

## 1.5 Thermodynamique des mélanges liquides

- L'énergie de Gibbs associée au mélange de 2 liquides (A et B) pour donner une solution idéale se calcule de la façon suivante:
- L'énergie de Gibbs totale avant mélange est:

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

où  $\mu_A$  et  $\mu_B$  sont les potentiels chimiques des liquides purs.

- Après mélange, l'énergie Gibbs totale devient:

$$G_f = n_A \left\{ \mu_A + RT \ln x_A \right\} + n_B \left\{ \mu_B + RT \ln x_B \right\}$$

- De sorte que l'énergie de Gibbs du mélange,  ${}_{\text{mél}}G$ , est donc

$${}_{\text{mél}}G = G_f - G_i = n_A \mu_A + n_A RT \ln x_A + n_B \mu_B + n_B RT \ln x_B - n_A \mu_A - n_B \mu_B$$

$${}_{\text{mél}}G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n}$$

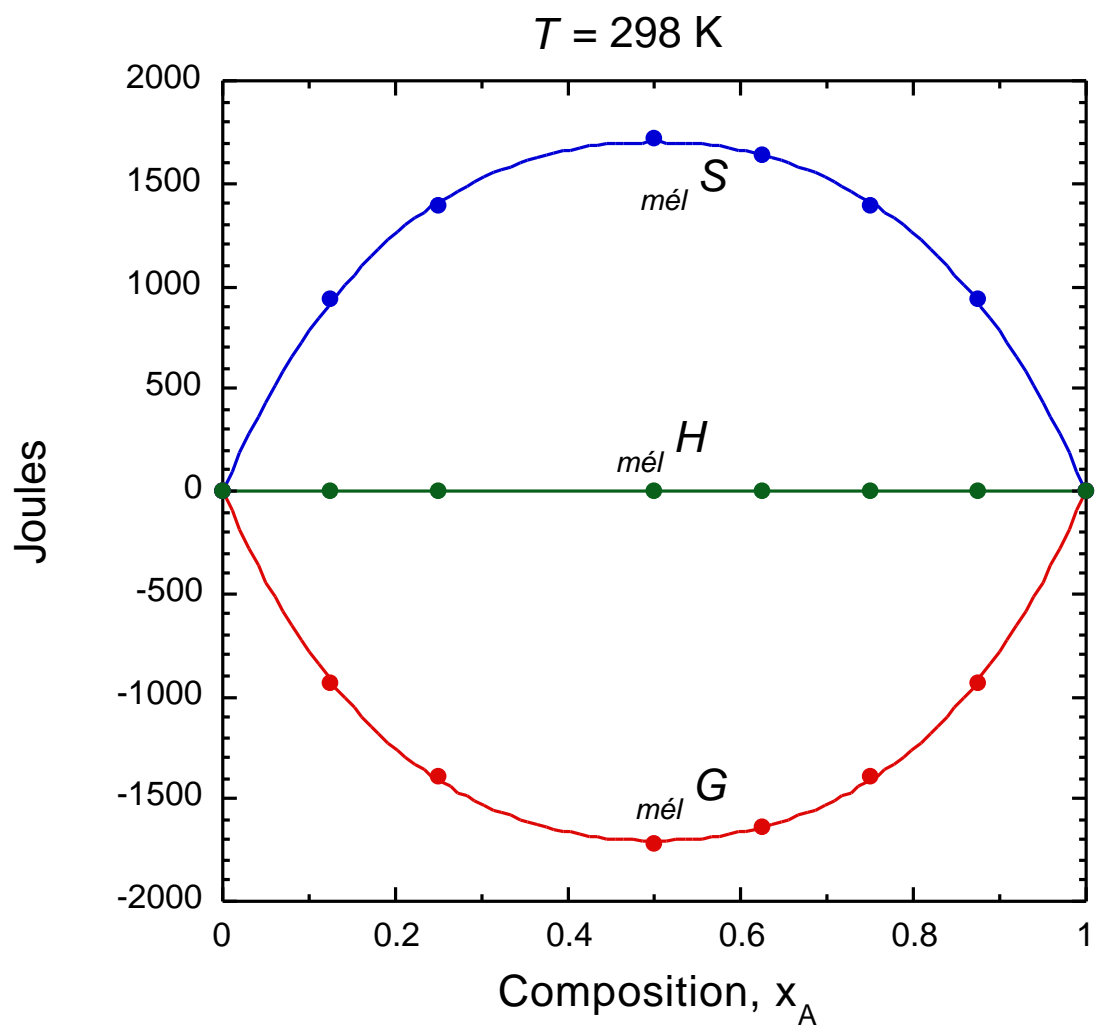
$${}_{\text{mél}}G = n x_A RT \ln x_A + n x_B RT \ln x_B = n RT \left\{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right\}$$

- Dans le cas simple de mélanges de liquides formant une solution idéale où les interactions intermoléculaires sont à toutes fins pratiques nulles, l'enthalpie de mélange est nulle.:  ${}_{\text{mél}}H = 0$ .

- Puisque  $G = H - T S$ :  ${}_{\text{mél}}G = 0 - T {}_{\text{mél}}S$   
 $n RT \left\{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right\} = -T {}_{\text{mél}}S$

- Il s'ensuit que:  ${}_{\text{mél}}S = -nR \left\{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right\}$

- Le mélange spontané des deux liquides est favorisé par l'augmentation d'entropie du système et  ${}_{\text{mél}}G < 0$  (voir la figure qui suit).



