PASS 2026-2027

# Etat de la matière et caractérisation

## PASS UE 3A

**Solène Querellou-Lefranc**

**MCU-PH Biophysique**

université de bretagne occidentale

CHRU BREST CENTRE HOSPITALIER REGIONAL UNIVERSITAIRE L'ACTION DURABLE !

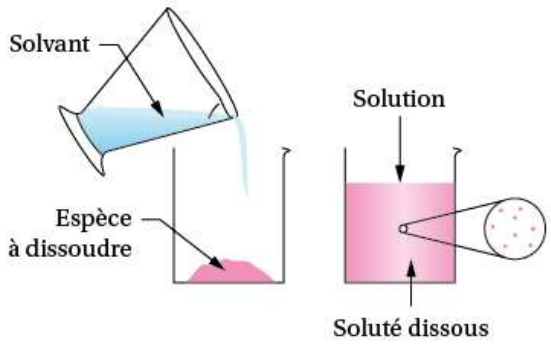
PASS 2026-2027

# Etat de la matière et caractérisation

- A. Structure moléculaire de la matière - Energie (Pr P Robin)
- 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

<u>Définition</u>: système dispersé constitué de 2 ou plusieurs composants

| | | |
|---|---|---|
| Phase dispersante (majoritaire) | + | 1 ou plusieurs phases dispersées (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

Pression P

Sol° insaturée: peut encore dissoudre du soluté

Sol° saturée: ne peut plus dissoudre de soluté

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 ↔ solvant, soluté ↔ solvant, soluté ↔ 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 ($C > 10^{-3}$ 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)

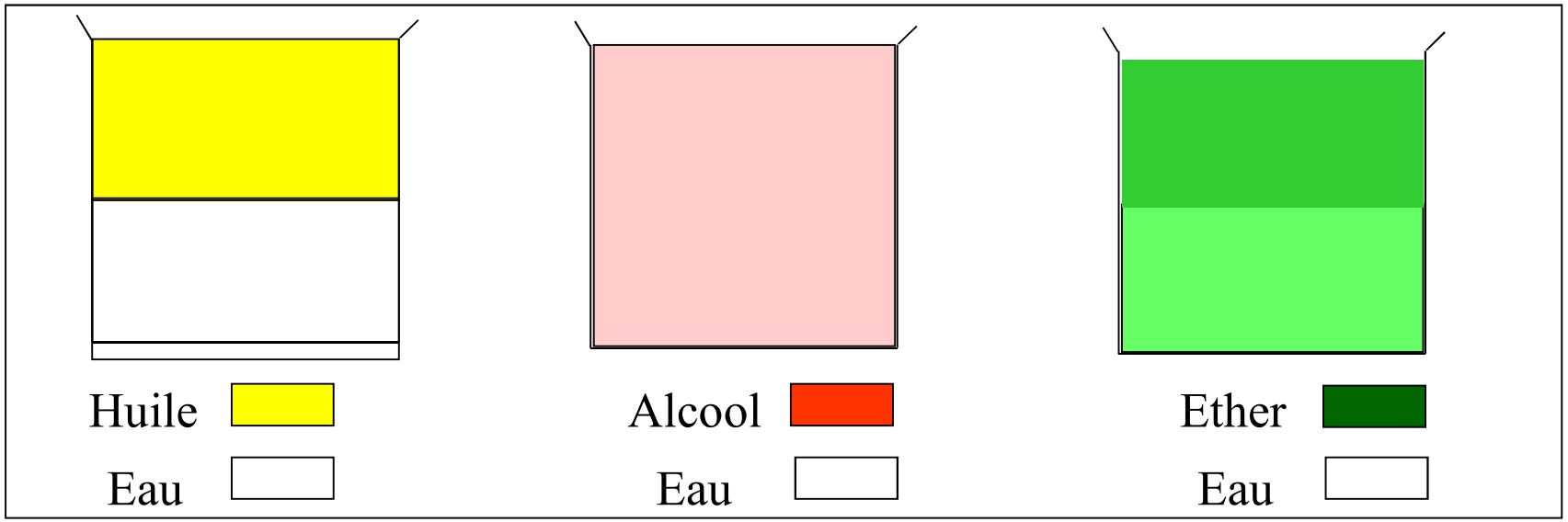
Liquides :

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

$$n_1 \;\; moles \;\; d'un \;\; composé \;\; 1 \;\; (solvant)$$

$$n_2 \;\; moles \;\; d'un \;\; composé \;\; 2 \;\; (soluté)$$

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

$$Cas \;\; général : n_i \;\; moles \;\; d'un \;\; composé \;\; i$$

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

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 g/mol ) dans un litre (soit 1000 g) de solution aqueuse (M = 18 g/mol pour l'eau) :

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

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

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

$f_{eau}$ = 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)*

1000 ml
0,9%
LAVOISIER

1000 ml
GLUCOSE 5 % w/v, VIAFLO

# 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

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

Nombre de moles du composé (soluté)

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

Masse molaire du composé

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

$mol.l^{-1}$

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

$M_{H2O}$ = 18 g/mol

# B.2.4.4. Concentration molale: Molalité

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

Nombre de moles du composé (soluté)

Masse du solvant

$mol.Kg^{-1}(SI)$

$mol.g^{-1}$

Nb: sol° aqueuse diluée: molarité = molalité
1L = 1Kg
Vsol° = 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 $CaCO_3$ :

***(si coefficient de dissociation $\alpha = 1$)***

$\mathbf{CaCl_2} \rightarrow Ca^{++} + 2\ Cl^-$

$\mathbf{CaCO_3} \rightarrow Ca^{++} + CO_3^{2-}$

| | mmol.L$^{-1}$ | mEq.L$^{-1}$ |
|---|---|---|
| $Ca^{++}$ | 10 | 20 |
| $Cl^-$ | 20 | 20 |
| $Ca^{++}$ | 5 | 10 |
| $CO_3^{2-}$ | 5 | 10 |

⇨ $(Cl^-) = 20$ mEq.L$^{-1}$ ; $(Ca^{++}) = 30$ mEq.L$^{-1}$ ; $(CO_3^{2-}) = 10$ mEq.L$^{-1}$

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

"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 $\approx 6{,}022.10^{23}$ 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** $\alpha$ ($\alpha$ = n dissociées / n total) du soluté.

*Exemple : en solution,*

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

| | | $ApBq$ | $\leftrightarrow$ $p\,A^{z+}$ | $+$ $q\,B^{z'-}$ |
|---|---|---|---|---|
| Etat initial | | Cmol = n/V | 0 | 0 |
| Etat à équilibre | Cmol | $C_{mol} = C(1-\alpha)$ | $C_{mol} = pC\alpha$ | $C_{mol} = qC\alpha$ |
| | Cosm | $C_{osm} = C(1-\alpha)$ | $C_{osm} = pC\alpha$ | $C_{osm} = qC\alpha$ |
| | Ceq | Ceq = 0 (non ionisé) | Ceq = $(pC\alpha)\,z$ | Ceq = $(qC\alpha)z'$ |

