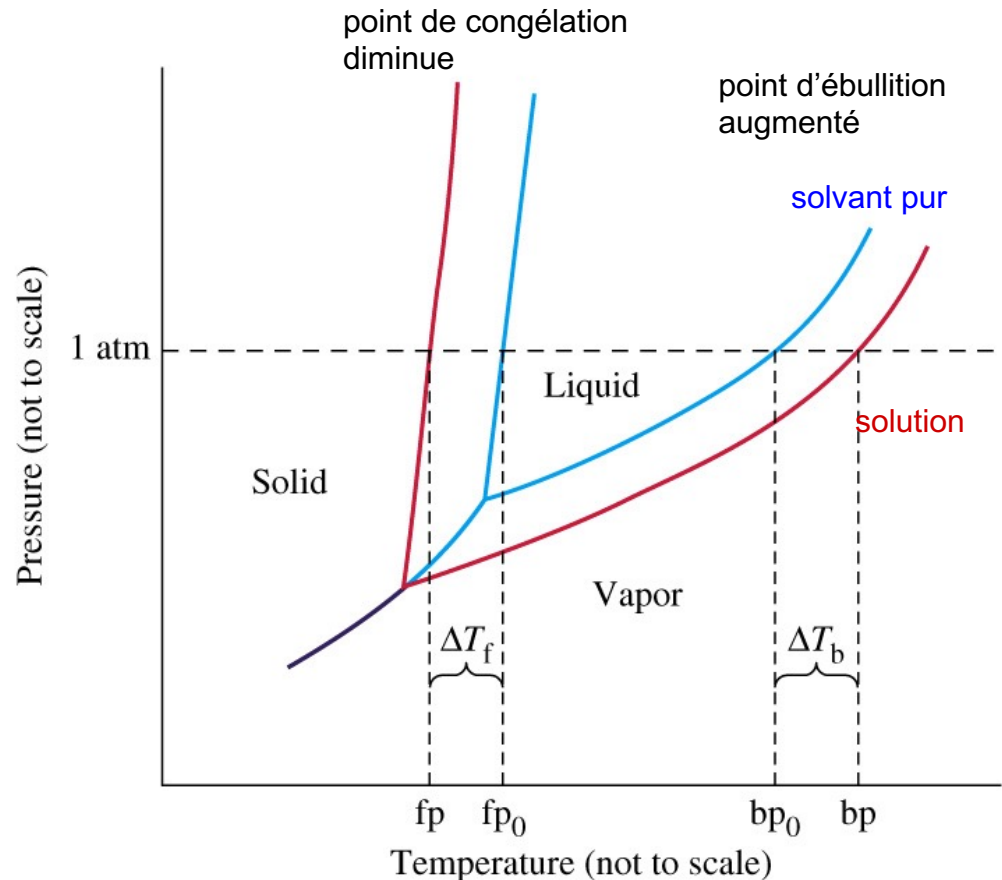
$$K_{cr}(\text{H}_2\text{O}) = 1.86^\circ \text{ C kg/mol}$$

Applications:

Détermination de la masse moléculaire par cryoscopie

Antigel radiateur

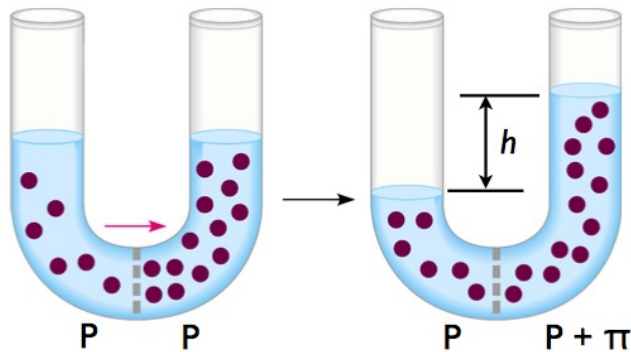
Salage des routes enneigées



Osmose

Définition

Passage d'un solvant pur dans une solution dont il est séparé par une **membrane semi-perméable** (pores nanométriques laissant passer le solvant mais pas le soluté).



Le solvant circule du compartiment de plus faible concentration en soluté vers le compartiment de plus forte concentration et tend à égaliser les concentrations.

La pression osmotique Π est la pression que l'on doit appliquer pour stopper le flux de solvant

Dans le dispositif ci-dessus, la pression qui s'oppose au passage du solvant est due à la hauteur h de la colonne de solvant, ce qui en permet sa mesure

$$\Pi = \rho \cdot g \cdot h$$

Pression osmotique Π

$$\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot M$$

M : concentration molaire du soluté dans la solution

i = facteur van t'Hoff qui représente le nombre de particules qui résulte de chaque molécule de soluté qui se dissout: $i=2$ pour NaCl , $i=3$ pour CaCl_2

$$\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot M$$

La pression osmotique est proportionnelle à la concentration molaire colligative, $i \cdot M$.
 i = facteur van t'Hoff qui représente le nombre de particules qui résulte de chaque molécule de soluté qui se dissout: $i=2$ pour NaCl, $i=3$ pour CaCl_2

Généralisation: cette expression est aussi valable lorsque

1. les deux solutions contiennent du soluté.

