

RÉSUMÉ DE LA PHYSICO-CHIMIE DES SOLUTIONS

1 Les solutions.

1.1 Généralités.

1.1.1 Déf: Solution= Mélange homogène en une seule phase d'au moins deux substances, généralement liquides mais peuvent être solide ou gazeuse ($d \leq 10 \text{ Å}$).

Déf: Suspension= Mélange hétérogène en deux phases: phase dispersante contenant la phase dispersée. ($d \geq 1000 \text{ Å}$).

"d" étant le diamètre des particules.

1.1.2 Solvant, soluté.

Déf: Solvant soluté= Phase unique généralement liquide dont tous les constituants doivent être considérés à l'état liquide. L'on convient arbitrairement d'appeler le liquide le plus abondant solvant, et les autres solutés.

1.1.3 Classification.

Selon la charge: solution neutre ou électrolyte, selon la taille: solution micromoléculaire, macromoléculaire ou colloïde (=solutions colloïdes).

On dit que les solutions macromoléculaires sont considérées comme des solutions vraies, elles se distinguent des colloïdes, appellation réservée ici à des mélanges aux propriétés physico-chimique particulières.

Les macromolécules sont de tailles suffisantes pour ne pas franchir les membranes dialysantes que l'on sait fabriquer. La masse molaire est donc entre 5000 et 10000 g.

Solutions vraies: Dispersion homogène des molécules dans le solvant avec un minimum d'interactions entre elles.

Colloïdes: Etat intermédiaire entre solutions vraies et suspensions où des amas moléculaires forment en fait un mélange plus ou moins dispersé et stable avec le solvant.

Schéma 2

-Solution micromoléculaire: $n < 10^3$; solution vraie; invisible à l'ultra-microscope; $d < 10 \text{ Å}$.

-Solution macromoléculaire: $10^3 < n < 10^9$; colloïde différente de solution vraie; visible à l'ultra-microscope; $10 \text{ Å} < d < 1000 \text{ Å}$.

-Suspension: $> 10^9$; ; visible au microscope; $d > 10^3 \text{ Å}$.

Avec n le nombre d'atomes et d la dimension de la particule (Å).

1.1.4 Caractères quantifiants.

Concentration pondérale:

$C = m/V$

Avec m en grammes de soluté et V en litres de solution.

Concentration molaire= molarité:

$$m = n/V$$

Avec n en mol de soluté et V en litres de solution.

Donc, $C = nM/V$ car $m = nM$ avec M, la masse molaire de soluté.

$$m = n/V = C/M$$

La molarité d'une solution est égale à la concentration pondérale sur M.

La concentration molale= molalité:

$$c = n/m$$

Avec n en mol de soluté et m en Kg de solvant.

Plus précise car tient compte du volume occupé par les solutés et de la densité du solvant.

Fraction molaire:

$$F = n/n+n_0$$

Avec n en mol de soluté et n_0 en mol de solvant.

Rapport entre mol de soluté divisé par la somme de toutes les moles présentes.

Si la solution est diluée, $n \ll n_0$.

$$F = n/n_0$$

Osmolarité, osmolalité (lié aux membranes).

Déf: Certaines propriétés dépendent du nombre de particules présentes dans la solution. Par analogie avec une mole, ensemble de N molécules.

Osmolarité: Ensemble de N particules par unité de volume de solution.

Osmolalité: Ensemble de N particules par unité de masse de solvant.

Molarité $\leftrightarrow$ Osmolarité

Molalité $\leftrightarrow$ Osmolalité

Dans le cas de molécules non dissociées, molarité= osmolarité (ex: glucose). Si les molécules sont dissociées:

$$\text{Osmolarité} = i \cdot m \text{ mol/L} = m - \alpha m + m \alpha p = m(1 - \alpha + \alpha p)$$

Avec $i = 1 - \alpha + \alpha p$ sachant que α = nombre de molécules dissociées/ nombre de molécules introduites; est le degré de dissociation (≤ 1), et p le nombre de particules fournies par la dissociation. (i coeff d'ionisation).



Initialement, il y a m de AB et à l'équilibre nous avons:

$(1 - \alpha)m$ pour AB, αm pour A et αm pour B.

$$\text{Osmolarité} = \alpha m + \alpha m + (1 - \alpha)m = 2\alpha m + (1 - \alpha)m = (2\alpha + 1 - \alpha)m = (\alpha + 1)m = m + \alpha m$$

Concentration équivalente (exprimée en Eq ou en mEq):

Tient compte de la charge.

Nombre de charges électriques d'une espèce présente par unité de volume de solution.

Est calculée pour une dissociation "supposée" totale.

→ molécules dissociées.

$C_{eq} = Zm$

Avec m en mol/L, et Z le nombre de charges (valence).

Exemple: $CaCl_2 = 10^{-3}$ mol/L

$C_{eq}^+ Ca^{2+} \rightarrow 2 \cdot 10^{-3}$ Eq/L

$C_{eq}^- 2Cl^- \rightarrow 2 (1 \cdot 10^{-3})$ Eq/L

D'où $C_{eq} = 4 \cdot 10^{-3}$ Eq/L.

Rq: Pour les espèces incomplètement dissociées $C_{eq} = Zm (\alpha_p)$.

2. Aspect énergétique de la solubilité.

2.1 Chaleur molaire de dissolution.

Dissolution = Dispersion → Conflit entre les forces IM du corps dissous et du solvant → Rupture des liaisons IM du corps dissous et du solvant → Nouvelles liaisons entre soluté et solvant → Bilan énergétique = 0, positif ou négatif → Dégagement ou absorption de chaleur qui ramenée à une mole constitue la chaleur molaire de dissolution.