$\alpha$ 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**

PASS 2026-2027

# Ionogramme sanguin

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

- <u>Equation d'état des gaz parfaits</u>

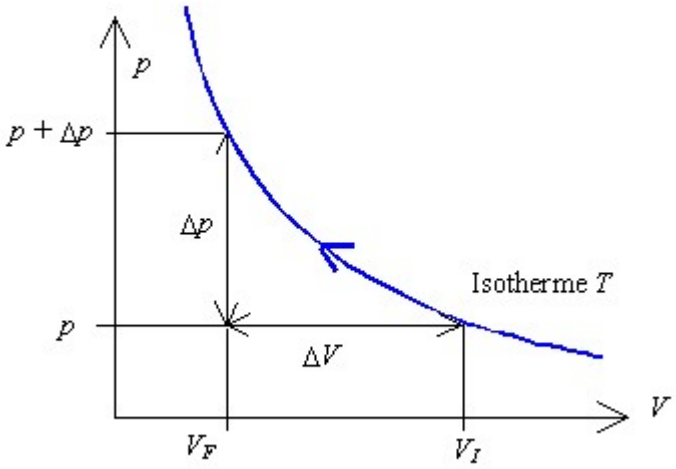
$$PV = nRT$$

# B.3.1.1. Etat gazeux

## Loi de Boyle-Mariotte

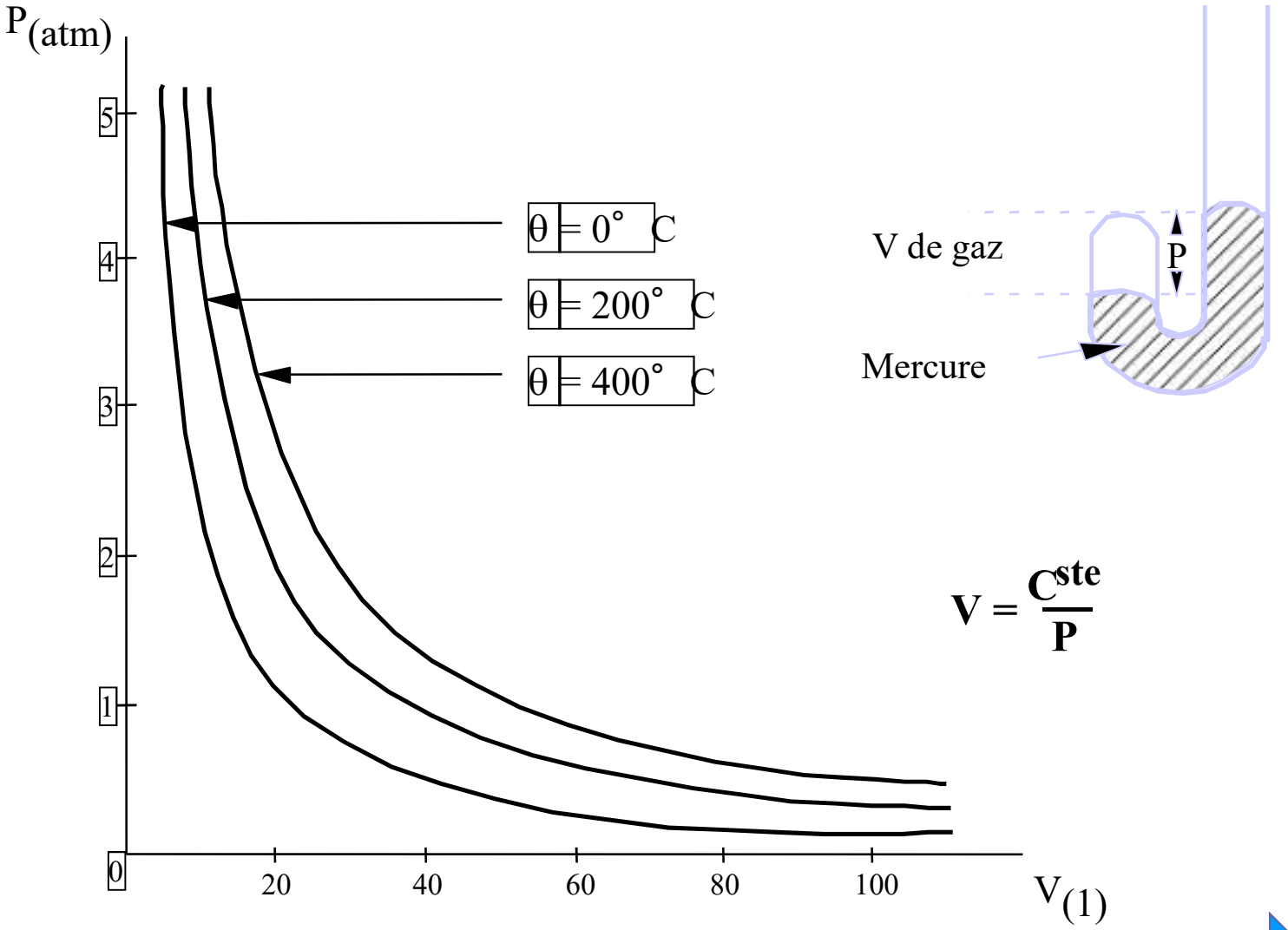
(Robert BOYLE physicien et chimiste irlandais- Edme MARIOTTE physicien et botaniste français)

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




$$pV = K$$

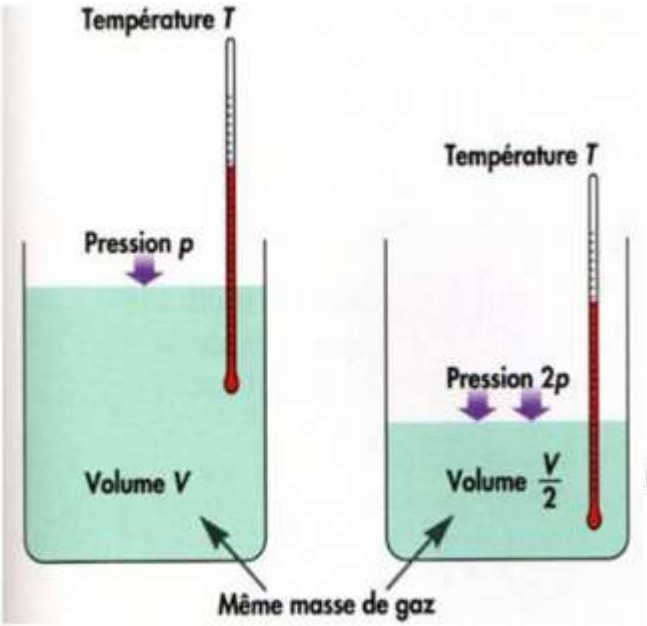
# B.3.1.1. Relation Pression- Volume



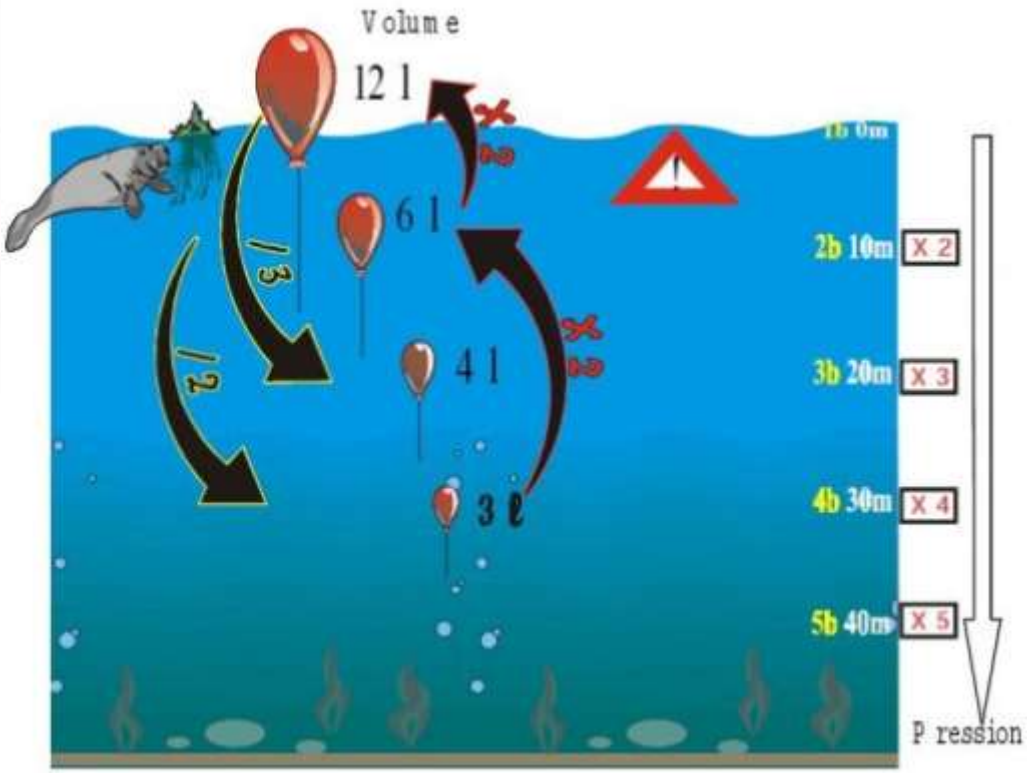

$$V = \frac{C^{ste}}{P}$$

***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)

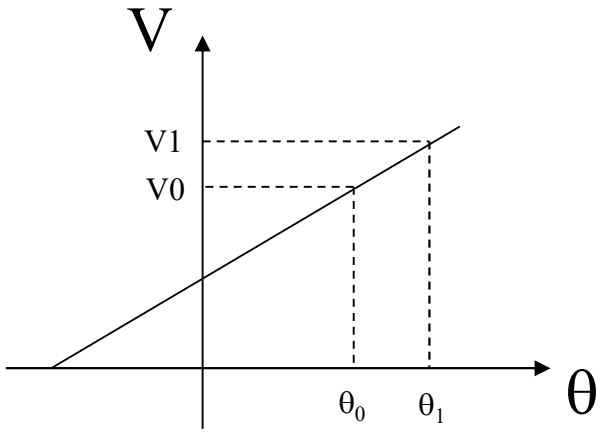
A pression constante, pour une masse de gaz donnée, la variation relative de volume est fonction de la variation de température:

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

$V_0$ *volume de la masse de gaz considéré à la température* $\theta_0$

$\Delta V = V_1 - V_0$ ($V_1$ *volume occupé à la température* $\theta_1$)

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



# B.3.1.2. Etat gazeux

Loi de Charles:

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

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

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

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

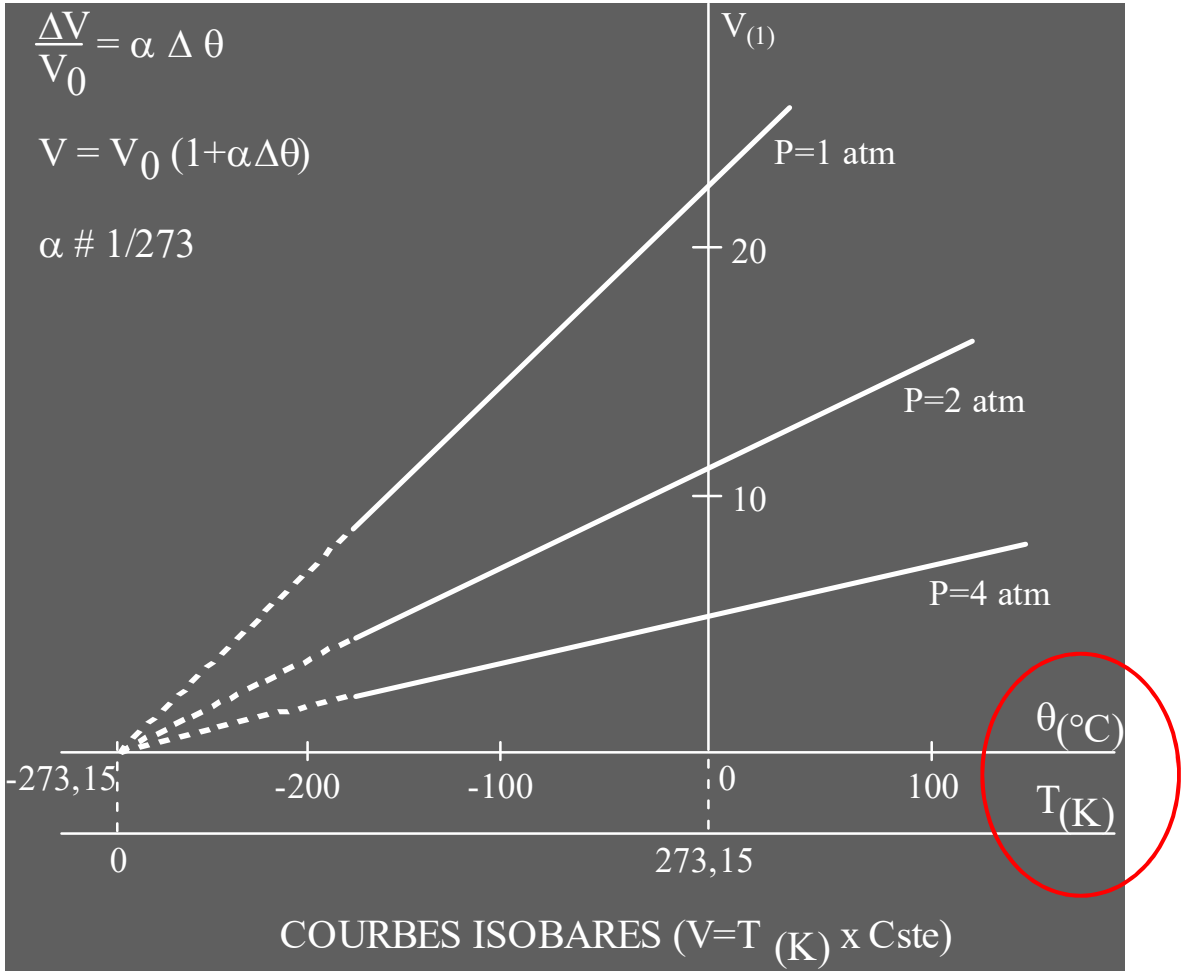
$\alpha$ : *coefficient de dilatation, identique pour tous les gaz*

