

# TD

## NOTION D'UNITE

### I- Rappels sur l'emploi des unités d'expression quantitative de la composition d'une solution.

#### 1/ Solutions de non électrolyte

Considérons une solution contenant :

- $n_0$  moles de solvant de masse molaire  $M_0$  et de volume molaire  $V_0$ ,
- $n_1$  moles de soluté 1 de masse molaire  $M_1$  et de volume molaire  $V_1$
- $n_2$  moles de soluté 2 de masse molaire  $M_2$  et de volume molaire  $V_2$ .
- .
- .
- $n_i$  moles de soluté i de masse molaire  $M_i$  et de volume molaire  $V_i$ .

Le volume total  $V_T$  de la solution ainsi obtenue est la somme des volumes occupés par chacun des constituants.

Si une mole de solvant ( $n_0$ ) occupe un volume  $V_0$  (volume molaire), une mole de soluté 1 ( $n_1$ ) occupe un volume molaire  $V_1$ , une mole de soluté 2 ( $n_2$ ), un volume molaire  $V_2$ , ... etc. Le volume total de cette solution est :

$$V_T = n_0 V_0 + n_1 V_1 + n_2 V_2 + \dots + n_i V_i = \sum n_i V_i$$
$$M_T = ?$$

Suivant le but recherché et le phénomène étudié, on peut exprimer la composition quantitative de cette solution de plusieurs manières :

#### a/ Fraction molaire ( $x$ ) :

Définie par le rapport du nombre de moles d'un constituant donné au nombre total de moles de la solution.

- Fraction molaire du solvant :

$$x_0 = n_0 / n_0 + n_1 + \dots + n_i$$

- Fraction molaire du soluté 1 :

$$x_1 = n_1 / n_0 + n_1 + \dots + n_i$$

De manière générale :

$$X_i = n_i / \sum n_i$$

Les fractions molaires sont additives, leur somme à une signification physique. Elle représente la somme des fractions molaires de tous les constituants d'une solution, elle est donc égale à 1 (rapport). C'est la notation idéale pour les calculs thermodynamiques.

#### b/ Molalité ( $m$ ) :

C'est le nombre de moles du soluté considéré par unité de masse de solvant (en général par mole/kg). Cette notation n'est donc applicable qu'aux solutés.

Comme la masse du solvant est  $n_0 M_0$  g :

$$m_1 = (n_1 / n_0 M_0) \times 1000 ; m_2 = (n_2 / n_0 M_0) \times 1000 ; \dots$$

De manière générale :

$$m_i = (n_i / n_0 M_0) \times 1000$$

Les molalités sont additives.

Molalité et osmolalité représentent la même chose dans le cas de non électrolytes.

### c/ Concentration molaire (molarité $C_m$ ) :

C'est le nombre de moles du constituant considéré par unité de volume de solution (en général par litre) : Exprimé en moles/l, mmoles/l, osmoles/l, mosmoles/l, ....

$$C_{mi} = n_i / V = n_i / n_0 V_0 + n_1 V_1 + n_2 V_2 + \dots + n_i V_i = n_i / \sum n_i V_i$$

Les **concentrations molaires sont additives** et peuvent être utilisées pour le **solvant lui même**. Par exemple **1 litre** d'eau à une masse de **1kg**, la **masse molaire** de l'eau est **18g**, donc le nombre de moles d'eau dans 1 litre est **1000 / 18 = 55,55 moles/l**.

- Une solution molaire (M) : mole/l
- Une solution décimolaire : M/10, etc.

**Dans le cas des solutions non électrolytes, la molarité et l'osmolarité sont confondues.**

### d/ Concentration pondérale ( $C_p$ ) :

C'est la masse de soluté dans l'unité de volume de solution (en général **g/l** ou **kg/m<sup>3</sup>**) :

$$C_p = n_i M_i / V = n_i M_i / n_0 V_0 + n_1 V_1 + \dots + n_i V_i = n_i M_i / \sum n_i V_i$$

Les **C<sub>p</sub> ne sont pas additives** (additionner **2g/l** de **glucose** et **4g/l** d'**urée** n'a aucune signification).