M est alors la différence de concentration molaire colligative entre les solutions

2. Lorsque il y a plusieurs solutés, B, C, D etc. :

M représente alors la concentration molaire colligative totale

Limite de validité

Solutions diluées idéales

Pression osmotique

Calculer la pression osmotique pour l'eau de mer qui contient environ 30 g/L de NaCl.

$$\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot M$$

$$n = \frac{30 \text{ g}}{(23 + 35.5) \text{ g/mol}} = 0.513 \text{ mol} \quad M = 0.513 \text{ mol/L}$$

$$\Pi = 8.31 \left[\frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \right] \cdot 298 \text{ K} \cdot 2 \cdot 0.513 \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] = 2540 \frac{\text{J}}{\text{L}}$$

$$= 2540 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 2540 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 2,54 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 25.4 \text{ bar !}$$

Ce qui correspond à une hauteur de colonne d'eau de hauteur h,

$$h = \frac{\Pi}{\rho g} = \frac{2.54 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}}{1025 \text{ kgm}^{-3} \cdot 9.81 \text{ ms}^{-2}} = 252.6 \text{ m}$$

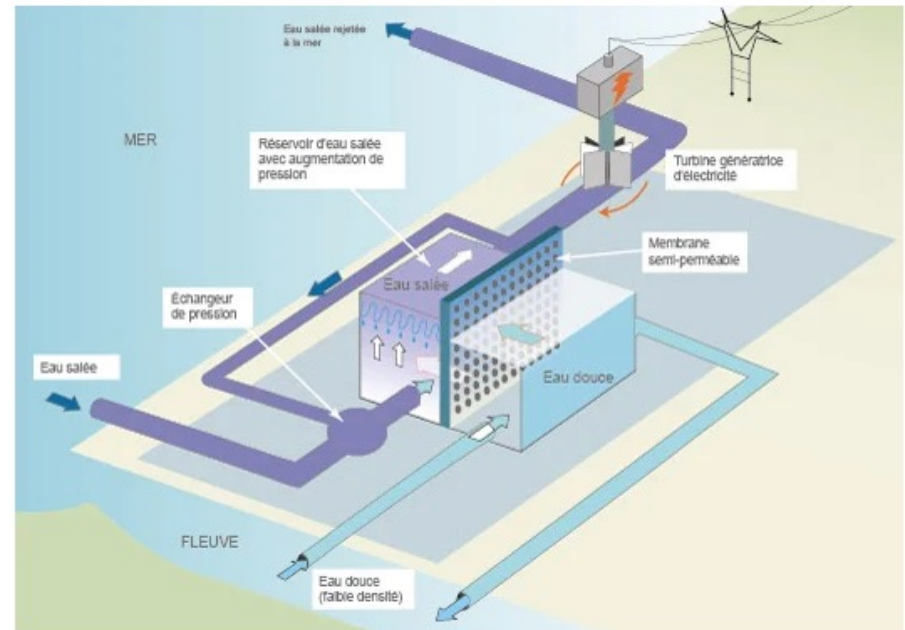
$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

1.025 kg/L: densité de l'eau de mer

Application: production d'énergie (électricité)?

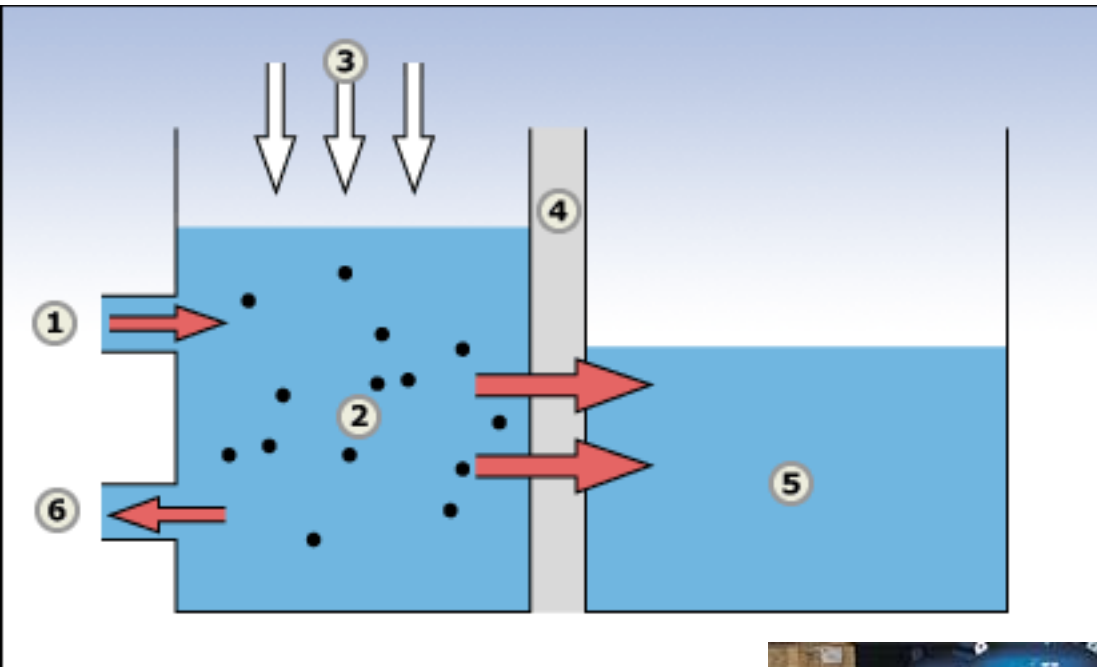


Prototype Statkraft en Norvège



Entretien des membranes : encore trop cher
Bilan énergétique à prouver (beaucoup de pompage nécessaire)