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

# 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

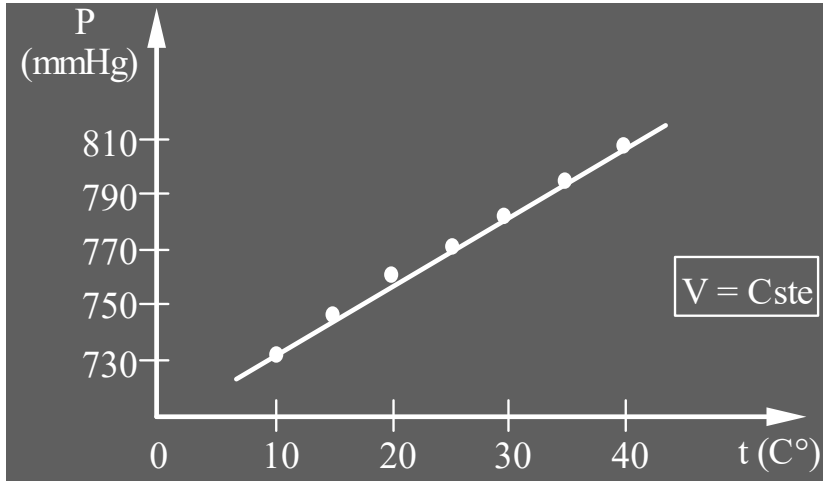
$$\frac{\Delta p}{p_0} = \beta \Delta \theta$$

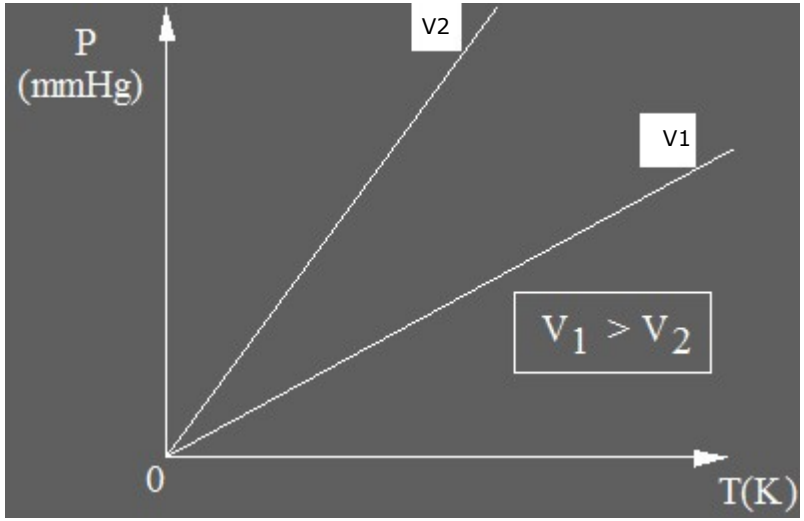
$$\beta \ coefficient \ de \ compressibilité$$

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

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




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

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

$$\beta \# 1/273$$

***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 $\theta$° , | $\mathbf{V_\theta} = V_0 (1+\alpha\theta)$ | $P_0$ constante | (état II) |
| A $\theta$° , | $V_0$ constant | $\mathbf{P_\theta} = P_0 (1+\beta_\theta)$ | (état III) |
| A $\theta$° , | **V** | **P** | (état IV) |

Application Boyle-Mariotte (états II et IV) à la température $\theta$:

$PV = P_0\mathbf{V_\theta} = P_0V_0 (1+\alpha\theta)$ *équation 1*

Application Boyle-Mariotte (états III et IV) à la température $\theta$ :

$PV = \mathbf{P_\theta}V_0 = P_0V_0 (1+\beta\theta)$

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

# B.3.1.4. Equation des gaz parfaits

posons $r = P_0 V_0 \alpha$

l'équation 1 devient:

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

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

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 $m^3$) à 0° C (273,15 K) sous une atmosphère (1,013.$10^5$ Pa), soit :

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

Attention unités

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

$$1{,}013.10^5 * 22{,}4.10^{-3} * \frac{1}{273} = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1} = R$$

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 nombres de molécules.

  ou équivaut

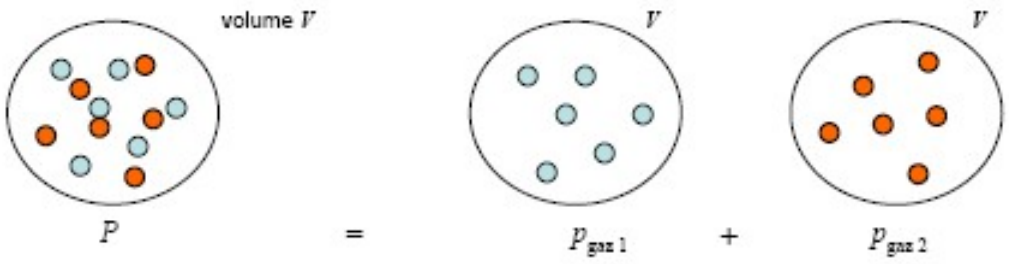
  le nombre de molécules de gaz (idéal) dans un volume donné est indépendant de la nature du gaz

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

Pression totale $P = \sum_i p_i$

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

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



# 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

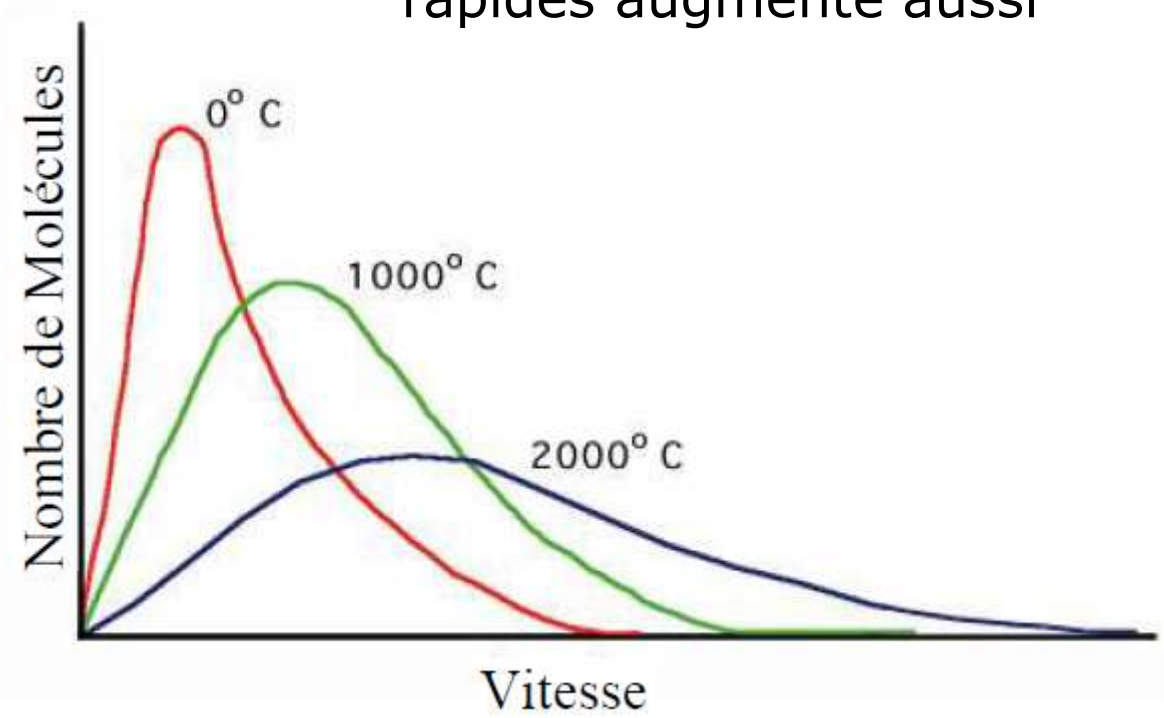
- déplacement en ligne droite entre chaque collision

- 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 v1, v2, v3..; 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* $\overline{E}$ :

