

# BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS

## I. GENERALITES SUR LES SOLUTIONS :

**Solution** : Elle est obtenue par le mélange en proportions variables de 2 ou plusieurs types de molécules (gazeuse, liquide ou solide) et l'obtention d'un milieu unique homogène. La composition de la solution est déterminée par la connaissance de la concentration en soluté qui est la quantité relative de soluté par rapport à la quantité de solvant ou de solution.

a. **Concentrations** : Elles caractérisent quantitativement les solutions par les grandeurs suivantes :

1. **Fraction molaire** : La fraction molaire  $X_i$  d'un constituant  $i$  d'une solution est donné par le rapport entre le nombre de moles de l'espèce  $i$  sur le nombre total de moles dans la solution.

$$X_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\text{Nombre de moles de l'espèce } i}{\text{Nombre total de moles}}$$

$$\text{et } \sum_i X_i = \frac{\sum_i N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1$$

2. **Concentrations et titres** : Les concentrations se réfèrent au solvant et les titres à la solution.

**Concentration pondérale en poids :**

$$C_{pp} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse de solvant}} \quad \text{en kg/kg ou g/g}$$

**Titre pondéral en poids :**

$$T_{pp} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse de la solution}} \quad \text{en kg/kg ou g/g}$$

**Concentration pondérale en volume :**

$$C_{pv} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{volume du solvant}} \quad \text{en kg/L ou kg/m}^3$$

**Titre pondéral en volume :**

$$T_{pv} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{volume de la solution}} \quad \text{en kg/L ou kg/m}^3$$

**Concentration molaire en poids:**

$$C_{mp} = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{masse du solvant}} \quad \text{en moles/kg}$$

**Titre molaire en poids :**

$$T_{mp} = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{masse de la solution}} \quad \text{en moles/kg}$$

**Concentration molaire en volume :**

$$C_{mv} = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{volume du solvant}} \quad \text{en moles/L ou moles/m}^3$$

**Titre molaire en volume :**

$$T_{mv} = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{volume de la solution}} \quad \text{en moles/L ou moles/m}^3$$

**3. Concentration molaire (molalité):**

La molalité est le nombre de moles du soluté dans un kilogramme de solvant (on la note par  $C$ ).

**4. Concentration molaire moléculaire (titre molaire en volume ou molarité) :** C'est le nombre de moles de soluté dans un litre de solution (on la note par  $C'$ ).**5. Pourcentages :**

On distingue 3 types de pourcentages :

- Poids / Poids : Nombre de grammes de soluté dans 100 grammes de solution.
- Poids/volume : Nombre de grammes de soluté dans 100 ml de solution.
- Volume/volume : Nombre de ml de soluté dans 100 ml de solution.

**Exemples :**

Cas des solutions très diluées (solvant = eau et le titre molaire en volume est de l'ordre de 1 kg/litre).

Le solvant est l'eau ( $H_2O$ ) : dans un litre du solvant il y a :  $1000/18 = 55.5$  moles de  $H_2O$ .

Dans un litre de solution il y a :  $[55.5 + C \text{ (soluté)}]$  moles.

Les fractions molaires :

$$X_{(H_2O)} = 55.5 / (55.5 + C) = 1 - C / 55.5$$

$$X_{\text{(soluté)}} = C / (55.5 + C) = C / 55.5$$

$$\text{Donc } C = 55.5 X_{\text{(soluté)}}.$$

**Exemple 1 :**

a- Quelle est la concentration molaire  $C_m$  d'une solution aqueuse contenant 12g d'urée par litre de solution ? (0.2 mol/L)

b- quelle est la concentration molaire  $C_m$  d'une solution si sa concentration pondérale en urée est de 24 g/L (0.4 mol. /L)

On donne  $M_{urée}=60$  g/mol.

**Exemple 2**

On dissout 10 g d'iodure de potassium KI ( $M=166$  g/mol) dans un litre d'eau ( $M=18$ g/mol). On suppose que la solution est diluée. Calculer :

a- la molarité  $C_m$ . (60,24 mmol/L)

b- la molalité  $C_M$ . (60,24 mmol/kg)

c- la fraction molaire du KI. (0,11%).

