

IV. 6. Pression de vapeur d'un liquide - Définition

La pression de vapeur d'un liquide est **la pression exercée par ses molécules de vapeur lorsqu'elles sont en équilibre avec la phase liquide dans un système fermé**. Cela signifie que :

Le nombre des molécules qui s'évaporent est égal à celui des molécules qui se condensent

À l'équilibre (c'est -à-dire à une température donnée dite $T_{\text{éq}}$) :

La vitesse de vaporisation du liquide est égale à la vitesse de condensation de sa vapeur

$$V_{\text{Cond}} = V_{\text{Vap}}$$

La dissolution d'un **soluté B** dans le liquide, diminue la vitesse d'évaporation du solvant A car la présence d'un second constituant réduit la vitesse à laquelle les molécules du solvant A quittent la surface du liquide. Donc, **le nombre de particules de A dans la phase vapeur diminue** ce qui abaisse sa pression de vapeur P_A (loi des gaz parfaits). On peut montrer que :

1. la vitesse de vaporisation du solvant A est proportionnelle à sa fraction molaire dans le liquide:

$$V_{\text{Vap}} = k \times f_A \quad (k \text{ est la constante de proportionnalité})$$

2. la vitesse de condensation de la vapeur du solvant A est proportionnelle à sa pression de vapeur P_A :

$$V_{\text{Cond}} = k' \times P_A$$

A l'équilibre :

$$V_{\text{Cond}} = V_{\text{Vap}} \Leftrightarrow k \times f_A = k' \times P_A$$

Ce qui implique que :

$$P_A = \frac{k}{k'} \times f_A$$

Pour un **liquide pur (solvant pur)**, la *pression de vapeur saturante* (à l'équilibre) est donnée par $P_A^{\text{Sat}} = \frac{k}{k'}$

(car $f_A = 1$). On déduit donc que :

$$P_A = f_A \times P_A^{\text{Sat}}$$

Loi de François Raoult

La pression de vapeur du solvant A d'un mélange est proportionnelle à sa fraction molaire dans le mélange.

On rappelle que **la pression de vapeur saturante P^{Sat}** est la pression de la phase gazeuse lorsqu'elle est en équilibre avec la phase liquide. La loi de Raoult énonce que :

Remarques

1. Les mélanges qui obéissent à la loi de Raoult pour toutes compositions sont dits **solutions idéales**.
2. Dans une solution **réelle**, la loi de Raoult ne s'applique que pour le solvant. La pression de vapeur P_B du soluté B est décrite par la loi de Henry.

*Caractéristiques de la pression de vapeur

- Dépendance à la température :** La pression de vapeur d'un liquide augmente avec la température. À des températures plus élevées, les molécules ont plus d'énergie cinétique, ce qui favorise l'élévation des molécules du liquide vers la phase vapeur.
- Différents liquides, différentes pressions :** Chaque liquide a une pression de vapeur spécifique, qui dépend de sa nature chimique. Par exemple, l'eau a une pression de vapeur plus faible à température ambiante par rapport à des liquides comme l'éthanol.
- Équilibre dynamique :** En équilibre, la pression de vapeur est constante, même si le liquide continue de s'évaporer et que la vapeur continue de se condenser.

IV. 7. Le potentiel chimique d'un liquide – Définition

Le potentiel chimique est une mesure de la tendance d'une substance **A** à changer d'état ou à réagir. Il se définit comme le changement d'enthalpie libre **G** du système lorsque la quantité de substance varie. Il est exprimé par la formule : $\mu_A = (\partial G_A / \partial n_A)_{T, P}$

Où **G_A** est l'énergie de Gibbs de la substance **A**, **n_A** est le nombre de moles de la substance **A**, et les sous-indices **T** et **P** indiquent que la dérivée est prise à température et pression constantes.