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

*et*

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

# B.3.3. Théorie cinétique des gaz

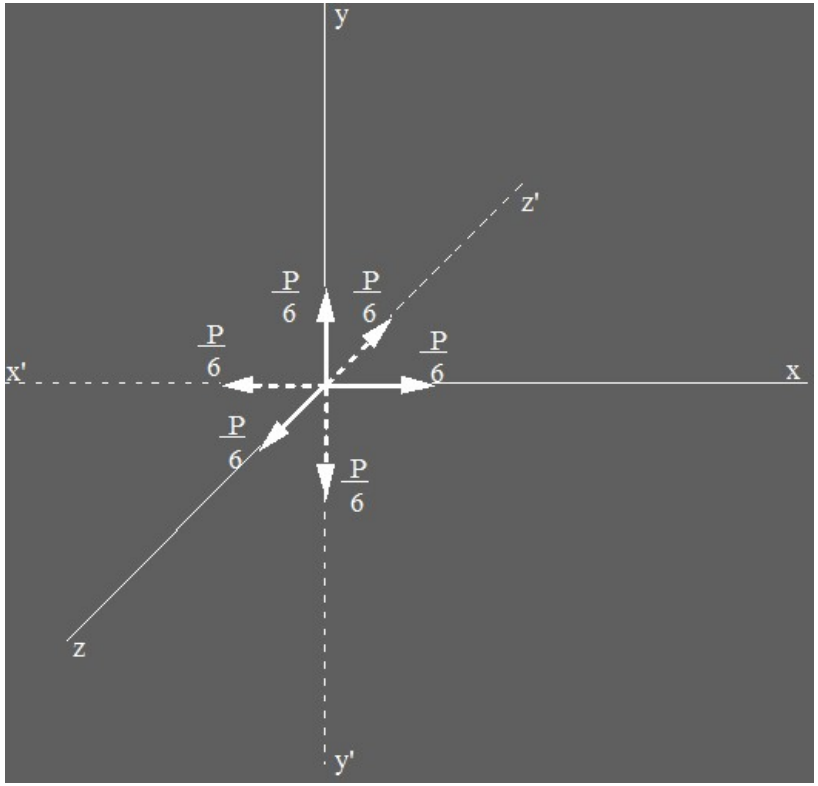
$$v_e = \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{p}}$$

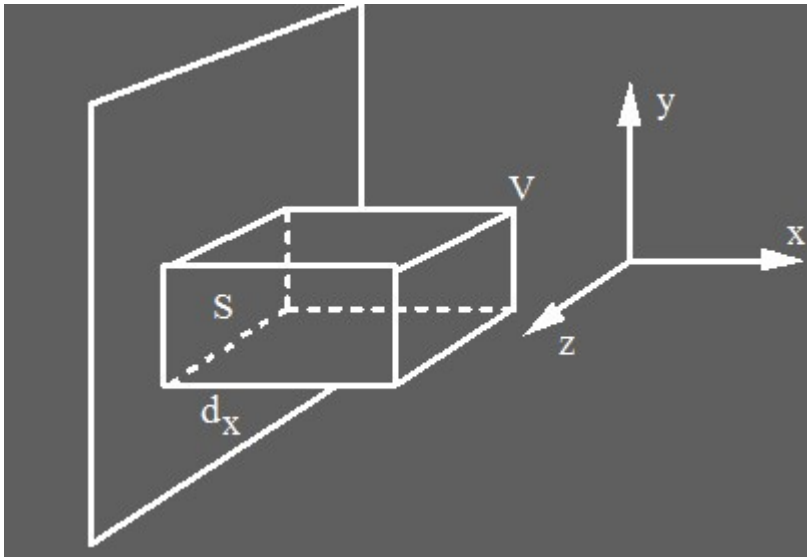
*vitesse quadratique moyenne ou vitesse efficace des molécules*

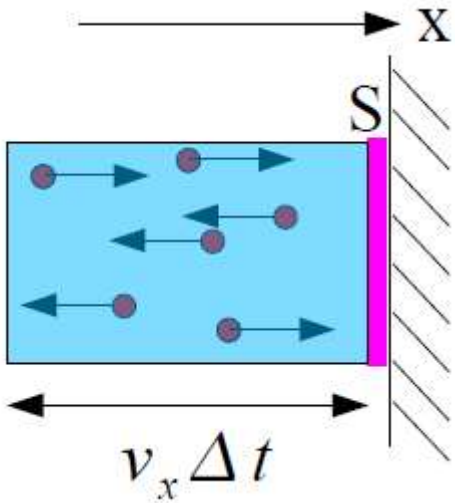
*diffère de vitesse moyenne* : $\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_i}{p}$

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

(Distribution de Maxwell-Boltzmann)


y
z'
P/6
P/6
P/6
P/6
x'
x
P/6
P/6
z
y'


y
V
x
S
z
$d_x$

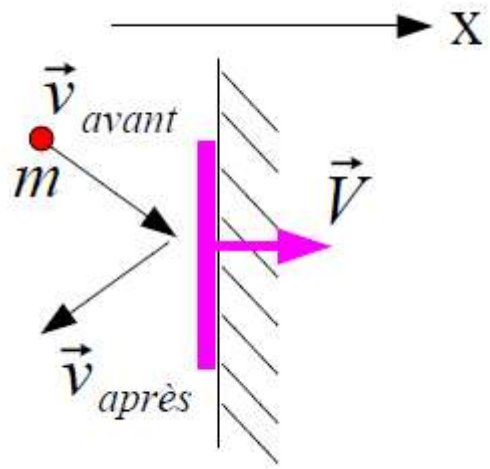

X
S
$v_x \Delta t$

# B.3.4. Pression d'un gaz

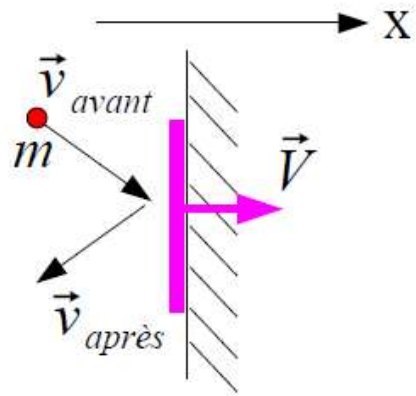
- Lorsqu'*une molécule* de gaz de masse m arrive sur la paroi S du récipient perpendiculairement à une vitesse v, le choc étant élastique, la variation de quantité de mouvement est de mv - (- mv) = 2mv

- 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 ($ML^{-1}T^{-2}$)

Quantité de mouvement pour une molécule (2mv) selon axe x (dans le sens xx')
Quantité de mouvement = produit d'une force* temps

$$\frac{n_0}{6} Sdx.2mv = \frac{n_0 Smv}{3} dx$$

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

$$Fdt = \frac{n_0 Smvdx}{3}$$

$$F = \frac{n_0 Smv}{3}\frac{dx}{dt} = \frac{n_0 Smv^2}{3}$$

# 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

$$p = \frac{1}{3}\frac{Nmv_e^2}{V}$$

*soit*

$$pV = \frac{1}{3}Nmv_e^2$$

- 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 $6{,}02.10^{23}$

$$pV = \frac{1}{3}\mathcal{N}nmv_e^2 = \frac{2}{3}\mathcal{N}n\overline{E} = nRT \quad car\ \overline{E} = \frac{1}{2}mv_e^2$$

*soit*

# B.3.4. Pression d'un gaz

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

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

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

$\mathcal{N}m$ : *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*

$$k = \frac{R}{\mathcal{N}} = \frac{8{,}31}{6{,}02.10^{23}} = 1{,}38.10^{-23}\ J.K^{-1}$$

# 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**)

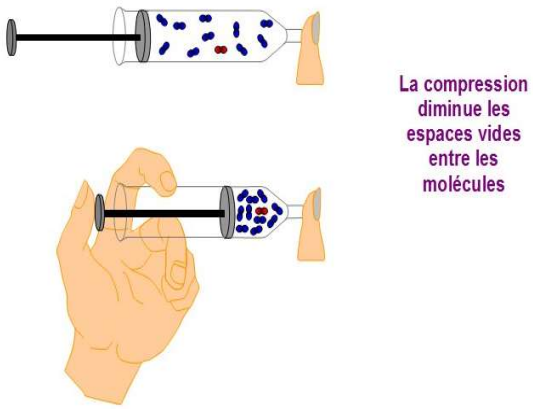
# B.3.5. Travail de détente d'un gaz

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

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

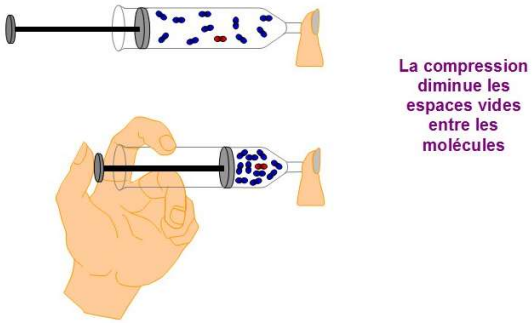


# B.3.5. Travail de compression d'un gaz

Interprétation moléculaire:

compression:
Énergie fournie par l'environnement extérieur sur le gaz comptée positivement
Pression initiale gaz $p_1 < p_2$ pression après compression

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



# 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 p1 à la pression p2:

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

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*

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

$\mu^0$ : *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.