Désalination de l'eau de mer par osmose inverse



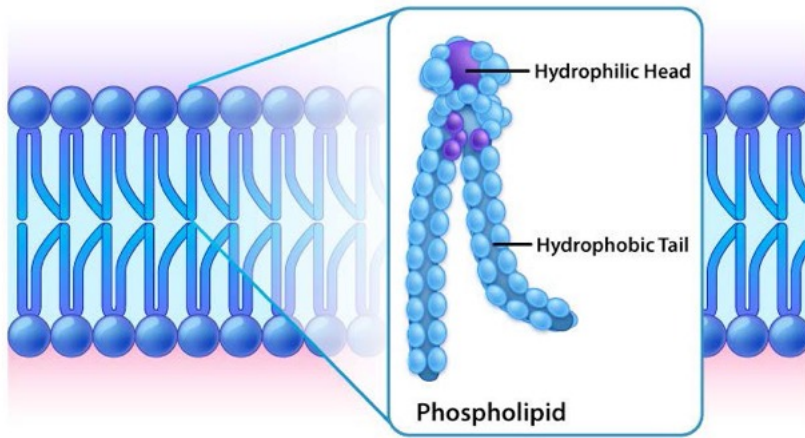
Il faut environ 1 l de pétrole pour
1000 L d'eau douce
Plus économique que la distillation