Les **C<sub>p</sub>** ne renseignent pas sur ce qui peut se produire dans une solution complexe, mais présentent un intérêt pratique pour la **préparation de solutions** (on pèse **C<sub>p</sub>g/l** de plusieurs solutés que l'on met en solution).

Les **C<sub>p</sub>** sont exprimées en : **g/l, mg/l, µg/l, g%, mg%, etc.**

Il est très important de bien préciser les unités utilisées.

### Remarque :

- ◆ La relation entre  $C_m$  (moles/l) et  $C_p$  (g/l) :

$$C_{mi} = C_{pi} / M_i$$

$C_{mi} = n_i/V$  ;  $C_{pi} = n_i M_i/V$ , On remplace  $n_i$  par sa valeur :  $n_i = C_p V / M_i$  donc  $C_{mi} = C_p V / M_i V$

$$\Rightarrow C_{mi} = C_p / M_i$$

- ◆ Dans le cas de **solutions très diluées** :  $n_1, n_2, \dots, n_i$  sont très petits par rapport à  $n_0$ , donc, peuvent être négligés et on a  **$n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_i \approx n_0$**

Le volume occupé par les solutés est également négligeable par rapport au volume de solvant :

$$V = n_0 V_0 + n_1 V_1 + n_2 V_2 + \dots + n_i V_i \approx n_0 V_0$$

- ◆ Dans ces cas, les relations précédentes peuvent se simplifier, sauf la molalité :

Puisque la fraction molaire va se simplifier à :

$$X_i = n_i / n_0$$

Et la concentration molaire à :

$$C_{mi} = n_i / n_0 V_0 = X_i / V_0$$

Donc,

$$X_i = C_{mi} V_0$$

Dans le cas où le **solvant est l'eau**, ce qui est souvent le cas, pour une solution **très diluée** dans le cas d'1 litre d'eau (1000g), on à :

$$m_i = (n_i / n_0 M_0) \times 1000 = X_i / M_0 \times 1000$$

Et comme

$$C_{mi} = X_i / V_0 \Rightarrow X_i = C_{mi} V_0$$

Donc,

$$m_i = (X_i / M_0) \times 1000 = (C_{mi} V_0 / M_0) \times 1000$$

Puisqu'on a 1 litre d'eau :

$$V_0 / M_0 = 1 / 1000 = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$m_i = C_{mi} \times 10^{-3} \times 10^3 \Rightarrow \boxed{m_i = C_{mi}}$$

**N-B** : Ce qui signifie que pour les solutions aqueuses très diluées, la **molarité** et la **molalité** (ou **osmolarité** et **osmolalité**) sont **confondues**. Cette assimilation ne s'applique pas pour le plasma sanguin, car le volume occupé par les protéines (qui sont des macromolécules) n'est pas négligeable ( $\approx 6\%$  du volume plasmatique).

## 2/ Solutions d'électrolytes

Ce cas est moins simple, car la dissociation électrolytique entraîne une différence due à la présence d'ions dans la solution. Donc, les expressions précédentes deviennent :

### a/ Concentration pondérale ( $C_p$ ) :

Dans ce cas, c'est la masse d'ions contenus dans l'unité de volume de solution. Elle peut être exprimée en g/l :

Ex :  $\text{Cl}^-$  g/l;  $\text{Na}^+$  g/l, etc.

Mais cette expression ne rend pas compte des **phénomènes physico-chimiques** (osmotiques) ou **électrique** (charge électrique).

Pour rendre compte de ces phénomènes, on utilise l'expression **Eq/l** (ou **mEq/l**,  **$\mu\text{Eq/l}$** ).

