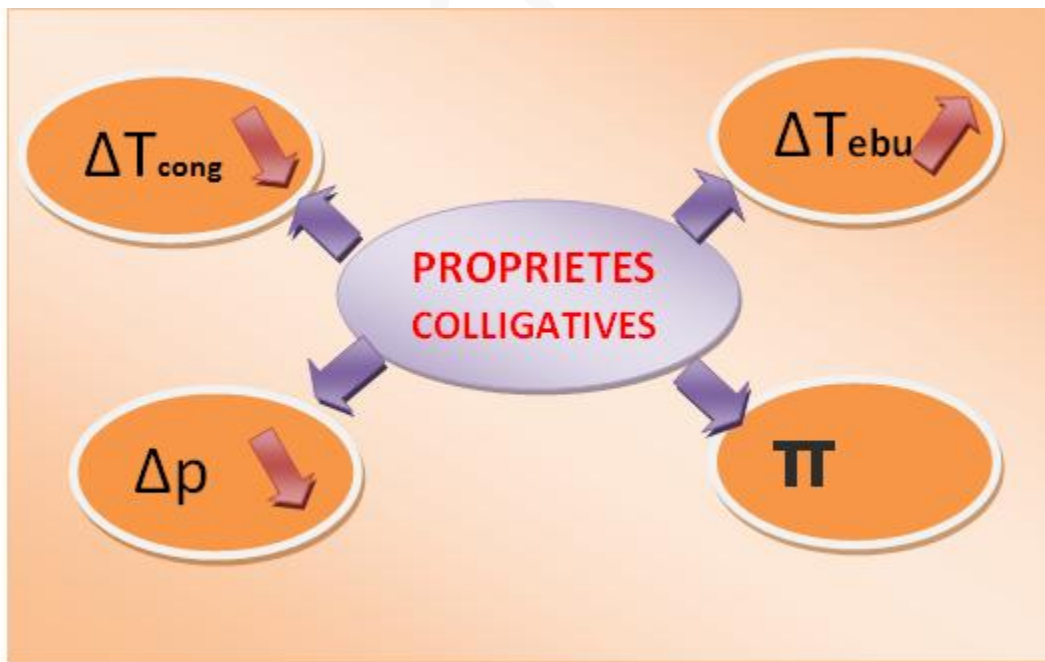


Les propriétés colligatives



I. Introduction

Les propriétés colligatives sont de nature physico-chimique ; elles dépendent uniquement du nombre de particules du soluté présentes et non de leur nature.

II. SOLUTÉ DANS UN SOLVANT

L'introduction d'un soluté dans un solvant limite la liberté de déplacement des molécules de ce dernier et le comportement physico-chimique change par rapport au solvant pur, cette modification ne dépend que de la concentration du soluté (figure1).

III. ENTRE SOLVANT ET SOLUTION

En comparant le solvant pur et sa solution, cette dernière présente :

1. Un abaissement de la pression de vapeur.
2. Un abaissement du point de congélation.
3. Une élévation du point d'ébullition.
4. En présence d'une membrane semi-permeable, il y'a apparition d'une pression osmotique.