Perméabilité à l'eau d'une membrane biologique

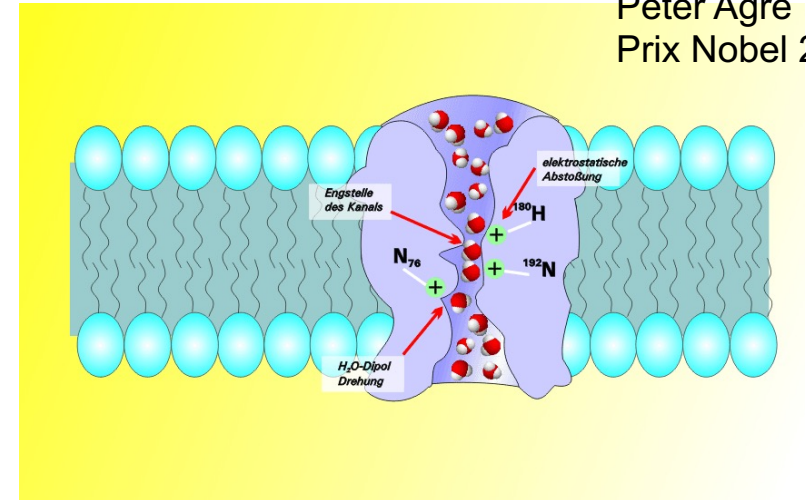


Peter Agre
Prix Nobel 2003



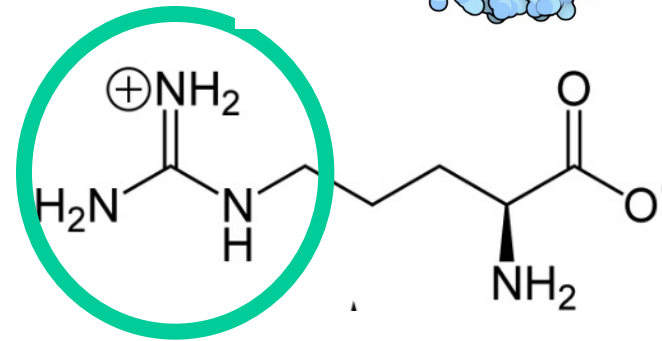
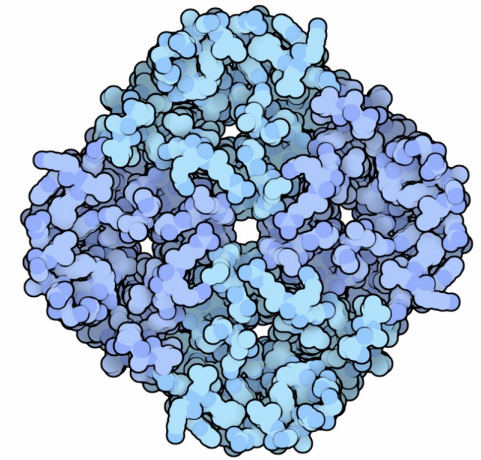
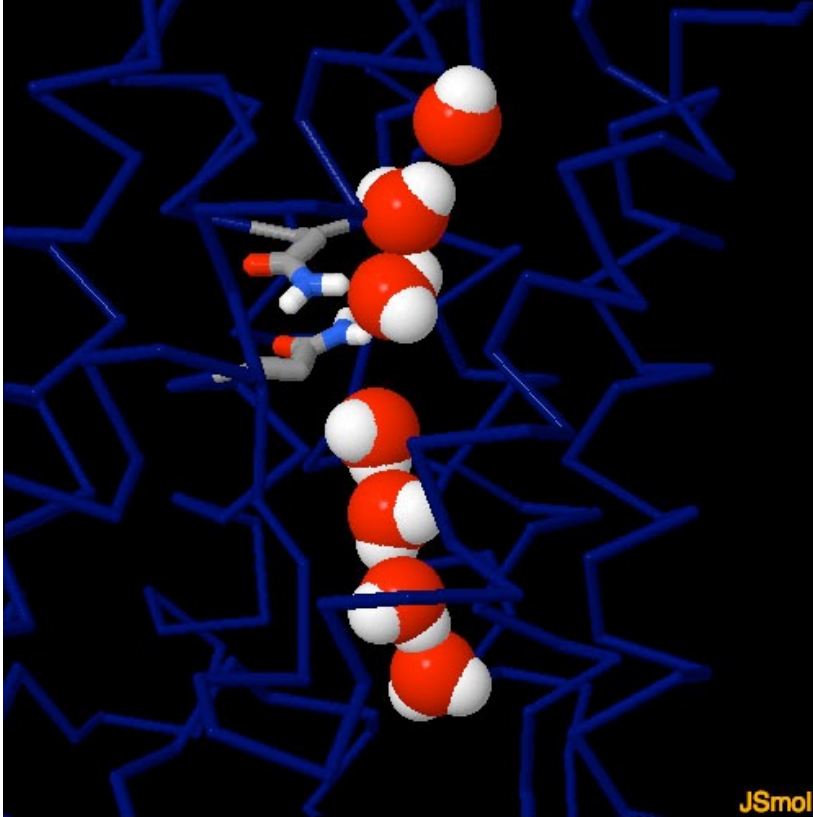
La membrane cellulaire
(y compris modèles composés
uniquement de lipides) a une certaine
perméabilité pour l'eau.

Diffusion?



La perméabilité à l'eau est fortement augmentée
dans certaines cellules (globules rouges, reins)
À cause de la présence d'une protéine (aquaporine)

Sens de mouvement suivant gradient osmotique



Arginine, $pK_a = 12$,
chargé positivement à pH physiologique
Charge positive délocalisée sur les 3 atomes N

Transfert des molécules d'eau en "file indienne"

Pas de possibilité de transférer des protons H^+ (ce qui détruirait le potentiel membranaire)

Acides aminés chargés à l'entrée du canal pour exclure H^+ et OH^-

Présence de Arg chargée positivement (une rotation des molécules d'eau pour empêcher le transfert de H^+ via les ponts hydrogène?)

Pertinence biologique de l'osmose

- Fonctionnement des reins
- Apport d'eau vers les feuilles jusqu'au bout des arbres

-QUESTIONS

- Si on a soif, faut-il boire de l'eau de mer?
- Est-ce que les poissons d'eau douce boivent de l'eau (douce) ?
- Est-ce que les poissons de mer boivent de l'eau (de mer)?

- Si on a soif, faut-il boire de l'eau de mer?

NON

Déshydratation, transfert d'eau du corps vers le système digestif

- Est-ce que les poissons d'eau douce boivent de l'eau?

NON

Pas nécessairement, l'apport d'eau est assuré par l'osmose. Ils ingurgitent tout de même de l'eau en ouvrant la bouche. Le surplus d'eau est évacué par urine.

