

## 23 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

### 3 - FORCE IONIQUE « I » D'UNE SOLUTION

La solution est constituée de "k" ions, chacun ayant une concentration  $C_k$  et une valence  $z_k$ . La force ionique s'écrit:

$$I = \frac{1}{2} \sum_k C_k z_k^2 \quad [I] = \text{mol/l}$$

Rappel:  $z_{Al^{3+}} = +3$ ;  $z_{O^{2-}} = -2$ ;  $z_{H^+} = +1$

La **force ionique** intervient dans l'**activité chimique** des ions. Pour  $I < 0.05 \text{ mol/l}$ , cette intervention s'exprime par la formule "**Debye-Hückel**":

$$\log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{\frac{I}{I_0}}$$

$I_0$  : force ionique de référence (1 mol/l)

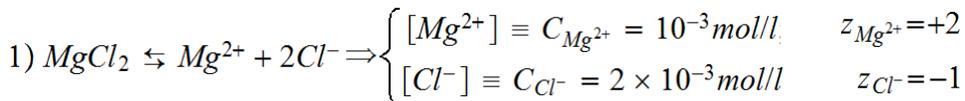
#### Exercice 9:

Calculer le coefficient d'activité de l'ion chlorure dans  $MgCl_2$  de concentration  $10^{-3} \text{ mol/l}$  et dans  $LaCl_3$  de même concentration.

Conclure (*La*: Lanthanium).

#### Réponses:

## 24 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

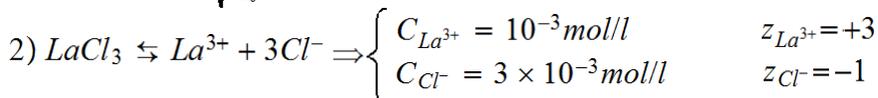


On calcule la force ionique de la solution:

$$I = \frac{1}{2} \sum_k C_k z_k^2 = \frac{1}{2} [C_{Mg^{2+}} \times (+2)^2 + C_{Cl^-} \times (-1)^2] \\ = \frac{1}{2} [10^{-3} \times (+2)^2 + 2 \times 10^{-3} \times (-1)^2] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$I < 5 \times 10^{-2} \Rightarrow$  on applique la fomule de "**Debye-Hückel**":

$$\log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{\frac{I}{I_0}} = -0,5 (-1)^2 \sqrt{3 \times 10^{-3}} \Rightarrow \gamma_{Cl^-} = 0.9389$$



$$I = \frac{1}{2} \sum_k C_k z_k^2 = \frac{1}{2} [C_{La^{3+}} \times (+3)^2 + C_{Cl^-} \times (-1)^2] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$I < 5 \times 10^{-2} \Rightarrow \log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{\frac{I}{I_0}} = -0,5 (-1)^2 \sqrt{6 \times 10^{-3}} \\ \Rightarrow \gamma_{Cl^-} = 0.9147$

Conclusion: Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  **varie** avec la force ionique  $I$ , et si  $I_1 < I_2 \Rightarrow \gamma_1 > \gamma_2$

## 25 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

### 4 - POTENTIEL CHIMIQUE

L'énergie d'un système varie par la variation du nombre de moles de toute espèce "i" de ce système. Ceci confère à l'espèce "i" un potentiel dit **potentiel chimique** " $\mu_i$ " qu'on définit par:

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad [\mu_i] = J/mol$$

$\mu_i^0(T)$  : potentiel de "i" dans son **état standard**.

L'**état standard** d'un corps c'est son état physique le plus **stable**, pour  $T$  donnée et  $P_{atm}$ . A 298K, l'état standard de l'eau est **liquide**.

Si la solution est **idéale**,  $\mu_i$  s'écrit:

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right)$$

Remarque:

Lorsque deux phases coexistent à l'**équilibre**, leurs **températures**, **pressions** et **potentiels chimiques** sont **égaux**.

## 26 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

### Exercice 10:

- 1) Calculer la variation du potentiel chimique du glucose lorsqu'à 27°C, sa concentration dans l'eau passe de  $C_1 = 0.1 \text{ mmol/l}$  à  $C_2 = 0.2 \text{ mmol/l}$ .
- 2) Pourquoi, dans une solution aqueuse, le potentiel chimique  $\mu$  de l'eau est-il plus faible que dans l'eau pure?