**II. SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES**

Les propriétés des solutions dépendent du nombre de particules indépendantes du soluté dans la solution.

- Pour un soluté neutre : le nombre de particules indépendantes est  $N = 6.02 \cdot 10^{23}$  molécules /mole (Nombre d'Avogadro)
- Pour un soluté électrolytique : on a  $n$  particules :  $n\alpha_0$  molécules dissociées (qui donnent  $n\alpha_0\gamma_0$  ions) et  $n(1-\alpha_0)$  molécules neutres.
- Le nombre total de particules indépendantes est :

$$N_T = n(1-\alpha_0) + n\alpha_0\gamma_0 = n[1+\alpha_0(\gamma_0-1)] = n i_0$$

avec  $i_0 = 1 + \alpha_0(\gamma_0-1)$  où:

- ✓  $\alpha_0$  = degré de dissociation
- ✓  $\gamma_0$  = coefficient d'activité de la solution
- ✓  $i_0$  = coefficient d'ionisation ou facteur correcteur de Van't Hoff.

**Exemple :**

Toutes les molécules sont dissociées ( $\alpha_0=1$ )

$$\gamma_0 = 2 \text{ (Na}^+ \text{ et Cl}^-)$$

Si  $C=1$  mole/L on a : 1 mole de NaCl/L ; 1 mole de  $\text{Na}^+$  /L et 1 mole  $\text{Cl}^-$  /L.

Le nombre total de particules indépendantes est :

$$N_T = n(1-\alpha_0) + n\alpha_0\gamma_0 = n\alpha_0\gamma_0 = 2N.$$

Le coefficient d'ionisation :

$$i_0 = 1 + \alpha_0(\gamma_0-1) = 1+1(2-1)=2.$$

**1. Concentration molaire particulaire (osmolarité) :**

Si  $C$  représente la molarité, on a  $(N.C)$  molécules, soient  $(N.C.i_0)$  particules indépendantes. L'osmolarité est la somme du nombre de moles non dissociées et du nombre d'ions grammes dans un litre de solution.

$w_0 = C \cdot i_0 =$  nombre d'osmoles par unité de volume.  
1 osmole = N particules indépendantes.

## 2. Osmolalité :

C'est le nombre de particules dissoutes dans un kilogramme de solvant.

## 3. Equivalent-gramme :

Un équivalent-gramme par litre est la fraction d'ions grammes qui portent une charge égale à un électron gramme (Un Faraday)

$$1 \text{ Faraday (1F)} = N \cdot e = 6.02 \cdot 10^{23} \times 1.6 \cdot 10^{-19} = 96320 \text{ C}$$

## 4. Normalité:

C'est le nombre d'équivalent-gramme de soluté dans un litre de solution.

## 5. Concentration ionique:

C'est la quantité d'ions effectivement présents en solution (elle se mesure en ions-grammes par litre)

## 6. Molarité : $C = Tv/M =$ nombre de molécules neutres dans la solution.

$$C_i = Tv/m = \text{masse d'ions par unité de volume} / \text{masse moléculaire de l'ion.}$$

$$C_i^+ = n^+ C$$

$$C_i^- = n^- C$$

## 7. Osmolarité:

L'osmolarité est donnée par :  $w_i = C_i^+ + C_i^- = (n^+ + n^-) C = i_0 C$ .

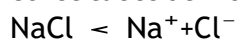
$$\text{Donc } i_0 = n^+ + n^-.$$

## 8. Concentration équivalente $C_e$ : C'est le nombre de charges effectivement présentes dans l'unité de volume de la solution. Elle se mesure en équivalents-grammes par litre (ég. /L).

$$C_e = C_i \cdot z \text{ où } z \text{ représente la valence.}$$

**Exemple 1 :** Soit une solution de NaCl de concentration  $C = 8$  moles/litre. Le coefficient de dissociation est  $\alpha_0 = 0,5$ . Déterminer le coefficient d'ionisation et l'osmolarité de la solution.

Les molécules sont chargées et la moitié d'entre elles sont dissociées, c'est à dire qu'elles sont constituées de molécules donnant chacune 2 ions selon la réaction :



Donc le coefficient d'activité est  $\gamma_0 = 2$ .