0 – 5mL eau /100 g poisson par jour

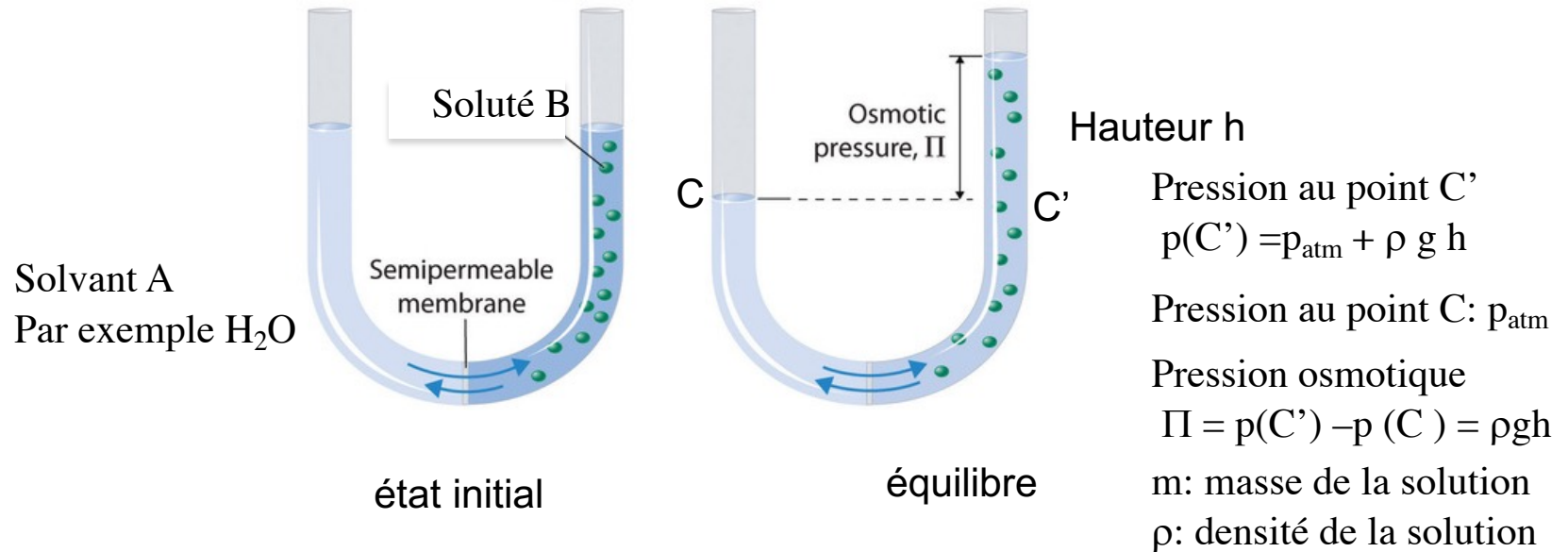
- Est-ce que les poissons de mer boivent de l'eau?
- Oui, il faut compenser la perte d'eau par osmose.

OUI

Néanmoins ils ont un système pour excréter le sel par les branchies et par une urine très concentrée 10-30 mL eau/ 100g poisson par jour.

Les serpents de mer n'ont pas cette possibilité et boivent de l'eau de pluie

Pression osmotique d'une solution fortement diluée



	Solvant pur	Solution
Etat initial	$\mu^*_A(l,p,T)$	$\mu^*_A(l,p,T) + RT \ln x_A$
Equilibre	$\mu^*_A(l,p,T)$	$\mu^*_A(l,p+\Pi,T) + RT \ln x_A$

$x_A < 1$
Flux du solvant
vers la solution

Flux stoppé

Pression osmotique d'une solution fortement diluée

Soit un système composé de deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable

Dans le premier compartiment, on a un solvant pur A.

Dans le 2^{ème}, on ajoute une faible quantité d'une substance B

1. Potentiel chimique du solvant pur (par exemple, H₂O)

$$\mu_A^1 = \mu_A^*(l, P, T)$$

Potentiel chimique du solvant A dans la solution qui contient une petite quantité de B

$$\mu_A^2 = \mu_A^*(l, P, T) + RT \ln x_A$$

Avec $x_A < 1$

Le potentiel chimique du solvant A est plus faible dans la solution 2,

il y a un déplacement net des molécules de A du compartiment 1 vers le compartiment 2.

A l'équilibre: le flux du solvant est exactement compensé par la pression hydrostatique entre les deux tubes.

2. À l'équilibre, le potentiel chimique du solvant doit être identique dans les deux compartiments. il faut donc exercer une pression externe Π afin d'augmenter le potentiel chimique du solvant de la phase 2.

$$\Delta\mu_A = V\Pi$$

Pression osmotique d'une solution fortement diluée

À l'équilibre $\mu_A^*(l,p,T) = \mu_A^*(l,p+\Pi,T) + RT \ln x_A$

Dépendance du potentiel chimique en fonction de la pression (dans le compartiment B)

$dG = Vdp$ (T= constante)

$$d\mu_A^* = \bar{V}_A^* dp \quad \bar{V}_A^* : \text{volume molaire du solvant A}$$

$$\int_{\mu_A^*(l,p,T)}^{\mu_A^*(l,p+\Pi,T)} d\mu_A^* = \int_p^{p+\Pi} \bar{V}_A^* dp$$

Pour un liquide incompressible: $\bar{V}_A^*$ est une constante

$$\mu_A^*(l,p+\Pi,T) - \mu_A^*(l,p,T) = \bar{V}_A^* \Pi$$

$$\Pi \bar{V}_A^* = -RT \ln x_A = -RT \ln (1-x_B) \quad x_B: \text{fraction molaire de tous les solutés}$$

Simplification pour une solution diluée

$$\Pi \bar{V}_A^* = -RT \ln x_A = -RT \ln (1-x_B)$$

Simplifications valables pour une solution fortement diluée

$$\ln(1-x_B) \approx -x_B = -\frac{n_B}{n_A + n_B} \approx -\frac{n_B}{n_A}$$

$$\ln(1-x) \approx -x - (1/2)x^2 - (1/3)x^3 - \dots$$

$$\bar{V}_A^* = \bar{V}_A$$

$$n_A \bar{V}_A = V_A = V$$

Volume de la solution (compartiment où se trouve B)