Pour une **solution idéale**, l'application de la loi de Raoult implique que le potentiel chimique du solvant **A** dans un liquide (une solution) après l'ajout d'un soluté **B** dépend de sa fraction molaire **f_A** selon l'équation:

$$\mu_A^{\text{Liquide}} = \mu_{A \text{ pur}}^{\text{Liquide}} + RT \times \ln\left(\frac{P_A}{P_A^{\text{Sat}}}\right) = \mu_{A \text{ pur}}^{\text{Liquide}} + RT \times \ln(f_A)$$

IV.8. Les propriétés colligatives des solutions

Définition

Les propriétés colligatives des solutions sont des phénomènes physiques qui apparaissent dans les solutions et qui dépendent uniquement **du nombre de molécules du soluté** présentes dans une solution, et **non de la nature chimique de ces molécules**. Ces propriétés colligatives sont particulièrement importantes en chimie et en biologie, car elles jouent un rôle crucial dans des phénomènes tels que la régulation de la température corporelle et le fonctionnement des cellules. On distingue quatre principales propriétés colligatives des solutions:

1. L'abaissement de la pression de vapeur d'une solution ou la tonométrie

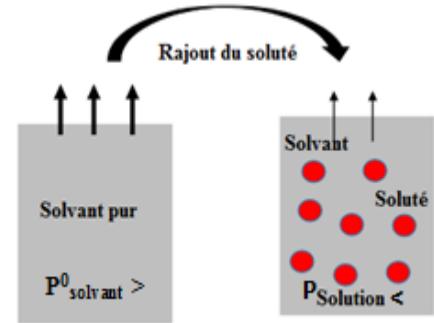
Définition. La pression de vapeur d'un **solvant pur** comme nous l'avons vu en haut est la pression exercée par les molécules du solvant à l'état gazeux **en équilibre** avec sa phase liquide.

L'abaissement de la pression (ou tension) de vapeur, ou **tonométrie**, est le phénomène par lequel la pression de vapeur d'un solvant **diminue** lorsqu'un soluté non volatil est ajouté.

L'ajout d'un soluté **B non volatil** à un solvant **A** **diminuera son potentiel chimique**, provoquant ainsi **un abaissement de la pression de vapeur au-dessus de la solution par rapport à celle du solvant pur**.

Principes

- Lorsqu'un soluté est ajouté à une solution, les molécules de solvant à la surface (au-dessus de la solution) sont remplacées par des molécules de soluté. Cela réduit le nombre de molécules de solvant pouvant s'évaporer, entraînant une diminution du potentiel chimique du solvant.
- La pression de vapeur du solvant est plus basse à la surface de la solution, qu'à la surface du solvant Pur.
- La loi de Raoult décrit ce phénomène :



Où **P_{solution}** est la pression de vapeur de la solution, **f_{solvant}** est la fraction molaire du solvant, et **P_{solvant}⁰** est la pression de vapeur du solvant pur, **K_T** est **la constante tonométrique** et **ΔP** est **l'abaissement de la pression de vapeur**.

- L'abaissement **ΔP** est proportionnel au nombre de solutés présents dans la solution.

$$(f_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{\sum_i n_i} = \frac{n_{\text{solvant}}}{(n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté 1}} + n_{\text{soluté 2}} + \dots)})$$

Exemple

Si l'on ajoute du sel NaCl à l'eau, la pression de vapeur de l'eau diminuera par rapport à celle de l'eau pure.

2. L'élévation du point d'ébullition d'une solution ou L'ébullioscopie

Définition. L'ébullition est le processus par lequel un liquide se transforme en gaz, généralement par chauffage. **L'ébullioscopie** désigne l'élévation (l'augmentation) du point d'ébullition d'une solution par rapport à son solvant pur.

L'ajout d'un soluté à un solvant **augmente** le point d'ébullition de la **solution** par rapport à celui **du solvant pur**. Cette élévation est proportionnelle à la concentration du soluté.

Principes

- L'élévation du point d'ébullition est causée par la diminution de la pression de vapeur. Pour qu'une solution bouille, sa pression de vapeur doit être égale à la pression atmosphérique.
- La relation entre l'élévation du point d'ébullition ΔT_{eb} et la concentration du soluté (son osmolalité) est donnée par la loi de Raoult d'ébullioscopie :

$$\Delta T_{\text{eb}} = T_{\text{eb}}(\text{Solution}) - T_{\text{eb}}(\text{Solvant pur}) = K_{\text{eb}} \times C_{\text{osm}} \quad \Delta T_{\text{eb}} > 0$$

$$= K_{\text{eb}} \times i \times C_m$$

Où : **T_{eb} (Solution)** est la température d'ébullition de la solution, **T_{eb} (Solvant pur)** est celle du solvant pur, **K_{eb}** est la constante d'ébullition (constante ébullioscopique) du solvant, **C_{osm}** est l'osmolalité de la solution, **C_m** est la molalité de la solution et **i** est le coefficient de Van't Hoff.

