

## Série 6 : Abaissement cryoscopique et l'équilibre de DONNAN

### Exercice 1

Soit 1 l d'une solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  totalement dissociée et de concentration pondérale  $C_p=0.22$  g/l.

1. Calculer son abaissement cryoscopique  $\Delta T$  en  $^\circ\text{K}$  et  $^\circ\text{C}$ .
2. Calculer la pression osmotique développée par la solution  $\pi$  à  $T = 27^\circ\text{C}$ .

On donne la constante cryoscopique de l'eau,  $K_{\text{eau}}=1.86^\circ\text{C l osmol}^{-1}$  et  $M_{\text{CaCl}_2}=111$  g/mol.

### Exercice 2

Un électrolyte  $\text{AB}_2$  se dissocie partiellement dans l'eau suivant la réaction  $\text{AB}_2 \leftrightarrow \text{A}^{2-} + 2\text{B}^+$ .

L'abaissement cryoscopique d'une solution décimolaire de cet électrolyte est  $\Delta T = 0.36^\circ\text{C}$ ; la constante cryoscopique de l'eau  $K_{\text{eau}}=1.86^\circ\text{C l osmol}^{-1}$ .

1. Déterminer le degré d'ionisation  $i$  et le coefficient de dissociation  $\alpha$  de cette solution.
2. Calculer la constante d'équilibre  $K$  de cet électrolyte.

### Exercice 3

L'analyse d'un litre d'urines a permis de trouver 11.7 g de  $\text{NaCl}$  et 15 g d'urée. L'abaissement cryoscopique de ces urines est  $\Delta T = 1.4^\circ\text{C}$ .

1. Calculer l'osmolarité totale de ces urines.
2. Que nous suggère l'examen des calculs précédents?

Est-ce que on peut trouver l'albumine dans ces urines (la masse molaire de l'albumine égale à 65000g/mol) ?

3. Quelles d'autres substances faut il chercher dans ces urines ?.

### Exercice 4

Soit un réservoir divisé en deux compartiments égaux (I et II) par une membrane dialysante. A l'instant initial le compartiment I contient en solution une protéine monovalente totalement dissociée  $[\text{P}_{\text{A}^-}, \text{Na}^+]$  à une concentration de 2 mM. Le compartiment B contient en solution une protéine monovalente totalement dissociée  $[\text{P}_{\text{B}^+}, \text{Cl}^-]$  à une concentration de 2 mM et du  $\text{NaCl}$  à la concentration de 4mM (voir Figure).

Les protéines  $\text{P}_{\text{A}^-}$  et  $\text{P}_{\text{B}^+}$  ne peuvent pas traverser la membrane.

1. Déduire le sens de déplacement des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .
2. Evaluer la quantité d'ion qui traverse la membrane pour établir l'équilibre.

$C_{\text{pt}^{\text{I}}}$ $[\text{P}_{\text{A}^-}, \text{Na}^+] = 2\text{mM}$	$C_{\text{pt}^{\text{II}}}$ $[\text{P}_{\text{B}^+}, \text{Cl}^-] = 2\text{mM}$ $[\text{NaCl}] = 4\text{mM}$
---	--

3. Calculer la pression osmotique résultante  $\pi$  à  $27^\circ\text{C}$ .
4. Calculer la différence de potentiel en mV de part et d'autre de la membrane dialysante à  $27^\circ\text{C}$ .

**Exercice 5**

Un récipient maintenu à 27 °C est divisé en deux compartiments A et B par une membrane dialysante (perméable aux petits ions et non pas aux les protéines).

Dans le Cpt<sub>A</sub>, on verse une solution de NaCl. Dans le Cpt<sub>B</sub> on verse une solution de NaCl et une macromolécule chargée (P<sup>z</sup>).

A l'équilibre : la concentration totale dans le Cpt<sub>A</sub> est 100 mmol/l, la concentration de la macromolécule totalement dissociée dans le Cpt<sub>B</sub> est de 15 mmol/l et la concentration de Cl<sup>-</sup> dans le Cpt<sub>B</sub> est de 25 mmol/l.

1. Déduire la concentration  $[Na^+]_{Eq}^A$  et  $[Cl^-]_{Eq}^A$ .
2. Calculer la concentration  $[Na^+]_{Eq}^B$ .
3. Calculer la charge de la macromolécule (z).
4. Calculer le potentiel de Donnan développé entre les deux compartiments.
5. Calculer la pression osmotique exercée sur la membrane.

**Exercice 6**

Soit une cuve divisée en deux bacs de volumes égaux (A et B) par une membrane dialysante.

