

## RÉSUMÉ

Les propriétés colligatives (l'abaissement du point de congélation, l'augmentation du point d'ébullition, la pression osmotique et la pression de vapeur) sont enseignées aux niveaux collégial et universitaire comme des propriétés des solutions dépendant seulement de la quantité de soluté dissous, et non de sa nature. Cependant, l'origine de la découverte de ces propriétés est rarement abordée en classe, ce qui fait en sorte que des détails clés nécessaires à leur bonne compréhension sont manquants. Afin de régler les incohérences engendrées par leur enseignement incomplet, la présente étude vise à explorer la littérature scientifique afin de dresser un historique des propriétés colligatives. De plus, elle vise à recenser l'origine des équations propre à chaque propriété afin d'en relever les simplifications. Les principaux résultats montrent que les propriétés colligatives ne s'appliquent qu'aux solutions dites « idéales », ce qui implique qu'elles dépendent de la nature des solutés dissous, mais qu'elles négligent plusieurs interactions intermoléculaires entre solvant et soluté qui pourraient faire fluctuer lesdites propriétés. Cela se traduit par des calculs où certains facteurs sont omis ou remplacés par des constantes. Ce recueil de connaissances sera donc utile pour les enseignants et les étudiants qui voudraient affiner leur compréhension des propriétés colligatives.

## CONTACT

Audrey-Anne Beaudry  
audrey-anne.beaudry@mail.mcgill.ca

Nathalie Panov  
nathalie.panov@mail.mcgill.ca

Eric Martineau  
eric.martineau@brebeuf.qc.ca



## OBJECTIFS

- 1) Revoir la **définition** traditionnelle des propriétés colligatives;
- 2) Dresser leur **historique**;
- 3) Mieux comprendre le **facteur de van't Hoff (fvH)** et son rôle;
- 4) Explorer les **limites** des propriétés.

## PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES : DÉFINITION

Propriétés qui ne dépendent que de la quantité de soluté dissous dans une solution:

- 1) Abaissement du point de fusion;
- 2) Augmentation du point d'ébullition;
- 3) Abaissement de la pression de vapeur;
- 4) Abaissement de la pression osmotique.

## HISTORIQUE

D. Bernoulli	1738	$T_{fusion} \propto C_{soluté}$
R. Watson C. Blagden (cryoscopie)	1771-1788	$T_{fusion} - T = bK_{cryoscopique}$
J. Dalton	1801	$P_{totale} = \sum_{i=1}^n P_{gaz\ n}$
E. Clapeyron C. Clausius	1834-1850	$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + C$ $PV = nRT$
F. Rüdorff	1860	$T_{fusion} \propto M_{soluté}$
F.-M. Raoult	1882	$P_{stn} = X_{stv}P_{stv}$
J. H. van't Hoff (osmose)	1901	$\pi V = inRT$

Le fvH, i:

- « Corrige » les équations des propriétés colligatives
- Connaissez-vous vraiment sa signification?

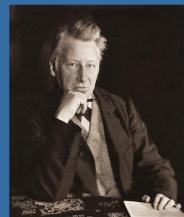


Figure 1. J. H. van't Hoff

Le fvH influence toutes les propriétés colligatives.

## FACTEUR DE VAN'T HOFF

- **Définition** : nombre de particules aqueuses formées pour chaque mole de soluté dans une solution idéale.

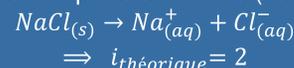
→ Lien avec le **taux de dissociation** :

$$i = 1 + \alpha(n - 1)$$

→ ... ou le **taux d'association** :

$$i = 1 - \alpha\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- Si un soluté comporte deux ions (voir figure 5) :



- Une méthode basée sur la conductivité équivalente permet de constater que le fvH diminue avec l'augmentation de la concentration<sup>1</sup>:

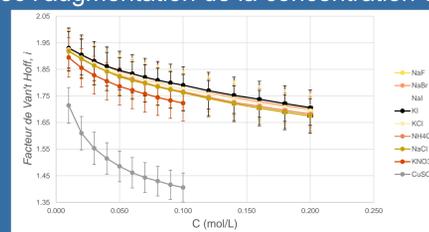


Figure 2. FvH expérimentaux calculés à l'aide de la conductivité équivalente de différents électrolytes.<sup>1</sup>

- Pourquoi le fvH diminue-t-il autant?