- Dans les solutions réelles, les interactions intermoléculaires (A-A, A-B et B-B) sont de différentes intensités (fortes ou faibles). En conséquence, on peut observer une variation d'enthalpie qui accompagne le mélange de liquides et une contribution supplémentaire à l'entropie due au fait que les molécules peuvent interagir de façon spécifique (**ex.** molécules d'un même type se regroupent entre elles) ou non-spécifique.

## 1.6 Propriétés colligatives

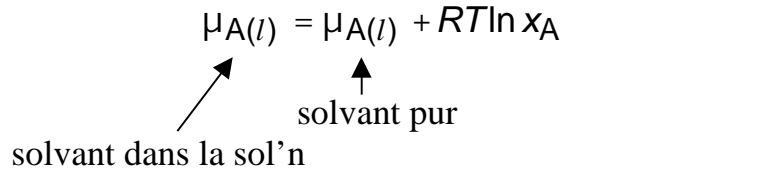
- Puisque le soluté augmente l'entropie du solvant (par rapport à son état pur) dans une solution, on peut s'attendre à que le soluté ait un effet sur d'autres propriétés physiques du solvant.
- Effets d'un soluté non-volatile sur les propriétés d'une solution diluée:
  - Pression de vapeur du solvant (loi de Raoult)
  - **Point d'ébullition**
  - **Point de congélation/fusion**
  - **Pression osmotique**
- Ces propriétés, résultant de l'augmentation du désordre dans le solvant, ne dépendent que du *nombre de particules* dissoutes dans le solvant, et non de leur nature chimique. Donc une solution aqueuse  $0.01 \text{ mol kg}^{-1}$  de n'importe quel non-électrolyte devrait manifester les mêmes: point d'ébullition, point de fusion et pression osmotique.
- Pour cette raison, ces propriétés sont dites **propriétés colligatives** («dépendant de l'ensemble»).
- Pour le développement des relations entre les propriétés colligatives et la concentration du soluté, nous allons considérer les points suivants:
  - La solution est un système binaire.
  - Les solutions se comportent comme des solutions diluées idéales et le solvant obéit à la loi de Raoult.
  - Le soluté, un non-électrolyte, est non volatil et donc n'apparaît que dans la phase liquide.

- Le soluté est insoluble dans le solvant à l'état congelé et donc n'apparaît pas dans la phase solide.

### 1.6.1 Les propriétés colligatives et le potentiel chimique du solvant

- Toutes les propriétés colligatives ont leur origine dans la diminution du potentiel chimique du solvant liquide associée à la présence du soluté (voir Figures 6.16 et 6.17):

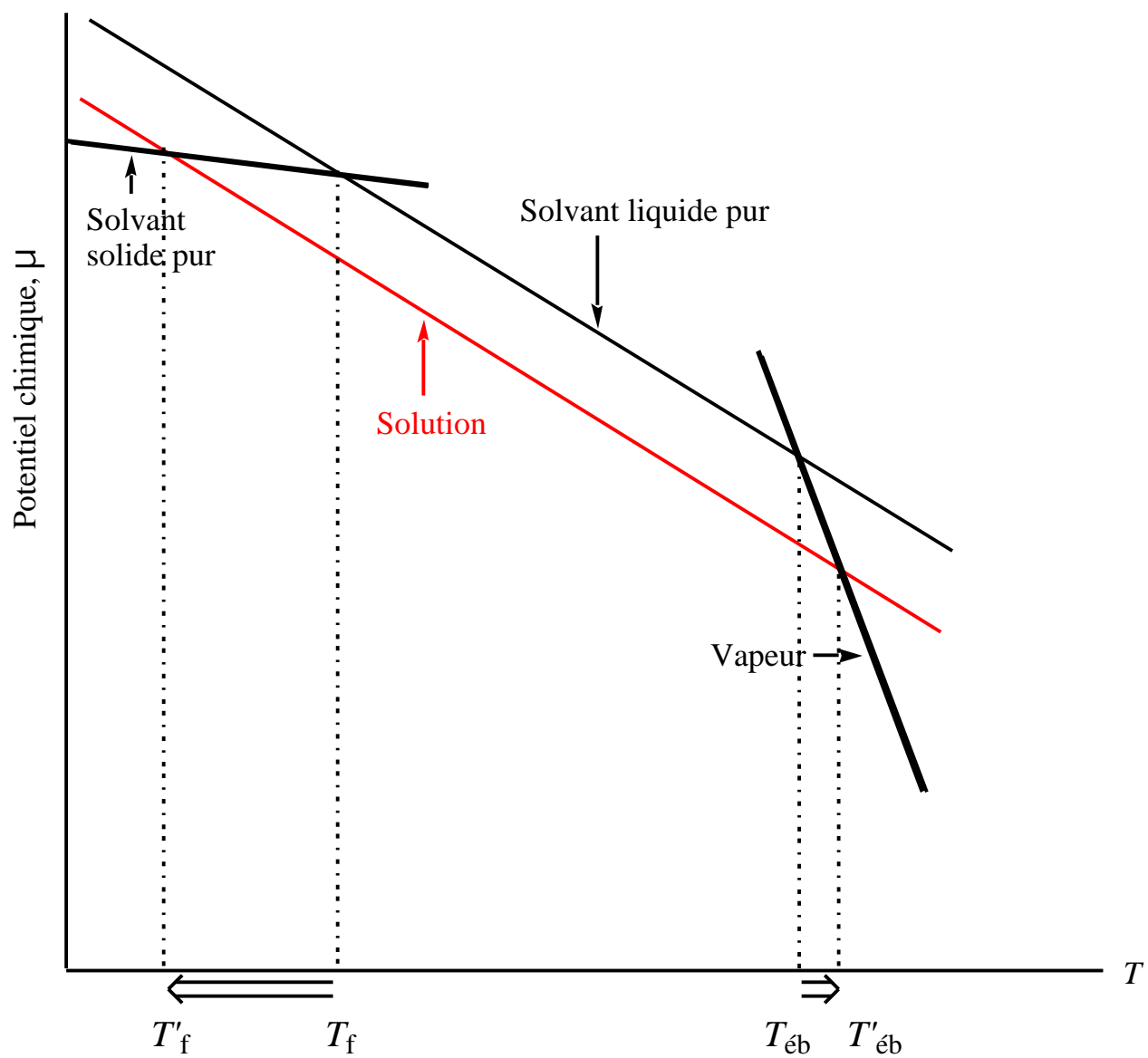
$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)} + RT \ln x_A$$



