Osmométrie

par J. FRANÇOIS,
Centre de recherches sur les macromolécules
6, rue Boussaingault - 67083 Strasbourg Cedex.

Dans le chapitre concernant la thermodynamique des solutions, il a été montré que la différence de potentiel chimique, à pression constante, du constituant 1 (solvant) solution et à l'état pur peut s'exprimer par :

$$\mu_1 - \mu_0 = \Delta\mu_1 = -RT\left[\frac{c\bar{v}_1}{M} + A_2\bar{v}_1 c^2\right]. \qquad (1)$$

Si l'on réalise un appareil comportant deux compartiments contenant le solvant et la solution, séparés par une membrane semi-perméable (perméable aux petites molécules et non aux macromolécules), le système va évoluer par une diffusion des molécules de solvant de manière à égaliser les potentiels chimiques de chaque constituant de part et d'autre de la membrane. Quand la différence de pression entre les deux compartiments crée une différence de potentiel chimique (fig. 1) :

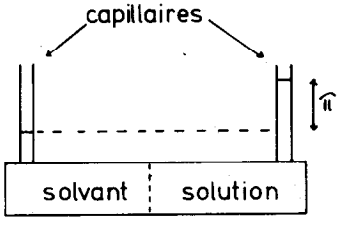


Fig. 1

$$\Delta\mu'_1 = \mu'_1(T, P) - \mu'(T, P_0) = V_1(P - P_0) \qquad (2)$$

(V_1 étant le volume molaire du solvant) qui compense celle due à la différence de concentration exprimée dans (1). Nous avons alors :

$$|\Delta\mu'_1| = |\Delta\mu_1|.$$

On appelle pression osmotique la différence de pression $(P - P_o)$ souvent désignée par π et l'on obtient :

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2 c + \ldots\right)$$

On voit donc que la mesure de la pression osmotique d'une solution de polymère permet d'accéder à la fois à la masse molaire (on montre qu'il s'agit de la masse moyenne en nombre) et au deuxième coefficient du viriel du soluté dans le solvant considéré. Les limites de cette méthode sont liées à la sensibilité de la mesure de π pour les masses élevées et à la sélectivité des membranes, dans le domaine des faibles masses. Il suffit, en effet, que les espèces de plus faibles masses molaires dans la distribution d'un échantillon donné traversent la membrane pour introduire une erreur importante sur la détermination de sa masse molaire moyenne en nombre. Elle est donc surtout utilisée dans le domaine des masses molaires comprises entre 10 000 et 100 000. On peut accéder à des masses allant jusqu'à 600 000, mais il faut alors tenir compte des termes en c^2 du développement de la pression osmotique.

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

Le schéma de base d'un osmomètre est celui de la fig. 1 et l'on mesure π par 2 méthodes différentes :

— La méthode statique qui consiste à déterminer la différence de hauteur de liquide dans les deux capillaires quand l'équilibre est atteint, méthode nécessairement longue.

— La méthode dynamique, utilisée dans les appareils commercialisés et selon laquelle on détecte le flux de solvant et on mesure la surpression à appliquer sur la solution pour arrêter ce flux.

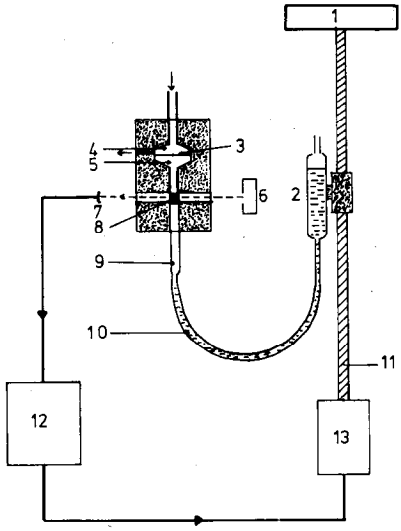
La fig. 2 représente le schéma d'un osmomètre dynamique MECHROLAB (on repère, grâce à une cellule photoélectrique le déplacement d'une microbulle d'air située dans un capillaire à la sortie du compartiment solvant).

CHOIX DES MEMBRANES.

Les membranes doivent répondre à deux critères essentiels :

— Une bonne sélectivité qui peut être contrôlée avec des échantillons de masse moléculaire en nombre bien connue. Le diamètre moyen des pores est de 10 à 100 $m\mu$.

— Une bonne tenue au solvant utilisé. Les membranes de polytrifluorochloroéthylène sont utilisables dans la majorité des solvants en raison de la grande résistance chimique du maté-



Osmomètre dynamique Mechrolab

1 compteur	7 cellule photoélectrique
2 reservoir de solvant	8 microbulle d'air
3 membrane	9 tube capillaire
4 compartiment solution	10 raccord souple
5 compartiment solvant	11 vis sans fin
6 source lumineuse	12 detecteur
13 servo-moteur	

Fig. 2

riau. Les membranes de cellulose seront plutôt réservées au milieu aqueux.

EXEMPLES D'APPLICATION.

La fig. 3 représente la variation de $\frac{\pi}{c}$ en fonction de c dans le cas de solutions de différents polyacrylamides dans l'eau. On voit que pour les masses les plus élevées, il faut utiliser des concentrations assez élevées pour obtenir une précision suffisante alors que pour les masses de l'ordre de 10 000, on peut travailler à des concentrations beaucoup plus faibles. L'ordonnée à l'origine permet de déterminer M_n (le résultat est porté sur chaque courbe), la pente permet la détermination du 2e coefficient du viriel.

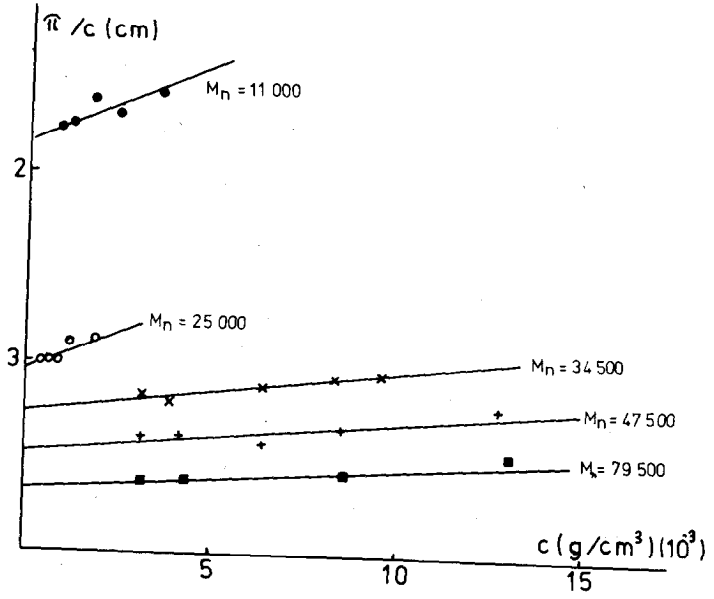

π /c (cm)
Mn = 11 000
2
Mn = 25 000
3
Mn = 34 500
Mn = 47 500
Mn = 79 500
c (g/cm³) (10³)
5
10
15

Fig. 3