Si le soluté n'est pas ionisé comme le glucose par exemple, dans ce cas (**$i = 1$** et **$C_{\text{osm}} = C_m$**).

Exemple

L'eau salée bout à une température plus élevée que l'eau pure en raison de l'ajout du sel.

3. L'abaissement du point de congélation d'une solution ou la cryoscopie

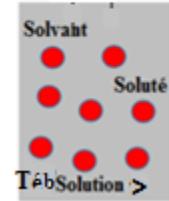
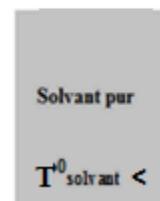
Définition. L'abaissement du point de congélation d'une solution, ou **cryoscopie**, est le phénomène par lequel le point de congélation d'une solution **est inférieur** à celui du solvant pur.

L'ajout d'un soluté **B abaisse** le point de congélation du liquide **A** par rapport à celui **du solvant pur**. Cela signifie que la solution doit être refroidie à une température plus basse pour geler.

Principes

- Comme pour l'élévation du point d'ébullition, l'abaissement du point de congélation est également dû à l'abaissement de la pression de vapeur.

Rajout du soluté



- La relation entre l'abaissement du point de congélation ou **l'abaissement cryoscopique ΔT_C** et la concentration du soluté est donnée par la formule de Raoult:

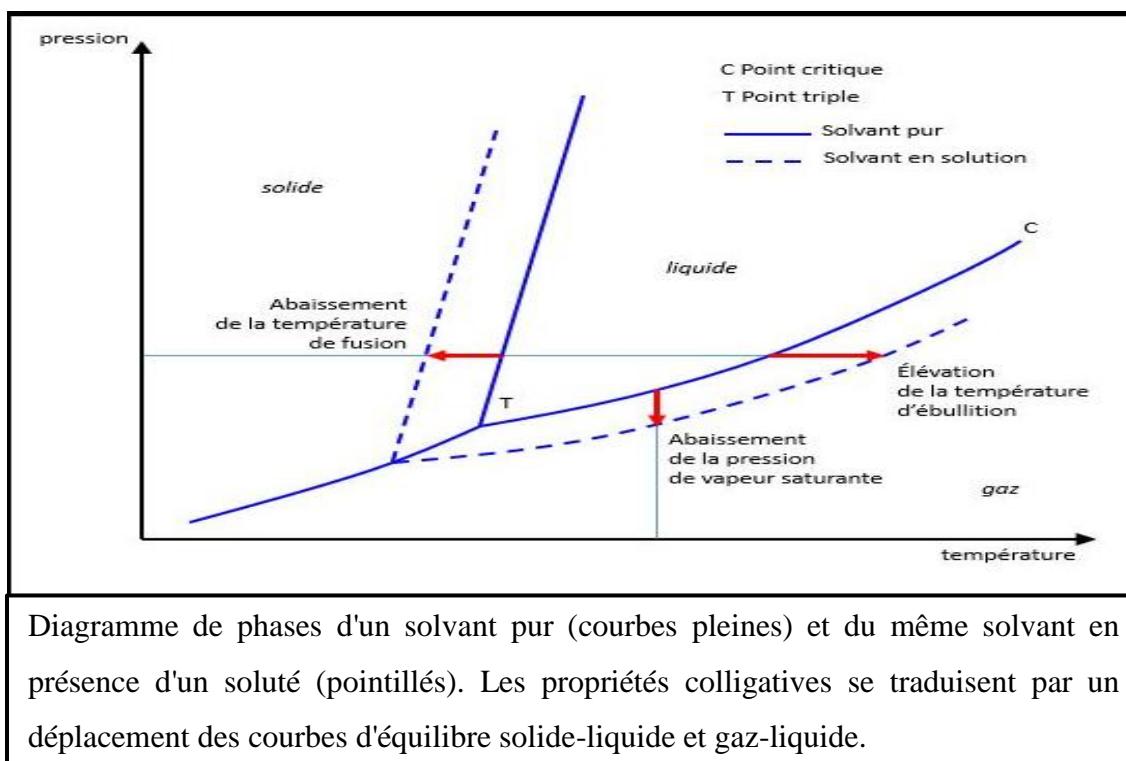
$$\Delta T_C = K_C \times C_{osm} = K_C \times i \times C_m > 0 \text{ Avec : } \begin{cases} \Delta T_C = T_0 - T_s \text{ si } K_C > 0 \\ \Delta T_C = T_s - T_0 \text{ si } K_C < 0 \end{cases}$$