$x_A < 1 \quad \ln x_A < 0 \text{ et donc } \mu_{A(l)} < \mu_{A(l)}^*$

- Le soluté n'a pas d'influence directe sur le potentiel chimique de la vapeur et du solvant solide car le soluté n'apparaît ni dans la vapeur ni dans le solide.

Atkins: Figures 6.16 et 6.17



### 1.6.2 Élévation du point d'ébullition

- Le point d'ébullition d'un liquide est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à la pression externe. Puisque la présence d'un soluté non volatil abaisse la pression de vapeur du solvant (loi de Raoult), le point d'ébullition de la solution est plus élevé par rapport au solvant pur.
- L'élévation du point d'ébullition ( $T_{éb}$ ) est directement proportionnelle à la concentration du soluté dans la solution:

$$T_{éb} = T_{éb} - T_o = K_{éb} b$$

où  $T_o$  = point d'ébullition du solvant pur

$T_{éb}$  = point d'ébullition de la solution

$K_{éb}$  = constante ébullioscopique du solvant ( $K_{éb} = 0.51 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$  pour  $\text{H}_2\text{O}$ )

$b$  = molalité de la solution (nb. de moles de soluté / kg de solvant)

$$K_{éb} = \frac{RT_{éb}^2 M_w}{\text{vap}H}$$

où  $M_w$  est la masse moléculaire du solvant en  $\text{kg mol}^{-1}$

$\text{vap}H$  est l'enthalpie molaire de vaporisation du solvant pur

$T_{éb}$  est le point d'ébullition du solvant pur

### 1.6.3 Abaissement du point de congélation/fusion

Le point de congélation/fusion d'une solution diluée est abaissé par rapport à celui du solvant pur.

**Exemples dans la vie quotidienne:** l'ajout de sel sur la chaussée glacée durant l'hiver, ajout d'un antigel liquide au radiateur d'une auto durant l'hiver, l'eau de mer se congèle à une température plus basse que l'eau de source

L'abaissement du point de fusion ( $T_f$ ) est directement proportionnel à la concentration du soluté dans la solution:

$$T_f = T_f - T_o = K_f b$$

où  $T_o$  = point de fusion du solvant pur  
 $T_f$  = point de fusion de la solution  
 $K_f$  = constante cryoscopique du solvant ( $K_f = 1.86 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$  pour  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $b$  = molalité de la solution (nb. de moles de soluté / kg de solvant)

$$K_f = \frac{RT_f^2 M_w}{f_{us} H}$$

où  $f_{us} H$  est l'enthalpie molaire de fusion du solvant pur

**Commentaire:** Puisque  $f_{us} H$  pour l'eau  $<$   $f_{vap} H$ ,  $K_f > K_{éb}$  et donc  $T_f > T_{éb}$

#### Applications:

- connaissant  $K_f$  d'un solvant, on peut utiliser l'abaissement du point de congélation pour déterminer la masse molaire d'un soluté (protéines et polymères) par la méthode de cryoscopie
- évaluation de la pureté d'un produit en chimie organique par la mesure du point de fusion

---

#### Exercice: Masse molaire et point de fusion

L'addition de 100 g d'un certain composé à 750 g de  $\text{CCl}_4$  a provoqué un abaissement de 10.5 K du point de fusion du solvant. Calculer la masse molaire du composé.