## EXPLORER LES LIMITES

Différence entre la théorie et la pratique:

- Le fvH dépendrait du **taux de dissociation** du sel dissous en solution aqueuse, mais la définition acceptée néglige la nature du soluté.

- Le fvH n'est pas limité aux systèmes binaires. Il semble également pertinent dans le cas de solutions préparées avec des co-solvants<sup>2</sup> :

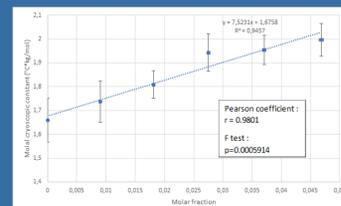


Figure 3. Constante de congélation calculée à partir d'un système ternaires<sup>2</sup>

- Si solvant et soluté ont des propriétés similaires (ex.: mélanges non-polaires) nous pouvons même lier la propriété cryoscopique avec les **diagrammes eutectiques** et sortir de l'idéalité.<sup>3</sup>

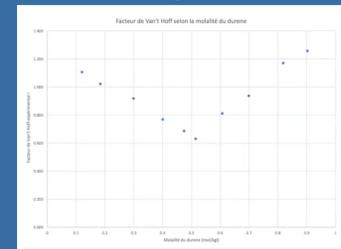


Figure 4. FvH selon la concentration de soluté<sup>3</sup>

**Pourquoi** faire ce lien?

Pour calculer des valeurs de fvH avec des plus grandes concentrations de soluté.

Les **résultats** montrent que les facteurs de van't Hoff semblent plutôt être... des **facteurs d'activité tels que définis par Arrhenius** : ils renseigneraient sur **disponibilité** des molécules de solvant.

Les changements **d'entropie** sont négligés chez les solutions idéale.

## ENTROPIE

- **Entropie** : mesure relative de la quantité de « désordre » d'un système

- Exemple d'augmentation d'entropie :

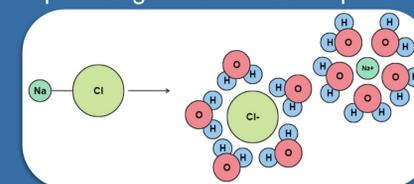


Figure 5. Schéma de la dissociation du sel dans l'eau

- Les cages de solvants affectent-elles l'entropie? L'entropie est-elle affectée par la **disponibilité** des molécules?

## CONCLUSION

- La définition traditionnelle des propriétés colligative dépend de l'idéalité d'une solution;

- Les propriétés colligatives sont issues des équations thermodynamiques corrigées à l'aide d'un facteur entier théorique, le fvH;

- Le fvH remet en question l'idéalité des solutions ( $i_{exp} < i_{théorique}$ ) et pourrait être lié au coefficient d'activité;

- Il existe des incohérences frappantes entre la théorie et la pratique:

- Non limitées aux systèmes binaires...
- Non limitées aux solutions idéales...
- Liées à l'entropie...

Ces limites montrent que les propriétés colligatives constituent un sujet sous-traité et sous-estimé. Devons-nous repenser la définition des propriétés colligatives?

## RÉFÉRENCES

1. MARTINEAU, Eric, et Col. *Facteurs de van't Hoff de composés ioniques à différentes concentrations : une contribution à la littérature scientifique*, Montréal, Collège Jean-de-Brébeuf, 2021. [Communication orale présentée au colloque Du jamais su, dans le cadre du 88<sup>e</sup> Congrès de l'Acfas, 8 mai 2021, Université Sherbrooke et Université Bishop]. Également accessible : <https://www.acfas.ca/node/54809>
2. MARTINEAU, Eric, et col. *Nouvelle application de la cryoscopie à des systèmes ternaires*, Montréal, Collège Jean-de-Brébeuf, 2021. [Communication orale présentée au colloque Du jamais su, dans le cadre du 88<sup>e</sup> Congrès de l'Acfas, 8 mai 2021, Université Sherbrooke et Université Bishop]. Également accessible : <https://www.acfas.ca/node/54797>
3. MARTINEAU, Eric, et col. *Modélisation de facteurs de Van't Hoff à partir de données empiriques issus de diagrammes eutectiques*, Montréal, Collège Jean-de-Brébeuf, 2021. [Communication orale présentée au colloque Sciences tous azimuts, dans le cadre du 89<sup>e</sup> Congrès de l'Acfas, 9-13 mai 2022, Université Laval]. Également accessible: <https://www.acfas.ca/evenements/congres/89/contribution/modelisation-facteurs-van-t-hoff-partir-donnees-empiriques-issus>