Où **K_C** est la constante de congélation (ou **constante cryoscopique**) du solvant, **C_m** est la molalité de la solution, **T_0** est la température de congélation du solvant pur et **T_s** est celle de la solution.

Pour une solution aqueuse diluée : $C_{osm} = C_{osM} = i C_M$ et pour un soluté n'est pas ionisé **$i = 1$** .

Exemple

Le sel est souvent utilisé pour faire fondre la glace sur les routes en hiver, car il abaisse le point de congélation de l'eau.

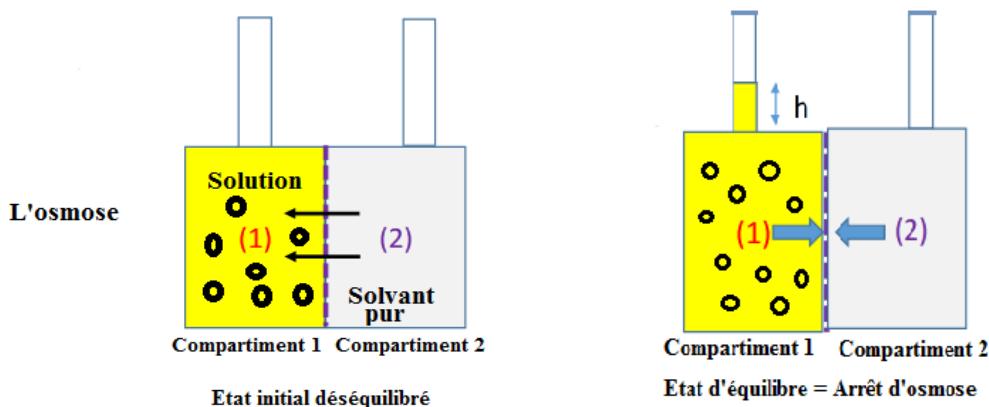


4. La Pression Osmotique d'une solution

Définition.

1. L'osmose est un phénomène se produisant lorsque deux solutions de concentrations différentes sont séparées par une **membrane semi-perméable (hémipermeable)**. Le solvant se déplace donc vers la solution la plus concentrée pour équilibrer (égaliser) les concentrations.
2. La pression osmotique d'une solution est la pression nécessaire qu'il faut exercer sur celle-ci pour empêcher l'osmose, c'est-à-dire pour arrêter le passage du solvant pur à travers la membrane semi-perméable vers la solution. Elle dépend de la concentration du soluté dans la solution (**l'osmolarité**) et la température absolue du milieu.

Soit deux compartiments liquidiens (1) et (2) séparés par une membrane hémipermeable. Dans le compartiment (1), on verse une solution (solvent + soluté), tandis que le compartiment (2) contient du solvant pur. Au départ, le système est déséquilibré. Le solvant diffuse vers la solution jusqu'à atteindre un état dit **d'équilibre**.



L'équilibre du système s'établit lorsque les concentrations dans les deux compartiments **deviennent égales**. Cet équilibre correspond à l'ascension du liquide dans le tube capillaire qui surmonte la solution (Comp.1) à une hauteur h , comme illustré dans la figure ci-dessus (expérience de Dutrochet pour mesurer la pression osmotique).

