

Etat de la matière et caractérisation

PASS UE 3A

Solène Querellou-Lefranc
MCU-PH Biophysique

Etat de la matière et caractérisation

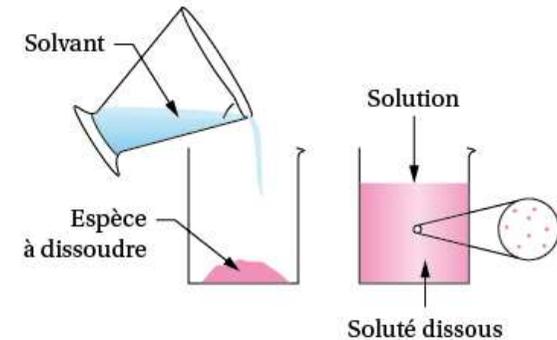
- A. Structure moléculaire de la matière - Energie (PR)
- B. Solides, liquides, gaz, solutions
Potentiel chimique
- C. Changements d'état, pression de vapeur
- D. Propriétés colligatives: osmose, cryométrie, ébulliométrie

Etat de la matière et caractérisation

- A. Structure moléculaire de la matière - Energie (PR)
- B. Solides, liquides, gaz, solutions
Potentiel chimique
- C. Changements d'état, pression de vapeur
- D. Propriétés colligatives: osmose, cryométrie, ébulliométrie

B.2.3. Solutions

- Une « solution » est composée d'un **solvant** (liquide) et d'un **soluté** (liquide, solide, gazeux)
- En général, une solution est une solution aqueuse et le soluté est solide
- Propriétés des solutions dépendent de leur composition qualitative mais surtout quantitative
- Nécessiter de caractériser les solutions
- Introduction aux notions de dissolution et de dissociation (électrolytes)



B.2.3. Solutions

Définition: système dispersé constitué de 2 ou plusieurs composants

Phase dispersante + 1 ou plusieurs phases dispersées
(majoritaire) (minoritaires; particules +/- fines)

Dispersion au stade moléculaire = solution

B.2.3. Solutions

Solution = Solvant	+ Soluté(s)
composé majoritaire	corps dissous dans le solvant
liquide	composé(s) minoritaire(s)
	solide, liquide ou gaz
	(avant mise en solution)

Cas d'un mélange de liquides: solvant = liquide le + abondant

Soluté sous forme d'ions: solution électrolytique (conduction courant)

(ex: eau salée avec Na^+ et Cl^-)

Soluté sous forme de molécules neutres: solution non électrolytique

(ex: eau sucrée avec molécules de saccharose)

Température **T**

Sol° insaturée: peut encore dissoudre du soluté

Sol° saturée: ne peut plus dissoudre de soluté

Pression **P**

Sol° sursaturée: contient plus de soluté dissous qu'à l'équilibre

B.2.3. Solutions

- Certains solutés (L, S, G) mis en solution (eau) ont une propriété essentielle: conductivité du courant
- Apparition d'ions secondaires à la rupture des molécules par le solvant (eau)
- Introduction à la dissociation
- Électrolyte fort: électrolyte totalement dissocié dans l'eau
- Électrolyte faible: partiellement dissocié, avec en présence des ions, des molécules du soluté et celles du solvant

B.2.3. Solutions

Solutions micromoléculaires ou cristalloïdes:

Les molécules contiennent quelques dizaines d'atomes (exemples : urée, glucose, NaCl)

Solutions macromoléculaires:

Les molécules contiennent entre 10^3 et 10^9 atomes (exemple : ADN)

Les solutions macromoléculaires, à l'opposé des solutions micromoléculaires, ne traversent pas certaines membranes

Agglomérats de très nombreuses et petites molécules du même ordre de taille que certaines macromolécules

B.2.3. Solutions idéales

Une solution est dite **idéale** si les différentes interactions intermoléculaires sont d'intensités égales (solvant \leftrightarrow solvant, soluté \leftrightarrow solvant, soluté \leftrightarrow soluté), autrement dit si la présence du soluté ne modifie en aucune façon les forces intermoléculaires existant dans le solvant pur.

Une solution tend vers **l'idéalité** au fur et à mesure qu'on la **dilue**.

B.2.3. Solutions idéales

Ne peuvent être considérées comme des solutions idéales:

- solutions électrolytiques non diluées ($C > 10^{-3} \text{ M}$)
- solutions macromoléculaires car les volumes des molécules de macromolécules et de solvant sont très différents

B.2.3. Composition des solutions

Solides :

Quantité dissoute très variable, mais finie (saturation)

Gaz :

Quantité dissoute, fonction de la pression partielle (Loi de Henry)

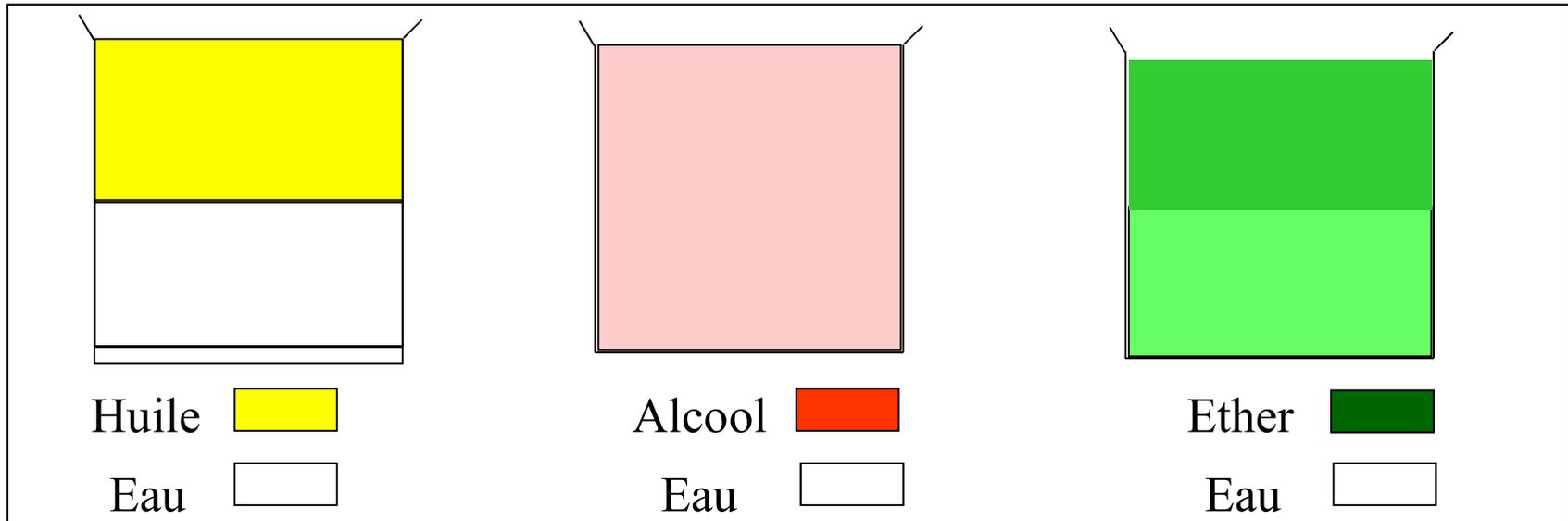
Liquides :

miscibles: se mélangent en une seule phase, quelles que soient les quantités respectives en présence (*exemple : alcool et eau*)

non miscibles: restent séparés, la phase la plus lourde restant au fond du récipient (*exemple: huile et eau*). Par agitation, formation de très fines gouttelettes (émulsion)

partiellement miscibles: se mélangent jusqu'à une certaine concentration de soluté au-delà de laquelle apparaît une démixtion (équivalent de saturation) avec l'apparition de deux phases liquides, chacune ayant une proportion de soluté et de solvant différente (*exemple : eau et éther*)

Mélange de 2 liquides



B.2.4. Expression de la composition quantitative d'une solution

Les propriétés des solutions dépendent de leur composition qualitative (réactions chimiques) et surtout quantitatives (osmose et pression osmotique, abaissement de la pression de vapeur, élévation du point d'ébullition, abaissement du point de congélation).

Différents modes d'expression de la quantité de soluté en solution:

- ⇒ fraction molaire
- ⇒ concentration massique
- ⇒ concentration molaire et concentration molale
- ⇒ concentration équivalente
- ⇒ concentration osmolaire et concentration osmolale

B.2.4.1. Fraction molaire

n_1 moles d'un composé 1 (solvant)

n_2 moles d'un composé 2 (soluté)

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Cas général: n_i moles d'un composé i

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad n_{tot} = \sum_i n_i \quad \sum_i x_i = 1$$

Analogie avec la pression partielle d'un gaz dans un mélange

La notion de la fraction molaire ne fait appel à aucune distinction solvant-solutés et est indépendante des conditions de mesure (notamment de la température).

B.2.4.1. Fraction molaire

- En solutions biologiques, la fraction molaire de l'eau est toujours très proche de 1 et celles des solutés très petites devant 1.
- Exemple : solution de 36 g de glucose ($M = 180 \text{ g/mol}$) dans un litre (soit 1000 g) de solution aqueuse ($M = 18 \text{ g/mol}$ pour l'eau) :

$$n_{\text{glucose}} = 36 / 180 = 0,2 \text{ moles}$$

$$n_{\text{eau}} = 1000 / 18 = 55,55 \text{ moles}$$

$$f_{\text{glucose}} = 0,2 / (0,2 + 55,55) = 0,00358$$

$$f_{\text{eau}} = 55,55 / (0,2 + 55,55) = 0,99641$$

B.2.4.2. Concentration massique

Rapport de la masse (m) de solutés au volume (V)

soit de solution, soit du solvant (plus rarement)

$$C_m = \frac{m}{V_{sol}}$$

Masse du composé (soluté)

$Kg.m^{-3}$ (SI)

$g.l^{-1}$

Volume de la solution (ou du solvant)

Remarques :

* V dépend de la température

* La concentration massique est la manière habituelle de préciser la concentration en biologie

* La concentration massique est parfois exprimée en utilisant la masse, plutôt que le volume de solvant :

exemple : glucosé à 5 % (50 g de glucose pour 1000 g de solution)



Exemple: glycémie normale

glycémie en g/l

1 g/l

Équivalent en mol/l

Équivalent en mol/l ?

Masse molaire glucose 180 g/ mole

180g → 1 mole

1g → 0.00555 moles ou 5.5 *mmol/l*

B.2.4.3. Concentration molaire: Molarité

$$C = \frac{n}{V_{sol}}$$

$$C = \frac{m}{V_{sol} M} = \frac{C_m}{M}$$

Nombre de moles du composé (soluté)

Masse molaire du composé

$mol.m^{-3}$ (SI)

$mol.l^{-1}$

molarité de l'eau : $\frac{1000}{18} = 55,556 \text{ mol/l}$

$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$

B.2.4.4. Concentration molale: Molalité

$$M_o = \frac{n}{m_{\text{solvant}}}$$

Nombre de moles du composé (soluté)

Masse du solvant

mol.Kg^{-1} (SI)

mol.g^{-1}

Nb: sol^o aqueuse diluée: molarité = molalité

1L = 1Kg

Vsol^o = Vsolvant

B.2.4.5. Concentration équivalente

La dissociation des composés ioniques ou l'ionisation de composés polaires mis en solution produisent des **ions**, porteurs de charges positives ou négatives. La quantité d'ions formés s'exprime en **équivalents**.

La **concentration équivalente** est exprimée en équivalents par litre de solution (**Eq.L⁻¹**, plus souvent **mEq.L⁻¹**) ou par kilogramme de solvant (nombres voisins pour les solutions aqueuses diluées).

B.2.4.5. Concentration équivalente

Si l'ion a une charge z et une **concentration molaire C** ,
sa concentration équivalente C_{eq} est égale $z.C$

Exemple : Solution contenant 10 mmol.L^{-1} de CaCl_2 et 5 mmol.L^{-1} de CaCO_3 :

<i>(si $\alpha = 1$)</i>		mmol.L ⁻¹	mEq.L ⁻¹
$\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{++} + 2 \text{Cl}^-$	Ca^{++}	10	20
	Cl^-	20	20
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{2-}$	Ca^{++}	5	10
	CO_3^{2-}	5	10

$\Rightarrow (\text{Cl}^-) = 20 \text{ mEq.L}^{-1} ; (\text{Ca}^{++}) = 30 \text{ mEq.L}^{-1} ; (\text{CO}_3^{2-}) = 10 \text{ mEq.L}^{-1}$

$\Rightarrow \Sigma(\text{anions})_{\text{Eq.L}^{-1}} = \Sigma(\text{cations})_{\text{Eq.L}^{-1}}$

"principe d'électroneutralité" des solutions

B.2.4.6. Concentrations osmolaire et osmolale

En milieu liquide, les molécules de solvant et de soluté, neutres ou ioniques, se déplacent les unes par rapport aux autres et chacune d'entre elles constitue "une entité cinétique".

Une **osmole (osm)** représente un nombre d'entités cinétiques égal au nombre d'Avogadro. Ce nombre est rapporté soit au **volume de solution (osmolarité, osm.L^{-1})**, soit à la **masse de solvant (osmolalité, osm.kg^{-1})**.

Constante d'Avogadro $\approx 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

B.2.4.6. Concentrations osmolaire et osmolale

L'osmolarité et l'osmolalité dépendent respectivement de la molarité (mol.L^{-1}) et de la molalité (mol.kg^{-1}) mais aussi du **degré de dissociation** α ($\alpha = n \text{ dissociées} / n \text{ total}$) du soluté.