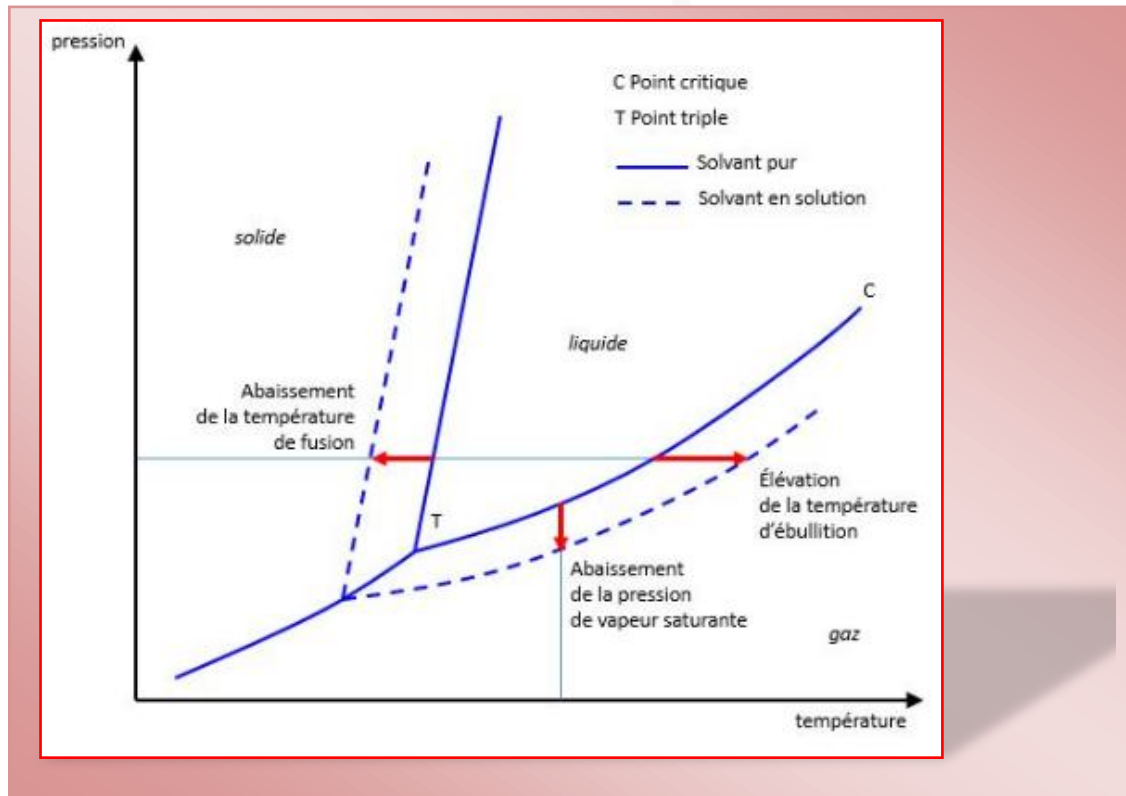


Figure1

1- Abaissement de la pression de vapeur

La pression de vapeur d'un liquide pur est la pression exercée par les molécules de gaz au-dessus du liquide.

La pression de vapeur saturante (tension de vapeur) est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide à une température donnée dans un système fermé.

Dans l'air humide, cette pression représente la quantité maximale de vapeur d'eau que l'air peut contenir, au-delà l'air se sature et de l'eau liquide apparaît.

L'introduction d'un soluté limite la possibilité pour les molécules du solvant de s'évaporer entraînant un abaissement de pression de vapeur

La loi de Raoult indique que la pression de vapeur de la solution est inférieure à la pression de vapeur du solvant pur (figure2). Cette diminution est proportionnelle au nombre de particules de soluté, c'est donc une propriété colligative.

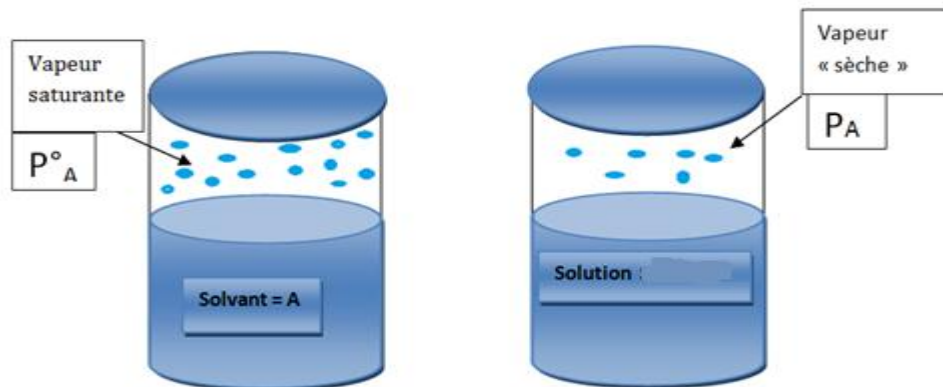


Figure 2

P°_A = pression de vapeur saturante

$$P_A = X_A \cdot P^{\circ}_A \quad P_A = (1 - X_B) P_A^{\circ}$$

P_A = pression exercée par la vapeur du solvant

X_B = fraction molaire du soluté dans la solution

X_A = fraction molaire du solvant.

$$\Delta P = P^{\circ}_A - P_A \longrightarrow \Delta P = P^{\circ}_A - X_A \cdot P^{\circ}_A$$

$$\Delta P = P^{\circ}_A \cdot (1 - X_A)$$

$$X_A + X_B = 1 \longrightarrow X_B = (1 - X_A)$$

La diminution de pression est donnée par :

$$\Delta P = P^\circ_A \cdot X_B$$

2- Abaissement du point de congélation

Quand un soluté est dissous dans un solvant, le point de congélation de la solution est inférieur à celui du solvant pur, l'abaissement de température est donné par :

$$\Delta T = K_C \cdot C_m$$

$\Delta T = T_C \text{ solvant} - T_C \text{ solution.}$

$\Delta T =$ abaissement du point de congélation.