À l'équilibre du système, la pression de la colonne du liquide dite **pression hydrostatique** est égale à la pression osmotique qui arrête l'osmose :

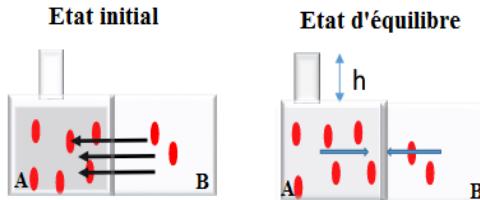
$$P_{\text{Colonne liquide}} = \pi_{Osm}$$

$$\rho_{\text{solution}} \times g \times h = \pi_{Osm} \text{ (en pascal ou N/m}^2\text{)}$$

La pression osmotique π_{osm} peut également être calculée à l'aide de la loi de Pfeffer- Van't Hoff:

$$\pi_{osm} = C_{osM} \times R \times T = i \times C_M \times R \times T$$

Où : $\rho_{solution}$ est la masse volumique de la solution, g est l'accélération terrestre, i est le facteur d'ionisation de van 't Hoff (nombre de particules en solution), C_{osM} est la concentration osmolaire du soluté, C_M sa concentration molaire, R est la constante des gaz parfaits, et T est la température absolue du système en Kelvin.



Exemple

$$C_{osM}(A) > C_{osM}(B)$$

$$C'_{osM}(A) = C'_{osM}(B)$$

La pression osmotique

est un facteur crucial dans le fonctionnement des cellules vivantes, où elle aide à réguler l'entrée et la sortie de l'eau.

Cas particuliers :

- Pour une solution contenant plusieurs solutés** : la pression osmotique de la solution est la somme des pressions osmotiques élémentaires: $\pi_{osm}(\text{Solution}) = \sum_i \pi_{osm(i)} = \pi_{osm(1)} + \pi_{osm(2)} + \dots + \pi_{osm(n)}$

$$\pi_{osm}(\text{Solution}) = R \times T \times \sum_i C_{osM(i)}$$

Donc, seuls les solutés non diffusibles participent à la pression osmotique.

- Cas de deux solutions de concentrations différentes:** dans le cas de deux solutions de concentrations différentes séparées par une membrane hémipermeable, le solvant diffuse de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée. La pression osmotique qui s'oppose à la diffusion du solvant est donné par :

$$\pi_{osm} = R \times T \times \Delta C_{osM}$$

Où ΔC_{osM} est la différence des osmolarités des deux solutions A et B en valeur absolue.

À l'équilibre du système : $P_{hydrostatique} = \pi_{osm} = \rho_{solvant} \times g \times h$

Soit :

$$\pi_{osm} = R \times T \times \Delta C_{osM} = \rho_{solvant} \times g \times h$$

- Lorsque la membrane hémipermeable permet à d'autres solutés de diffuser et faire partie du solvant

(généralement des molécules de faible taille) et empêche d'autres qui sont des macromolécules protéiques, dans ce cas les macromolécules protéiques non diffusibles exercent sur la membrane une pression osmotique appelée **pression oncotique**.

Remarques

- Deux solutions (deux milieux) dont **les pressions osmotiques sont égales**, donc leurs **osmolarités sont égales**, sont dites **isotoniques** (et ça par rapport à **une membrane**).
- En cas **d'inégalité**, la solution (milieu) la plus concentrée en soluté est dite **hypertonique** par rapport à l'autre;
- La solution (milieu) la moins concentrée en soluté (solution diluée) est dite **hypotonique** par rapport à l'autre.

IV.7. L'osmose et les hématies : phénomène de plasmolyse, turgescence et hémolyse

IV.7.1. Définition:

Les hématies ou les globules rouges GR sont des cellules du sang spécialisées dans le **transport de l'oxygène** des poumons vers les tissus. Ce sont des sacs à **hémoglobine** (une protéine qui fixe l'oxygène) recouverts d'une **membrane sélective dialysante ou semi-perméable** qui laisse passer de l'eau, l'urée, NaCl (ions) et de glucose à long terme.

IV.7.2. Caractéristiques principales :