Exemple : en solution,

- \Rightarrow 5 mmol.L^{-1} d'urée (molécule neutre) correspondent à 5 mosm.L^{-1}
- \Rightarrow 10 mmol.L^{-1} de NaCl ($\alpha = 1$; 2 mol Na^+/Cl^-) correspondent à 20 mosm.L^{-1}
- \Rightarrow 5 mmol.L^{-1} de A^-B^+ correspondent à 7,5 mosm.L^{-1} avec $\alpha = 0,5$

→ 2,5 mosm.L^{-1} pour AB
2,5 mosm.L^{-1} pour A^-
2,5 mosm.L^{-1} pour B^+

En résumé

		$A_p B_q$	\leftrightarrow	$p A^{z+}$	+	$q B^{z'-}$
Etat initial		$C_{mol} = n/V$		0		0
Etat à équilibre	C_{mol}	$C_{mol} = C(1-\alpha)$		$C_{mol} = pC\alpha$		$C_{mol} = qC\alpha$
	C_{osm}	$C_{osm} = C(1-\alpha)$		$C_{osm} = pC\alpha$		$C_{osm} = qC\alpha$
	C_{eq}	$C_{eq} = 0$ (non ionisé)		$C_{eq} = (pC\alpha) z$		$C_{eq} = (qC\alpha) z'$

α Coefficient de dissociation (partiel ou total)
 z et z' Charges des molécules ionisées
 p et q Coefficients stoechiométriques (équilibre de l'équation)

Concentration	Mesure	Unité SI	Sous-unités usuelles
Massique	La masse par unité de volume*	kg/m ³	g/l, ng/ml, etc...
Molaire	La quantité de matière par unité de volume de solution	mol/m ³	mmol/l, etc...
Molale	La quantité de matière par unité de masse de solvant	mol/kg	mmol/l d'eau
Osmolaire	Le nombre d'entités cinétiques par unité de volume de solution	osm/m ³	mosm/l, etc...
Osmolale	Le nombre d'entités cinétiques par unité de masse de solvant	osm/kg	mosm/l d'eau
Equivalente	Le nombre de charges par unité de volume*	Eq/m ³	mEq/l

* : Il s'agit le plus souvent du volume de solution

Ionogramme sanguin

BIOCHIMIE - Biochimie générale					
<input type="checkbox"/> Sodium	<i>W</i>	142	132-146	mmol/L	
<input type="checkbox"/> Potassium	<i>W</i>	↓ 3.3	3.5-5.0	mmol/L	
<input type="checkbox"/> Chlore	<i>W</i>	105	99-109	mmol/L	
<input type="checkbox"/> Réserve alcaline	<i>W</i>	↑ 32	20-31	mmol/L	
<input type="checkbox"/> Glucose mmol/L	<i>W</i>	↓ 3.7	3.9-5.8	mmol/L	
<input type="checkbox"/> soit Glucose en g/L	<i>W</i>	↓ 0.67	0.70-1.05	g/L	
<input type="checkbox"/> Urée	<i>W</i>	3.3	2.5-7.5	mmol/L	
<input type="checkbox"/> Créatinine µmol/L	<i>W</i>	58	40-66	µmol/L	
<input type="checkbox"/> soit Créatinine en mg/L	<i>W</i>	6.6	4.5-7.5	mg/L	
<input type="checkbox"/> Albumine	<i>W</i>	39	34-50	g/L	
<input type="checkbox"/> Calcium mmol/L	<i>W</i>	↓ 1.72	2.08-2.65	mmol/L	
<input type="checkbox"/> soit Calcium en mg/L	<i>W</i>	↓ 69	83-106	mg/L	
<input type="checkbox"/> Calcium total corrigé en fonction de l'albumine	<i>W</i>	↓ 1.74	2.08-2.62	mmol/L	
<input type="checkbox"/> Interprétation	<i>W</i>	La for			
BIOCHIMIE - Thyroïde					
<input type="checkbox"/> TSH Ultrasensible	<i>W</i>	↑ 124	0.400-4.00	mUI/L	
<input type="checkbox"/> Thyroglobuline	<i>W</i>	3.69	1.60-61.3	µg/L	
<input type="checkbox"/> Ac anti-thyroglobuline	<i>W</i>	<25.0	<33.0	kU/L	

B.3. Etat gazeux

GAZ

Ensemble d'atomes ou de molécules indépendants les uns des autres, dont l'énergie d'agitation thermique est bien supérieure aux énergies de liaison intermoléculaire.

GAZ PARFAITS

Un gaz est dit parfait s'il est suffisamment éloigné de ses conditions de liquéfaction (pression faible, température élevée)

Les propriétés de l'état gazeux sont alors caractéristiques et les lois qui les régissent sont simples

B.3. Etat gazeux

DESCRIPTION MACROSCOPIQUE (aspect qualitatif)

Lois observables simples, traduisant la dépendance entre les variables d'état du gaz parfait :

- ⇒ quantité de matière **n**
- ⇒ volume **V**
- ⇒ pression **P**
- ⇒ température **T**

DESCRIPTION MICROSCOPIQUE (aspect quantitatif)

Théorie cinétique des gaz (comportement des molécules réelles lors des collisions)

B.3.1. Relations entre les variables d'états

- *Relation Pression- Volume* (n et **T** constants)
Loi de Boyle-Mariotte
- *Relation Volume - Température* (n et **P** constants)
Loi de Charles
- *Relation Pression - Température* (n et **V** constants)
Loi de Gay-Lussac
- Equation d'état des gaz parfaits

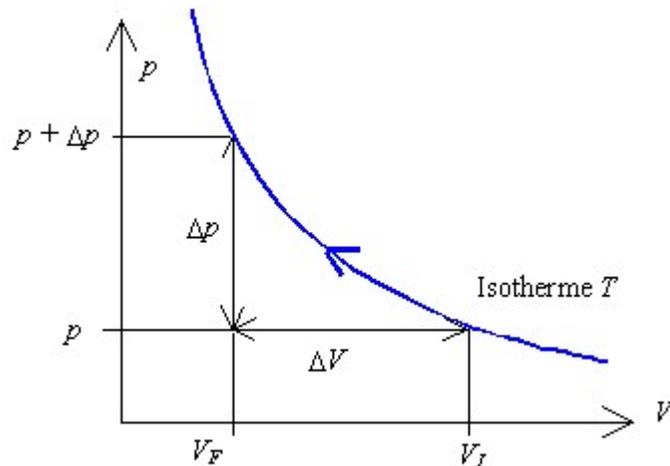
$$PV = nRT$$

B.3.1.1. Etat gazeux

Loi de Boyle-Mariotte

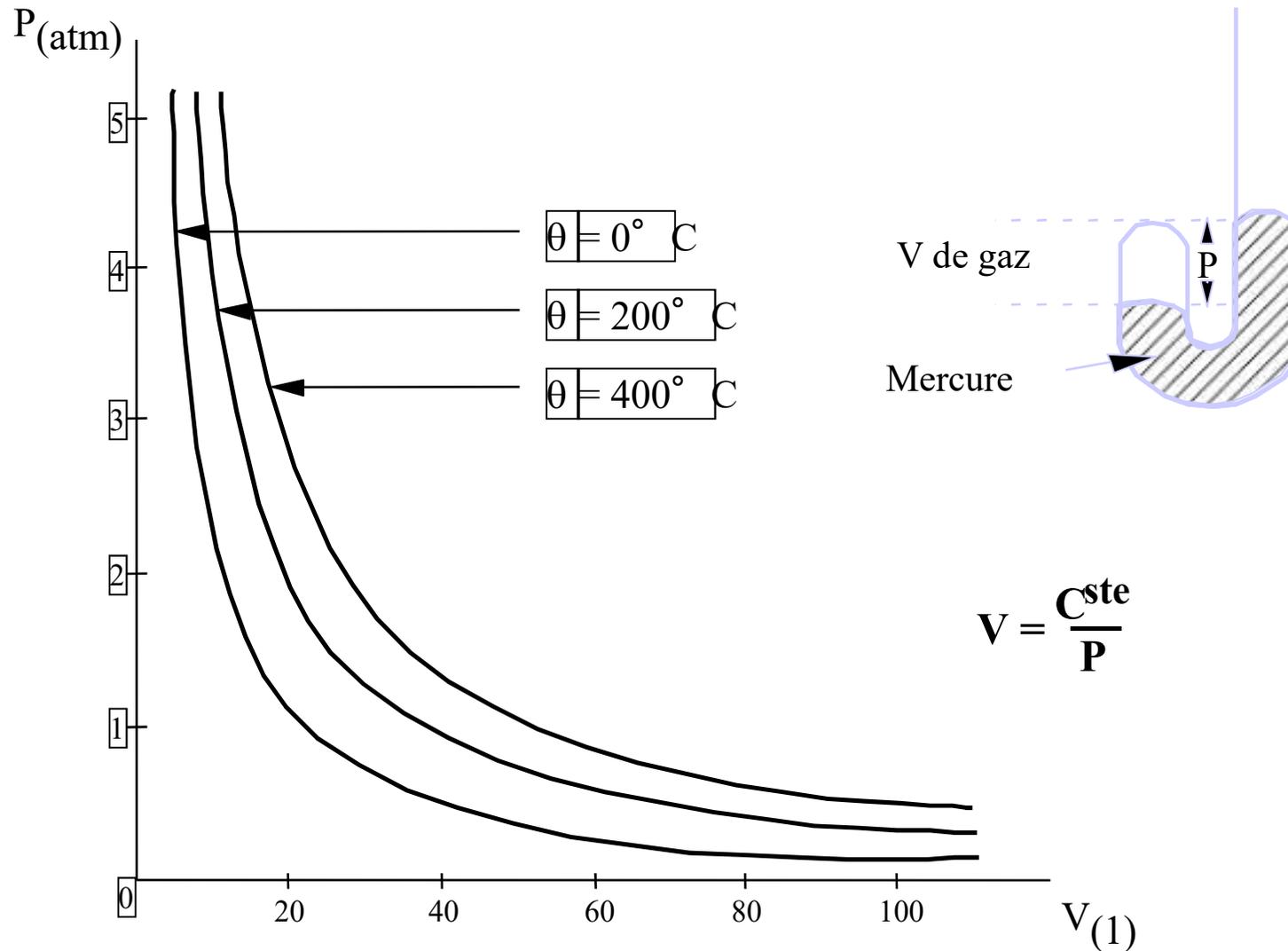
(Robert BOYLE physicien et chimiste irlandais- Edme MARIOTTE physicien et botaniste français)

A température constante, pour une masse de gaz donnée, le diagramme pression –volume est une branche d'hyperbole équilatère (isotherme)



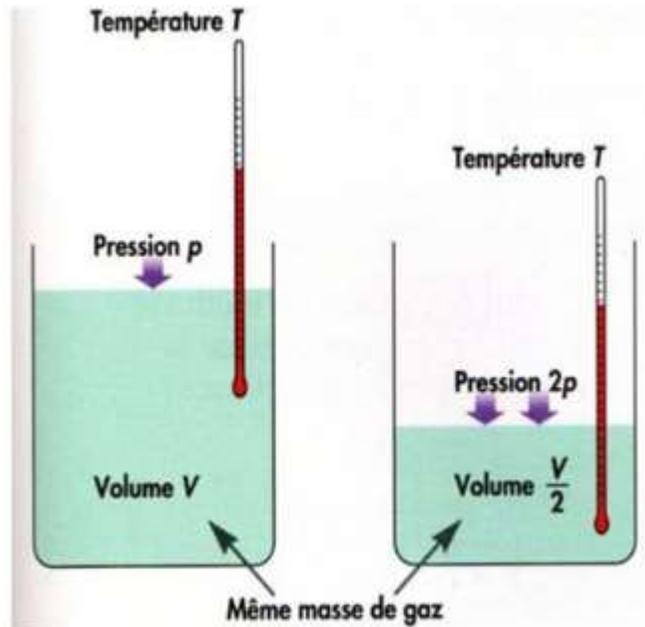
$$pV = K$$

B.3.1.1. Relation Pression- Volume

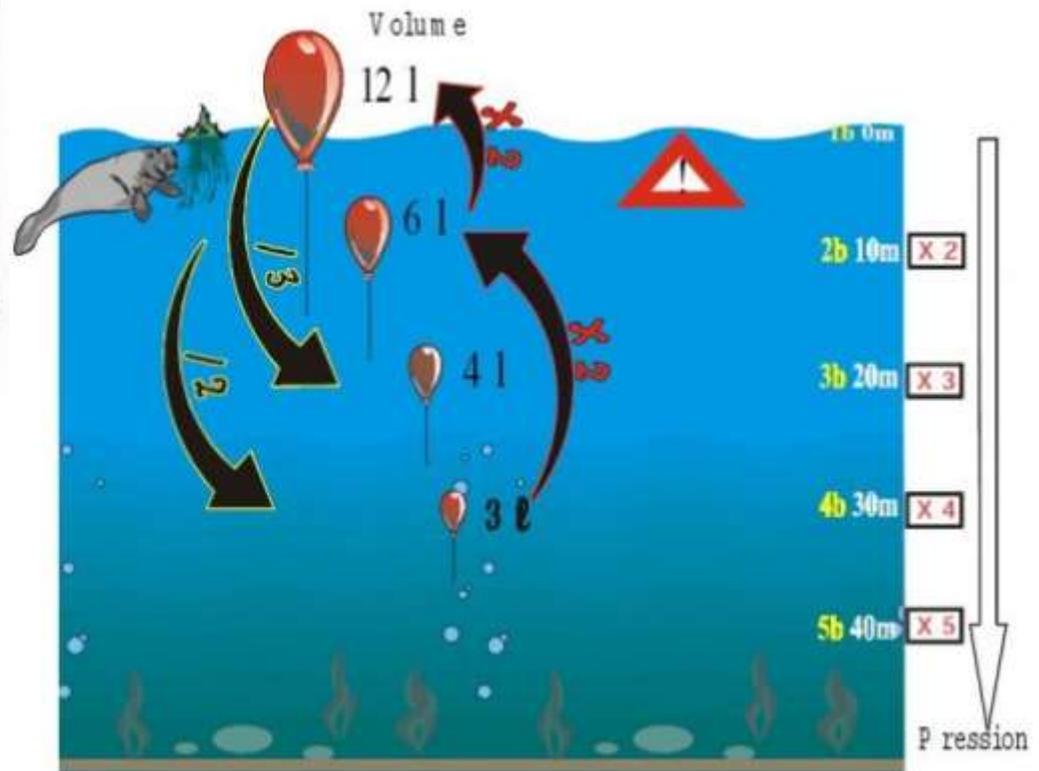


COURBES ISOTHERMES ($PV = C^{ste}$)

B.3.1.1. Application



Accident barotraumatique
ou de décompression en plongée bouteille



B.3.1.1. Application



A 150 m d'altitude



A 2000 m d'altitude

B.3.1.2. Etat gazeux

Loi de Charles (Jacques CHARLES physicien français)