Dans le bac A, on place des ions en solution aqueuse et une macromolécule qui porte une charge  $|z| = 10$ . Dans le bac B, on place des ions en solution aqueuse sans macromolécule.

Les concentrations des ions à l'équilibre dans chaque bac sont les suivantes:

Le bac A (à l'équilibre):  $[Na^+] = 61.25$ ,  $[Cl^-] = 120$ ,  $[K^+] = 40$  et  $[NO_3^-] = 60$  mmol/l.

Le bac B (à l'équilibre) :  $[Cl^-]_B = 90$  mmol/l.

1. Déterminer le signe de la charge de la macromolécule et calculer sa concentration dans le bac A.
2. A l'équilibre, calculer la concentration des ions de  $[Na^+]$ ,  $[K^+]$  et  $[NO_3^-]$  dans le bac B.
3. Calculer la différence de potentiel de part et d'autre de la membrane dialysante.
4. Calculer la pression osmotique  $\pi$ .

On donne T= 27 °C.

**Exercice 7 (Supplémentaire)**

Une membrane dialysante sépare deux compartiments A et B. le compartiment A contient une solution aqueuse de CaCl<sub>2</sub> totalement dissociée. Le compartiment B contient aussi une solution aqueuse de CaCl<sub>2</sub> et une protéine dissociée. La valence de l'ion de la protéine égale à 18 en valeur absolue.

A l'équilibre, on mesure un abaissement cryoscopique dans le compartiment A :  $\Delta T_A = 0.083$  °C et une différence de potentiel de part et d'autre de la membrane  $V_A - V_B = 4.56$  mV.

1. Déterminer les concentrations des ions Ca<sup>+2</sup> et Cl<sup>-</sup> dans le compartiment A à l'équilibre;  $[Ca^{+2}]_{Eq}^A$  et  $[Cl^-]_{Eq}^A$ .
2. Déterminer la valeur du rapport  $[Cl^-]_A / [Cl^-]_B$  à l'équilibre.

3. Déduire les concentrations des ions  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Cl}^-$  dans le compartiment B à l'équilibre;  $[\text{Ca}^{+2}]_{Eq}^B$  et  $[\text{Cl}^-]_{Eq}^B$ .
4. Quel est le signe de la charge de la protéine ? Calculer son osmolarité.

### Solution des exercices de la série 6

#### Exercice 1

$$W = iC = iC_p/M, \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{+2} + 2\text{Cl}^-, \alpha = 1, i = 3, W = \frac{3C_p}{M} = 0.006 \frac{\text{osmo}}{l}$$

$$\Delta T = K_{eau}W = 1.86 \times 0.006 = 0.011^\circ\text{C} = 0.011^\circ\text{K}$$

$$\pi = RTW = 0.082 (27 + 273) \times 0.006 = 0.14 \text{ atm}$$

#### Exercice 2

$$\text{AB}_2 \leftrightarrow \text{A}^{-2} + 2\text{B}^+, W = \frac{\Delta T}{K_{eau}} = 0.19 \frac{\text{osmo}}{l}, i = \frac{W}{C} = \frac{0.19}{0.1} = 1.9, W = (1 + 2\alpha)C \text{ alors } \alpha = \frac{i-1}{2} = 0.45$$

$$K = \frac{[\text{A}^{-2}]^1[\text{B}^+]^2}{[\text{AB}_2]} = \frac{\alpha^3 C}{1 - \alpha} = 0.016$$

#### Exercice 3

$$1. W_{tot} = \frac{\Delta T}{K_{eau}} = \frac{1.4}{1.86} = 0.753 \text{ osmol/l}$$

$$2. W_{\text{NaCl}} = \frac{iC_p}{M} = \frac{2 \times 11.7}{58.5} = 0.4 \frac{\text{osmo}}{l}$$

$W_{\text{Urée}} = \frac{iC_p}{M} = \frac{1 \times 15}{60} = 0.25 \frac{\text{osmo}}{l}$ ;  $W_{\text{NaCl}} + W_{\text{Urée}} = 0.65 \text{ osmol/l} < W_{tot}$  ce qui indique que, mise à part les molécules de NaCl et l'urée, ces urines contiennent d'autres substances.

3. On cherche l'albumine

On calcul la masse d'albumine qui correspond à une osmolarité  $W = (W_{tot} - (W_{\text{NaCl}} + W_{\text{Urée}})) = 0.10 \frac{\text{osmol}}{l}$

$$m_{\text{albumine}} = \frac{W_{\text{albumine}}MV}{i} = 7.42 \text{ Kg}$$

Impossible de trouver 7.42 Kg d'albumine dans 1 litre d'urine.