#### Solution:

- $K_f$  de  $\text{CCl}_4 = 30 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

- $T_f = K_f b$

- $10.5 \text{ K} = 30 \text{ K kg mol}^{-1} \frac{100 \text{ g}}{0.750 \text{ kg}} \frac{M_w}{M_w}$

$$M_w = \frac{30 \text{ K} \cdot 100 \text{ g}}{10.5 \text{ K} \cdot 0.750 \text{ mol}}$$

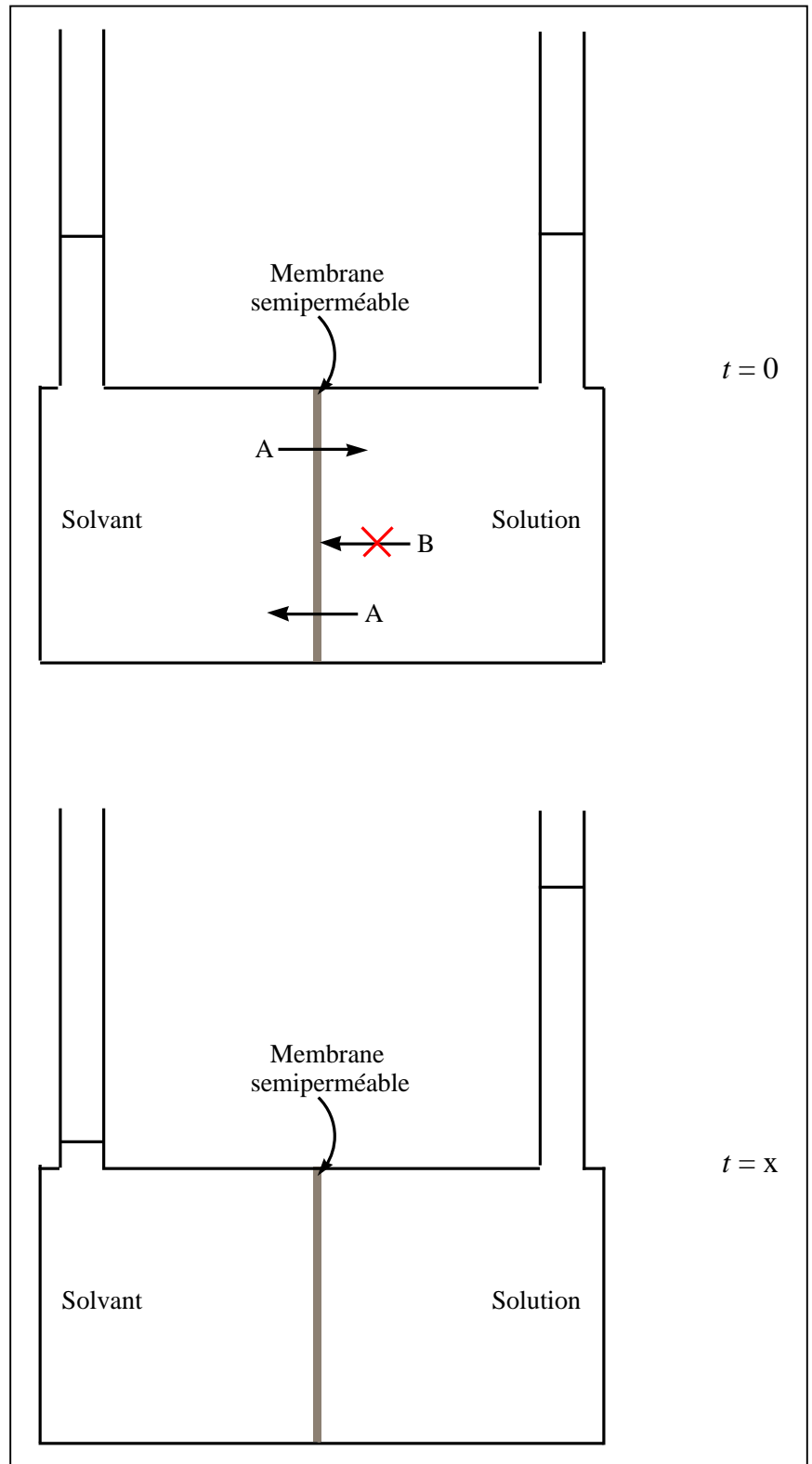
$$M_w = 381 \text{ g/mol}$$

---



### 1.6.4 Osmose

Le phénomène d'osmose est le passage spontané d'un solvant pur dans une solution à travers une membrane perméable au solvant mais non au soluté, dite membrane semi-perméable. On appelle pression osmotique,  $\pi$ , la pression qui doit être appliquée à la solution pour arrêter l'arrivée du solvant.



- Exemples importants de l'osmose:
  - le passage de certains fluides dans les cellules vivantes à travers la membrane cellulaire
  - dans les reins, les produits métaboliques et autres impuretés contenus dans le sang sont éliminés par osmose à travers une membrane semipermeable vers l'urine
  - la pression osmotique est le mécanisme responsable de la montée de l'eau dans les plantes. Les feuilles perdent de l'eau à travers la transpiration, donc la concentration de solutés dans leur fluide est plus élevée. L'eau est poussée des racines à travers le tronc et les branches vers les feuilles par la pression osmotique. Dans le cas des grands arbres, la pression osmotique peut atteindre jusqu'à 10 à 15 atm (ou 10 à 15 fois la pression atmosphérique)!
- Une application importante de la pression osmotique résultant de l'osmose est la détermination des **masses molaires de macromolécules**.

