

III-Propriétés colligatives

Le mot **colligatives** vient du mot latin **colligatus** qui signifie ensemble liés, c'est encore le phénomène de la diffusion passive des particules en présence d'un gradient de concentration mais ce transport a lieu entre une solution et le solvant.

L'introduction d'un soluté dans un solvant limite la liberté de déplacement des molécules de ce dernier, cette modification ne dépend que de la concentration molaire du soluté.

Les propriétés colligatives sont étudiées surtout en solutions diluées, qui peuvent souvent être traitées approximativement comme solutions idéales qui suivent la loi de Raoult.

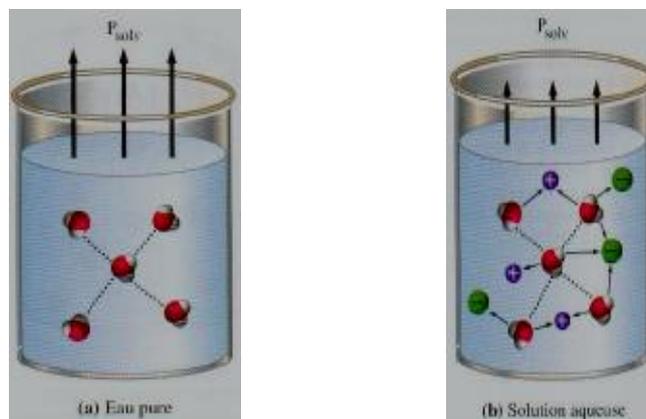
En regard du solvant pur, une solution présente :

- Un abaissement de la pression de vapeur
- Une élévation du point d'ébullition
- Un abaissement du point de congélation
- Dans certains cas, apparition d'une pression osmotique

Les propriétés colligatives peuvent être employées pour la détermination des masses moléculaires des solutés. Aux électrolytes par contre, les mesures des propriétés colligatives peuvent permettre à estimer le degré d'ionisation du soluté.

1-L'abaissement de la tension de vapeur (TONOMETRIE) :

L'introduction d'un soluté dans un solvant, abaisse le potentiel chimique de l'eau, ce qui provoque un abaissement de pression de vapeur. **L'introduction d'un soluté limite la possibilité pour les molécules du solvant de s'évaporer.**



(a) Dans le cas du solvant pur, il n'existe entre les molécules d'eau que des liaisons hydrogène (pointillés) retenant en partie ces molécules à l'état liquide. Toutefois, certaines molécules d'eau possèdent suffisamment d'énergie pour passer à l'état gazeux et créer ainsi une pression de vapeur au-dessus du liquide (P_{sol}^0).

(b) Lorsqu'un composé est dissous dans un solvant, il se forme des forces d'attraction entre le soluté et le solvant (flèches), ce qui permet la formation de la solution. Ces forces d'attractions s'ajoutent aux liaisons déjà présentes pour retenir encore plus fortement le solvant en phase liquide et diminuer la pression de vapeur de ce dernier au-dessus de la solution.

Un soluté non volatil (solide) provoque toujours une diminution de la pression de vapeur du solvant. Plus la solution contient du soluté plus l'abaissement est important. On peut évaluer l'abaissement en utilisant la loi de Raoult. Celle-ci s'applique pour une solution idéale, c'est à dire pour une solubilisation qui s'effectue sans dégagement ou absorption de chaleur.

La Loi de RAOULT

Sachant que la pression de vapeur de solvant P_A et soluté P_B est proportionnelle à la fraction molaire de solution alors :

$$P_A = P_A^0 f_A$$

$$P_B = P_B^0 f_B$$

$P_{A \text{ solvant}}$ = Pression exercée par la vapeur du solvant.

$f_{A \text{ solvant}}$ = fraction molaire du solvant dans la solution.

Pour une solution diluée P_B négligeable devant P_A

La pression de solution $P_S = P_A + P_B = P_A = P_A^0 f_A$

$$f_A + f_B = 1 \rightarrow f_A = 1 - f_B$$

Alors $P_A = (1 - f_B) P_A^0$ **Loi de Raoult**

2-EBULLIOSCOPIE :

A l'air libre, sous la pression atmosphérique, l'eau pure bout à 100°C. On atteint alors l'égalité entre les deux flux opposés de molécules d'eau.