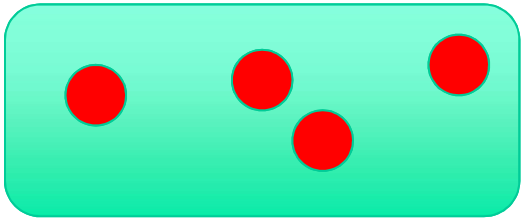
# B.3.6. conséquences

- 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)

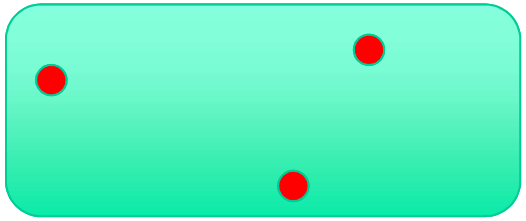
# B.3.6. Gaz réels (interprétation cinétique)

- 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*

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

# Gaz réels (interprétation cinétique)

$(V-b)$ **<u>b ou covolume</u>** (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 <u>pression p1</u> qu'exercerait le même gaz à <u>l'état parfait</u>

$$pression\ de\ cohésion\ ou\ pression\ \mathrm{int}erne\ \pi$$

$$\pi = p_1 - p$$

# B.3.6. Gaz réels (interprétation cinétique)

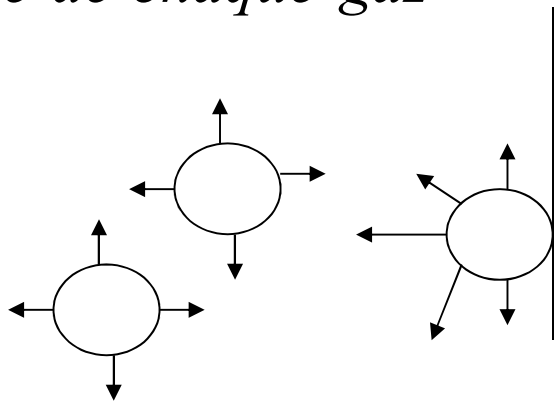
*Parallélisme gaz réel / gaz parfait*

*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 ;

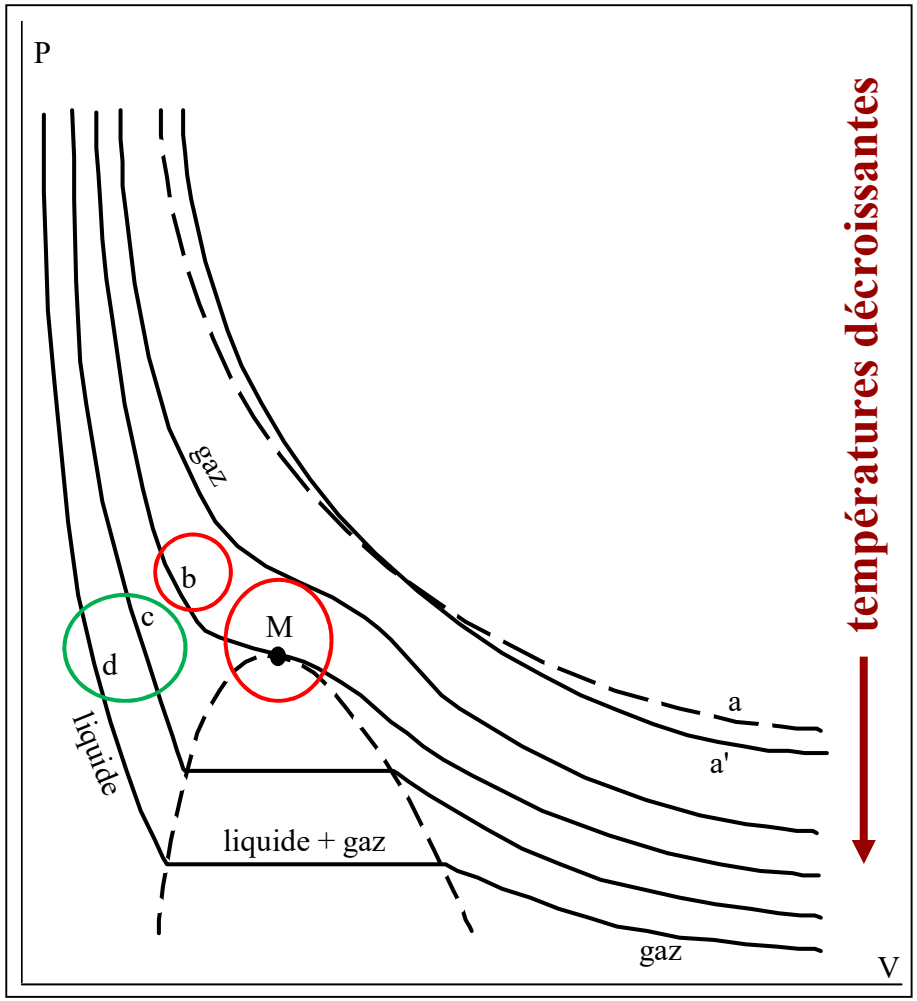
**(a) : isotherme théorique,**

**(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.**

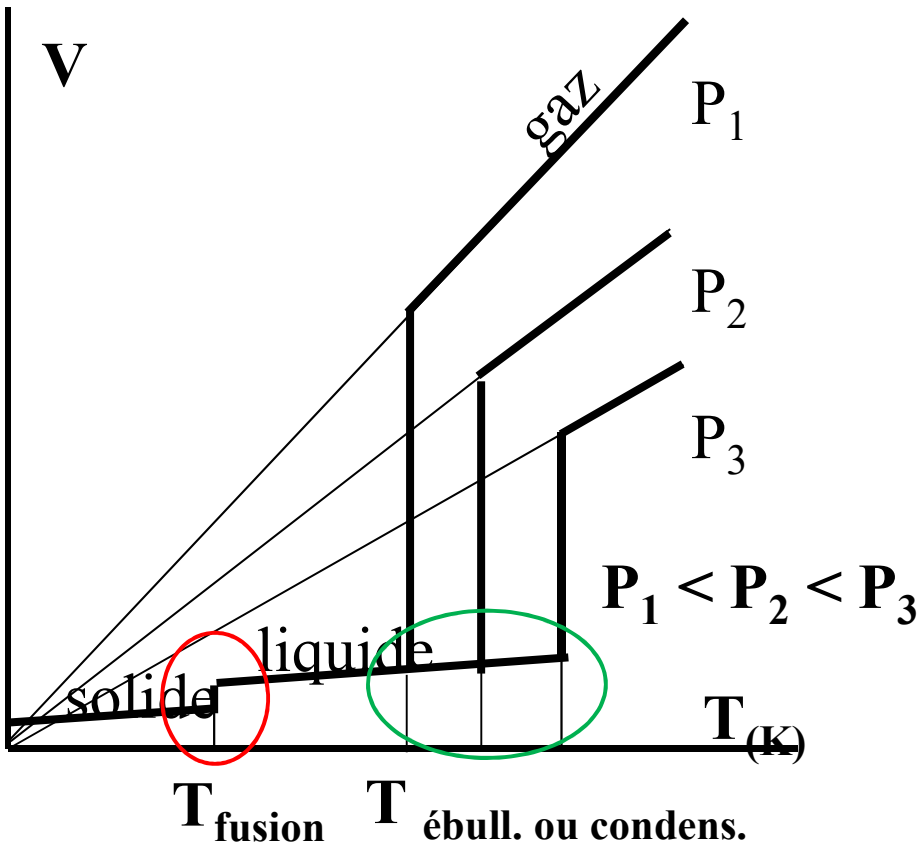


# B.3.6. Familles d'isobare pour un gaz réel

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 | Valeurs croissantes ↓ | 0,024 |
| Xe | 4,194 | | 0,051 |
| $CH_3Cl$ (m.polaire) | 7,741 | | 0,065 |
| $CH_3$-$CH_2OH$ (l.hydrogène) | 12,020 | | 0,084 |

**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

$$fraction\ molaire\ d'un\ gaz\ i:$$

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

# 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

$$V_{o2} = s_{o2} * p_{o2}$$

$$V_{co2} = s_{co2} * p_{co2}$$

# B.3.7. Dissolution des gaz: Loi de Henry

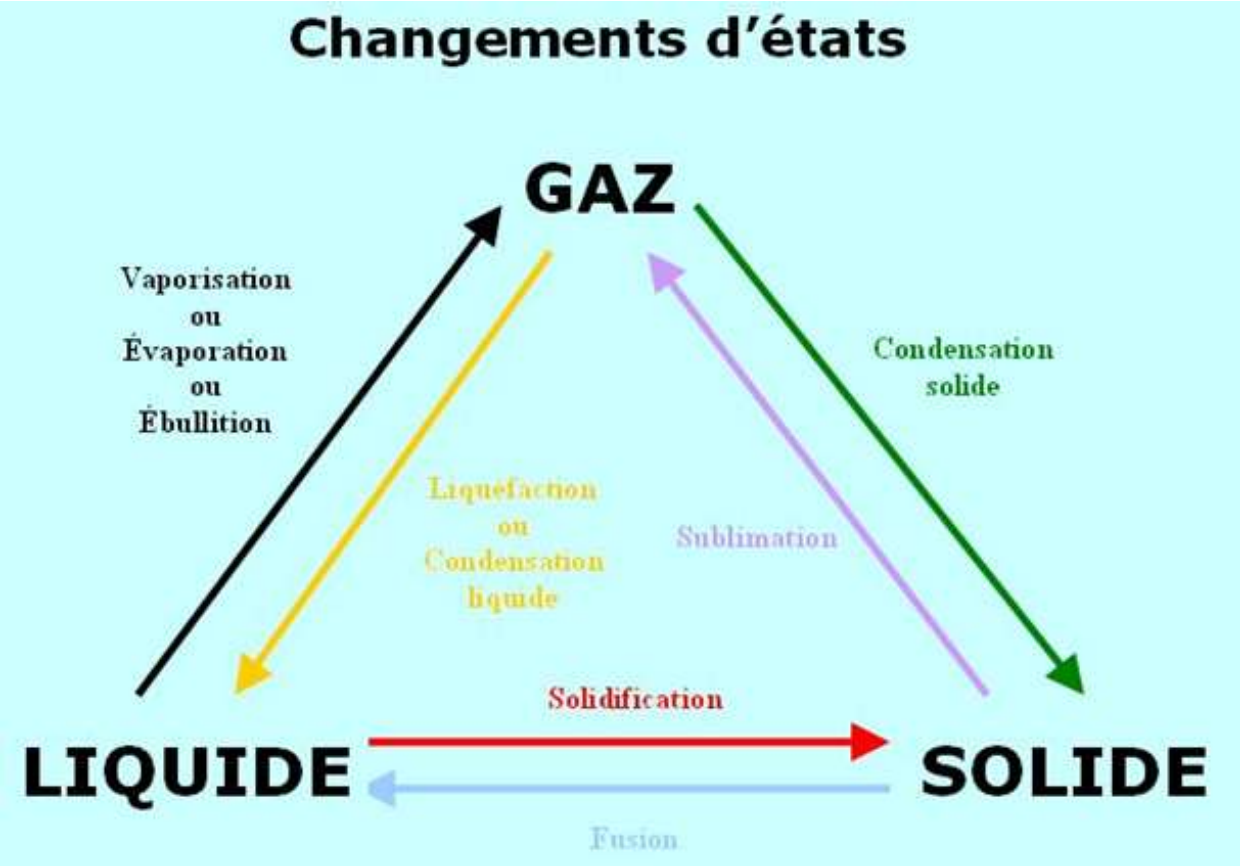
- Les particules de gaz arrivent à la surface du liquide avec une certaine force (qui crée une certaine pression) et certaines pénètrent dans le liquide → La quantité de gaz dissous est proportionnelle à la pression partielle du gaz ($p_i$).