Le coefficient d'ionisation :  $i_0 = 1 + \alpha_0 (\gamma_0 - 1) = 1 + 1/2(2-1) = 3/2$ .

Il y a  $(3/2)(8N)$  particules agissantes (4N molécules + 8N ions).

L'osmolarité est :  $w_0 = C \cdot i_0 = 8 \times 3/2 = 12$  osmoles.

**Exemple 2 :** Une solution aqueuse renferme 0,02 moles /L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  complètement dissociées ( $a_0 = 1$ ). Calculer les concentrations ioniques, l'osmolarité et les concentrations équivalentes.

On a la réaction :  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$   
 Le nombre d'ions de charge (+) est  $n^+ = 2$  avec  $z^+ = 1$ .  
 Le nombre d'ions de charge (-) est  $n^- = 1$  avec  $z^- = 2$ .  
 Les concentrations ioniques sont :  
 $C_i^+ = n^+ C = 0,04 \text{ ion.g /L}$   
 $C_i^- = n^- C = 0,02 \text{ ion.g/L}$   
 Le coefficient d'ionisation est :  $i_0 = n^+ + n^- = 2 + 1 = 3$ .  
 L'osmolarité est :  $w_0 = C i_0 = 0,02 \times 3 = 0,06 \text{ osmoles /L}$   
 Et  $w_i = C_i^+ + C_i^- = 0,04 + 0,02 = 0,06 \text{ osmoles/L}$ .  
 Les concentrations équivalentes sont :  
 $C_e^+ = C_i^+ \cdot z^+ = 0,04 \text{ éq./L}$   
 $C_e^- = C_i^- \cdot z^- = 0,04 \text{ éq./L}$

### III. SOLUTION LIQUIDE-LIQUIDE (MISCIBILITE)

Soient deux liquides  $L_1$  et  $L_2$  de masse volumiques  $q_1$  et  $q_2$ , de masses  $m_1$  et  $m_2$  et de tensions superficielles  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  respectivement. S'ils sont non miscibles, ils présentent une interface qui les sépare. Par contre, s'ils sont miscibles, cette interface n'existe plus et il y a un seul liquide  $L$  de masse  $m$ , de masse volumique  $\rho$  et de tension superficielle  $\sigma$ .

On a :

le volume global est :  $V = V_1 + V_2$

La masse totale est :  $m = m_1 + m_2 = qV = q_1V_1 + q_2V_2$

La masse volumique du mélange est :

$$q = (q_1V_1 + q_2V_2) / (V_1 + V_2)$$

Lorsque les 2 liquides ne sont pas miscibles, il y a une énergie nécessaire pour séparer les 2 solutions : c'est l'énergie d'adhésion  $W_{a12}$ . Cette énergie est liée à la tension superficielle  $\sigma_{12}$  à l'interface des 2 liquides.

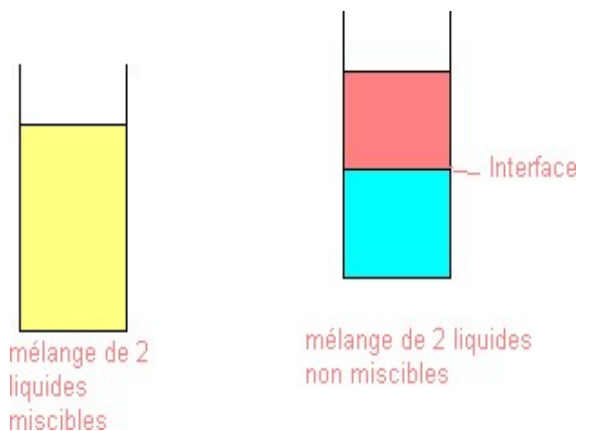
$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - W_{a12}/S$$

Avec :

$$W_{a12} = \sigma_{12}S$$

$$W_{a11} = \sigma_1S$$

$$W_{a22} = \sigma_2S$$



Où  $S$  représente la surface de l'interface.