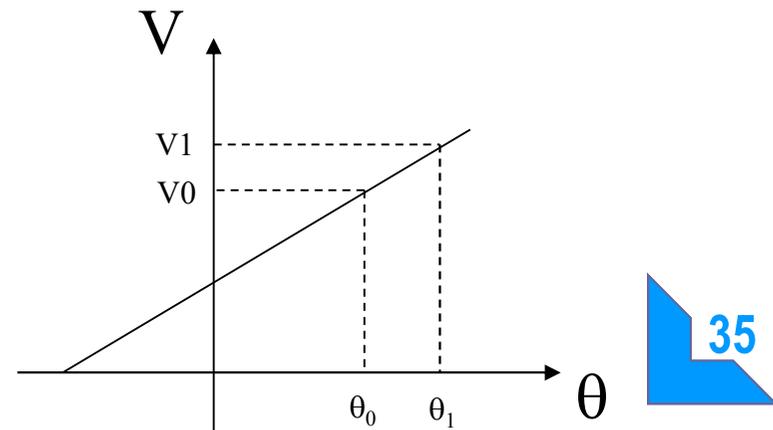
A pression constante, pour une masse de gaz donnée, la variation relative de volume est fonction de la variation de température:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha \Delta \theta$$

V_0 volume de la masse de gaz considéré à la température θ_0

$\Delta V = V_1 - V_0$ (V_1 volume occupé à la température θ_1)

$\Delta \theta = \theta_1 - \theta_0$



B.3.1.2. Etat gazeux

Loi de Charles:

$$\Delta V_{\theta} = V_{\theta} - V_0$$

$$\frac{\Delta V_{\theta}}{V_0} = \alpha \Delta \theta = \frac{V_{\theta} - V_0}{V_0}$$

$$V_{\theta} = V_0(1 + \alpha \Delta \theta)$$

$$V_{\theta} = V_0(1 + \alpha \Delta \theta)$$

α : coefficient de dilatation, identique pour tous les gaz

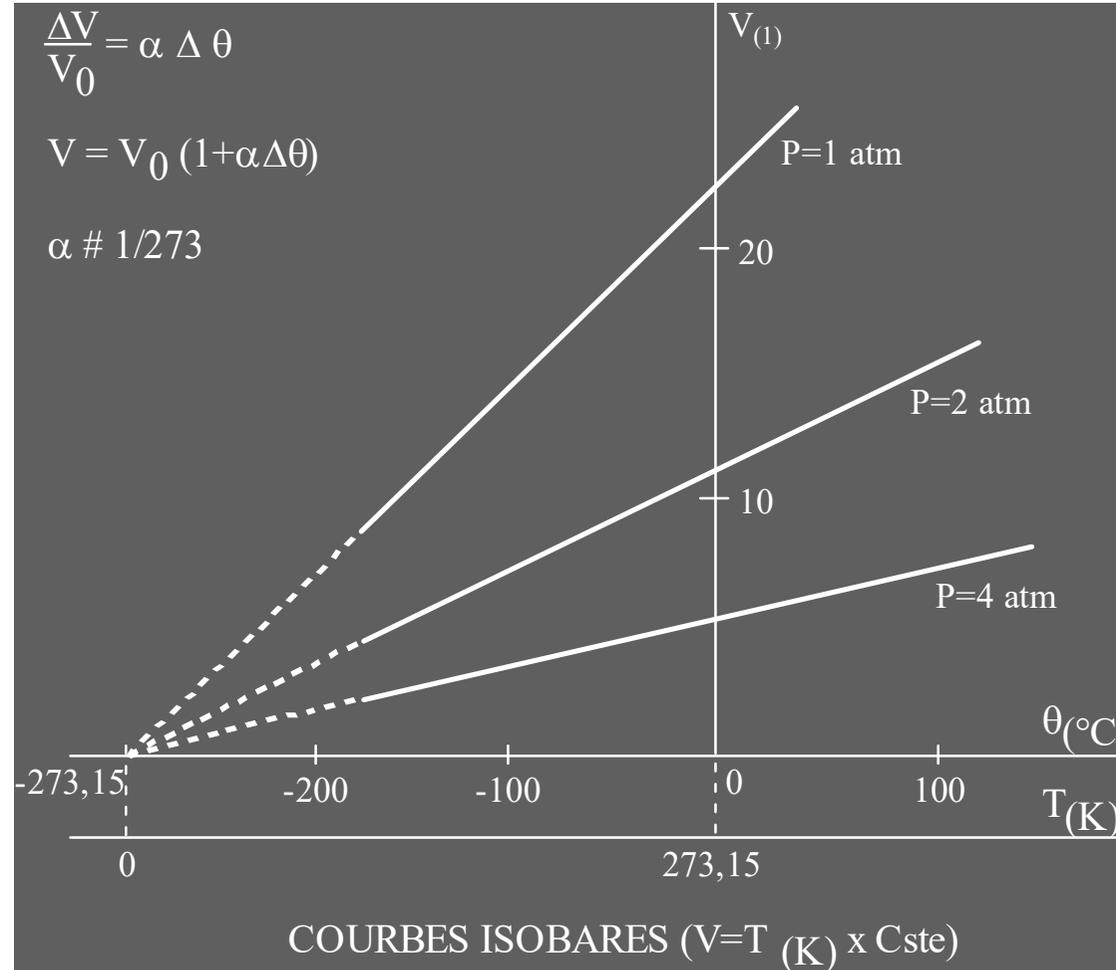
$$\alpha \approx \frac{1}{273}$$

B.3.1.2. Application



B.3.1.2. Relation Volume- Température

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = C^{ste}$$



COURBES ISOBARES ($V / T = C^{ste}$)

B.3.1.3. Etat gazeux

Loi de **Gay-Lussac** (Louis Joseph GAY-LUSSAC chimiste et physicien français)

A volume constant, pour une masse de gaz donnée, la variation relative de pression est une fonction linéaire de la variation de température

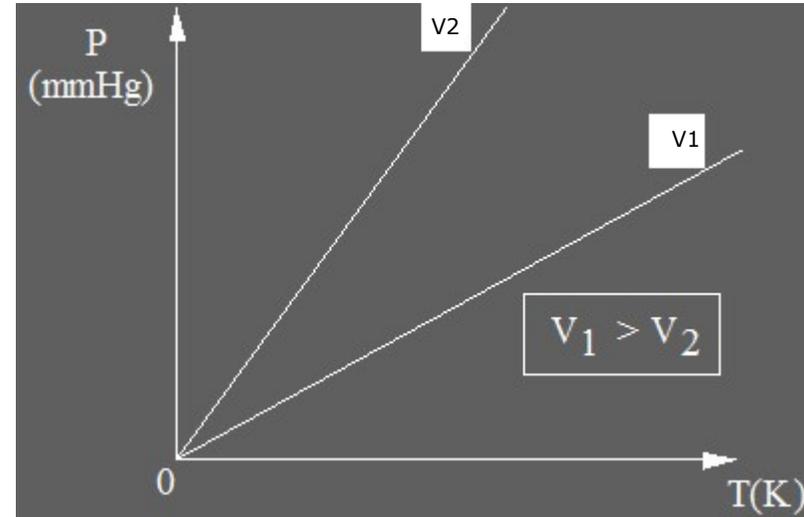
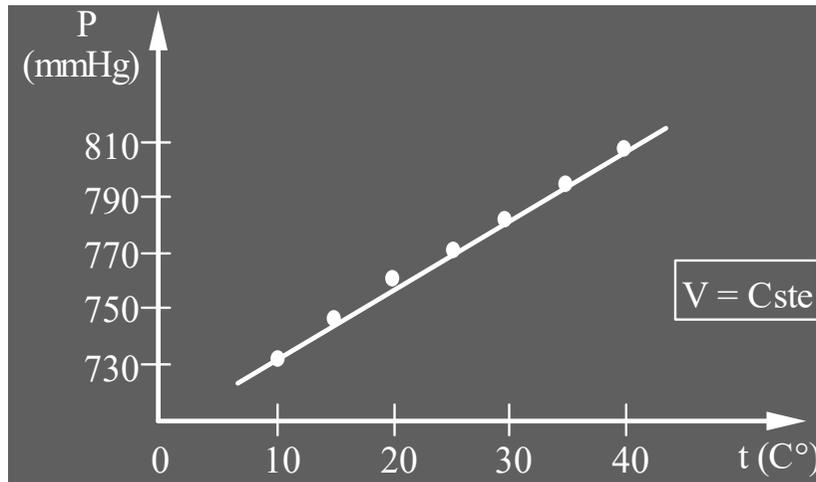
$$\frac{\Delta p}{p_0} = \beta \Delta \theta$$

β coefficient de compressibilité

$$p_\theta = p_0(1 + \beta \Delta \theta)$$

Nb: A 0° C, sous une pression de 760 mm Hg,
1 mole de tout gaz parfait occupe un volume de 22.4 L

B.3.1.3. Relation Pression- Température



$$\frac{\Delta P}{P_0} = \beta \cdot \Delta \theta$$

$$P = P_0 (1 + \beta \Delta \theta)$$

$$\beta \# 1/273$$

COURBES ISOCHORES
(P / T = C^{ste})

B.3.1.3. Application

Circuit frigorifique

Azote dans circuit frigorifique

si circuit étanche (n et V constants), les rapports de P/T doivent rester constants au cours du temps

B.3.1.4. Equation des gaz parfaits

Équation d'état: $f(P, V, T) = 0$

Obtention d'une telle équation en appliquant les lois précédentes pour une masse de gaz donnée d'un gaz parfait

A 0° ,	V_0	P_0	(état I)
A θ° ,	$V_\theta = V_0 (1 + \alpha\theta)$	P_0 constante	(état II)
A θ° ,	V_0 constant	$P_\theta = P_0 (1 + \beta\theta)$	(état III)
A θ° ,	V	P	(état IV)

Application Boyle-Mariotte (états II et IV) à la température θ :

$$PV = P_0 V_\theta = P_0 V_0 (1 + \alpha\theta) \quad \text{équation 1}$$

Application Boyle-Mariotte (états III et IV) à la température θ :

$$PV = P_\theta V_0 = P_0 V_0 (1 + \beta\theta)$$

$$\longrightarrow \alpha = \beta = 1/273$$

B.3.1.4. Equation des gaz parfaits

posons $r = P_0 V_0 \alpha$

l'équation 1 devient:

$$pV = p_0 V_\theta = p_0 V_0 (1 + \alpha \theta)$$

$$pV = r \left(\frac{1}{\alpha} + \theta \right) = r(273 + \theta) = rT$$

r dépend de la nature et de la masse du gaz

B.3.1.5. Constante des gaz parfaits R

D'après la loi d'Avogadro, pour une mole de gaz, le volume molaire gazeux normal est de 22,414 litres ($0,022414 \text{ m}^3$) à 0° C ($273,15 \text{ K}$) sous une atmosphère ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), soit :

$$r = P_0 V_0 \alpha \quad \frac{22,414 \times 1}{273,15} = 0,08206 \text{ L.atm.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = R$$

Attention
unités

$R = 8,3143 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, en unités internationales ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$ et $\text{J} = \text{N.m}$)

$$1,013 \cdot 10^5 * 22,4 \cdot 10^{-3} * \frac{1}{273} = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = R$$

Equation d'état pour n moles de gaz parfait: $PV = n RT$

B.3.1.5. Constante des gaz parfaits R

- *Loi d'Avogadro*

un volume égal de gaz, à la même température, contient le même nombre de molécules.

ou équivaut

le nombre de molécules de gaz (idéal) dans un volume donné est indépendant de la nature du gaz

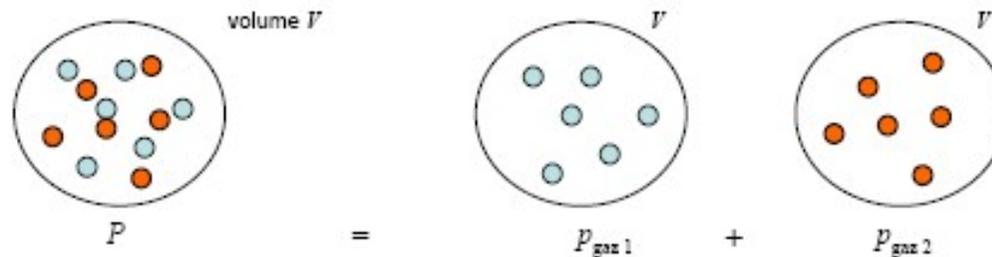
B.3.2. Pression partielle d'un gaz: loi de Dalton

Pression totale $P = \sum_i p_i$

Pression partielle:

Pression qu'exercerait le gaz i
s'il était seul dans le même volume,
à la même température

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$



B.3.3. Théorie cinétique des gaz (aspect quantitatif)

- Correspond à *l'étude microscopique* du comportement et des interactions des molécules de gaz
- Théorie basée sur une *approche statistique* utilisant la *distribution de Boltzmann*
- Obtention des grandeurs macroscopiques telles que P, T, V

B.3.3. Théorie cinétique des gaz (aspect quantitatif)

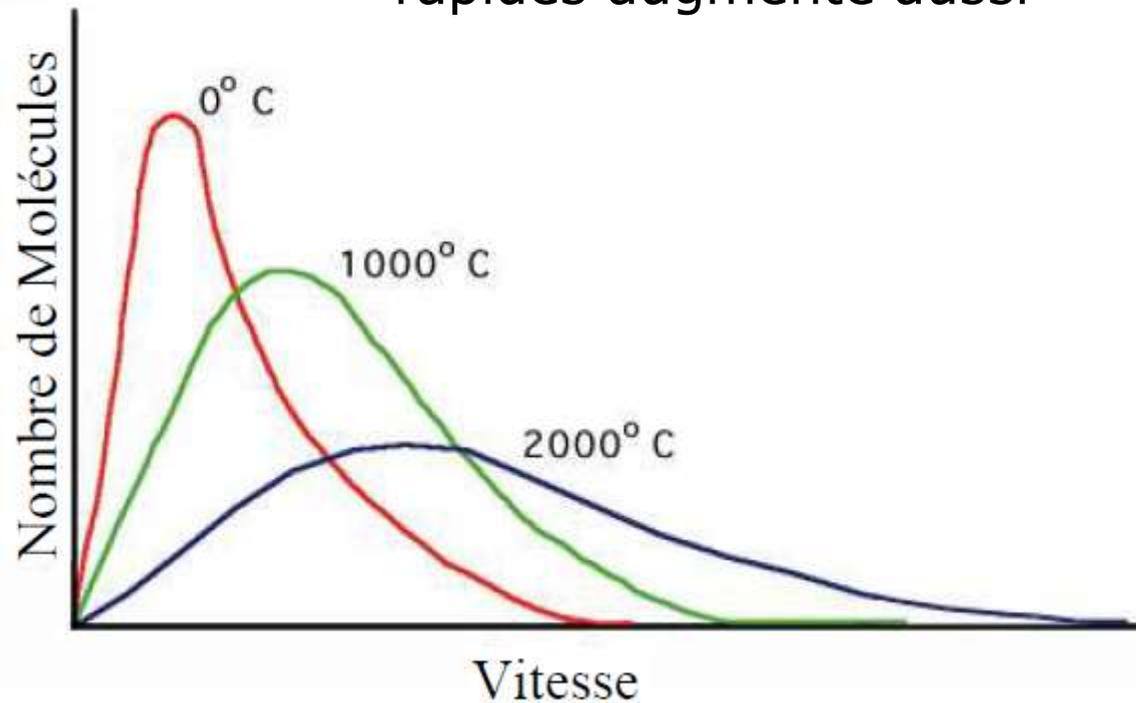
Cette théorie explique les principales propriétés des gaz (pression et diffusion)