- Du point de vue de la thermodynamique (voir Figure 6.19),

$$\mu_A(P) = \mu_A(P + \Delta P) \quad (\text{à l'équilibre})$$

- Du côté solution, le potentiel chimique du solvant est abaissé par la présence du soluté puisque la fraction molaire du solvant passe de 1 à  $x_A$ . Cependant, le potentiel chimique de A augmente en raison de la pression accrue,  $P + \Delta P$ , que subit la solution.

$$\text{Donc, on peut écrire: } \mu_A(P) = \mu_A(x_A, P + \Delta P) \quad [1]$$

- On tient compte de la présence du soluté de la façon habituelle:

$$\mu_A(x_A, P + \Delta P) = \mu_A(P + \Delta P) + RT \ln x_A \quad [2]$$

- L'effet de la pression sur un liquide incompressible étant donné par l'équation,  $G_m = V_m P$  (rappel), il s'ensuit que:

$$\mu_A(P + \Delta P) = \mu_A(P) + V_A \Delta P \quad \text{où } P = P^\circ \quad [3]$$

- En substituant les équations 2 et 3 dans l'équation 1, on obtient:

$$\begin{aligned} \mu_A(P) &= \mu_A(P^\circ) + V_A \Delta P + RT \ln x_A \\ -V_A \Delta P &= RT \ln x_A \end{aligned} \quad [4]$$

- Puisque  $x_A = 1 - x_B$  (où  $x_B$  est la fraction molaire de soluté) et  $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$  (pour une solution diluée), l'équation 4 devient

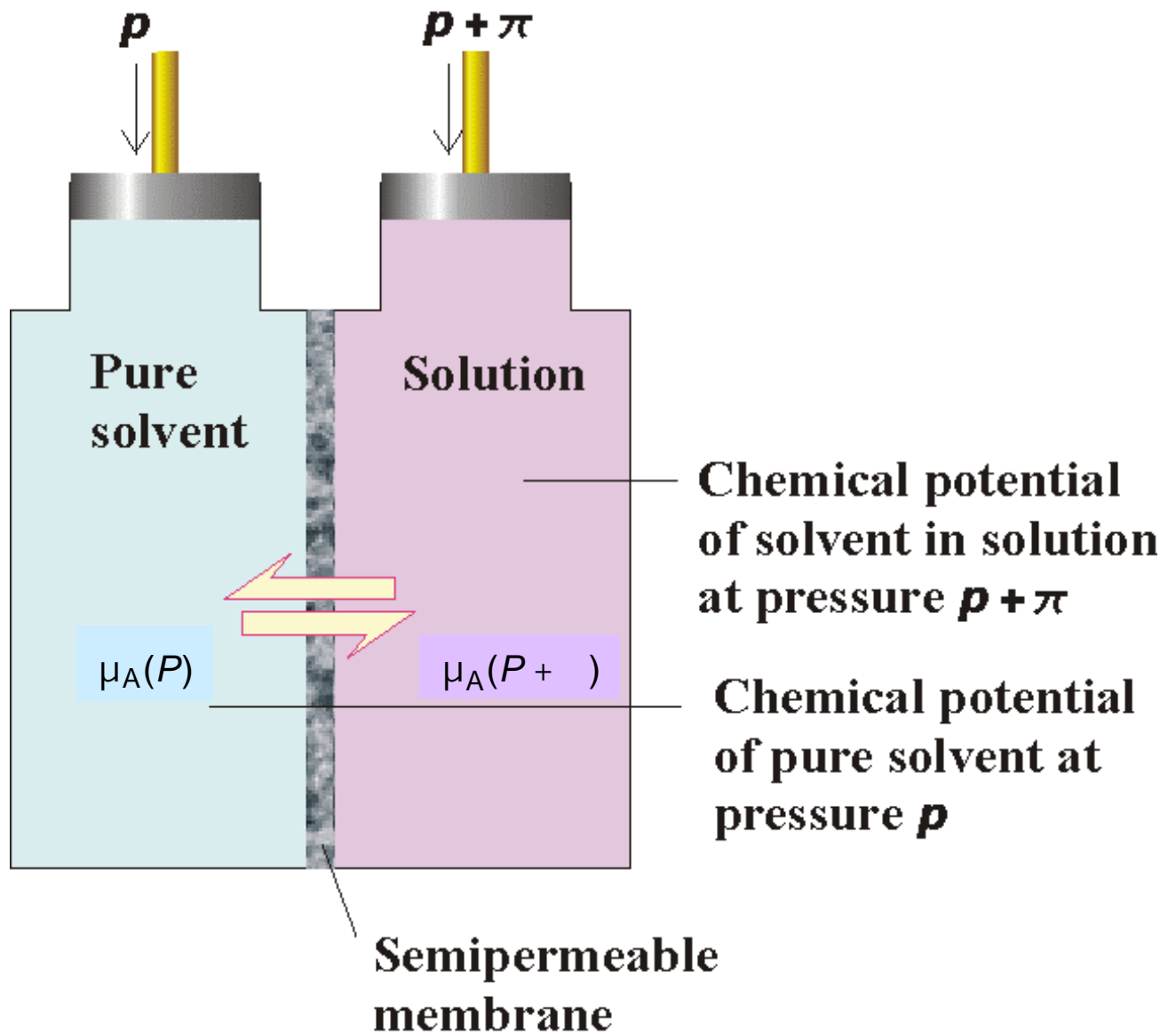
$$V_A x_B = RT \quad [5]$$

- Quand la solution est diluée,  $x_B \approx n_B/n_A$ . De plus, comme  $n_A V_A \approx V$ , le volume total de la solution, on peut simplifier l'équation 5 pour retrouver:

$$V x_B = n_B RT \quad \text{l'équation de van't Hoff} \quad [6]$$

(remarquer la ressemblance de l'équation de van't Hoff avec l'équation des gaz parfaits  $PV = nRT$ )

- Une autre forme de l'équation de van't Hoff:  $\frac{n_B}{V} RT = \pi$  [B]  $\pi = RT$
- L'équation de van't Hoff pour la pression osmotique s'applique uniquement aux solutions diluées idéales.