On constate que :  $\sigma_{12} < \sigma_1 + \sigma_2$  qui implique que certaines liaisons n'ont pas été satisfaites.

et l'énergie d'adhésion est :  $W_{a12} = (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12})S$

Lorsque les 2 liquides sont miscibles, la tension superficielle  $\sigma_{12}$  est égale à 0. Le mélange est unique et toutes les liaisons sont satisfaites. L'énergie d'adhésion est alors maximale et vaut :

$$W_{a12} = (\sigma_1 + \sigma_2)S$$

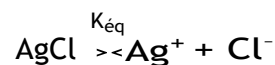
## SOLUTION D'UN SOLIDE DANS UN LIQUIDE : SOLUBILITE

En ajoutant progressivement du soluté dans le solvant, il arrive un instant où cette substance cesse de se dissoudre. On dit que le solvant est saturé (solution saturée).

On définit la solubilité comme étant la concentration du soluté dans la solution saturée.

Constante d'équilibre des sels faiblement solubles :

Soit  $\text{AgCl}$  dans l'eau :



La **constante d'équilibre** est définie par :

$$K_{\text{éq}} = (a_{\text{Ag}^+})(a_{\text{Cl}^-}) / (a_{\text{AgCl}})$$

Où  $a$  est l'activité chimique

$a = 1[C]$  Pour les solutions diluées.

$$K_{\text{éq}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

**Produit de Solubilité :** C'est le produit des concentrations ioniques dans le cas d'une solution saturée.

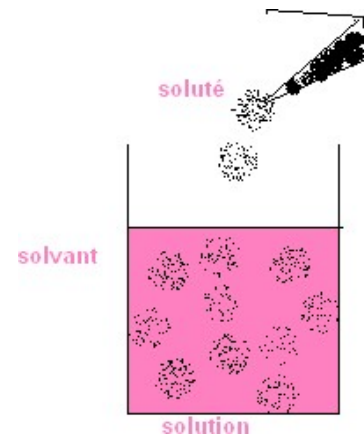
$$K_{\text{pc}} = K_{\text{éq}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{1}$$

$K_{\text{pc}}$  (à  $T = \text{Cte}$ ) Représente la valeur maximale que peut prendre le produit des concentrations.

Si  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_{\text{pc}}$  la solution n'est pas saturée

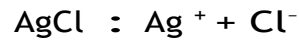
Si  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{pc}}$  la solution est en équilibre

Si  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{\text{pc}}$  la solution est saturée et il y a précipité d' $\text{AgCl}$  selon la formule :



**Relation entre solubilité et produit de solubilité:** La connaissance des concentrations en ions dans la solution nous permet de calculer les constantes  $K_{\text{ég}}$  et  $K_{\text{pc}}$ .

- Pour le chlorure d'argent AgCl, par exemple, on a:



On a:

$$K_{\text{pc}} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

Comme  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] < [\text{Ag}^+] = 10^{-5} \text{ ion.g/L}$  qui est la solubilité.

- Pour le fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$ :

$$K_{\text{pc}} = [\text{Ca}^{2+}].[\text{F}^-]^2 = 4 \cdot 10^{-11}$$

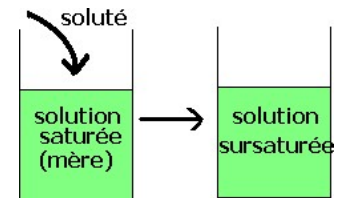


$$\begin{aligned} \text{Comme } 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] < K_{\text{pc}} = [\text{Ca}^{2+}].[2\text{Ca}^{2+}]^2 = 4 \cdot 10^{-11} < [\text{Ca}^{2+}] \\ = 2.15 \cdot 10^{-4} \text{ ion.g/L} \end{aligned}$$

#### IV. CRISTALISATION D'UNE SOLUTION PAR REFROIDISSEMENT

La cristallisation est la précipitation de la phase solide à partir des solutions aqueuses ou organiques. Elle s'effectue soit par refroidissement de ces solutions (diminution de la solubilité des corps cristallisés) soit par l'évaporation d'une partie du solvant. Certains cristaux formés contiennent des molécules d'eau et sont appelés des hydrates cristallins.