Hypothèses (pour les gaz parfaits) :

- molécules ponctuelles, en mouvement incessant et désordonné, sans interaction entre elles
- déplacement en ligne droite entre chaque collision
- chocs élastiques (conservation de E_C)
- les molécules n'ont pas toutes la même vitesse, la même direction, ni la même E_C individuelle, mais E_C totale est constante

Distribution de Maxwell-Boltzmann

Si T augmente, le nombre de molécules rapides augmente aussi



B.3.3. Théorie cinétique des gaz

soit p molécules de masse individuelle m se déplaçant à des vitesses $v_1, v_2, v_3..$; chacune possèdent une certaine énergie cinétique

$$E_1 = \frac{1}{2}mv_1^2; E_2 = \frac{1}{2}mv_2^2; E_i = \frac{1}{2}mv_i^2$$

énergie cinétique moyenne d'une molécule \bar{E} :

$$\bar{E} = \frac{E_1 + E_2 + E_i}{p} = \frac{\sum E_i}{p} = \frac{\sum \frac{1}{2}mv_i^2}{p} = \frac{1}{2}m \frac{\sum v_i^2}{p}$$

et

$$\bar{E} = \frac{1}{2}mv_e^2$$

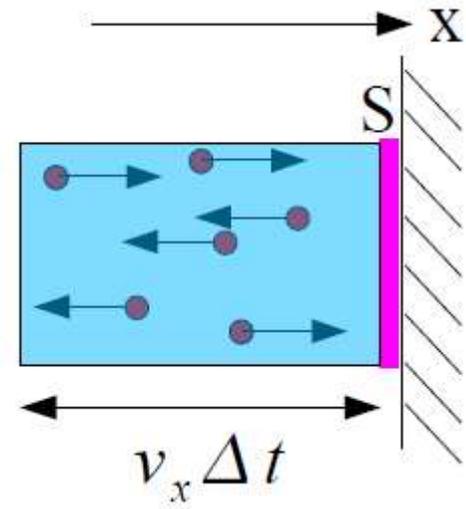
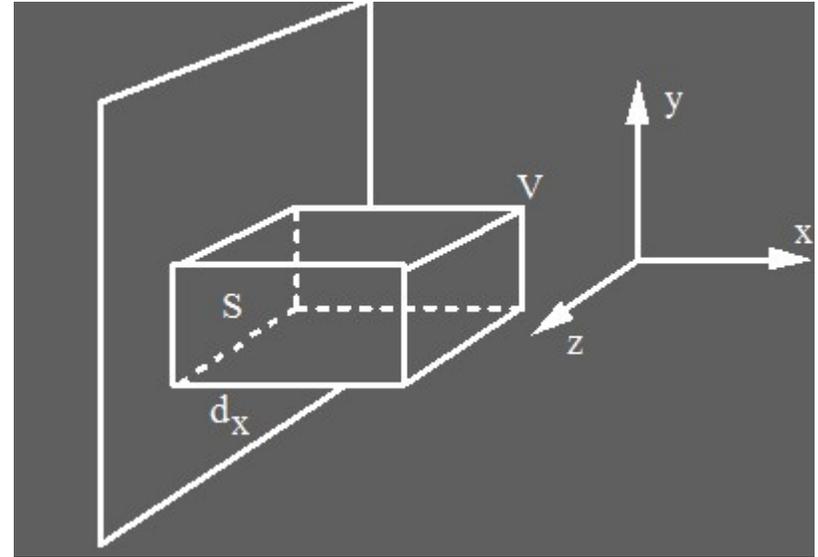
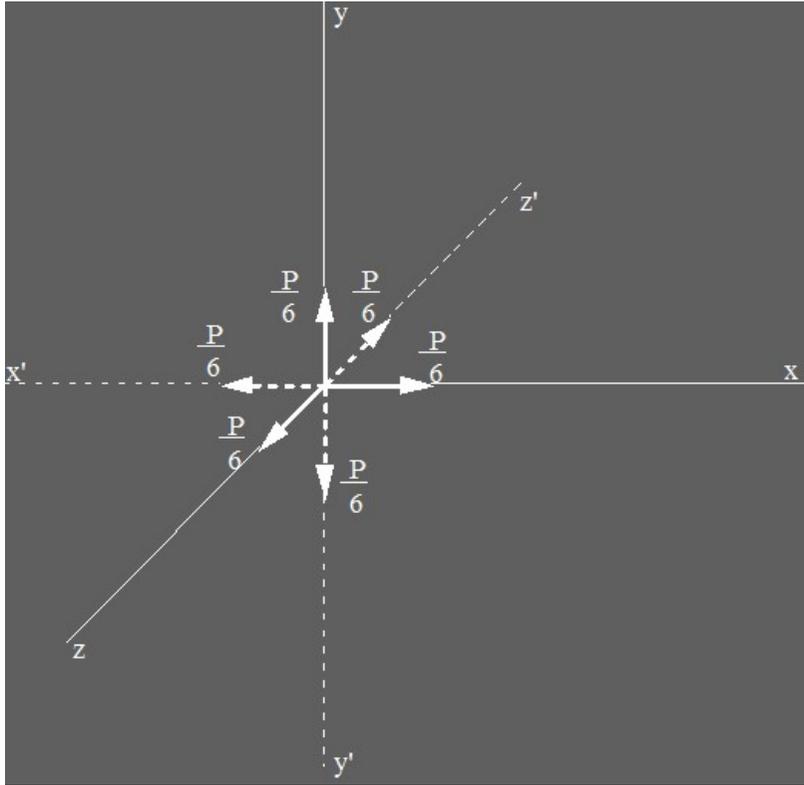
B.3.3. Théorie cinétique des gaz

$$v_e = \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{p}}$$

vitesse quadratique moyenne ou vitesse efficace des molécules

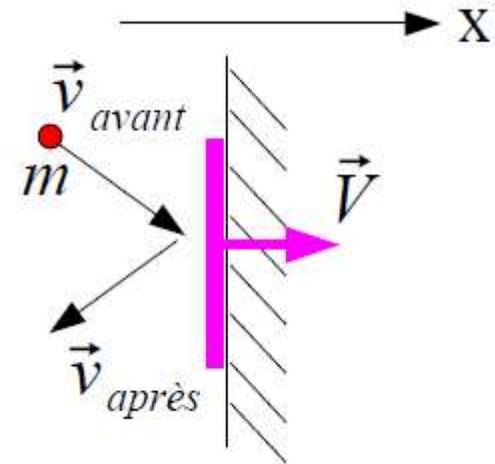
diffère de vitesse moyenne: $\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_i}{p}$

Vitesse quadratique moyenne tient compte des probabilités des vitesses en fonction des températures



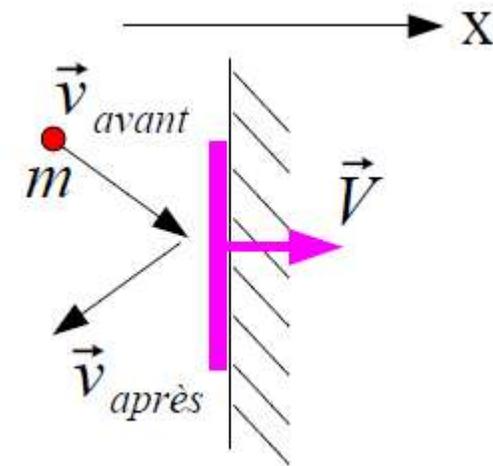
B.3.4. Pression d'un gaz

- Lorsqu'*une molécule* de gaz de *masse m* arrive sur la paroi S du récipient perpendiculairement à une *vitesse v*, le choc étant élastique, la variation de quantité de mouvement est de $mv - (-mv) = 2mv$
- Dans le *temps dt*, la *surface S* reçoit les molécules contenues dans le *volume Sdx* et se déplaçant selon *xx'*
- La pression d'un gaz parfait basée
- sur la compréhension de l'agitation moléculaire
- et la quantité de mouvement



B.3.4. Pression d'un gaz

- n_0 nombre de molécules par unité de volume
- **Force** = $m v_x / d_t$ (MLT⁻²) (F = masse*accélération)
- **Pression** = Force / Surface (ML⁻¹T⁻²)



$$\frac{n_0}{6} S dx \cdot 2mv = \frac{n_0 S m v}{3} dx$$

Quantité de mouvement pour une molécule ($2mv$)
selon **axe x** (dans le **sens xx'**)

le choc de ces molécules exerce sur la paroi une force F

$$F dt = \frac{n_0 S m v dx}{3}$$

$$F = \frac{n_0 S m v}{3} \frac{dx}{dt} = \frac{n_0 S m v^2}{3}$$

B.3.4. Pression d'un gaz

- En réalité, c'est un ensemble de molécules
- Prendre en compte la vitesse efficace v_e

$$F = \frac{n_0 S m v_e^2}{3}$$

$$P = \frac{F}{S} = \frac{n_0 m v_e^2}{3}$$

B.3.4. Pression d'un gaz

- Considérons maintenant N molécules dans un volume V de gaz
 $N = n_0 V$

$$p = \frac{1}{3} \frac{N m v_e^2}{V}$$

soit

$$pV = \frac{1}{3} N m v_e^2$$

- Correspondance avec la loi de Boyle-Mariotte:

n : nombre de moles

N : nombre total de molécules réelles dans le volume V

$$N = n \mathcal{N}$$

\mathcal{N} Nombre d'Avogadro $6,02 \cdot 10^{23}$

$$pV = \frac{1}{3} \mathcal{N} n m v_e^2 = \frac{2}{3} \mathcal{N} n \bar{E} = nRT \quad \text{car} \quad \bar{E} = \frac{1}{2} m v_e^2$$

soit

B.3.4. Pression d'un gaz

$$\frac{2}{3} \mathcal{N} \bar{E} = nRT$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \frac{R}{\mathcal{N}} T \quad \text{énergie cinétique moyenne d'une molécule de gaz}$$

$$v_e = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{N}m}}$$

$\mathcal{N}m$: masse molaire du gaz M

donc

$$v_e = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

La **vitesse efficace** des molécules de gaz est proportionnelle à \sqrt{T} et inversement proportionnelle à \sqrt{M}

constante de Boltzmann

$$k = \frac{R}{\mathcal{N}} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

B.3.4. Pression d'un gaz

L'énergie cinétique moyenne d'un gaz parfait : $E = (nkT) / 2$

ne dépend que de la température absolue et est indépendante de la nature du gaz

n est un nombre entier:

3 pour un gaz monoatomique (H_e) (énergie uniquement de **translation**)

5 pour un gaz biatomique ($H_2, O_2...$) (énergie de **translation et rotation**)

6 pour un gaz pluriatomique ($O_3, ...$) (énergie de **translation, rotation, vibration**)

B.3.5. Travail de détente d'un gaz

Interprétation moléculaire:

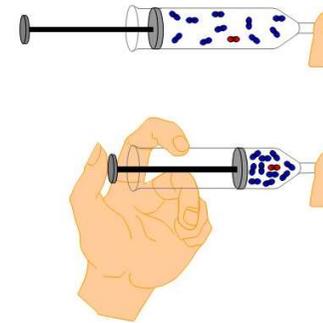
détente:

Énergie fournie par le système (gaz) comptée négativement

$$p_1 > p_2$$

détente cad éloignement des molécules de gaz donc libération d'énergie

$$W = n(RT \ln p_2 - RT \ln p_1)$$



La compression diminue les espaces vides entre les molécules

B.3.5. Travail de compression d'un gaz

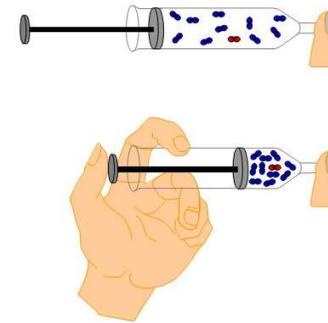
Interprétation moléculaire:

compression:

Énergie fournie par l'environnement extérieur sur le gaz comptée positivement

Pression initiale gaz $p_1 < p_2$ pression après compression

$$W = n(RT \ln p_2 - RT \ln p_1)$$



La compression diminue les espaces vides entre les molécules

B.3.5. Potentiel chimique d'un gaz parfait

Le travail de **compression** d'un gaz est l'augmentation d'énergie de ce gaz lorsqu'il passe de la pression p_1 à la pression p_2 :

$$W = n(RT \ln p_2 - RT \ln p_1)$$

La transformation est réversible; la variation d'énergie ne dépend que de l'état initial et final

$$\mu = RT \ln p$$

potentiel chimique du gaz

ou niveau énergétique auquel se trouve portée une mole de gaz

à la pression p et température t

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p$$

μ^0 : potentiel chimique dans les conditions de référence ($p = 1$)

B.3.6. Les gaz réels

Dans les conditions usuelles, lorsque la pression est voisine de la pression atmosphérique, les écarts entre l'équation d'état théorique et l'expérience sont faibles (de l'ordre de 1 %).