**Figure 6.19**

### 1.6.5 L'osmométrie et la masse molaire de macromolécules

- L'influence de la pression osmotique étant grande et facilement mesurable, l'une des applications les plus courantes de l'osmométrie est la mesure des masses molaires (100 000 g/mol) de macromolécules (protéines et polymères synthétiques) (voir Figure 6.18).
- Ces énormes molécules donnant des solutions loin d'être idéales, on suppose que l'équation de van't Hoff est seulement le 1er terme du développement d'une équation du viriel:

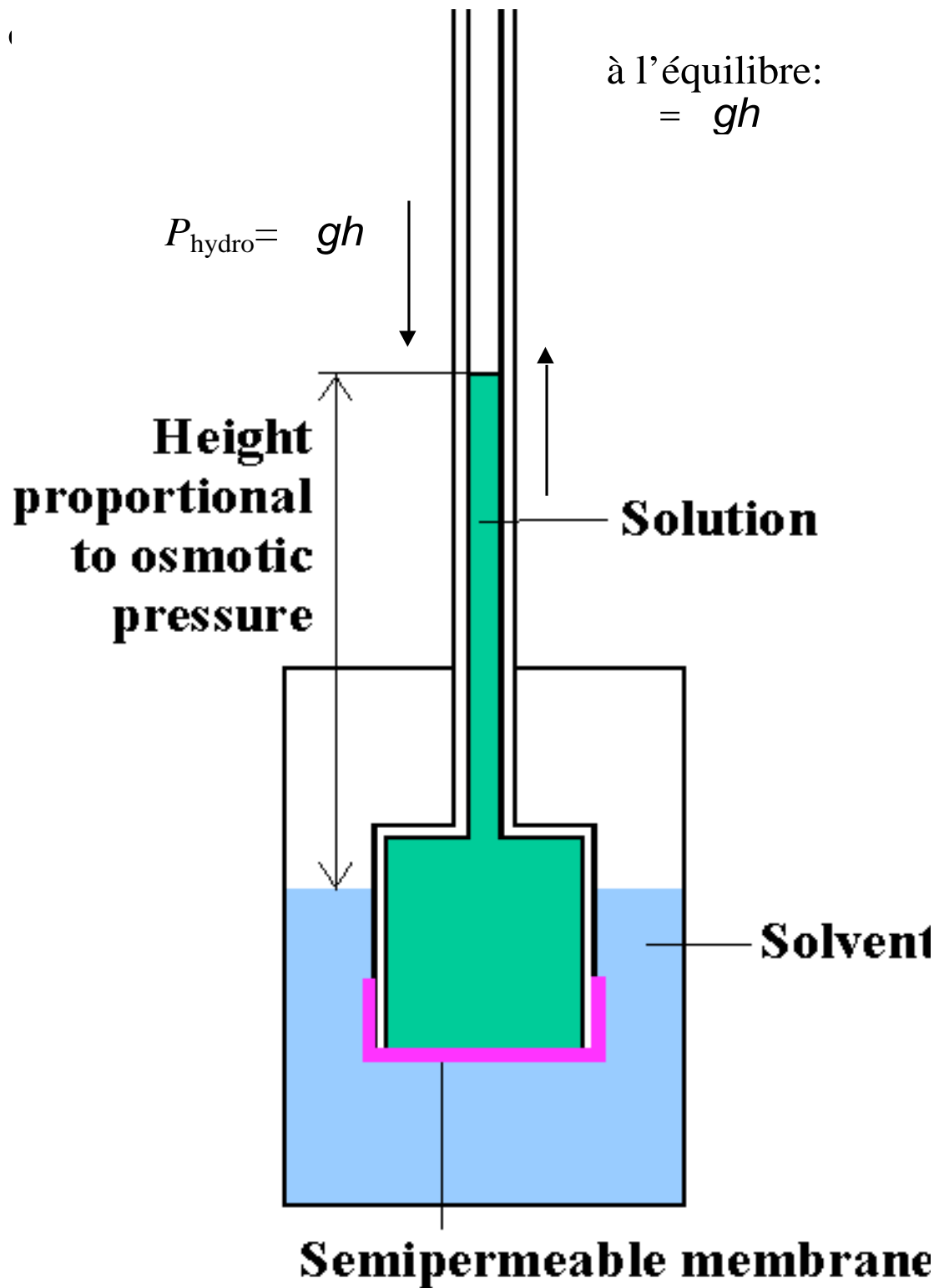
$$= [B]RT \{1 + B[B] + \dots\}$$

où la constante empirique  $B$  est le coefficient osmotique du viriel.