$K_C =$ Constante cryoscopique du solvant (constante de fusion ou cryométrie) ($^\circ\text{K} \cdot \text{kg} / \text{mol}$).

$C_m =$ molalité (mol / kg).

Dans le cas d'un électrolytique ΔT est donnée par :

$$\Delta T = K_C \cdot C_m^O$$

$C_m^O =$ osmolalité

Le salage des routes enneigées en hiver donne un exemple de ce qui peut se passer pour de grandes concentrations de soluté. En application de la loi ci-dessus, le fait d'apporter du sel sur la neige entraîne la fonte de celle-ci, le mélange ainsi constitué possédant un point de congélation inférieur à zéro. La température de congélation sera d'autant plus basse que la concentration en sel est grande.

3- Élévation du point d'ébullition

En ajoutant un soluté ; la solution obtenue aura un point d'ébullition plus grand que celui du solvant pur, il y a élévation du point d'ébullition, l'élévation de température est donnée par :

$$\Delta T = K_{eb} \cdot C_m$$

$$\Delta T = T_{eb} \text{ solution} - T_{eb} \text{ solvant}$$

ΔT = élévation du point d'ébullition

K_{eb} = Constante ébulioscopique du solvant ($^{\circ}\text{K} \cdot \text{kg} / \text{mol}$)

C_m = molalité (mol / kg)

Dans le cas d'un électrolytique ΔT est donnée par :

$$\Delta T = K_{eb} C_m^o$$

C_m^o = osmolalité

4- Osmose : phénomène de transport passif

1- Rappel : calcul des pressions hydrostatiques.

La pression due à la force F sur la surface S (figure 3) est donnée par :

$$P = \frac{F}{S}$$

F force (N)

S = surface (m^2)

P pression en (Pa)

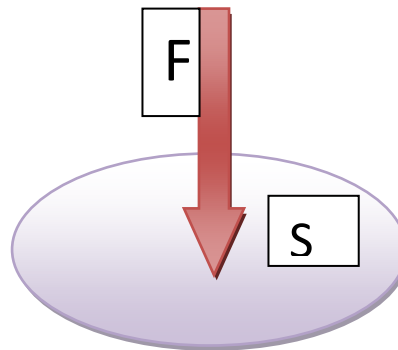


Figure 3

Calcul de la pression dans un récipient contenant un liquide (figure 4).

$$P = \frac{F}{S}$$

F = poids du liquide

$$F = m g \quad m = \rho \cdot V \quad m = \rho \cdot h \cdot s$$

$$F = \rho \cdot h \cdot S \cdot g \qquad P = \frac{\rho \cdot h \cdot S \cdot g}{S}$$

$$P = \rho \cdot g \cdot h$$

ρ = la masse volumique du solvant.

g = la constante de pesanteur.

h = la différence de niveaux des 2 solutions.

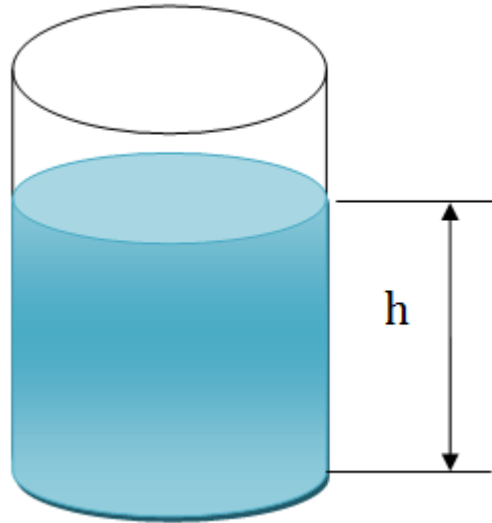


Figure 4

Donc la pression ne dépend que de la hauteur du liquide car $\rho \cdot g$ est une constante.

2- L'osmose

- L'osmose fut découverte par Dutrochet en 1826.
- Correspond au passage d'un solvant à travers une membrane hémiperméable de la solution la moins concentrée (hypotonique) vers la solution la plus concentrée (hypertonique) ;(osmose = diluer).
- Ce flux résulte simplement d'un effet de diffusion (régi par la loi de Fick) qui a pour origine la différence des concentrations entre les 2 compartiments. Le flux dépend du gradient de concentration.