Lorsque la température diminue et que la pression augmente, c'est à dire lorsqu'on se rapproche des conditions de changement d'état, les relations de proportionnalité entre les variables d'état ne sont plus vérifiées.

Les familles de courbes isothermes et isobares des gaz réels ont des allures très différentes de celles des gaz parfaits.

Les gaz réels peuvent se liquéfier par compression et/ou refroidissement.

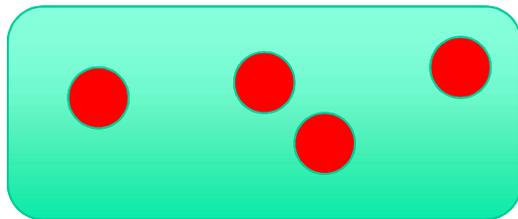
B.3.6. conséquences

- Le comportement d'un gaz s'écarte d'autant plus de celui d'un gaz parfait que sa température diminue et que sa pression augmente (cad qu'il se rapproche des conditions de liquéfaction)

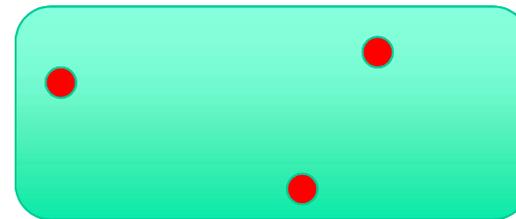
B.3.6. Gaz réels (interprétation cinétique)

- Théorie cinétique des gaz parfaits suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules de gaz
- Théorie plus applicable si la densité du gaz augmente (cad quand P augmente ou T diminue).
- Volume des molécules n'est plus négligeable /r volume total

→ Application d'une autre formule



Gaz réel



Gaz parfait

B.3.6. Gaz réels (interprétation cinétique)

Equation de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \text{ pour une mole}$$

Gaz réels (interprétation cinétique)

$(V - b)$ **b ou covolume** (volume disponible pour l'agitation moléculaire inférieur au volume total car le volume des molécules est non négligeable)

$(p + \frac{a}{V^2})$ en raison des interactions moléculaires, chaque molécule est attirée par ses voisines. A l'intérieur du volume gazeux, en raison de la symétrie, équilibration des forces d'attraction. En périphérie, la résultante des forces d'attraction est dirigée vers l'intérieur.

donc la **pression p** exercée effectivement par un **gaz réel** sur une paroi est **inférieure** à la pression p1 qu'exercerait le même gaz à l'état parfait

pression de cohésion ou pression interne π

$$\pi = p_1 - p$$

B.3.6. Gaz réels (interprétation cinétique)

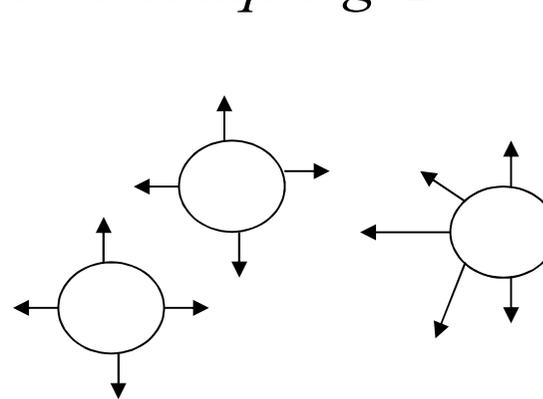
Parallélisme gaz réel / gaz parfait

Loi des gaz parfaits : $pV = RT$

Loi des gaz réels : $(p + \pi)(V - b) = RT$

$$\pi = \frac{a}{V^2}$$

a : constante caractéristique de chaque gaz



B.3.6. Famille d'isothermes pour un gaz réel

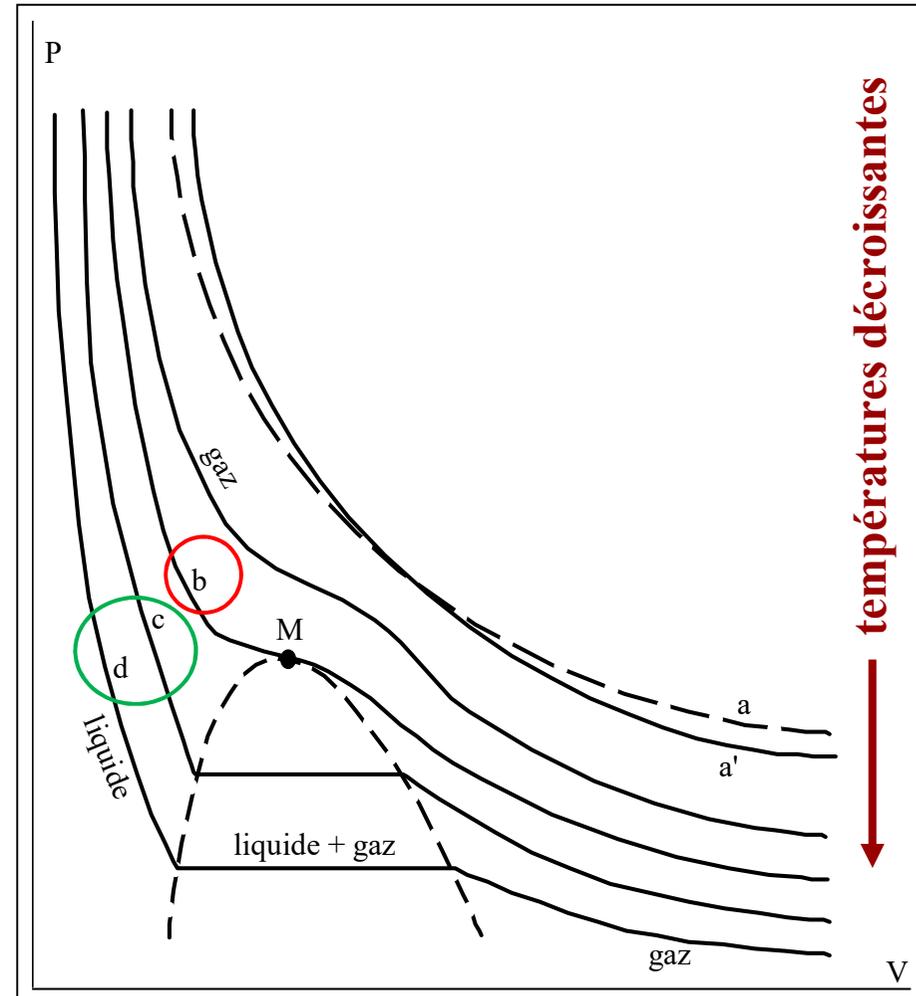
Les isothermes situées au-dessus du **point critique M** conservent approximativement l'allure hyperbolique des isothermes du gaz parfait ;

(a) : isotherme théorique,
(a') : isotherme réelle.

L'**isotherme (b)** correspond à la température au-dessous de laquelle le gaz peut se liquéfier, sous une pression suffisante ; **sa forme est perturbée mais elle concerne toujours le gaz seul.**

Les **isothermes (c) et (d)** comportent **trois parties** correspondant (de droite à gauche) au gaz seul, au gaz en présence d'une quantité variable de liquide, et au liquide seul.

La liquéfaction commence pour une valeur de la pression qui dépend de la température. Elle s'effectue à pression constante et **la pression ne peut recommencer à augmenter qu'après la disparition de la totalité du gaz.**

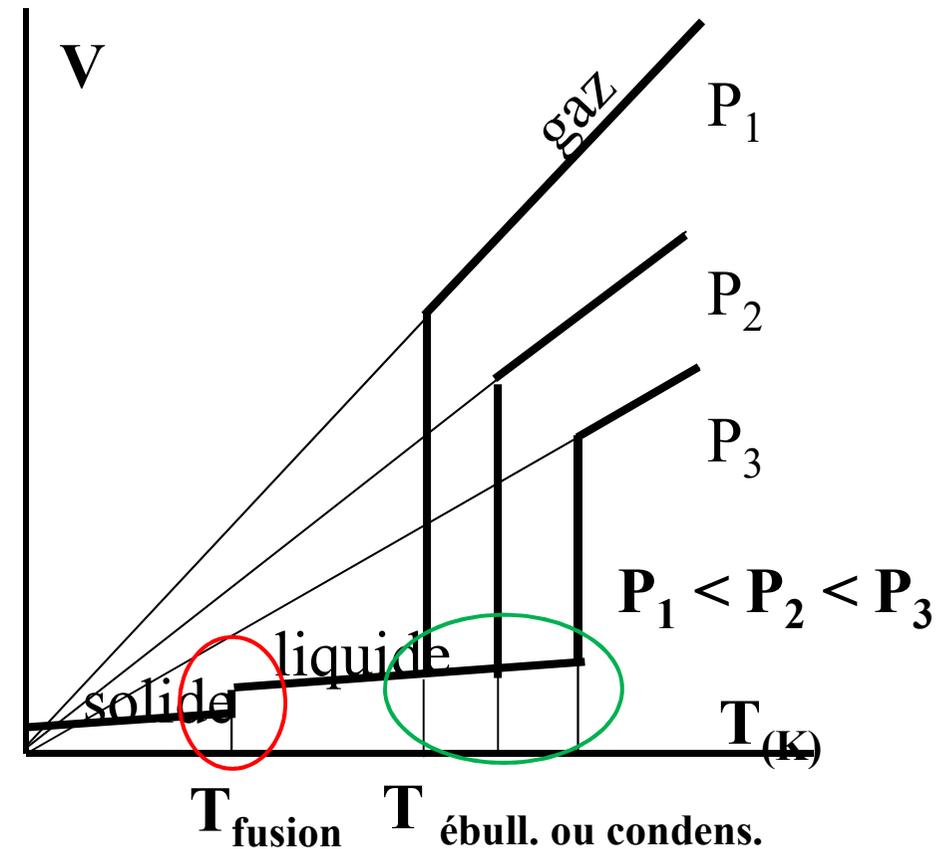


B.3.6. Familles d'isobare pour un gaz réel

Par refroidissement, un gaz réel se condense en un liquide qui, ensuite, se solidifie. Le liquide et le solide ont un volume beaucoup plus faible (que celui du gaz) et qui varie peu avec la température et n'est pas nul à 0 K.

Les **températures de fusion** varient très peu avec la pression.

Les **températures d'ébullition** ou de condensation liquide sont beaucoup plus influencées par la pression.



nb: **fusion** passage de solide à liquide
ébullition passage de liquide à gaz

B.3.6. Gaz réels (interprétation cinétique)

Exemples

Pour 1 mole de gaz	a (L ² .atm. mol ⁻²)	b (L. mol ⁻¹)
He	0,034	0,024
Xe	4,194	0,051
CH ₃ Cl (m.polaire)	7,741	0,065
CH ₃ -CH ₂ OH (1.hydrogène)	12,020	0,084

↓ Valeurs croissantes

Un gaz réel aura un comportement voisin d'un gaz parfait quand :

- ◆ faible masse molaire
- ◆ molécule non polaire
- ◆ grand volume disponible et donc faible pression (a/V^2 négligeable et, de même, b devant V)
- ◆ température élevée, éloignée du point de condensation (passage de l'état gaz à solide ou liquide)

B.3.6. Gaz réels (interprétation cinétique)

- Intérêt médical:
Extrapolation de la loi des gaz parfaits aux gaz réels
erreur négligeable en médecine
Application en physiologie, anesthésie-réanimation

B.3.7. Mélange gazeux: fraction molaire

rapport du nombre de moles de chaque gaz au nombre total de moles du mélange

fraction molaire d'un gaz i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

B.3.7. Dissolution des gaz: Loi de Henry

- Gaz unique: la quantité de gaz dissous est proportionnelle à la pression du gaz