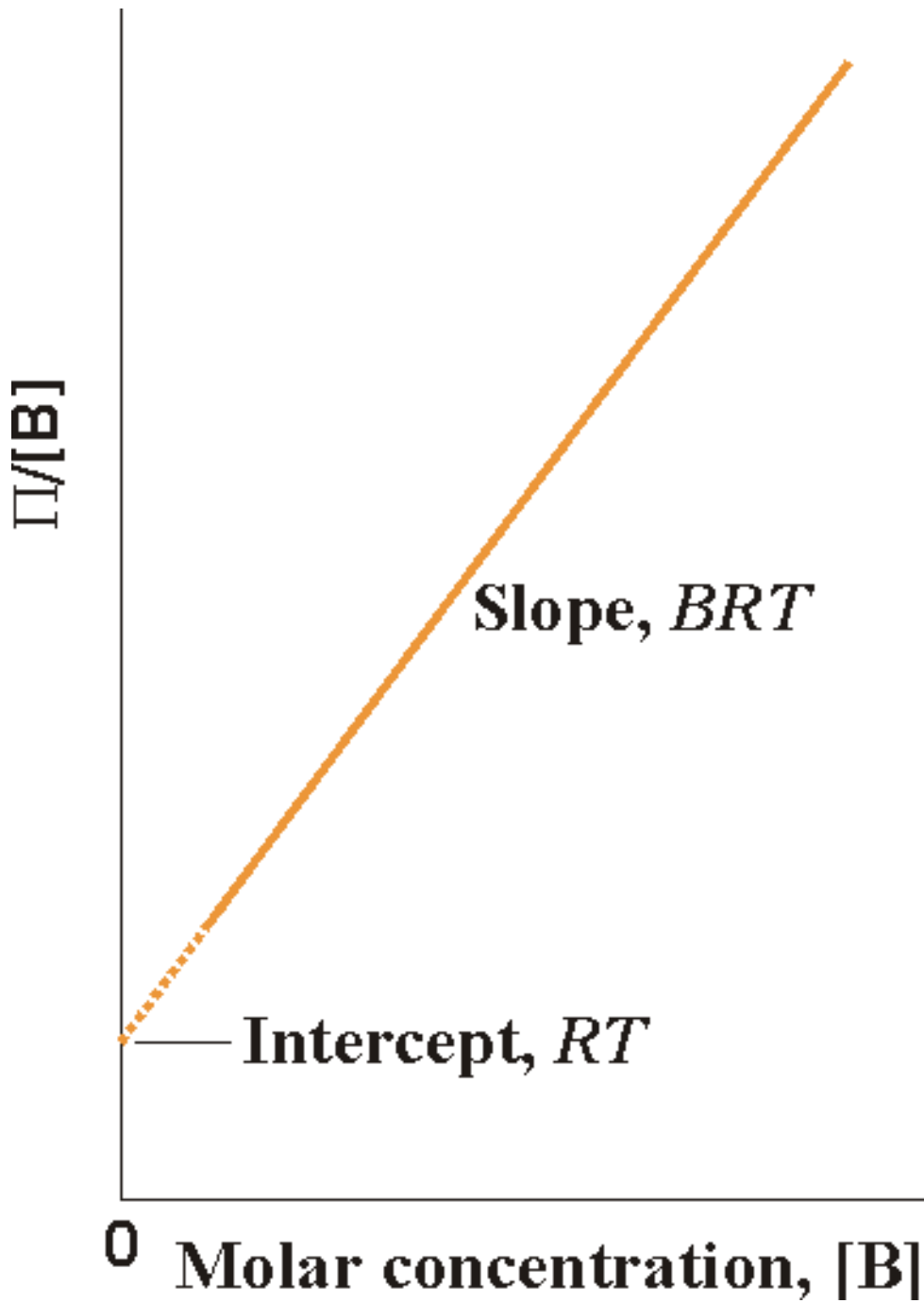
- En divisant les 2 côtés de cette équation par  $[B]$ , on obtient l'équation d'une droite:

$$\frac{\overline{\pi}}{[B]} = \underbrace{RT}_{\text{y ordonnée}} + \underbrace{BRT}_{\text{pente}} [B] + \dots$$

- On détermine la masse molaire d'un soluté B en mesurant la pression osmotique d'une série de solutions de différentes concentrations massiques (voir Figure 6.20).



**Figure 6.18** Montage simple pour la mesure de la pression osmotique



**Figure 6.20** Graphique utilisé dans la détermination de la masse molaire par osmométrie

---

**Exercice:** *Utilisation de l'osmométrie pour déterminer la masse molaire d'une macromolécule*

La pression osmotique de solutions d'un enzyme dans l'eau à 298 K est donnée ci-dessous. La pression est exprimée en termes de hauteur de solution (de masse volumique = 0,9998 g/cm<sup>3</sup>) qui contrebalance la pression osmotique. Déterminer la masse molaire de l'enzyme.

$c / \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	$h / \text{cm}$
1,00	0,28
2,00	0,71
4,00	2,01
7,00	5,17
9,00	8,00

**Solution:**

L'équation de van't Hoff pour solutions non-idéales:

$$\overline{[B]} = RT + BRT[B] + \dots$$

$$[B] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad c (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$= \frac{gh}{\rho} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} \rho = \text{masse volumique} \\ g = 9.81 \text{ ms}^{-2} \\ h = \text{hauteur de la solution} \end{array}$$

$$[B] = \frac{n_B}{V} = \frac{\text{masse d'enzyme} / M_w}{V} = \frac{c}{M_w}$$



On obtient donc: 
$$\frac{gh}{c/M_w} = RT + BRT \frac{c}{M_w}$$

÷  $gM_w$  donne:

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{gM_w} + \frac{BRT}{gM_w^2} c$$

- Porter en graphique  $h/c$  (y) en fonction de  $c$  (x).