Avec la diminution de la température  $T$ , les vitesses des molécules diminuent et il y a formation des premiers centres de cristallisation (germes). La vitesse de cristallisation dépend de:

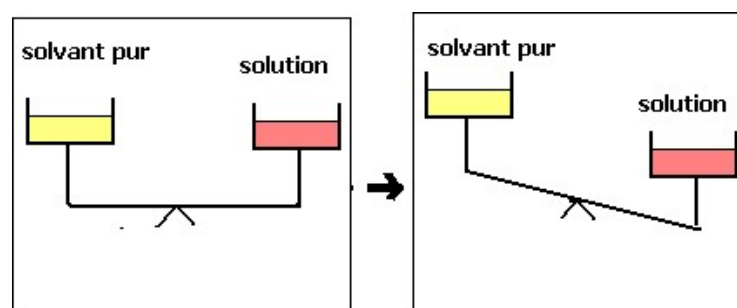


- Degré de sursaturation
- Formation des germes
- Impuretés
- Propriétés physico-chimiques du solvant et de soluté

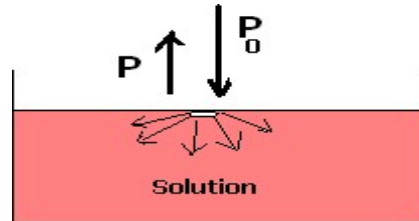
#### V. LOIS DE RAULT

##### 1. Tonométrie :

Dans le vide et à une température constante ( $T = \text{Cte}$ ) on considère une balance dont les plateaux portent 2 masses d'une solution et d'un solvant pur.



On constate que l'équilibre ne dure pas longtemps et que le plateau contenant la solution s'abaisse. C'est une distillation isotherme ( $T = \text{Cte}$ ). Ce déséquilibre s'explique par le fait que la pression de vapeur du solvant est plus basse dans la solution que dans le solvant pur.



Cet abaissement de pression de vapeur dans la solution est proportionnel au nombre de particules dissoutes par unité de masse du solvant, c'est-à-dire à l'osmolalité de la solution:  $\Delta P = K_T \frac{C_m}{M}$

Où

$C_m$  = concentration de la solution

$\frac{C_m}{M}$  = osmolalité,

$K_T$  = Constante tonométrique

## 2. Ebullioscopie:

Lorsque la pression de vapeur d'une solution diminue, la température d'ébullition de cette solution augmente. On doit donc chauffer d'avantage jusqu'à ce que la pression de vapeur soit égale à la pression atmosphérique  $P_0$ .

L'accroissement de la température d'ébullition  $T$  est proportionnel à l'osmolalité de la solution.

$$\Delta T_e = K_e \frac{C_m}{M}$$

Où

$C_m$  = concentration de la solution

$\frac{C_m}{M}$  = osmolalité,

$K_e$  = Constante ébullioscopique

## 3. Cryoscopie :

La température de congélation d'une solution est plus basse que celle du solvant pur. Cet abaissement de la température de congélation est proportionnel à l'osmolalité de la solution: l'osmolalité de la solution.

$$\Delta T_c = K_c \frac{C_m}{M}$$



Où

$C_m$  = concentration de la solution

$\frac{C_m}{M}$  = osmolalité,

$K_c$  = Constante cryoscopique

Remarques importantes :

- Les constantes  $K_c$  et  $K_T$  sont négatives: exemple pour l'eau  $K_c = -1.86 \text{ }^\circ\text{C.kg/mole}$ .
- La température est exprimée en  $^\circ\text{C}$  dans les lois de Raoult,
- Avec les lois de Raoult on peut déterminer les masses molaires des solutés dans des solutions diluées.

Exemples :

1. Une solution contient 4.5 g d'un soluté non dissocié dans 125 g d'eau. Le point de congélation de la solution est de  $-0.372 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calculer la masse molaire du soluté si  $K_c = -1.86 \text{ }^\circ\text{C.kg/mole}$ .

Osmolalité:  $\frac{C_m}{M}$

$$\frac{C_m}{M} = \Delta T_c / K_c = -0.372 \text{ }^\circ\text{C} / -1.86 \text{ }^\circ\text{C.kg/mole} = 0.2 \text{ mole/kg.}$$

Comme  $C_m = 4.5/125 = 36 \text{ g/kg}$ , on obtient  $M = 36/0.2 = 180 \text{ g/mole}$  ( glucose).

où :  $z$  = valence ( + pour un anion et - pour un cation)

$F$  = Faraday

$zF$  = Charge portée par une mole d'ions

$C$  = Concentration molaire