- 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)*

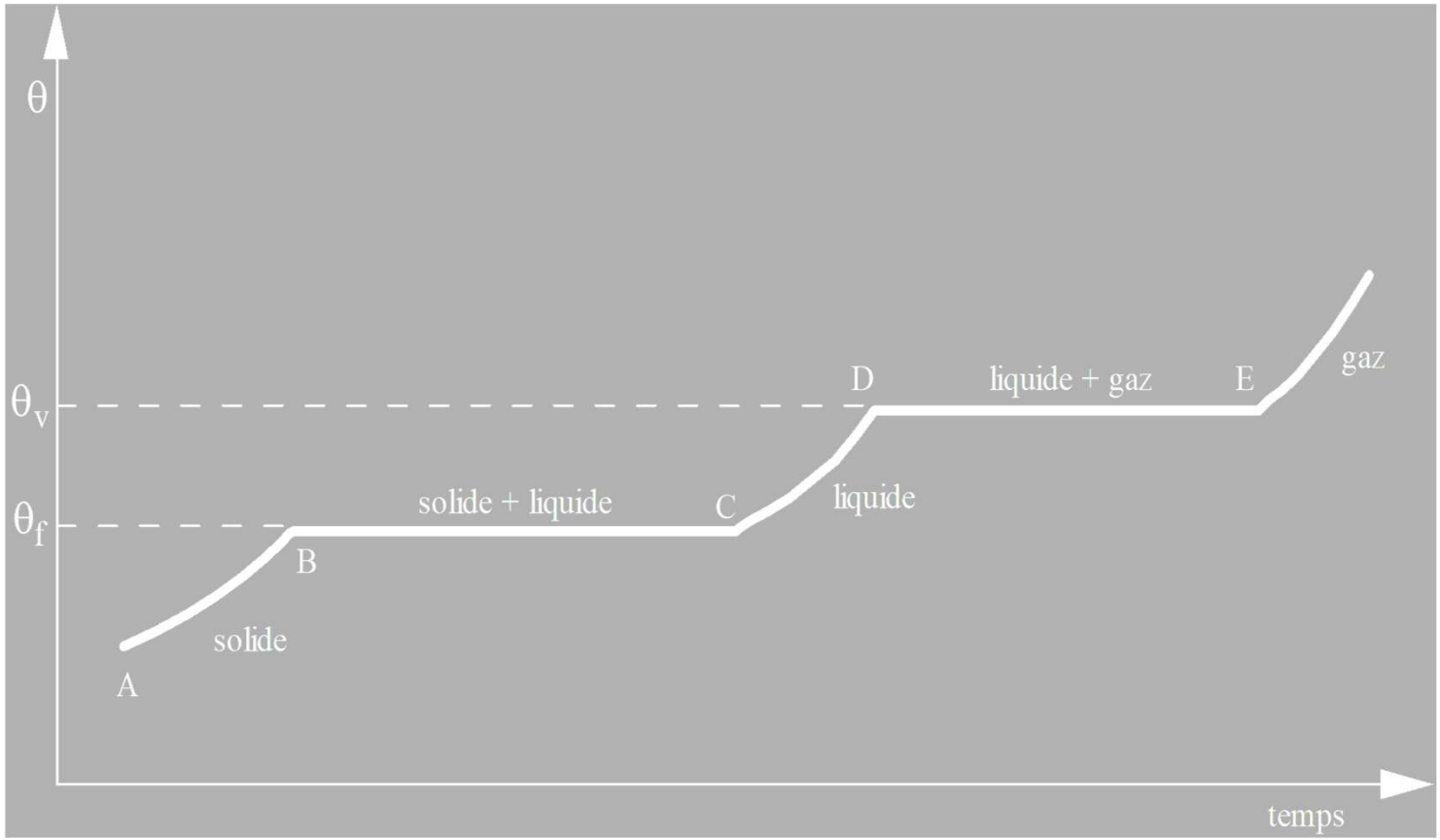
- Si on élève la température du liquide, la vitesse des molécules de gaz dissous augmente et elles ont tendance à quitter le liquide → *Le coefficient de solubilité diminue lorsque la température augmente.*

- La dissolution cesse lorsque le potentiel chimique du gaz ($\mu = \mu_0 + RT \text{ Ln } P$) est le même dans les deux phases, gazeuse et liquide.

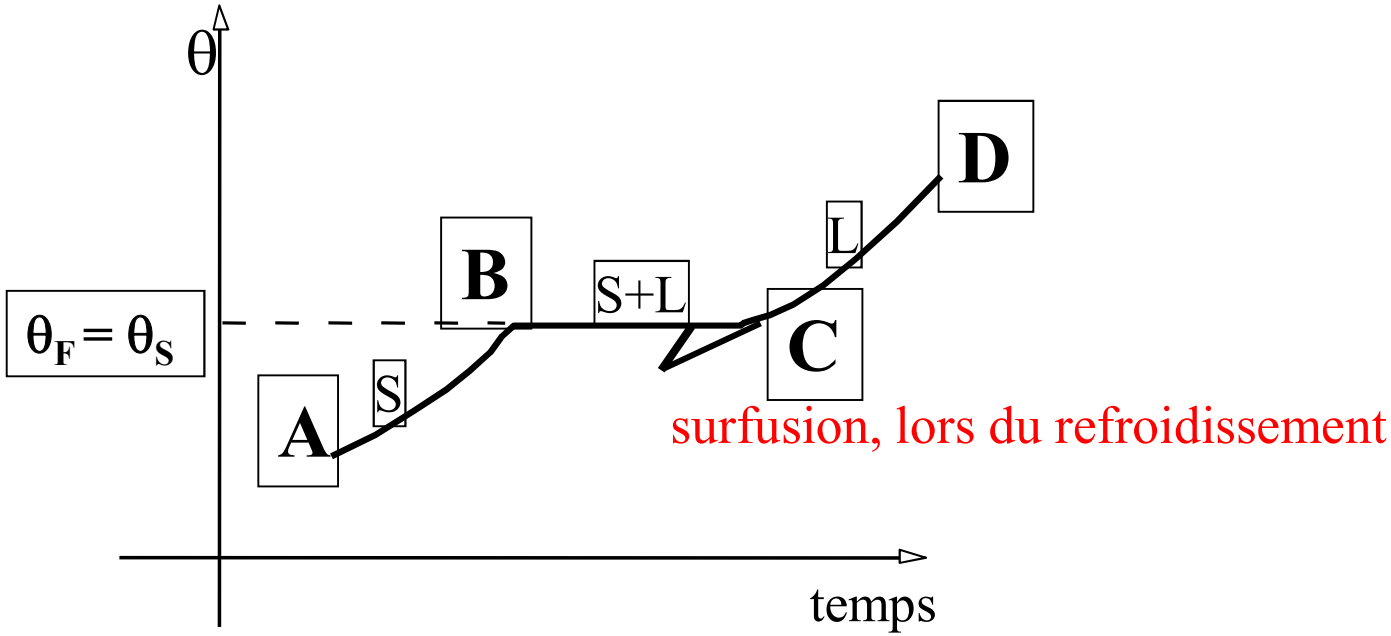
# C.1. Changement d'états




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


θ
θv
θf
A
solide
B
solide + liquide
C
liquide
D
liquide + gaz
E
gaz
temps

# C.2. TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES LIQUIDE-SOLIDE

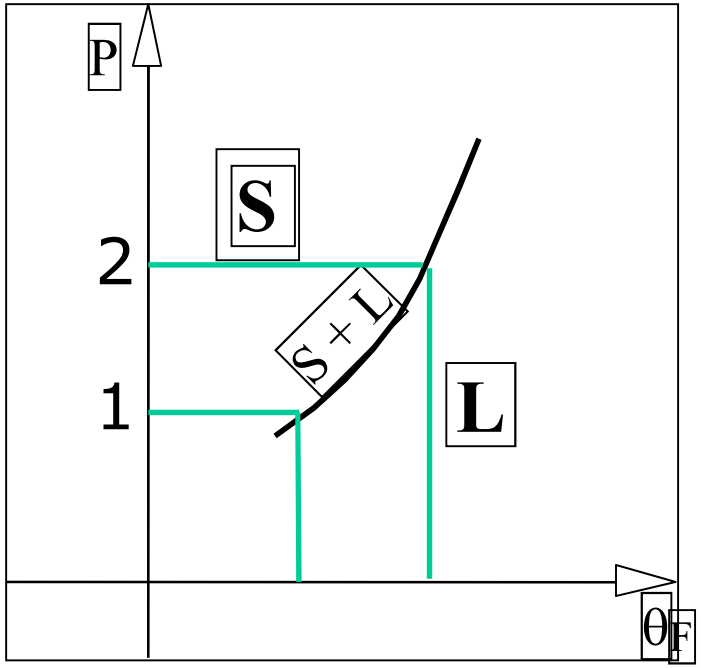



AB: élévation de température du solide sans changement d'état
BC : la constance de la température signifie que les calories ne servent plus à échauffer le solide mais sont utilisées pour le faire fondre
CD: élévation de la température du liquide sans changement d'état