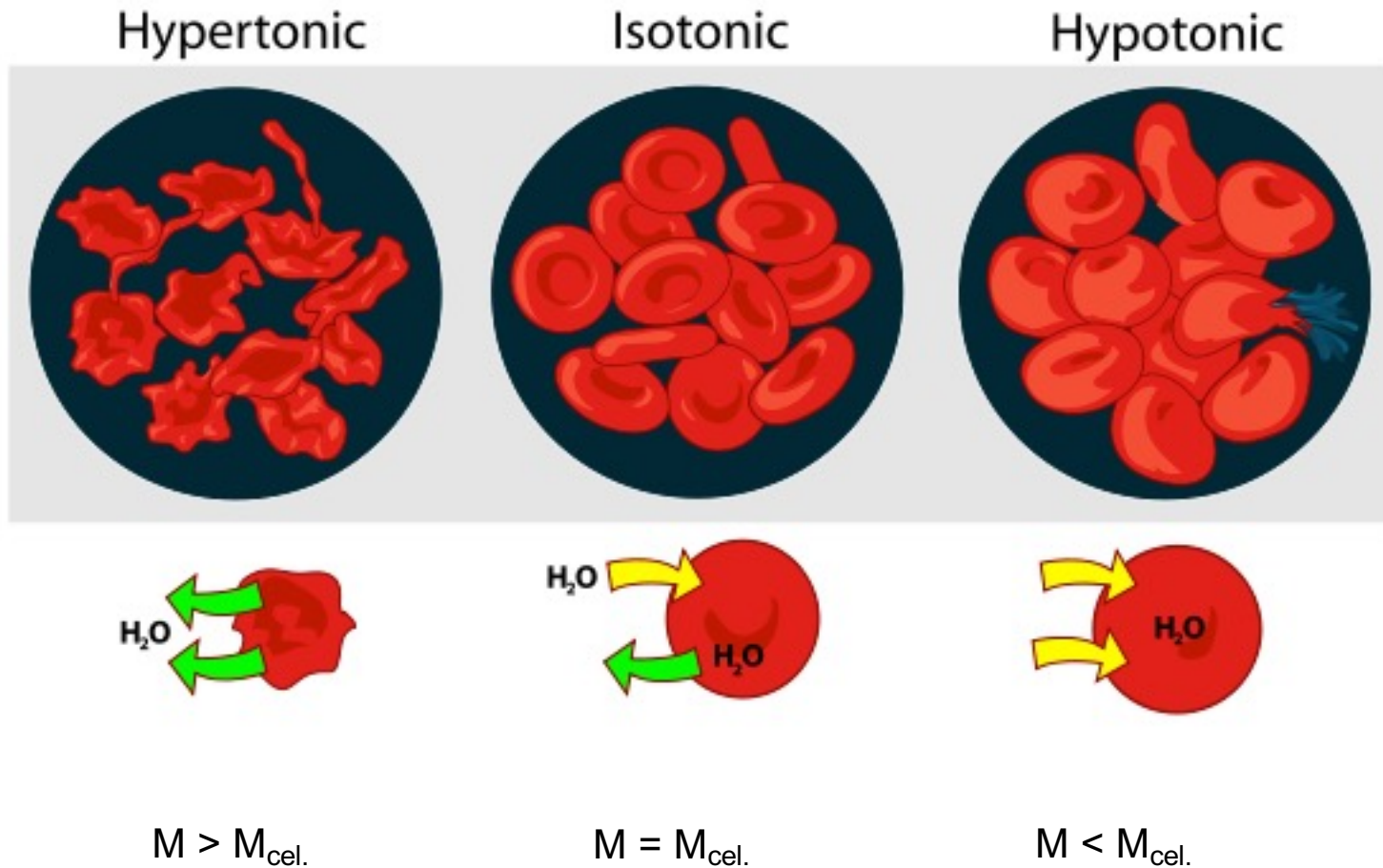
$$\Pi \frac{V_A}{n_A} = RT \frac{n_B}{n_A}$$