$$V = sp$$

s : coefficient de solubilité

- Mélange de gaz: application de la loi de Henry séparément sur chaque gaz

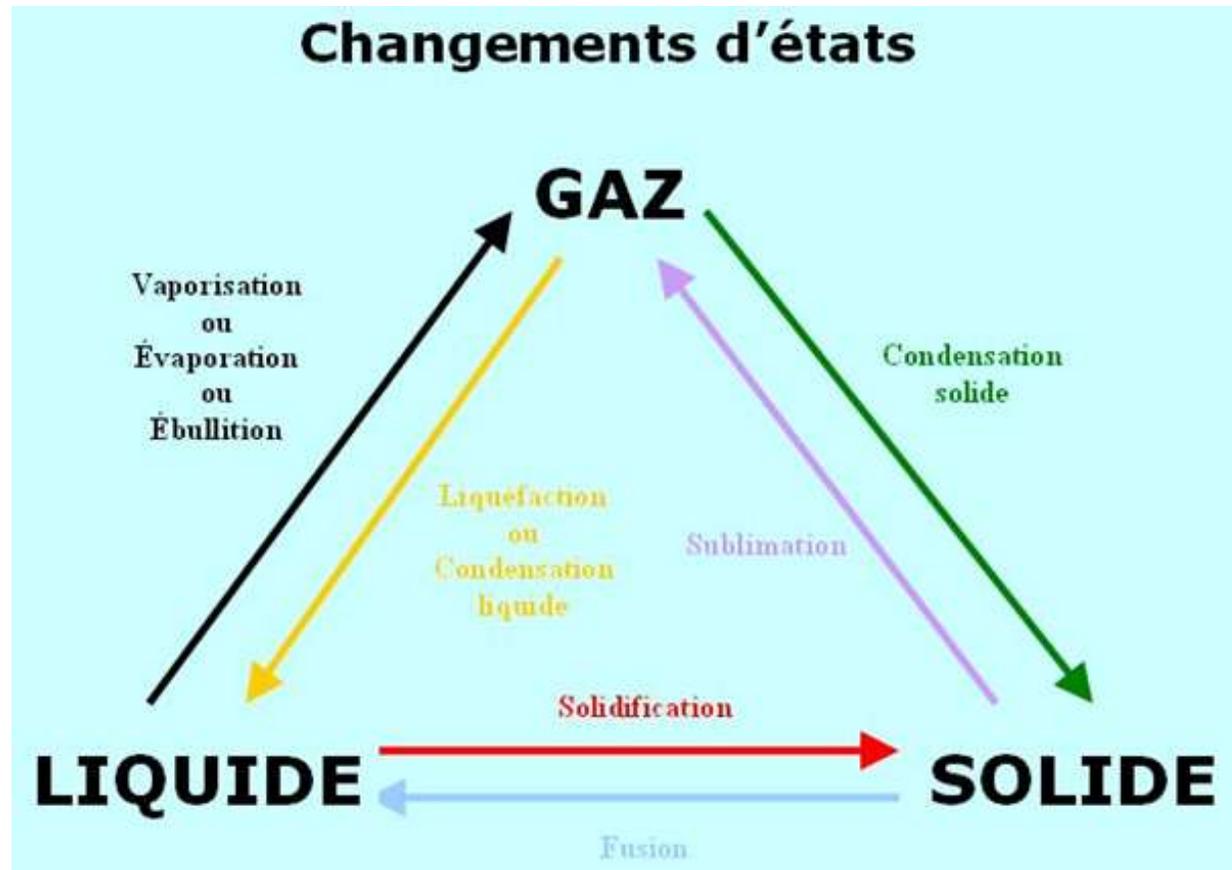
$$V_{o_2} = s_{o_2} * p_{o_2}$$

$$V_{co_2} = s_{co_2} * p_{co_2}$$

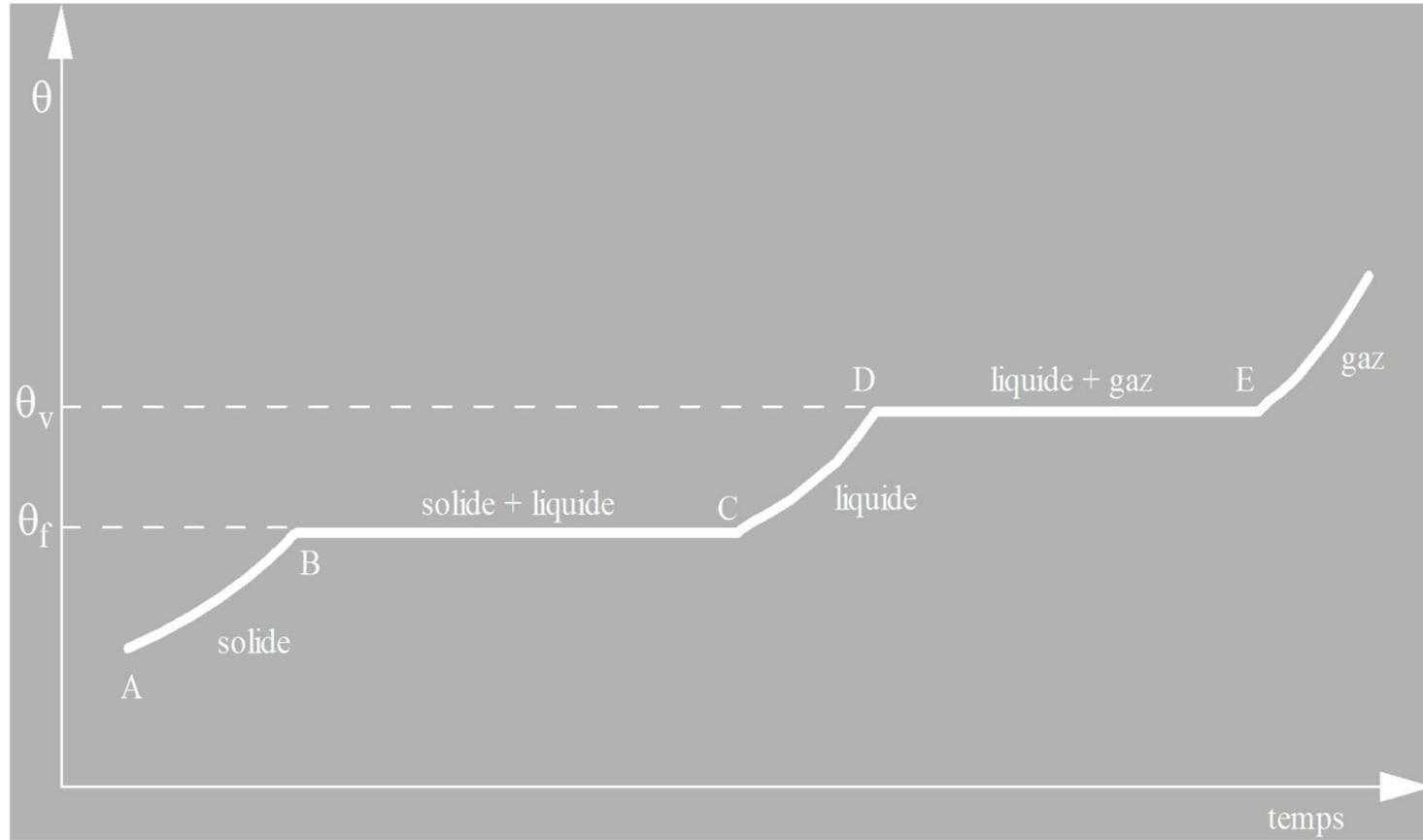
B.3.7. Dissolution des gaz: Loi de Henry

- Les particules de gaz arrivent à la surface du liquide avec une certaine force (qui crée une certaine pression) et certaines pénètrent dans le liquide → La quantité de gaz dissous est proportionnelle à la pression partielle du gaz (p_i).
- Dans le liquide (interactions intermoléculaires plus fortes), certaines molécules de gaz vont rester sous l'action de ces interactions → La nature du liquide influe sur la quantité de gaz dissous (coefficient de solubilité)
- Si on élève la température du liquide, la vitesse des molécules de gaz dissous augmente et elles ont tendance à quitter le liquide → Le coefficient de solubilité diminue lorsque la température augmente.
- La dissolution cesse lorsque le potentiel chimique du gaz ($\mu = \mu_0 + RT \ln P$) est le même dans les deux phases, gazeuse et liquide.

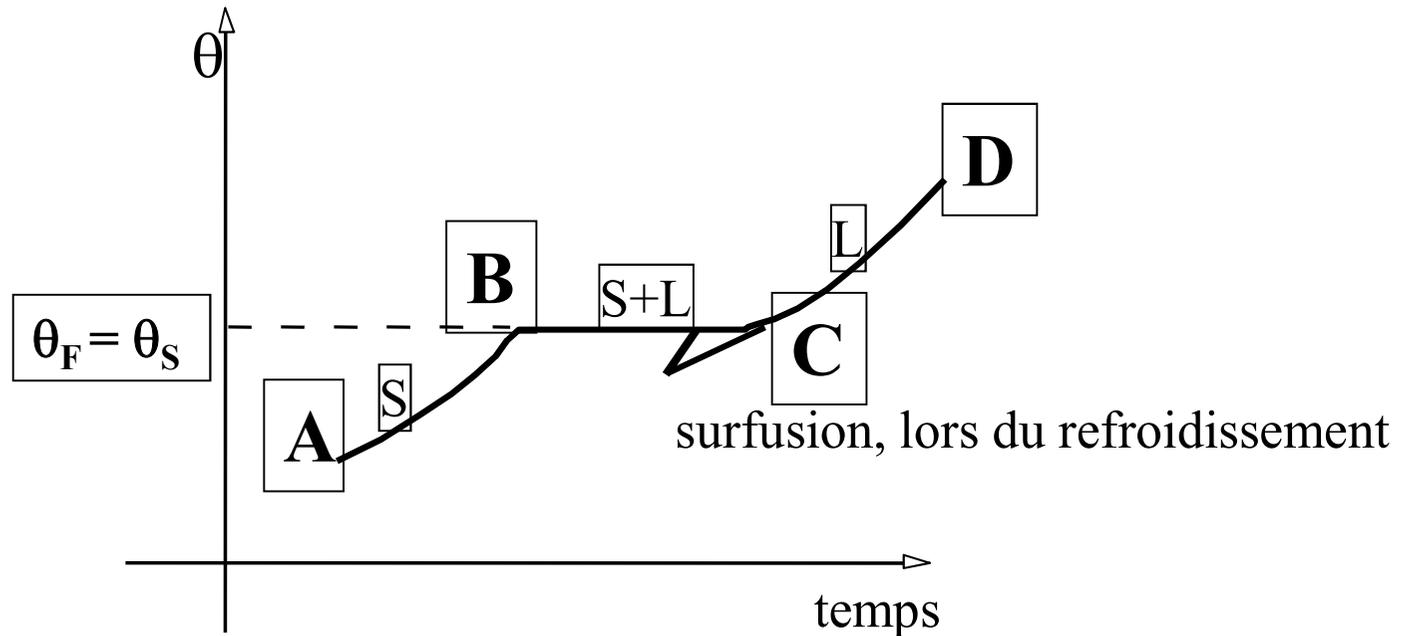
C.1. Changement d'états



Existence de corps sous plusieurs états
Etude du passage entre ces différents états



C.2. TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES LIQUIDE-SOLIDE



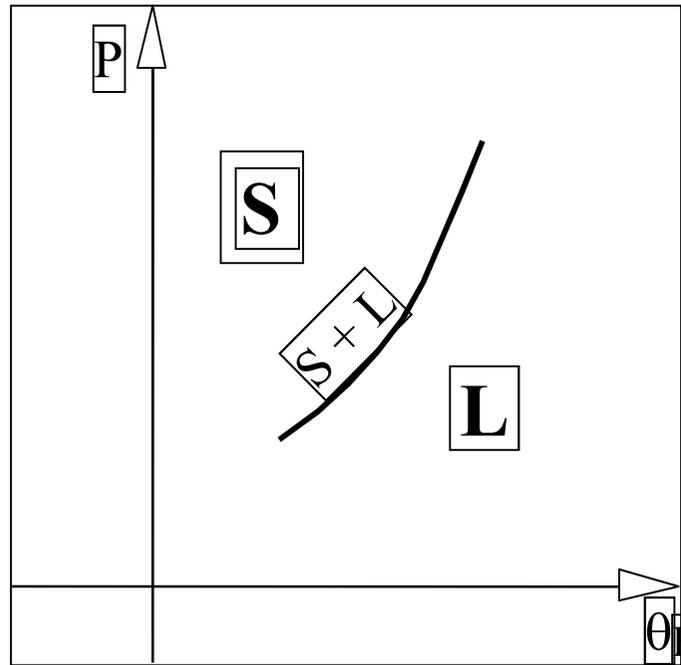
AB: élévation de température du solide sans changement d'état

BC : la constance de la température signifie que les calories ne servent plus à échauffer le solide mais sont utilisées pour le faire fondre

CD: élévation de la température du liquide sans changement d'état

θ_F , température de fusion du solide est aussi la température de solidification θ_S du liquide correspondant

Chaleur latente de fusion L_F : nombre de calories pour transformer 1 g de solide en liquide à la température de fusion (ex : $L_F = 80 \text{ cal.g}^{-1}$ pour la glace)

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA TEMPÉRATURE DE FUSION θ_F 

Tout le long de la courbe, il y a équilibre entre le solide et le liquide

Pour chaque couple Pression-Température, le plan définit les conditions dans lesquelles un corps donné est à l'état solide ou liquide, ou présent dans les deux états (le long de la courbe)

De manière générale, θ_F augmente avec P excepté pour la glace

C.3. TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES LIQUIDE-GAZ

- Vaporisation: passage de l'état liquide au gaz:
 - **Evaporation**: se rencontre à toute T° d'existence du liquide; **phénomène de surface** qui résulte des échanges de molécules à l'interface entre le liquide et l'air
 - **Ebullition**: résulte du chauffage de l'ensemble du liquide; débute à une T° donnée qui est fonction du corps

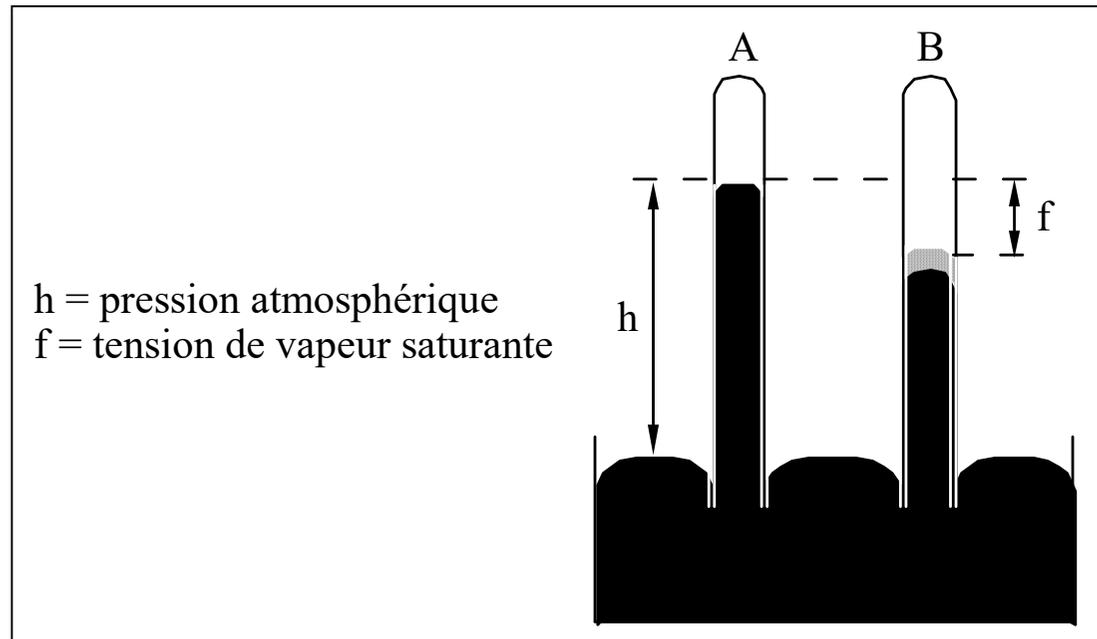
C.3. TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES LIQUIDE-GAZ

EVAPORATION : vaporisation dans le vide ou en atmosphère gazeuse

(les molécules de liquide quittent la surface jusqu'à ce que la pression partielle de la vapeur dans l'atmosphère soit égale à la tension de vapeur saturante ou pression maximale de vapeur)

ÉBULLITION : vaporisation avec formation de bulles dans le liquide
→ vaporisation rapide