Pour une solution aqueuse à cette température, le flux sortant de molécules d'eau est plus faible que précédemment, on doit élever la température pour le rendre égal au flux rentrant de la pression atmosphérique.

Il y a élévation du point d'ébullition de la solution par rapport celui du solvant pur.

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

$$\Delta T = K_e \omega$$

K_e = la constante ébullioscopie

Pour le même solvant, l'augmentation de la température d'ébullition de la solution par rapport à la température d'ébullition du solvant est proportionnelle à la molalité de la solution.

3-CRYOSCOPIE :

C'est à l'air libre, l'eau pure se solidifie à 0°C, on atteint alors l'égalité entre le flux liquéfaction et le flux de solidification.

Pour une solution aqueuse à 0°C, le flux de solidification devient plus faible car les molécules du solvant sont devenues moins libres en présence du soluté. Il faut donc abaisser la température si l'on veut rétablir l'égalité des flux permettant d'atteindre la solidification.

$\Delta T = T_{\text{cong. Solution}} - T_{\text{cong. solvant}}$

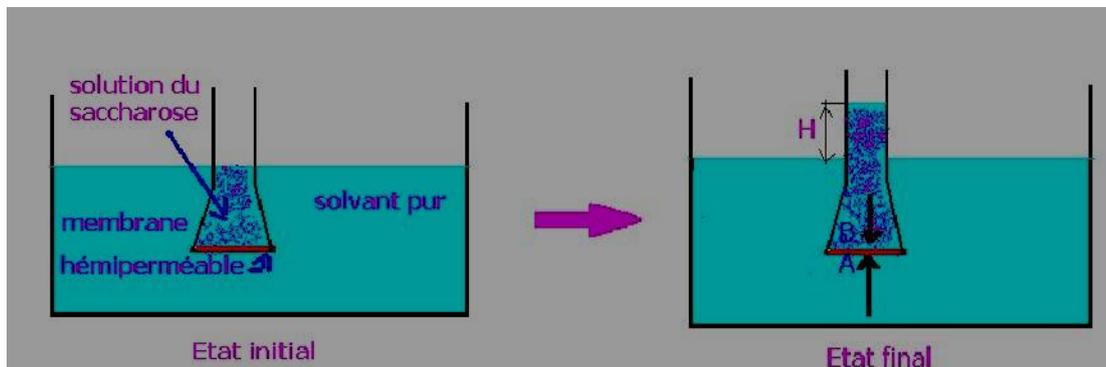
$$\Delta T_{\text{cryoscopique}} = K_C \omega$$

K_C : la constante cryoscopique

Pour tout solvant pur, la baisse de la température de congélation de la solution par rapport à la température de congélation du solvant pur est proportionnelle à la ω de la solution. Dans le cas des solutions non électrolytiques, la K_C et $\Delta T_{\text{cryoscopique}}$ ne dépendent pas de la nature de la substance, mais du nombre de molécules dissoutes.

4-Pression osmotique :

Pour mettre en évidence le phénomène de la pression osmotique on réalise l'expérience suivante.



On constate qu'il y a apparition d'une dénivellation « H » donnant lieu à une surpression hydrostatique qui équilibre les phénomènes osmotiques responsables de la pression osmotique.

La différence de pression $\Delta P = \rho g H$ apparait du côté le plus concentré et elle est proportionnelle au nombre de particules présentes dans la solution.

La pression au point A sous la membrane est supérieure à la pression au point B en dessus de la membrane $\Delta P = P_A - P_B = \rho g H$ où ρ est la masse volumique de la solution. Le solvant traverse la membrane et ce flux ne s'arrête que lorsque les forces de pression exercées de part et d'autre de la membrane soient équilibrées :

$$\Delta P = P_A - P_B = \Pi.$$

La grandeur $\Pi = \rho g H$ est appelée la pression osmotique de la solution, c'est-à-dire la pression qu'il faut exercer sur la solution pour empêcher le solvant de traverser la membrane.

- C'est la loi universelle de la pression osmotique. Elle est identique à celle des gaz parfaits $PV = nRT$.
- Elle exprime que la pression qui s'oppose au flux du solvant est égale à la pression qu'exercerait le soluté s'il était à l'état gazeux dans le même volume V de la solution.

$$PV = nRT \rightarrow \Pi = nRT/V = CRT \text{ loi de Van'tHoff}$$