◆ Donc, pour rendre compte des **phénomènes physico-chimiques**, on a défini :

### b/ Concentration en ion-gramme (ou **osmole**) :

C'est le nombre d'**ions-grammes** par unité de volume de solution (en général par litre). L'ion-gramme joue, dans les solutions ioniques et pour les phénomènes non électriques (**diffusion**, **osmose**), le même rôle que la **mole**; c'est la **particule-gramme** (**N ions réels**). C'est pourquoi, dans un but d'unification avec les non électrolytes, on le désigne sous le non d'**osmole**.

Les **ions-grammes** (**osmoles**) **sont additives**.

Ex. Dans une solution molaire (M) de **NaCl** totalement dissociée :



$$1 \text{ mole/l} \quad 1 \text{ ion-gr. Na}^+/\text{l} + 1 \text{ ion-gr. Cl}^-/\text{l} = 2 \text{ ions-gr./l} \quad (2 \text{ osmoles/l})$$



$$1 \text{ mole/l} \quad 1 \text{ ion-gr. Ca}^{++}/\text{l} + 2 \text{ ions-gr. Cl}^-/\text{l} = 3 \text{ ions-gr./l} \quad (3 \text{ osmoles/l})$$

◆ Pour rendre compte des **phénomènes électriques**, on a défini :

### c/ Concentration en équivalent-gramme (**Eq.**) :

Les modes d'expression précédentes ne tiennent pas compte du nombre de charges électriques portées par les ions.

Or ! De nombreux phénomènes chimiques (**valence**) ou physiques (**conductivité électrique**) dépendent de ce nombre de charges. D'où la nécessité de définir la notion d'**équivalent**, qui est la fraction d'ion-gramme qui porte une charge électrique élémentaire (**1 Faraday = 96 500 C**).

Donc, la **concentration Equivalente est le nombre de charges élémentaire par unité de volume de solution**.

- Pour les **ions monovalents** : **1 Eq = 1 ion-gr.** (ou **1 osmole**).

- Pour les **ions bivalents** : **1 Eq = 1/2 ion-gr.** (ou **1/2 osmole**). Etc.

De manière générale, si **Z** est la valence de l'ion :

$$1\text{Eq} = 1/Z \text{ ion-gr.}$$

La masse d'1 Eq est égale la masse de l'ion-gramme divisée par la valence.

**Les concentrations en Eq. sont additives.**

Ex. :



$$\text{Ca}^{++} \Rightarrow \text{Masse d'Eq.} = 40 / 2 = 20 \text{ g}$$

Les concentrations des ions dans les milieux biologiques sont généralement exprimées en **mEq/l**.  
Donc, pour transformer une **Concentration pondérale** ( $C_p$ , exprimée en **g/l**) en **concentration équivalente** (exprimée en **mEq/l**) dans le cas d'un ion-gr., on utilise la relation suivante :

$$C_{\text{eq.}} (\text{Eq/l}) = C_p (\text{g/l}) \times Z / \text{Masse ion} (\text{g})$$

**Ex.** Une solution contenant :

**3,25 g/l** de  $\text{Na}^+$  (**142 mEq/l**), **0,20g/l** de  $\text{K}^+$  (**5 mEq/l**) et **0,1 g/l** de  $\text{Ca}^{2+}$  (**0,005mEq/l**)  
Déterminer les concentrations en **mEq/l**. ?

### d/ Degrés de dissociation ( $\alpha$ ):

C'est le **rapport du nombre de molécules dissociées** ( $n_d$ ) au **nombre total de molécules de la solution** ( $n_T$ , dissociées et non dissociées).

- ◆ Pour les **électrolytes forts** pour qui la dissociation est totale, le problème ne se pose pas.
- ◆ Pour les **électrolytes faibles**, les molécules non dissociées co-existent avec les ions et il importe de connaître la proportion des uns et des autres.

$$\alpha = n_d / n_T$$

## EXERCICES

### Exo. 1.

Soit **1 litre** de solution de **glucose**, contenant **45 g** de ce dernier. Calculer les **fractions molaires** de **glucose** et de l'**eau**.