$c / \text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	$h / c \text{ (cm/g}\cdot\text{dm}^{-3})$
1,00	0,280
2,00	0,355
4,00	0,502
7,00	0,739
9,00	0,889

- L'ordonnée à  $c=0$  est  $0,202 \text{ cm g}^{-1} \text{ dm}^3$

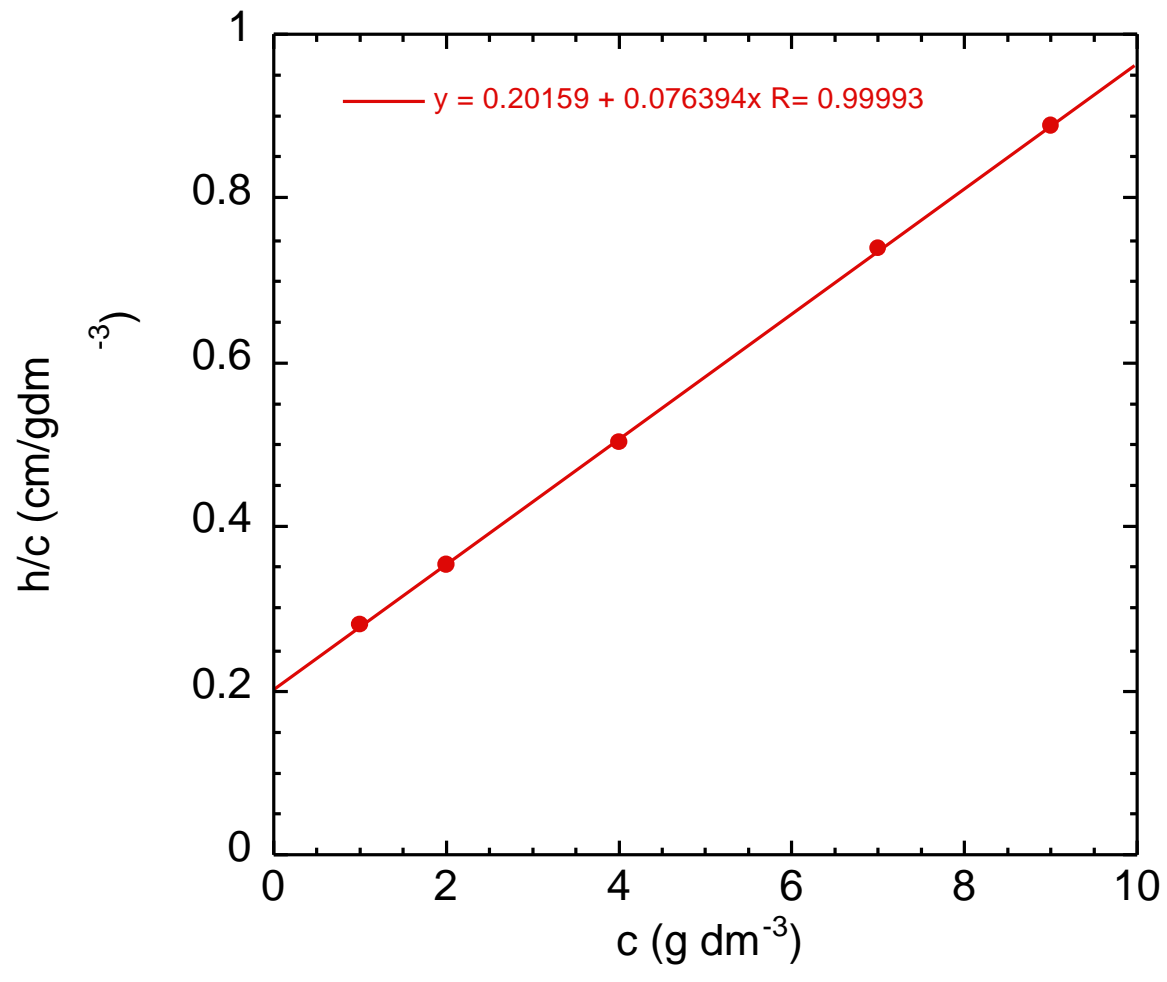
$$0,202 \text{ cm g}^{-1} \text{ dm}^3 = 2,02 \times 10^{-3} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1}$$

$$2,02 \times 10^{-3} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1} = \frac{RT}{gM_w}$$

$$M_w = \frac{RT}{(2,02 \times 10^{-3} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1}) g}$$

$$M_w = \frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})}{(2,02 \times 10^{-3} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1}) (999,8 \text{ kg m}^{-3}) (9,81 \text{ m s}^{-2})}$$

$$M_w = 125 \text{ kg mol}^{-1} = 125\,000 \text{ g mol}^{-1}$$



## Une comparaison des méthodes:

Solution aqueuse d'hémoglobine ( $M_w=65\ 000\ \text{g/mol}$ ) :

[hémoglobine] = 20 g/L

<b>Méthode</b>	<b>Mesure</b>
Osmométrie	$h = 7.8\ \text{cm}$
Point d'ébullition	$T_{\text{éb}} = 1.6 \times 10^{-4}\ \text{°C}$
Point de fusion	$T_{\text{f}} = 5.8 \times 10^{-4}\ \text{°C}$