EVAPORATION DANS LE VIDE

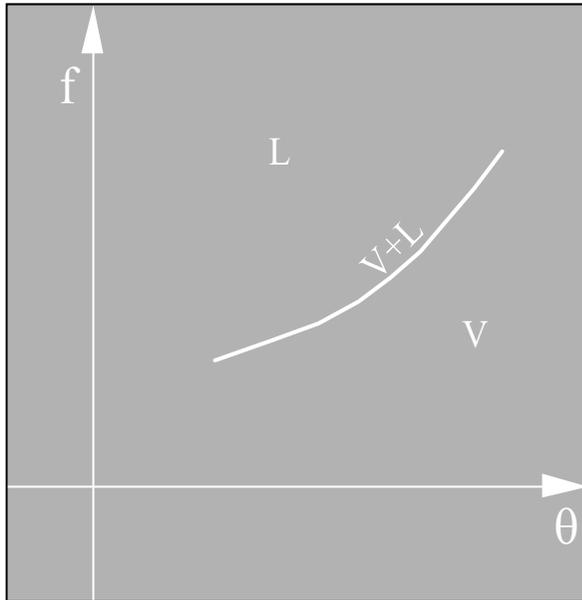


L'éther, instantanément vaporisé à température ambiante, provoque une baisse du niveau de mercure (pression)

A- Si tout est vaporisé : "vapeur sèche"

B- Si tout n'est pas vaporisé (une nouvelle goutte introduite reste liquide): le niveau ne baisse plus, la vapeur est en contact avec son liquide, on a atteint la "vapeur saturante" à la température considérée

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA PRESSION DE VAPEUR SATURANTE



θ (température en degrés Celsius)	f (pression de valeur saturante en mm de Hg))
0	4,6
20	17,4
<u>37</u>	<u>47</u>
50	92
80	535
100	760

EAU

Influence de la température (θ) sur la pression de vapeur saturante (f)

Dans les alvéoles pulmonaires (37°), l'atmosphère gazeuse (O_2 , N_2 , CO_2) est saturée de vapeur d'eau

ÉVAPORATION (EN ATMOSPHERE GAZEUSE)

◆ Vaporisation en atmosphère gazeuse ou dans le vide :

Les molécules de liquide quittent sa surface jusqu'à ce que la **pression partielle de "sa" vapeur** dans l'atmosphère qui surmonte le liquide soit égale à la **pression (« tension ») saturante de vapeur, (f)**.

f est la pression maximale de vapeur pour une température donnée. Au-delà de cette pression, certaines molécules sont également sous forme liquide, et pas uniquement gazeuse

◆ Si l'atmosphère est illimitée, l'évaporation est totale.

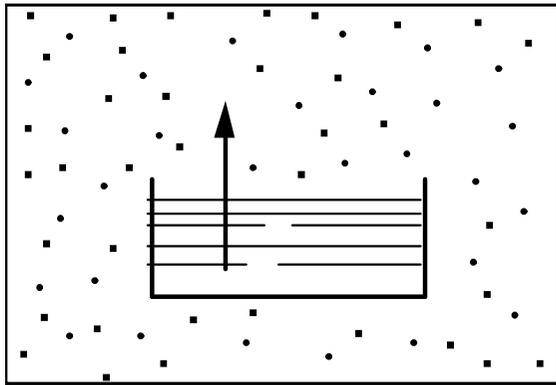
◆ Chaleur latente de vaporisation (L_v) ou de condensation liquide (gaz \Leftrightarrow liquide): nombre de calories nécessaires pour transformer 1 g de liquide en vapeur à la température de vaporisation

(ex : **$L_v = 576 \text{ cal.g}^{-1}$ à 37° C pour l'eau**)

EVAPORATION EN ATMOSPHERE GAZEUSE

- La vitesse d'évaporation v est égale à :

$$v = kS \frac{f - p}{P}$$



S = surface d'évaporation

f = pression maximale saturante de vapeur

p = pression partielle effective de la vapeur dans l'atmosphère gazeuse

P = pression totale exercée par l'atmosphère gazeuse (somme de toutes les pressions partielles)

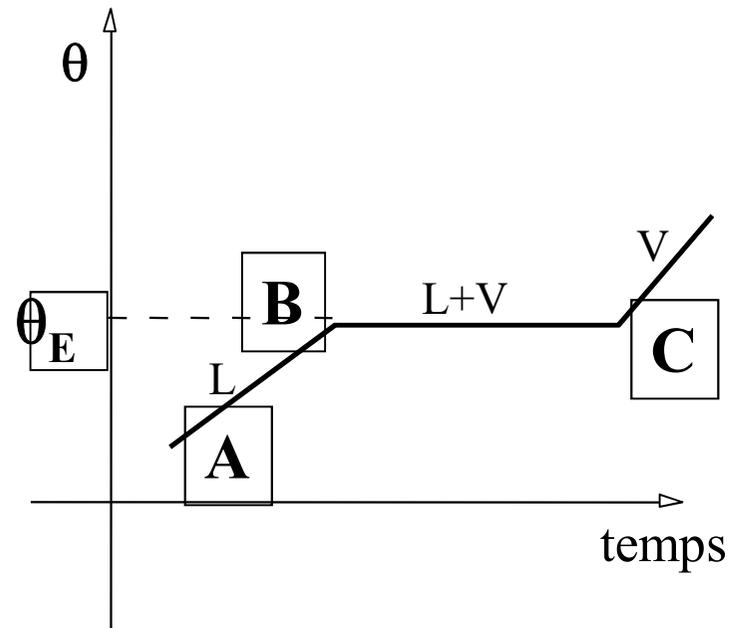
k = constante de proportionnalité

- Pour une température donnée, l'évaporation se poursuit jusqu'à ce que l'atmosphère soit saturée ($f = p$)

EVAPORATION EN ATMOSPHERE GAZEUSE

- Évaporation dans l'air: la vitesse d'évaporation ne s'annule jamais
- Sauf
- Régions à climat très humide: évaporation quasi nulle avec ruissellement de l'eau de transpiration avec difficulté pour l'organisme de lutter contre la chaleur

EBULLITION



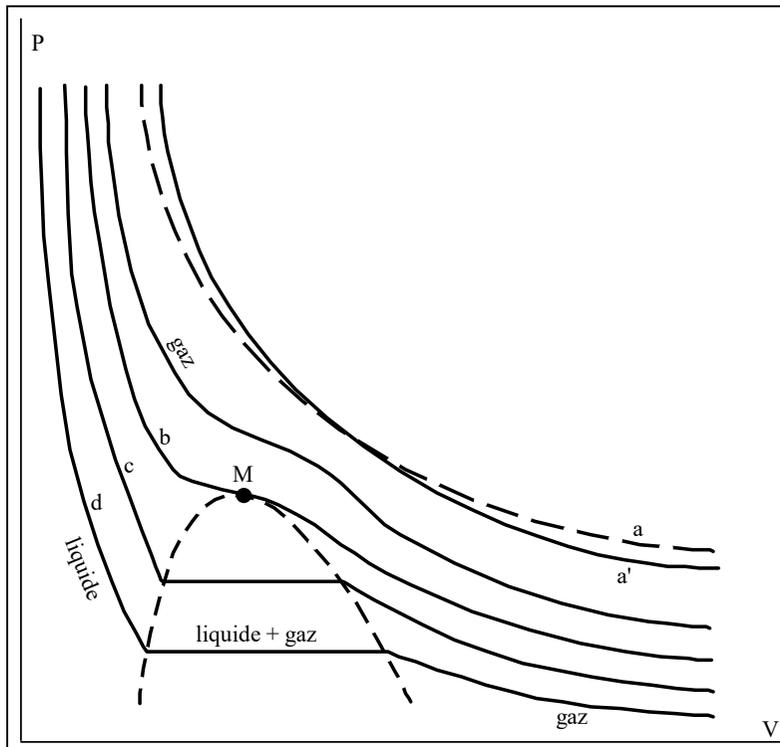
Ébullition :

- vaporisation par formation de bulles à l'intérieur du liquide
- la pression gazeuse dans les bulles est égale à la pression atmosphérique au-dessus du liquide (pression de vapeur saturante à la température d'ébullition θ_E)

La température d'ébullition (θ_E) est la température de la vapeur au voisinage du liquide: elle diminue quand la pression au-dessus du liquide baisse et inversement

Liquéfaction d'un gaz par compression

Point M: isotherme critique à partir de laquelle une augmentation de pression provoque une liquéfaction du gaz



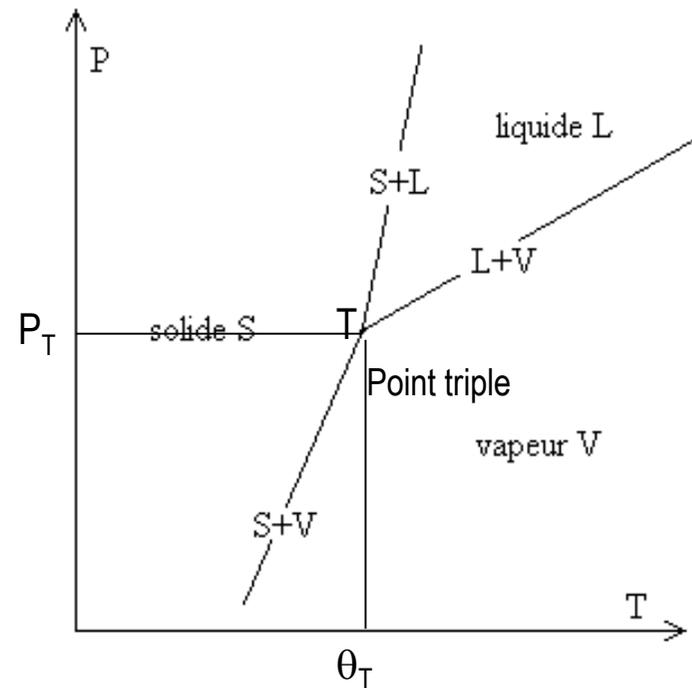
en dessous d'une certaine pression, gaz est à état gazeux

quand la pression atteint la pression critique, le gaz se liquéfie et le volume diminue brusquement (cad état liquide plus condensé)

quand augmentation de pression, peu de variation de volume (liquide quasi incompressible)

C.4. TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES SOLIDE-GAZ

- Tout corps même à l'état solide et à toute température émet de la vapeur: sublimation
- Point triple: équilibre entre les 3 états



D. Propriétés colligatives

Définition: propriétés liées au nombre de particules et non à leur nature

Molarité colligative: osmolarité

Molalité colligative: osmolalité

$$C_c = iC \quad \text{Molarité soluté}$$

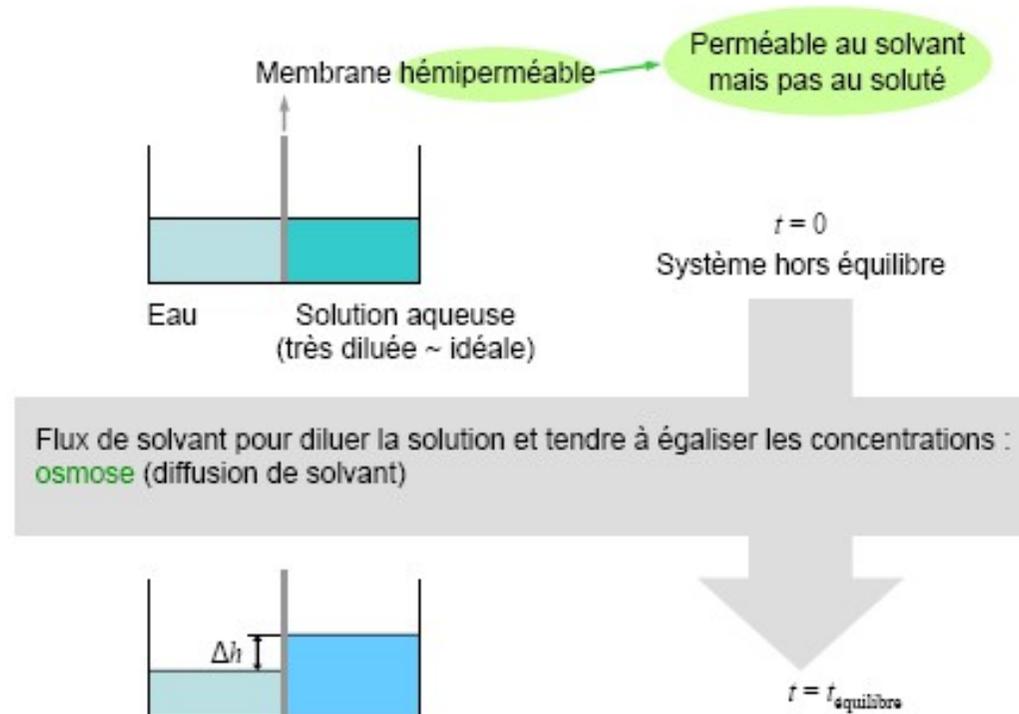
$$M_c = iM_o \quad \text{Molalité soluté}$$

i = nombre de particules en solution
par molécule de soluté

Exemples dans l'eau:

C_6H_6	C_6H_6	$i = 1$
$NaCl$	Na^+, Cl^-	$i = 2$
$CaCl_2$	$Ca^{2+}, 2Cl^-$	$i = 3$
$Ca_3(PO_4)_2$	$3Ca^{2+}, 2(PO_4)^{3-}$	$i = 5$

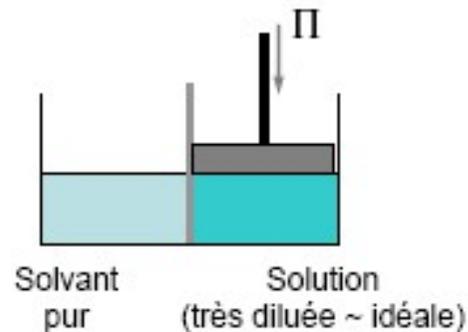
D.1. Propriétés colligatives: osmose



Valable que pour des solutions « idéales » cad forces intermoléculaires sont d'intensité égales
et solutions très diluées cad qté de soluté faible par rapport au solvant

D.1. Propriétés colligatives: osmose

Pression osmotique : Pression qu'il faut exercer sur la solution pour empêcher le phénomène d'osmose



Loi de Van't Hoff

$$\Pi = R T C_c$$

(Π en Pa)

Constante des gaz parfaits
 $R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