P.M. **Glucose** = **180g/mole** (on ne tiendra pas compte du volume de glucose).

### Exo. 2.

Une solution de **NaCl** dans le sang ayant une **concentration pondérale** ( $C_p$ ) égale à **9,2 g/l**, exerce une **pression osmotique** de **0, 290 osmoles**. Quel est le **degré de dissociation** ( $\alpha$ ) sachant que le poids moléculaire de **NaCl** est égal à **58,5 g/mole**.

### Exo. 3.

Soit un **plasma sanguin** dont la composition est la suivante :

<b>Urée</b>	=	<b>1,20 g/l</b>
<b>Glucose</b>	=	<b>0,9 g/l</b>
<b>Protéines<sup>-</sup></b>	=	<b>15 mEq/l</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	=	<b>x ?</b>
<b>K<sup>+</sup></b>	=	<b>0,195 g/l</b>
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	=	<b>0,100 g/l</b>
<b>CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup></b>	=	<b>1,5 g/l</b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	=	<b>2,8 g/l</b>
<b>Lactate<sup>-</sup></b>	=	<b>10 mEq/l</b>

1/ Déterminer la valeur du **Na<sup>+</sup>** et en déduire l'**osmolarité totale** de ce **plasma sanguin** ?

2/ Calculer la **concentration équivalente** ( $C_{\text{Eq.}}$ ) de ce plasma ?

3/ Quelle est la **pression osmotique** efficace de ce plasma à **37 °C** ?

On donne les masses molaires des constituants (**M**) :

**Urée** = **60 g/mole** ; **Glucose** = **180 g/mole** ; **Na<sup>+</sup>** = **23 g/mole** ; **K<sup>+</sup>** = **39 g/mole** ; **Ca<sup>2+</sup>** = **40 g/mole** ;

**Cl<sup>-</sup>** = **35,5 g/mole** ; **C** = **12 g/mole** ; **O** = **16 g/mole**.

**R** = **8,2 10<sup>-2</sup> atm.litre<sup>-1</sup>.mole<sup>-1</sup>.°K<sup>-1</sup>**

#### Exo. 4.

Soit **1 litre** de solution aqueuse contenant **6 g** d'**urée**.

Déterminer :

- la **molarité**,
- La **fraction molaire** de l'**eau** et de l'**urée**,
- la **molalité**,
- la **concentration pondérale (Cp)**,
- la **concentration en équivalent**.

**Masse molaire eau = 18 g/mole ; Masse molaire urée = 60 g/mole.**

#### Exo. 5. !

Soit une solution de **0,710 g** de **SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>** (**M = 142 g/mole**) dans **100 g** de solution aqueuse. Comment exprimer la concentration de cet **électrolyte** sachant qu'il se dissocie totalement selon la relation :



#### Exo. 6.

Un **plasma sanguin** normal à une **osmolarité** de **300 mosmoles/l**. Quelle **concentration pondérale (Cp)** de **NaCl** en solution aqueuse permet d'obtenir une telle **osmolarité** ?

Si on met des **hématies** normales dans une solution aqueuse contenant **4,5 g/l** de **NaCl**, que se passera-t-il ?

Afin de maintenir ces **hématies** dans **leur état normal**, quelle quantité d'**urée (M = 60 g/mole)** ou de **glucose (M = 180 g/mole)** ou de **NaCl (M = 58,5 g/mole)** faut-il ajouter à la solution de **4,5 g/l** de **NaCl** pour garder temporairement à ces **hématies** leur aspect normal ?