$\theta_F$, température de fusion du solide est aussi la température de solidification $\theta_S$ 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 cal.g$^{-1}$ pour la glace)

# INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA TEMPÉRATURE DE FUSION $\theta_F$




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, $\theta_F$ 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

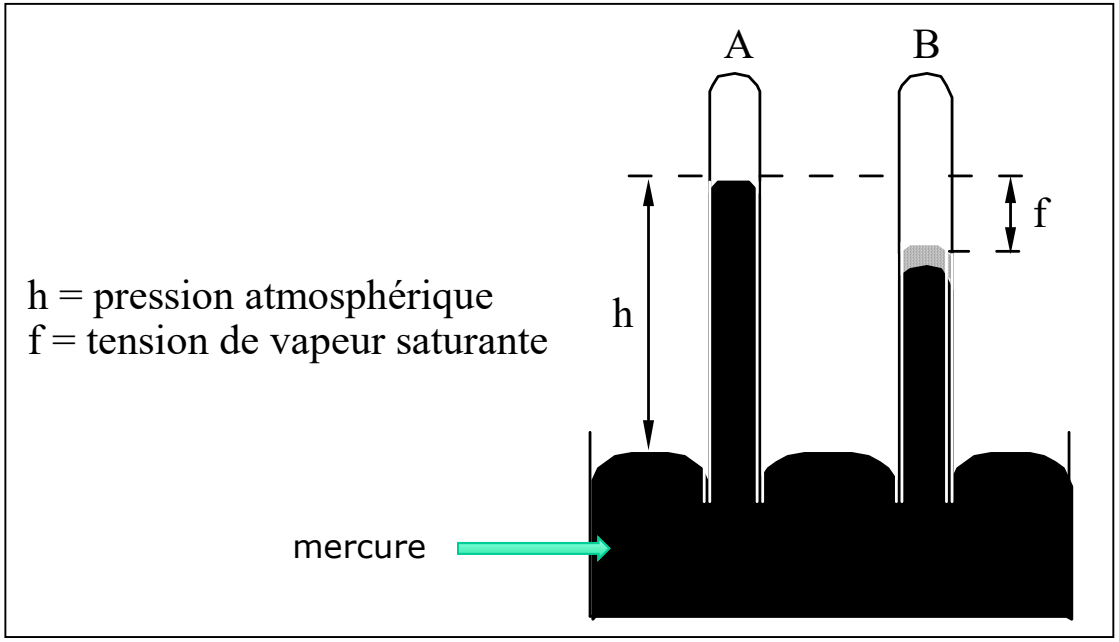
EVAPORATION : vaporisation dans le vide ou en atmosphère gazeuse

(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 f ou pression maximale de vapeur)

ÉBULLITION : vaporisation avec formation de bulles dans le liquide

→ vaporisation rapide

# EVAPORATION DANS LE VIDE

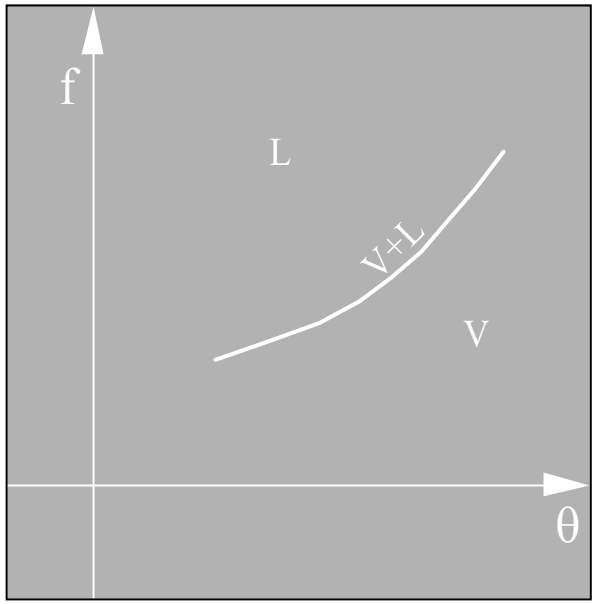



L'éther, instantanément vaporisé à température ambiante, provoque une baisse du niveau de mercure dans le tube B (pression)

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 |
| 37 | 47 |
| 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 (O2, N2, CO2) est saturée de vapeur d'eau**

# ÉVAPORATION (EN ATMOSPHERE GAZEUSE)

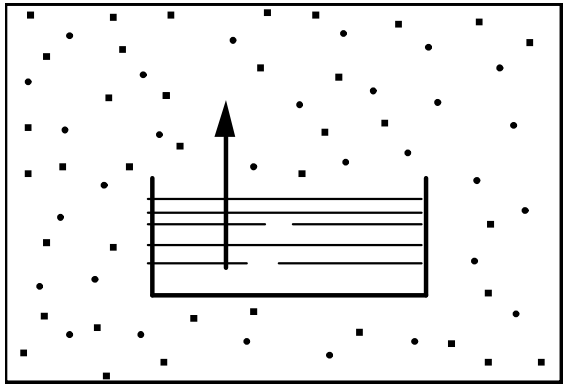
- Vaporisation en atmosphère gazeuse ou dans le vide :
Les molécules de liquide quittent sa surface jusqu'à ce que la pression partielle de "sa" vapeur dans l'atmosphère qui surmonte le liquide soit égale à la pression (« tension ») saturante de vapeur, (f).

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 ⇨liquide): nombre de calories nécessaires pour transformer 1 g de liquide en vapeur à la température de vaporisation
(ex : $L_V$ = 576 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)

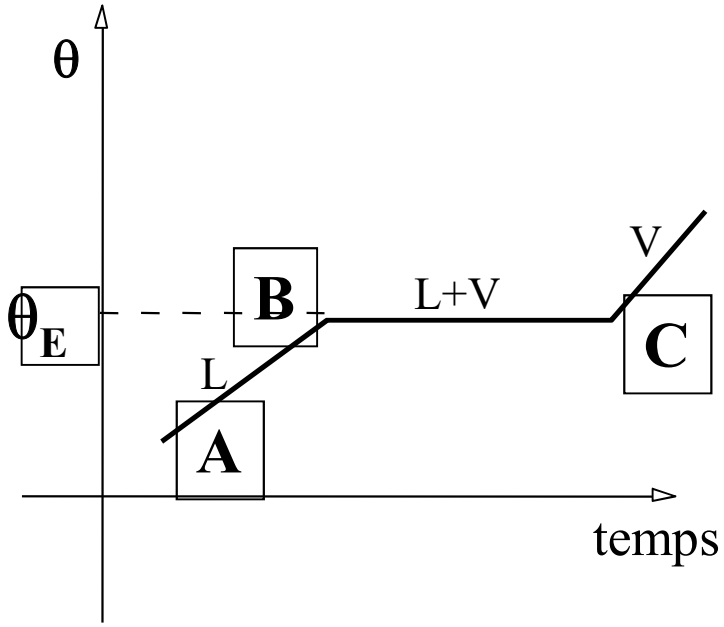
k = constante de proportionnalité

- 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

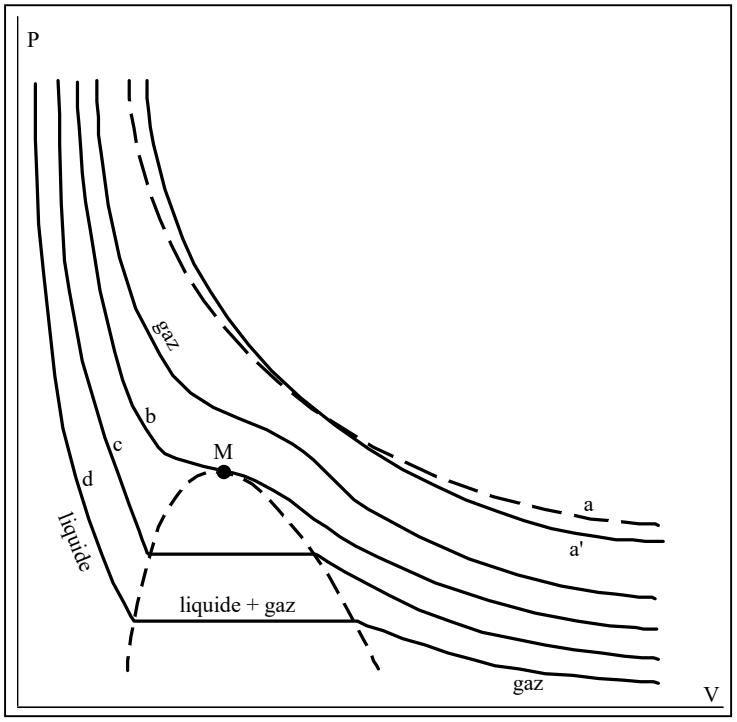



Ébullition :

- 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 $\theta_E$ )

La température d'ébullition $(\theta_E)$ 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 critique M

associé à l'isotherme critique à partir de laquelle une augmentation de pression provoque une liquéfaction du gaz