- Le flux du solvant s'arrête, et l'équilibre est atteint, lorsque la surpression hydrostatique devient égale la pression osmotique.
- la pression osmotique est la pression hydrostatique qu'il faudrait exercer sur la solution pour empêcher le solvant pur de traverser la membrane qui sépare les 2 phases.

3- La loi de VAN'T HOFF

Soient deux solutions de concentrations différentes séparées par une membrane semi-perméable (figure 5), il existe donc entre les deux solutions un gradient de concentration ; les particules du soluté ne pouvant pas traverser la membrane (c'est à dire ne pouvant pas diffuser) ce sont les molécules du solvant du compartiment hypotonique (moins concentré) qui vont traverser la membrane pour réaliser une dilution de la solution hypertonique (plus concentré).

Le phénomène s'arrête spontanément lorsque la pression de la solution hypotonique atteint sa valeur limite, dite pression osmotique. Le résultat final est une dilution du milieu le plus concentré.

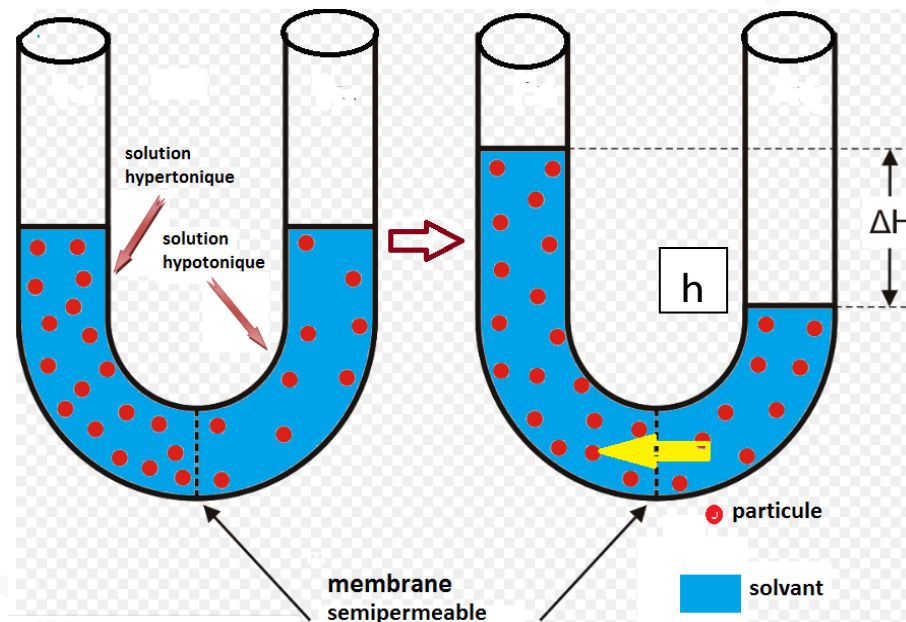


Figure 5

La membrane ne laisse passer que le solvant de la solution hypotonique vers la solution hypertonique.

On définit la pression osmotique comme la pression nécessaire pour stopper le flux du solvant. La pression osmotique est donnée par loi de VAN'T HOFF :

$$\pi = R T C_M$$

R = constante de BOLTZMAN

$R = 8,314 \text{ J / mole } ^\circ\text{K}$

$R = 0.08206 \text{ l. atm / mole } ^\circ\text{K}$

T= température ($^\circ\text{K}$)

C_M =concentration molaire (mole/ litre)

π = pression (Pa)

Dans le cas d'une solution électrolytique la pression osmotique est donnée par :

$$\pi = R T C_M^O$$

C_M^O = concentration osmolaire

Remarque1 :

A une température donnée, toutes les solutions idéales de même concentration molaire ont la même pression osmotique indépendamment de la nature du soluté.

La pression osmotique est égale à la pression qu'exercerait le soluté s'il était à l'état gazeux dans le même volume de solution.

De même on peut exprimer la pression osmotique de la manière suivante :

A l'équilibre le flux du solvant s'arrête, il est contré par la pression hydrostatique exercée par la colonne du solvant de hauteur h ; La pression osmotique est donc aussi égale à :

$$\pi = \rho . g . \Delta h$$

ρ = la masse volumique du solvant.

g = la constante de pesanteur.

Δh = différence des niveaux entre les deux solutions.

Remarque2 :

- Les membranes semi-perméables ne laissent passer que le solvant.
- Les membranes dialysantes ont des pores assez grands pour laisser passer les petites molécules (jusqu'à 1000 g/mol).
- Les membranes biologiques ont des propriétés intermédiaires entre les deux.