## SOLUTIONS

#### Exo. 1.

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

$$X_{\text{glucose}} = 45 / 180 = 0,25 \text{ mole}$$

Donc,  $X_T = 55,55 / (55,55 + 0,25) = 0,996$

#### Exo. 2.

$$\alpha = 0,90.$$

#### Exo. 3.

1/  $[\text{Na}^+] = 120 \text{ mEq/l} = 120 \text{ mosmoles/l}$

Concentration Osmolarité totale = **260 mosmoles/l**

2/ Concentration Equivalente totale = **262,5 mEq/l**

3/ On a par définition :  $\pi = 6,55 \text{ atm}$

#### Exo. 4.

1/ La **molarité (Cm)**:

- **Cm Urée** =  $6 / 60 = 0,1 \text{ mole/l}$

- **Cm Eau** =  $55,2 \text{ moles/l}$

- **Cm<sub>T</sub>** =  $55,3 \text{ moles/l}$

2/ La **fraction molaire (X)** :

- **X<sub>urée</sub>** =  $0,0018$

- **X<sub>eau</sub>** =  $0,9982$

3/ La **Molalité (m)** :

**m = 0,1008 mole/ kg de solvant**

4/ La **concentration pondérale**

$$C_p = 6 \text{ g/l ou } (6 \text{ kg / m}^3)$$

5/ La **concentration Equivalente (Eq)** : l'urée ne porte pas de charge. Donc, ça n'a aucun sens d'utiliser ce mode d'expression.

**Exo. 5.**

Pour l'expression adéquate de la solution de **sulfate de sodium** :

D'abord, on détermine la quantité d'eau présente dans 100 g de solution aqueuse :

$$100 - 0,710 = 99,29 \text{ g, ce qui représente en moles d'eau : } 99,29 / 18 = 5,516 \text{ moles}$$

- ◆ On peut l'exprimer par sa **concentration molaire  $C_m = 150 \text{ mmoles/l}$**
- ◆ On peut l'exprimer en **fraction molaire**, mais ça aura peu d'intérêt.
- ◆ Puisque la dissociation est totale il serait plus convenable de l'exprimer en termes d'**osmoles dissociées** plutôt qu'en termes de moles non dissociées.
- ◆ On peut aussi l'exprimer par la **concentration en équivalents (Eq/l)** :



- ◆ On peut l'exprimer par sa **concentration pondérale en g/l ( $C_p$ )** :

$$7,10 \text{ g/100 ml} \Rightarrow 71 \text{ g/l}$$

**Exo. 6.**

1/ La **concentration de NaCl** qui permet d'avoir **300 mosmoles/l** :

$$C_p = 9 \text{ g/l (ou } 0,9 \text{ \%)}$$

2/ - Pour une  $C_p = 4,5 \text{ g/l NaCl} \Rightarrow C_m = 150 \text{ mosmoles/l} \Rightarrow$  Les **hématies éclatent (hémolyse)**.

- Pour une solution de **NaCl + Urée** ayant une  $C_p = 4,5 \text{ g/l} \Rightarrow$  L'**urée diffuse rapidement et librement**  $\Rightarrow$  les **hématies éclatent (hémolyse)**.

- Pour une solution de **NaCl + glucose** ayant une  $C_p = 4,5 \text{ g/l} \Rightarrow$  Le **glucose diffuse lentement**  $\Rightarrow$  Il est possible de conserver temporairement ces hématies à condition que la concentration osmolaire soit de **300 mosmoles/l**, c.à.d. à **150 mosmoles/l** de **NaCl**, il faut **150 mosmoles/l** supplémentaire de **glucose** :  $C_p = 0,150 \times 180 = 27 \text{ g/l}$  de **glucose**.

- Pour une  $C_p = 4,5 \text{ g/l}$  de **NaCl**  $\Rightarrow C_m = 150 \text{ mosmoles/l} \Rightarrow$  Il faut rajouter **4,5 g/l** pour avoir **9 g/l** de **NaCl** c.à.d. **300 mosmoles/l (solution physiologique)**.