$$\Pi V_A = \Pi V = RT n_B$$

$$\Pi = RT \frac{n_B}{V} = RT c_B$$

Où c_B est la concentration molaire colligative de la solution

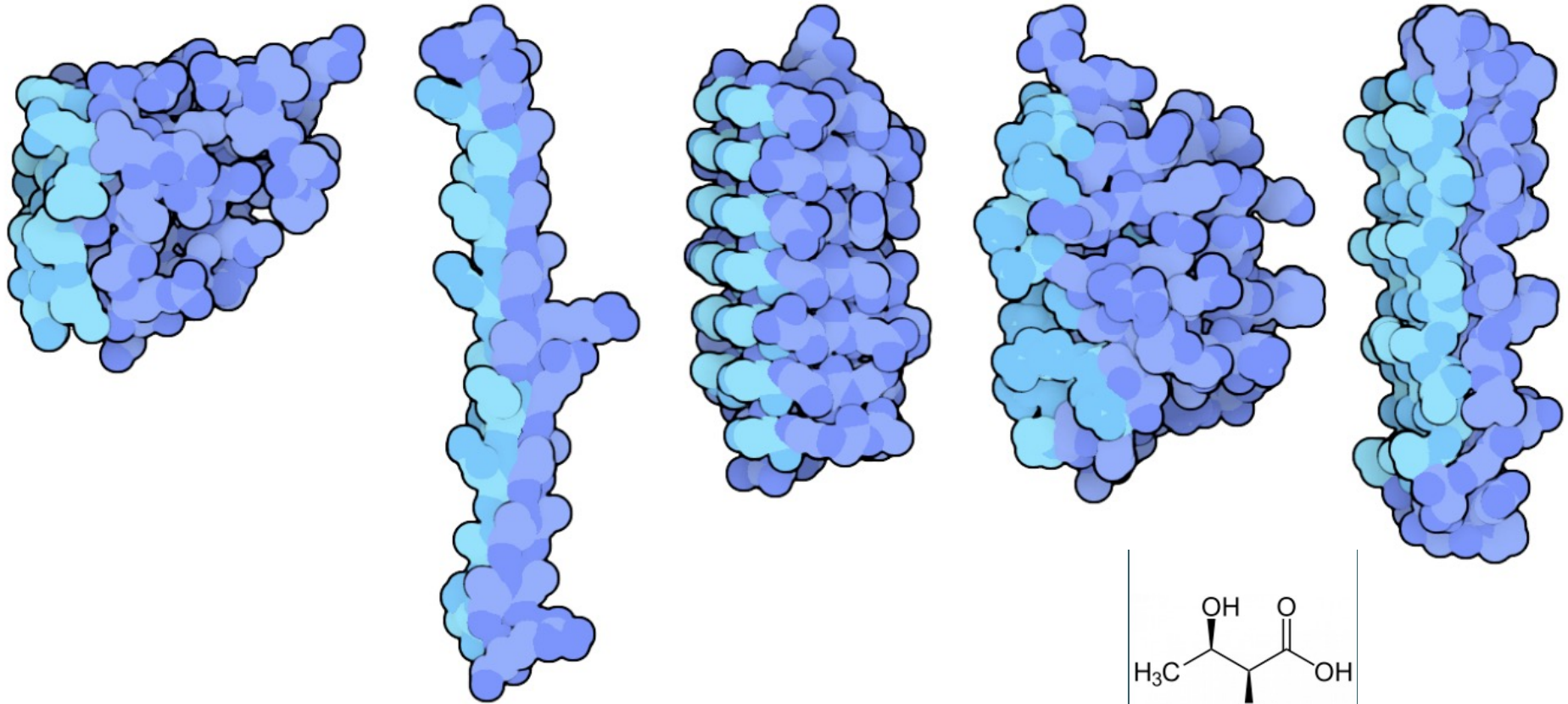
Applications en biologie: solutions isotoniques



Protéines antigel

- Dans les zones polaires, la température de l'eau de mer (salée) est de l'ordre de -1.9°C
- Les poissons devraient se congeler à cette température car leur sang a une concentration molaire colligative inférieure à celle de l'eau de mer
- Leur sang contient néanmoins des protéines antigel (AFP: anti freeze proteins): qui leur permet de résister jusqu'à -2.5°C
- Ces protéines lient des cristaux de glace et les empêchent de grandir (les poissons peuvent vivre avec ces petits cristaux de glace).
- Il existe un équivalent chez les insectes et chez les bactéries

Anti freeze proteins:

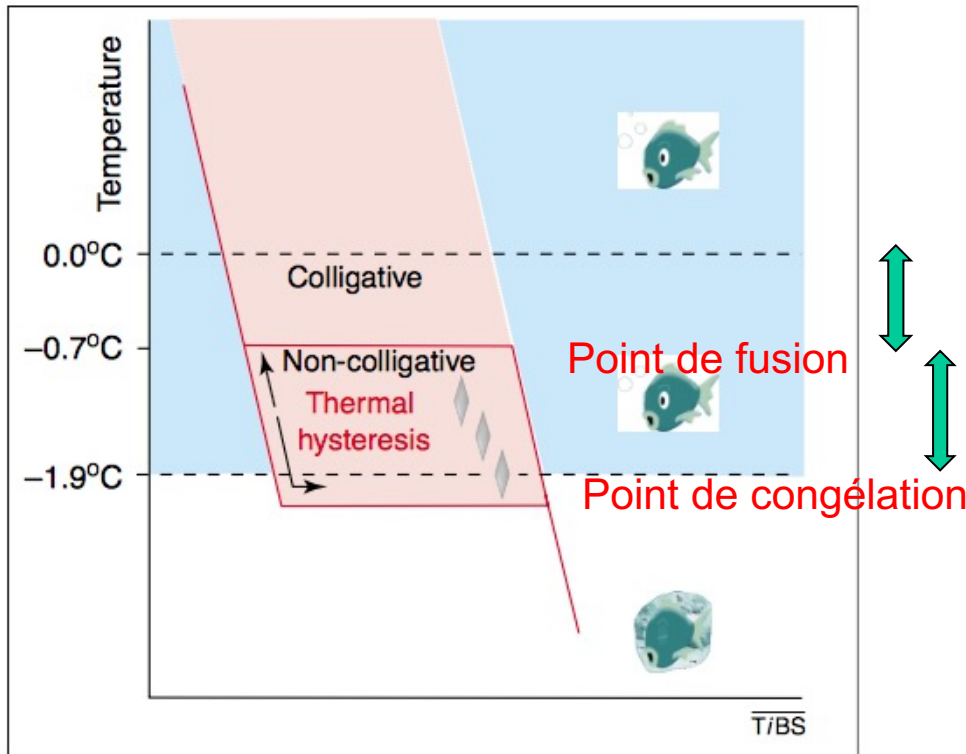


Petites proteines avec beaucoup d'acides aminés thréonine (en bleu clair) sur une surface plane