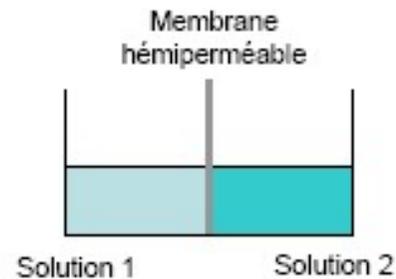
Température (K)

Osmolarité (osmol.m^{-3})

$$\pi v = nRT$$

loi de Van't Hoff analogue à la loi des gaz parfaits

D.1. Propriétés colligatives: osmose



Deux solutions de concentrations différentes (solutés de même nature ou pas)

Osmose : de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée

Hypoosmotique

Hyperosmotique

Solutions isoosmotiques : pas d'osmose

D.1. Propriétés colligatives: osmose

Cas des membranes et liquides biologiques

Liquides biologiques : plusieurs solutés

Concentrations plasmatiques des principaux solutés physiologiques :

Cations	C (mmol.ℓ ⁻¹)
Na ⁺	140
K ⁺	5
Ca ²⁺	2,5
Mg ²⁺	1

Anions	C (mmol.ℓ ⁻¹)
Cl ⁻	105
HCO ₃ ⁻	27
HPO ₄ ²⁻	1
SO ₄ ²⁻	0,5

Autres	C (mmol.ℓ ⁻¹)
Glucose	5
Urée	5
Protéines	1

Pression osmotique totale = somme des pressions osmotiques dues à chaque soluté

si N solutés :

$$\Pi = \sum_{k=1}^N R T C_{ck}$$

Osmolarité
du soluté k

D.1. Propriétés colligatives: osmose

Membranes biologiques : hémiperméabilité stricte jamais réalisée

Pression osmotique : uniquement due aux molécules qui ne traversent pas la membrane
(les autres molécules diffusent jusqu'à équilibre des concentrations de part à d'autre de la membrane)

→ Définie pour une membrane donnée

Cas le plus fréquent : membrane laissant passer les micromolécules mais pas les macromolécules

→ Pression osmotique uniquement due aux macromolécules =
pression oncotique

D.1. Propriétés colligatives: osmose

Membrane cellulaire : sépare les milieux intra et extra cellulaires

Milieu extracellulaire hypotonique

→ La cellule gonfle : turgescence

Milieu extracellulaire hypertonique

→ La cellule se vide : plasmolyse



Hématies en milieu extracellulaire isotonique

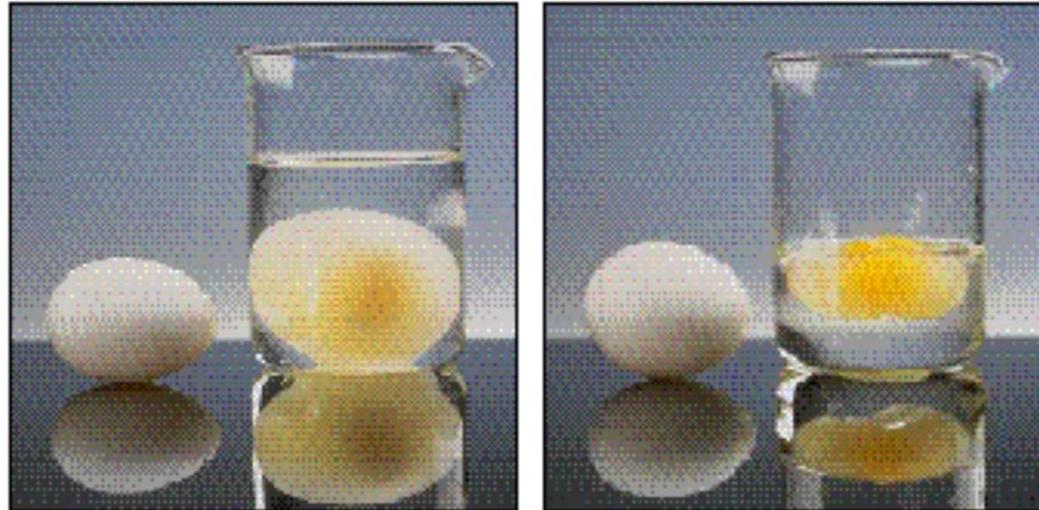


Hématies en milieu extracellulaire hypotonique

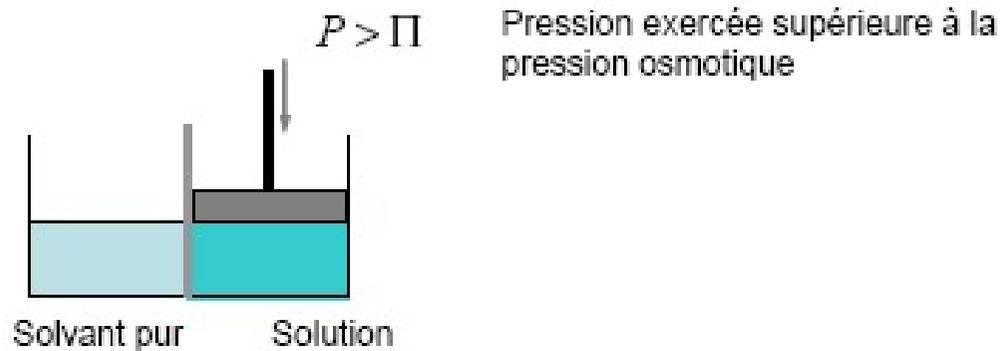


Hématies en milieu extracellulaire hypertonique

Un œuf plongé plusieurs jours
dans une solution de vinaigre augmente de volume



D.2. Propriétés colligatives: osmose inverse



Flux de solvant de la solution vers le solvant pur = **osmose inverse**

Application aux solutions macromoléculaires : **ultrafiltration**

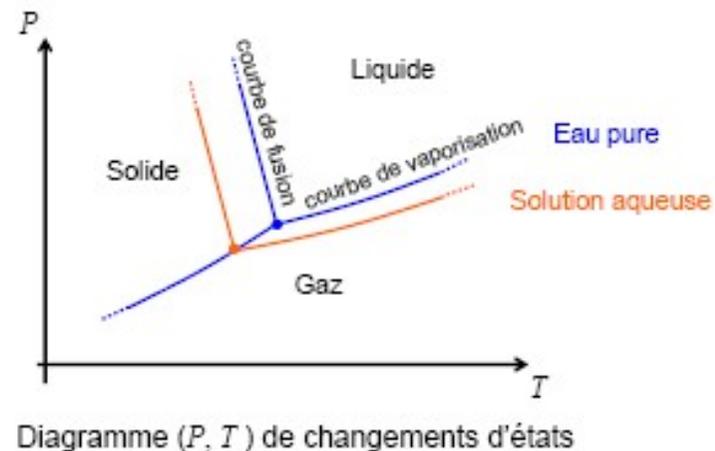
- Exemples en physiologie d'ultrafiltration:
 - Ultrafiltration plasmatiche
 - Concentration des protéines du lactosérum
 - Concentrations ATB, AA

D.3. Propriétés colligatives: ébulliométrie

- Lorsque l'on considère un solvant contenant un soluté, on a remarqué que la température d'ébullition du solvant avec le soluté était plus haute que la température d'ébullition du solvant seul.
- La loi de l'ébulliométrie s'énonce ainsi :
- **L'élévation de la température d'ébullition est proportionnelle à la fraction molaire du soluté.**

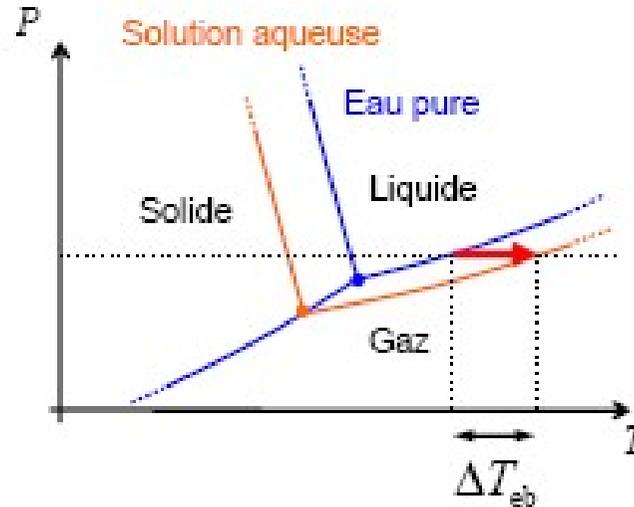
D.3. Propriétés colligatives: ébulliométrie

on considère un soluté non volatil et qui ne se dissout pas dans le solvant solide:



Pour la solution, abaissement des courbes de fusion et de vaporisation

D.3. Propriétés colligatives: ébulliométrie



C_c : osmolaire

C : molaire

C_m : massique ou pondérale

M : masse molaire

Pour la solution, élévation de la température d'ébullition

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} C_c = K_{eb} i C = K_{eb} i \frac{C_m}{M}$$

Loi de Raoult pour l'ébulliométrie

Constante ébullioscopique

Loi valable que pour solutions idéales et diluées

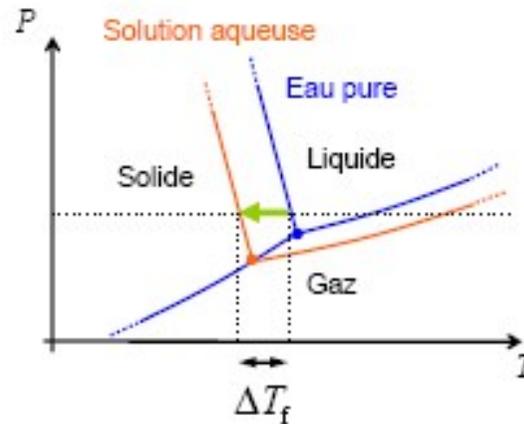
Les lacs salés sont moins vite asséchés que les lacs d'eau douce



D.4. Propriétés colligatives: cryométrie

- Lorsque l'on considère un solvant contenant un soluté, on a remarqué que la température de congélation du solvant avec le soluté était plus basse que la température de congélation du solvant seul.
- La loi de la cryométrie s'énonce ainsi :
- **L'abaissement de la température de congélation est proportionnelle à la fraction molaire du soluté.**

D.4. Propriétés colligatives: cryométrie



Pour la solution, abaissement de la température de solification

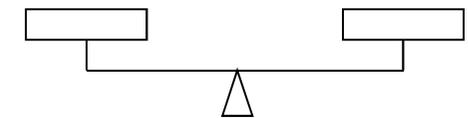
$$\Delta T_f = K_c C_c = K_c i C = K_c i \frac{C_m}{M}$$

Loi de Raoult pour la cryométrie

Constante cryoscopique

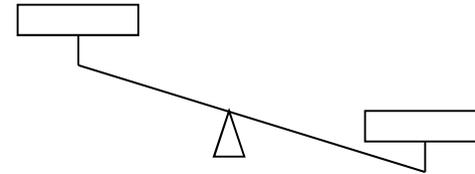
Loi valable que pour solutions idéales et diluées

D.5. Propriétés colligatives: tonométrie



Eau pure solution

Équilibre initial



Équilibre final (flux de solvant)

Masses égales de solution et de solvant placées
à la même température:
flux de solvant sous forme de vapeur qui dilue la solution

Abaissement de la pression de vapeur pour la solution

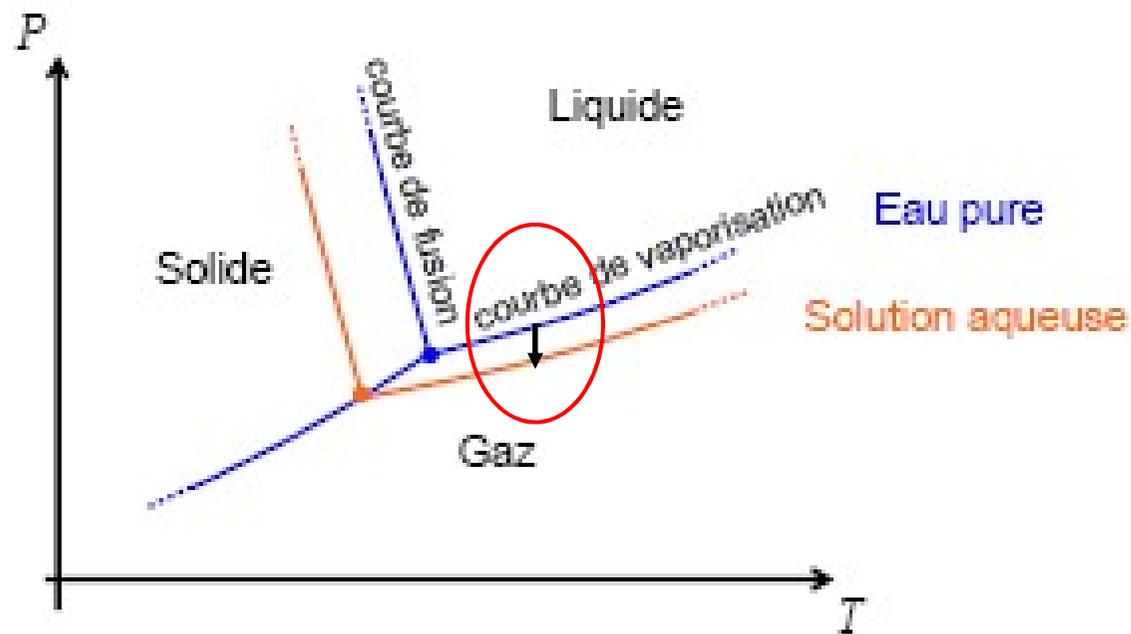


Diagramme (P, T) de changements d'états

D.5. Propriétés colligatives: tonométrie

- Explication: la tension de vapeur du solvant est plus basse au dessus de la solution qu'au dessus du solvant pur

$$\Delta p = K_t C_c = K_t i C = K_t i \frac{C_m}{M}$$

Loi valable que pour solutions idéales et diluées

D.5. Propriétés colligatives: tonométrie

- La loi de la tonométrie s'énonce ainsi :
- **Pour une solution idéale, l'abaissement relatif de pression de vapeur est proportionnel à la fraction molaire du soluté.**

D.6. Applications

Mesure de concentrations de solutions ou de masses molaires de solutés

osmométrie: utilisée pour les solutions macromoléculaires

ébulliométrie: peu utilisée car très sensible aux variations de pression atmosphérique

cryométrie (et tonométrie): utilisée pour les solutions micromoléculaires