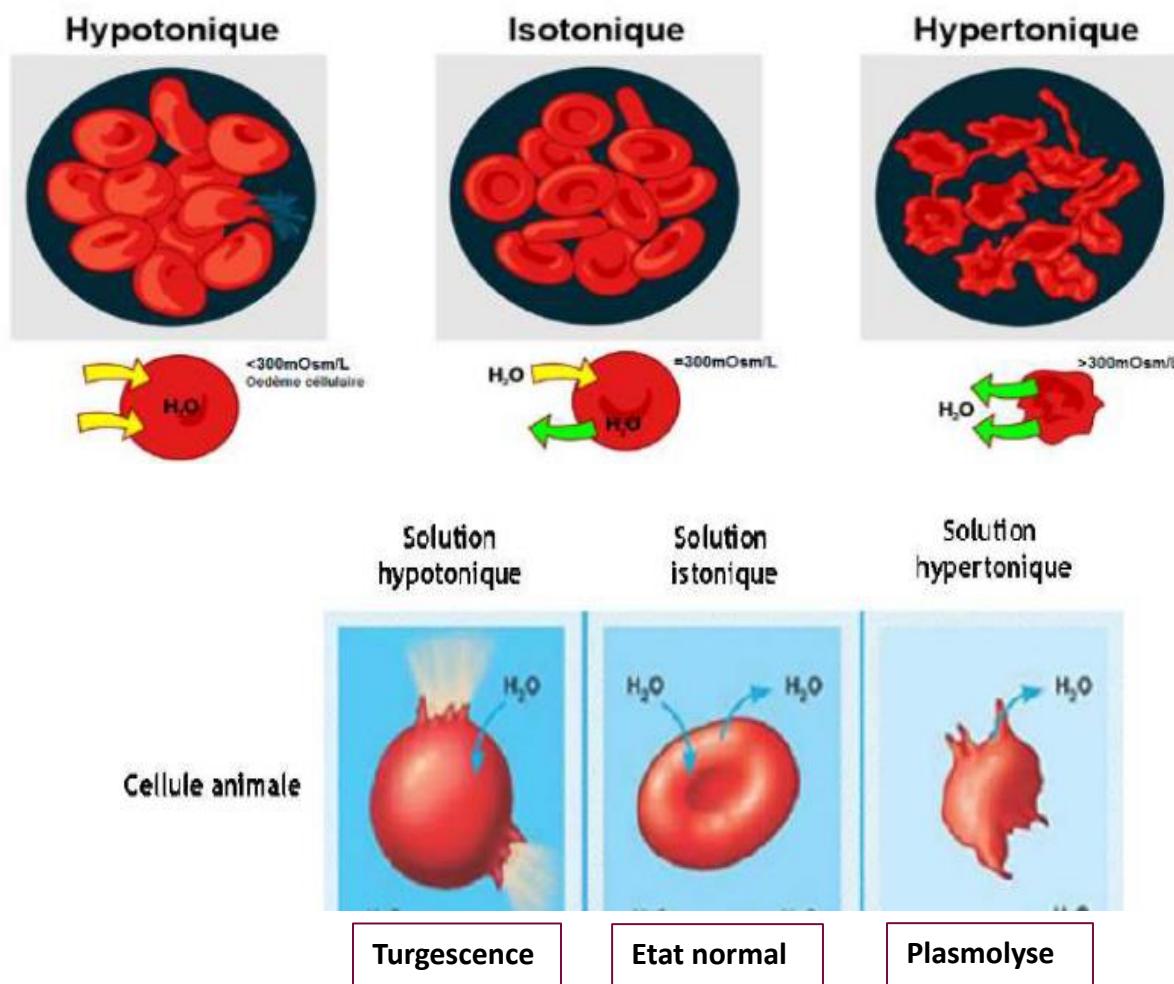
- **Forme** : disque biconcave, ce qui augmente leur surface d'échange.
- **Taille** : environ 7 à 8 micromètres de diamètre.
- **Durée de vie** : environ 120 jours.
- **Lieu de production** : moelle osseuse rouge.
- **Destruction** : principalement dans la rate et le foie.
- L'osmolarité du milieu intracellulaire des hématies est de **300 mosmol/L** dans l'état normal (ordinaire).
- Les hématies sont très sensibles au phénomène d'osmose.

La pression osmotique du plasma sanguin est d'environ 8 bars à 37°C. Les globules rouges sont en équilibre osmotique avec le plasma. La membrane plasmique étant tout à fait perméable à l'eau, l'eau pénétrera ou sortira des cellules dans le sens de son gradient de concentration.

La pression osmotique dans le milieu intracellulaire est supérieure à celle du milieu extracellulaire. L'eau passe à travers la membrane cytoplasmique du milieu hypotonique vers le milieu hypertonique et la vacuole se trouve remplie d'eau. La cellule gonfle et exerce une pression sur la paroi, pression de turgescence. La cellule est dite **turgesciente**.