Température de congélation
de l'eau de mer: -1.9°C



Nototheniidae
(morues antarctiques)



Bleu : eau
Rose: sang du poisson

Sang du poisson

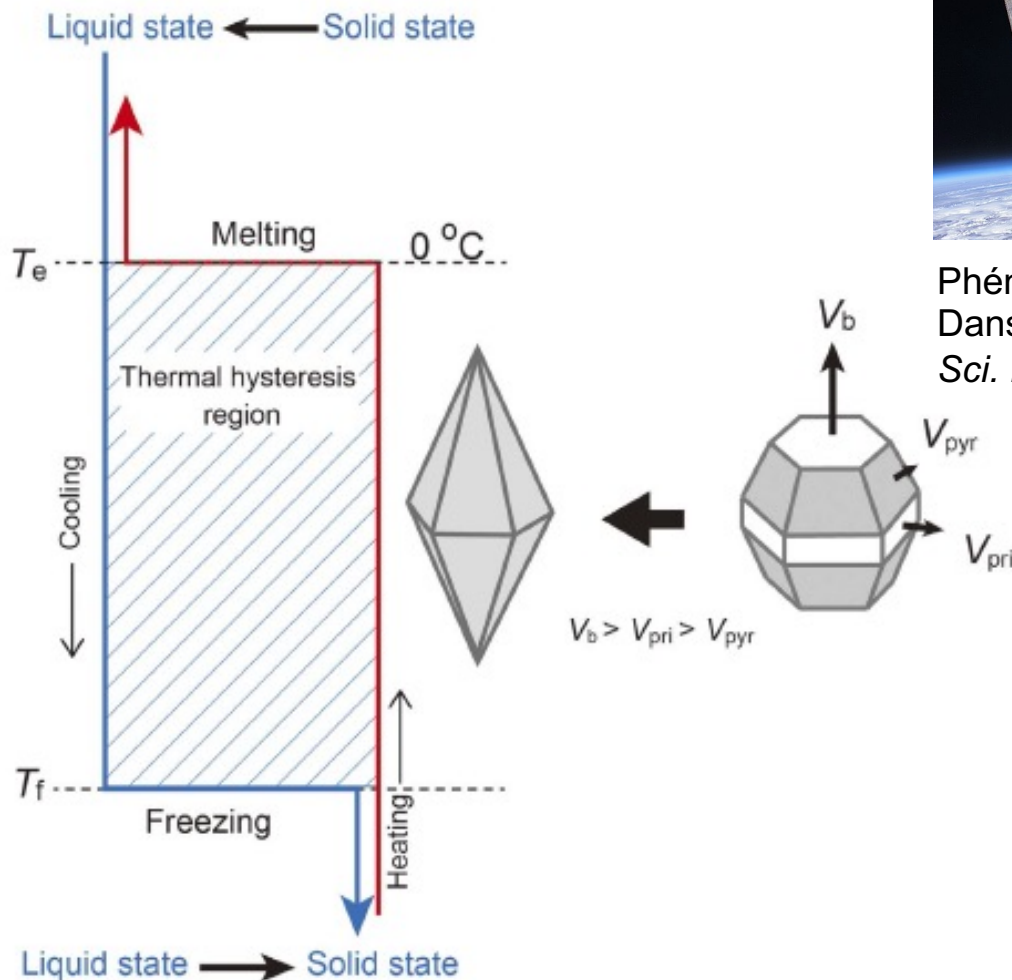
Effets colligatifs: 0 à -0.7°C

Effet des cristaux de glace
liés à l'AFP: -0.7 à -1.9°C

Les cristaux sont $\pm$ statiques
entre le point de fusion /congélation

Applications (?) en cryonique
Transplantation cardiaque.

Explication géométrique



Phénomène étudié entre autres
Dans la station spatiale internationale
Sci. Reports, 2017, 7, 43157

La glace adopte des géométries particulières à la surface de ces protéines qui limitent la croissance des cristaux et leur effet cytotoxique

Ce qu'il faut savoir

Propriétés des solutions 2^{ème} partie

1. Connaître la définition du potentiel chimique
1. Calculer les variations des points d'ébullition et de congélation d'une solution
1. Comprendre de manière qualitative le phénomène de l'osmose
2. Calculer la pression osmotique d'une solution avec la loi de van't Hoff
 $\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot M$

L'utilisation du potentiel chimique pour démontrer les formules est donnée à titre indicatif