4. On cherche maintenant le glucose.

$$m_{\text{glucose}} = \frac{W_{\text{glucose}}MV}{i} = 19.08 \text{ g Acceptable (on peut trouver le glucose dans ces urines)}$$

#### Exercice 4

1. La concentration des ions  $\text{Cl}^-$  dans le CptI est égale à zéro, donc les ions se déplacent du CptII vers CptI.

2. Calcul de x

À l'équilibre on a :  $[\text{Na}^+]_{\text{I}} [\text{Cl}^-]_{\text{I}} = [\text{Na}^+]_{\text{II}} [\text{Cl}^-]_{\text{II}}$

$$(C_1 + x)x = (C_2 - x)(C_1 + C_2 - x)$$

$$x = \frac{C_1 C_2 + C_2^2}{2(C_1 + C_2)} = \frac{2 \times 4 + 4^2}{2(4 + 2)} = 2 \text{ mM}$$

$$3. \pi = RT\Delta C = 0.082 (27 + 273)((C_1 + C_1 + x + x) - (C_1 + C_2 - x + C_1 + C_2 - x)) = 0.082 (27 + 273)(4x - 2C_2) = 0 \text{ atm}$$

$$4. V_I - V_{II} = -(RT/ZF) \ln([\text{Na}^+]_I / [\text{Na}^+]_{II}) = -((8.32(27+273))/96500) \ln(C_1 + x / C_2 - x) \\ = -((8.32(27+273))/96500) \ln((2 + 2) / (4 - 2)) = -17.8 \text{ mV}$$

**Exercice 5**

1. A l'équilibre, la concentration des ions dans le Cpt<sub>A</sub>  $[\text{Na}^+]_A + [\text{Cl}^-]_A = 100 \text{ mM}$

La condition de neutralité dans le Cpt<sub>A</sub> indique que  $[\text{Na}^+]_A = [\text{Cl}^-]_A$  alors  $[\text{Na}^+]_A = [\text{Cl}^-]_A = 50 \text{ mM}$ .

2. A partir de la condition d'équilibre :

$$[\text{Na}^+]_B = ([\text{Na}^+]_A [\text{Cl}^-]_A) / [\text{Cl}^-]_B = (50 \times 50) / 25 = 100 \text{ mM}$$

3 Calcul de la charge de la macromolécule

La condition d'électroneutralité dans le Cpt<sub>B</sub> indique que  $[\text{Na}^+]_B - [\text{Cl}^-]_B + z[\text{P}]_B = 0$

$$\text{Alors } z = (-[\text{Na}^+]_B + [\text{Cl}^-]_B) / ([\text{P}]_B) = (-100 + 25) / 15 = -5.$$

$$4 V_A - V_B = -(RT/ZF) \ln([\text{Na}^+]_A / [\text{Na}^+]_B) = -((8.32(27+273))/96500) \ln(50/100) = 17.9 \text{ mV}$$

$$5 \pi = RT\Delta C = 0.082 (27 + 273)((15 + 100 + 25) - (50 + 50)) 10^{-3}$$

$$\pi = 0.98 \text{ atm}$$

**Exercice 6**

1. La condition de l'électroneutralité dans le bac A :

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = 61.25 + 40 = 101.25 \text{ mmol/l}$$

$$[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] = 120 + 60 = 180 \text{ mmol/l}$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] < [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] \text{ donc la charge de la macromolécule est } z = +10.$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + z[\text{P}] = 180 \text{ mmol/l}, [\text{P}] = (180 - ([\text{Na}^+] + [\text{K}^+])) / z = 7.87 \text{ mmol/l}$$

$$2. [\text{Na}^+]_B = ([\text{Na}^+]_A [\text{Cl}^-]_A) / [\text{Cl}^-]_B = 81.66 \text{ mmol/l}$$

$$[\text{K}^+]_B = ([\text{K}^+]_A [\text{Cl}^-]_A) / [\text{Cl}^-]_B = 53.33 \text{ mmol/l}$$

$$[\text{NO}_3^-]_B = ([\text{NO}_3^-]_A [\text{Na}^+]_A) / [\text{Na}^+]_B = 45.003 \text{ mmol/l}$$

$$3. V_A - V_B = -(RT/ZF) \ln([\text{Na}^+]_A / [\text{Na}^+]_B) = -((8.32(27+273))/96500) \ln(61.25/81.66) = 0.007 \text{ V} = 7 \text{ mV}$$

$$4. \pi = RT\Delta C = 0.082 (27 + 273)((7.87 + 61.25 + 40 + 120 + 60) - (81.66 + 53.33 + 45.003 + 90)) 10^{-3}$$

$$\pi = 0.47 \text{ atm}$$