Un globule rouge placé dans l'eau pure subit une pression osmotique considérable. En l'absence de contre-pressure appliquée dans le cytoplasme, l'eau pure **hypotonique** diffuse vers l'intérieur de la cellule **hypertonique** à travers la membrane. L'entrée massive d'eau dans l'hématie entraîne le gonflement puis l'éclatement du globule rouge, il y a **hémolyse** des cellules.

Réciproquement, si les globules rouges sont placés dans une solution hypertonique, ils se rétracteront. Le milieu extérieur est hypertonique entraînant la sortie de l'eau des hématies et donc le phénomène de **plasmolyse**.



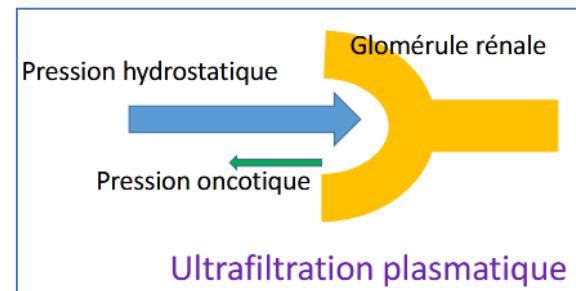
IV.8. L'osmose inverse

Lorsque la pression hydrostatique exercée sur la solution est supérieure à la pression osmotique, un flux de solvant se produit de la solution vers le solvant pur. Ce phénomène est appelé **osmose inverse**.

Exemple – Application médicale

1. L'ultrafiltration glomérulaire:

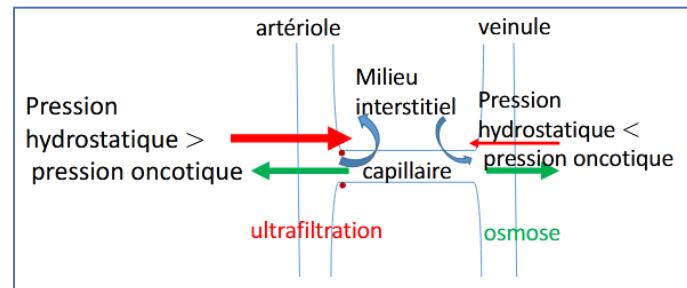
La paroi du glomérule rénal agit comme une **membrane dialysante** pour le plasma, étant imperméable aux macromolécules, tandis que les micromolécules passent librement. Lorsque la pression hydrostatique dans les artéries glomérulaires est supérieure à la pression oncotique des protéines, un flux de plasma se produit vers les tubules rénaux. Ce processus est appelé **ultrafiltration plasmatique**.



2. Phénomène de Starling :

Dans le branchement artéiole-capillaire-veinule, des échanges se produisent entre le plasma et le milieu interstitiel (intermédiaire).

Phénomène de Starling



a. Du côté artéiolaire:

La pression hydrostatique, générée par la pompe cardiaque, est supérieure à la pression oncotique, ce qui entraîne une ultrafiltration du plasma vers le milieu interstitiel.

b. Du côté veinule:

La pression hydrostatique est inférieure à la pression oncotique, permettant au solvant de pénétrer à nouveau dans l'extrémité capillaire du côté veinule. Ce processus est connu sous le nom de **phénomène de Starling**.

Résumé

- **L'ultrafiltration glomérulaire** est le processus par lequel le plasma passe des artérioles glomérulaires vers les tubules rénaux, grâce à une pression hydrostatique supérieure à la pression oncotique, à travers une paroi qui laisse passer les micromolécules mais retient les macromolécules.
- **Le phénomène de Starling** décrit les échanges entre le plasma et le milieu interstitiel dans le système artériole-capillaire-veinule, où l'ultrafiltration se produit du côté artériolaire en raison d'une pression hydrostatique supérieure, tandis que le solvant retourne dans les capillaires du côté veinule lorsque la pression hydrostatique est inférieure à la pression oncotique.

IV.8. Applications Pratiques des Propriétés Colligatives

Domaine	Application
Industrie Alimentaire	Utilisation du sel pour conserver les aliments en abaissant le point de congélation.
Médecine	Solutions salines utilisées pour l'hydratation intraveineuse, où la pression osmotique est cruciale pour éviter la déshydratation cellulaire
Chimie Analytique	Utilisation des propriétés colligatives pour déterminer la masse molaire des solutés.