Rq: Généralement, la solubilité est d'autant plus grande que la chaleur de dissolution est élevée (accompagnée d'une diminution de l'énergie libre).

2.2 Solution idéale.

Bilan énergétique très voisin de 0.

Forces solvant/ soluté voisines.

La présence du soluté ne modifie pas le champ de force intermoléculaire du solvant pour un mélange de corps chimiquement très voisins tels que benzène et toluène ou quand la solution est très diluée. La plupart des solutions deviennent idéales quand la concentration de soluté tend vers 0.

Quand la solution n'est plus idéale, on remplace la concentration par une autre grandeur: l'activité qui est la molarité "apparente":

$a = \gamma C$ (en réalité, la conductivité équivalente)

avec γ = coeff d'activité = 1 pour une solution idéale.

Avantage: Permet d'appliquer aux solutions concentrées les lois applicables aux solutions diluées.

$pH = K_c$ (courbe théorique car ne fonctionne que pour une solution peu concentrée).

$pH = K_a = K \gamma C.$

Par définition: l'activité d'un corps en solution est une grandeur telle que si on la substitue à la molarité dans les relations exprimant les diverses propriétés

thermodynamiques d'une solution idéale, ces relations deviennent applicables à la solution réelle étudiée.

L'activité d'un corps est sa molarité "apparente" telle qu'elle peut être estimée par ses effets physico-chimiques, mesurés réellement. Cette molarité apparente est souvent la seule intéressante pour le biologiste.

(ex: Des voitures: débit (intensité), conc. des autos et vitesse (cond équiv)).
ou: une partie du champ électrique neutralisée entre 2 électrodes par les ions (les ions v diminuent).

Exemple:

Une solution a une molarité égale à $(1/5)\text{mol/L}$. On détermine expérimentalement le rapport C/M par abaissement cryoscopique = $(1/6)\text{mol/L}$.

L'activité de la solution est $1/6$.

Le coefficient d'activité est:

$\gamma = a/m = 5/6 = 0,83$ (γ tend vers 1 quand C tend vers 0).

Tout se passe comme si les molécules d'une solution réelle sont + ou - "actives" que celles d'une solution idéale.

3. Aspects particuliers.

3.1 Dissolution d'un solide.

Saturation: Si l'on augmente la concentration d'un solide dissous, sa solubilité atteint une limite, il apparaît une deuxième phase → Etat de saturation. Le solide reste à l'état solide.

3.2 Démixtion.

Certains liquides se mélangent en toutes proportions (eau, alcool). D'autres forment d'abord un mélange homogène puis si l'on augmente la proportion d'un des deux liquides → apparition de deux phases.

Chaque phase constitue une solution de concentration (des deux liquides) bien définie = phénomène de démixtion.

3.3 Soluté en présence de deux solvants non miscibles.

Coefficient de partage: Le corps dissous se répartit dans les deux liquides. Le rapport des concentrations est constant à température donnée:

$$C_1/C_2 = m_1/m_2 = K$$

Avec K le coefficient de partage, m la molarité et C la concentration pondérale.

3.4 Dissolution d'un gaz.

Un gaz en contact avec une phase liquide se dissout dans le liquide à une concentration proportionnelle à sa P_p dans la phase gazeuse. Lorsque l'équilibre est réalisé entre la phase gazeuse et la phase liquide:

$V = \alpha P$ (Loi de Henry).

Avec V le volume de gaz dissous, P la P_p en atmosphère et α le coefficient de solubilité (volume de gaz dissous dans l'unité de volume de solvant). α est une caractéristique du couple solvant- soluté, qui dépend de la température (quand la température augmente, α diminue), de la nature du gaz et de la nature du liquide.

Exemple:

Soit un mélange gazeux au dessous d'une masse d'eau à 20°C à pression normale:

O₂ = 14%, CO₂ = 6% et N₂ = 80%

P de vapeur saturante, $P_{vs} = 45 \text{ mm Hg}$ (l'eau sature le mélange gazeux).

Loi de Dalton:

$P_{O_2} = 0,14(760 - 45)/760 = 0,132 \text{ atm}$

$P_{N_2} = 0,8(760 - 45)/760 = 0,76 \text{ atm}$

$P_{CO_2} = 0,06(760 - 45)/760 = 0,057 \text{ atm}$

Loi de Henry:

$\alpha_{O_2} = 0,031 \text{ cm}^3 \text{ d'O}_2 / \text{cm}^3 \text{ d'H}_2\text{O} / \text{atm}$ à 20°C

$\alpha_{N_2} = 0,0154 \text{ cm}^3 \text{ d'O}_2 / \text{cm}^3 \text{ d'H}_2\text{O} / \text{atm}$ à 20°C

$\alpha_{CO_2} = 0,901 \text{ cm}^3 \text{ d'O}_2 / \text{cm}^3 \text{ d'H}_2\text{O} / \text{atm}$ à 20°C

et:

$V_{O_2} = 0,031 * 0,132 = 0,004 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3 \text{ d'H}_2\text{O}$

$V_{N_2} = 0,0154 * 0,76 = 0,0117 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3 \text{ d'H}_2\text{O}$

$V_{CO_2} = 0,901 * 0,057 = 0,05 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3 \text{ d'H}_2\text{O}$