Réponses:

$$1) C_1 < 1 \text{ mmol/l} \Rightarrow \text{solution idéale} \Rightarrow \mu_{g_1}(T) = \mu_g^0(T) + RT \ln\left(\frac{C_1}{C_0}\right)$$

$$C_2 < 1 \text{ mmol/l} \Rightarrow \text{solution idéale} \Rightarrow \mu_{g_2}(T) = \mu_g^0(T) + RT \ln\left(\frac{C_2}{C_0}\right)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mu_{g_2} - \mu_{g_1} &= RT \ln \frac{C_2}{C_1} \\ &= 8.31 \times 300 \times \ln 2 = 1730 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

2) Concentration de l'eau pure:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{1000}{18 \times 1} = 55.5 \text{ mol/l} \quad \rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g/l}$$

## 27 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

Concentration de l'eau en solution aqueuse:

$$\text{Si } V_{\text{solution}} = 1l \Rightarrow n_{\text{eau}} < 55.5 \text{ moles} \Rightarrow C_2 = \frac{n_{\text{eau}}}{V_{\text{solution}}} < 55.5 \text{ mol/l}$$

$$\text{On a : } \mu_2 - \mu_1 = RT \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right)$$

$$a_1 = \gamma_{1_{\text{eau}}} \frac{C_1}{C_0}$$

$$\gamma_{1_{\text{eau}}} = 1 \text{ car c'est un corps pur}$$

$$a_2 = \gamma_{2_{\text{eau}}} \frac{C_2}{C_0}$$

$$\gamma_{2_{\text{eau}}} = 1 \text{ car c'est un solvant}$$

$$\Rightarrow \mu_2 - \mu_1 = RT \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$

$$C_2 < C_1 \Rightarrow \mu_2 - \mu_1 < 0 \Rightarrow \mu_2 < \mu_1$$

Donc le potentiel chimique de l'eau en solution ( $\mu_2$ ) est plus faible que celui de l'eau pure ( $\mu_1$ ).

## 28 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

### 5 - OSMOLARITE D'UNE SOLUTION

Pour une solution à un seul soluté, elle se définit par:

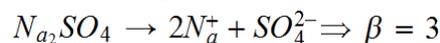
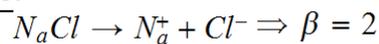
$$\omega = [1 + \alpha(\beta - 1)]C$$

$$\omega = \frac{n_{\text{osmoles du soluté}}}{V_{\text{solution}}} : \text{osmolarité de la solution. } [\omega] = \text{osmol/l}$$

$$C = \frac{n_{\text{moles du soluté}}}{V_{\text{solution}}} : \text{molarité de la solution. } [C] = \text{mol/l}$$

$\beta$  : nombre d'ions qui résultent de la dissociation du soluté s'il s'agit d'un **électrolyte**.

Exemples:



$\beta = 1$  s'il s'agit d'un **non-électrolyte**  $\Rightarrow \omega = C$

Exemples:



## 29 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

$\alpha$  : coefficient de dissociation de Vant'Hoff.

$$\alpha = \frac{\text{nbre de moles dissociées}}{\text{nbre de moles initiales}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

Exemples:

→ HCl, électrolyte fort:  $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

nbre de moles dissociées = nombre de moles initiales  $\Rightarrow \alpha = 1$

→ HCOOH, électrolyte faible:  $HCOOH \rightarrow H^+ + HCOO^-$

nbre de moles dissociées < nombre de moles initiales  $\Rightarrow \alpha < 1$

→ glucose, non-électrolyte.

nbre de moles dissociées = 0  $\Rightarrow \alpha = 0$

Remarques

→ Si la solution est composée de  $i$  solutés ( $\alpha_i, \beta_i, C_i, \omega_i$ ), l'osmolarité totale s'écrit:

$$\omega = \sum_i \omega_i = \sum_i [1 + \alpha_i(\beta_i - 1)]C_i$$

## 30 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

→ On parle d'osmolalité lorsque  $C$  exprime la molalité.

$$\omega = [1 + \alpha(\beta - 1)]C$$

$\omega = \frac{n_{\text{osmoles du soluté}}}{m_{\text{solvant}}}$  : osmolalité de la solution.  $[\omega] = \text{osmol/kg}$

$C = \frac{n_{\text{moles du soluté}}}{m_{\text{solvant}}}$  : molalité de la solution.  $[C] = \text{mol/kg}$

### Exercice 11:

Dans 1l d'eau on a 5.85g de NaCl et 18g de glucose (180g/mole).

Calculer l'osmolarité de la solution.

Réponses:

$$\omega = \omega_{NaCl} + \omega_{Glucose}$$

\* NaCl :

$$\omega_{NaCl} = [1 + \alpha(\beta - 1)]C_{NaCl}$$

$$\alpha = 1; \beta = 2 \Rightarrow \omega_{NaCl} = 2C_{NaCl} = 0.2 \text{osmol/l}$$

$$C_{NaCl} = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{5.85}{58.5 \times 1} = 0.1 \text{mol/l}$$

**31 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS** Pr B. Boutabia-Chéraitia

\* Glucose :

$$\omega_{\text{Glucose}} = C_{\text{Glucose}} = 0.1 \text{osmol/l}$$

$$C_{\text{Glucose}} = \frac{m}{MV} = \frac{18}{180 \times 1} = 0.1 \text{mol/l}$$

$$\omega = 0.2 + 0.1 = 0.3 \text{osmol/l} = 300 \text{mosmol/l}$$