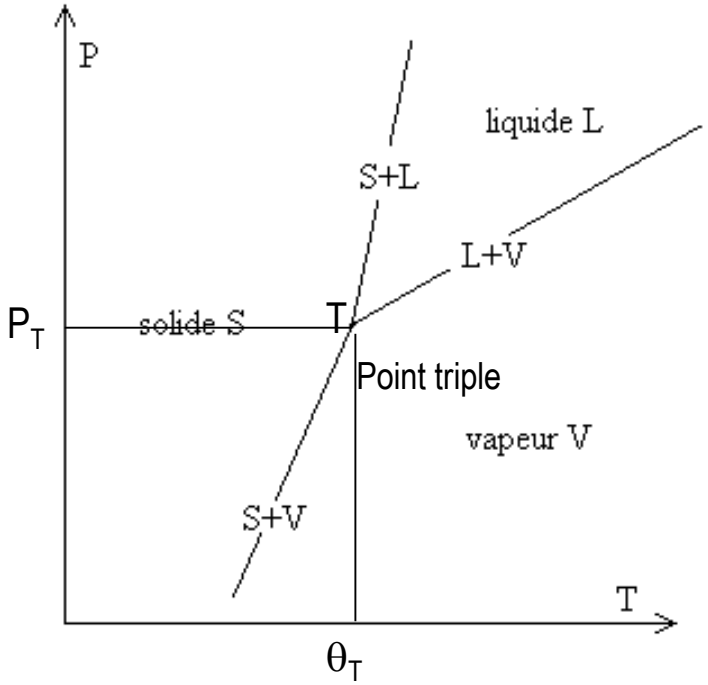
en dessous d'une certaine pression, gaz est à état gazeux

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: <u>sublimation</u>
- <u>Point triple</u>: équilibre entre les 3 états



# D. Propriétés colligatives

Définition: propriétés liées au <u>nombre</u> de particules et non à leur nature

Molarité colligative: osmolarité

Molalité colligative: osmolalité

$$C_c = iC$$ Molarité soluté

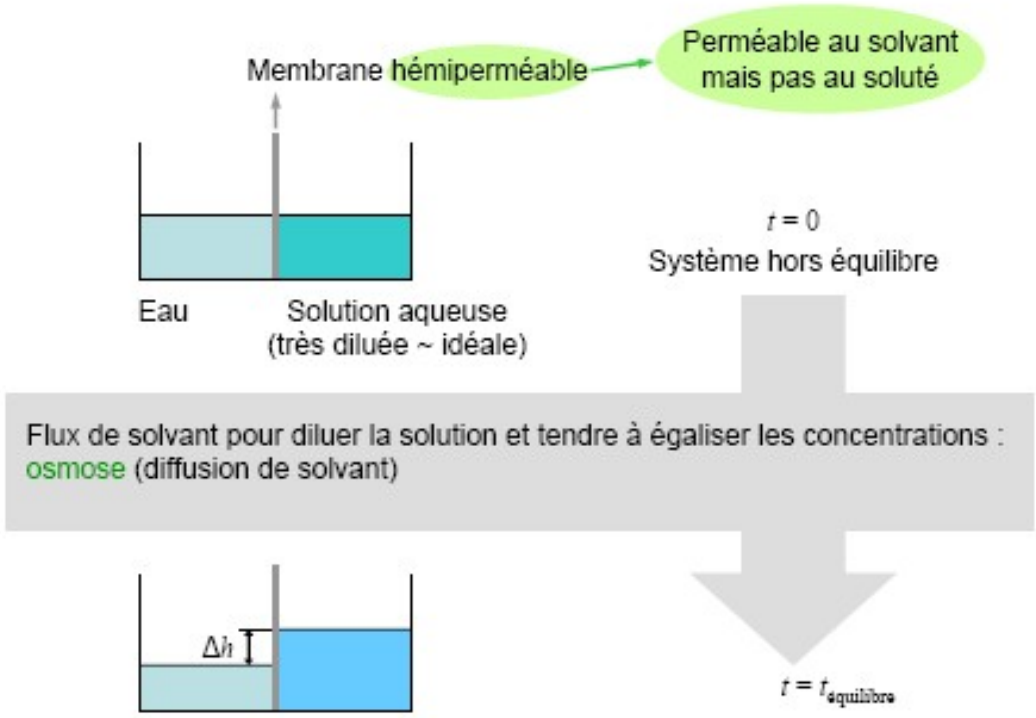
$$M_c = iM_o$$ Molalité soluté

i = nombre de particules en solution par molécule de soluté

Exemples dans l'eau:

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

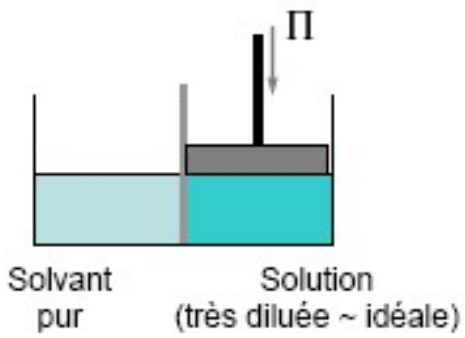
# D.1. Propriétés colligatives: osmose




Valable que pour des <u>solutions « idéales</u> » cad forces intermoléculaires sont d'intensité égales
et <u>solutions très diluées</u> 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

$$\Pi = RTC_c$$

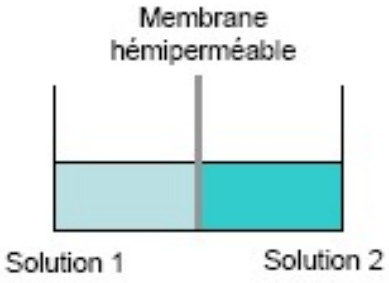
(Π en Pa)

- $R$ : Constante des gaz parfaits, $R = 8{,}32\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
- $T$ : Température (K)
- $C_c$ : 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.$\ell^{-1}$) |
|---|---|
| $Na^+$ | 140 |
| $K^+$ | 5 |
| $Ca^{2+}$ | 2,5 |
| $Mg^{2+}$ | 1 |

| Anions | $C$ (mmol.$\ell^{-1}$) |
|---|---|
| $Cl^-$ | 105 |
| $HCO_3^-$ | 27 |
| $HPO_4^{2-}$ | 1 |
| $SO_4^{2-}$ | 0,5 |

| Autres | $C$ (mmol.$\ell^{-1}$) |
|---|---|
| Glucose | 5 |
| Urée | 5 |
| Protéines | 1 |

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

si $N$ solutés : $$\Pi = \sum_{k=1}^{N} \mathrm{R}\,T\,C_{ck}$$

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

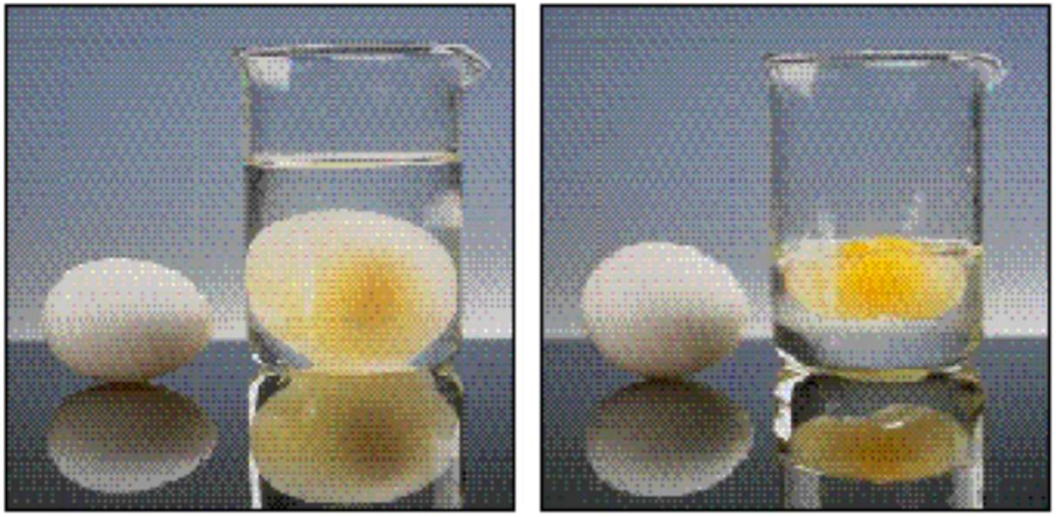
➡ La cellule se vide : plasmolyse

Hématies en milieu extracellulaire isotonique

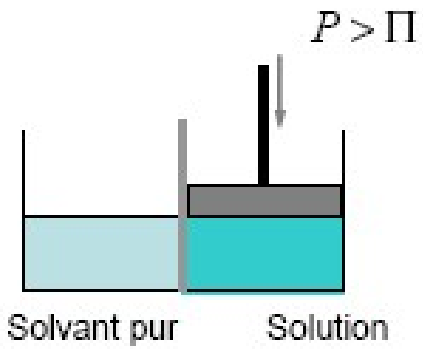
Hématies en milieu extracellulaire hypotonique

Hématies en milieu extracellulaire hypertonique

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



# D.2. Propriétés colligatives: osmose inverse




Pression exercée supérieure à la pression osmotique

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

Application aux solutions macromoléculaires : ultrafiltration

- Exemples en physiologie d'ultrafiltration:
  - Ultrafiltration plasmatique
  - Concentration des protéïnes 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:

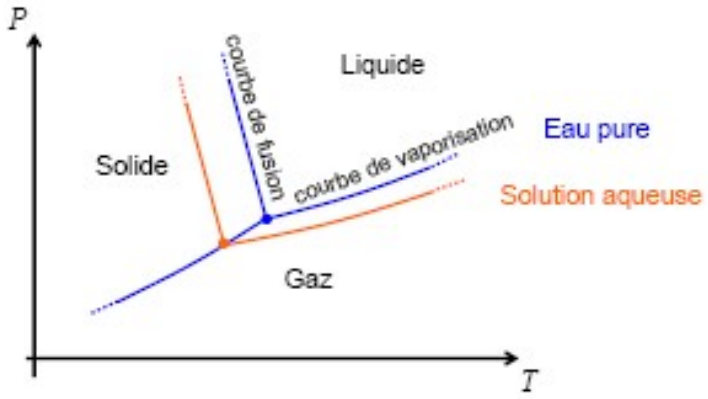
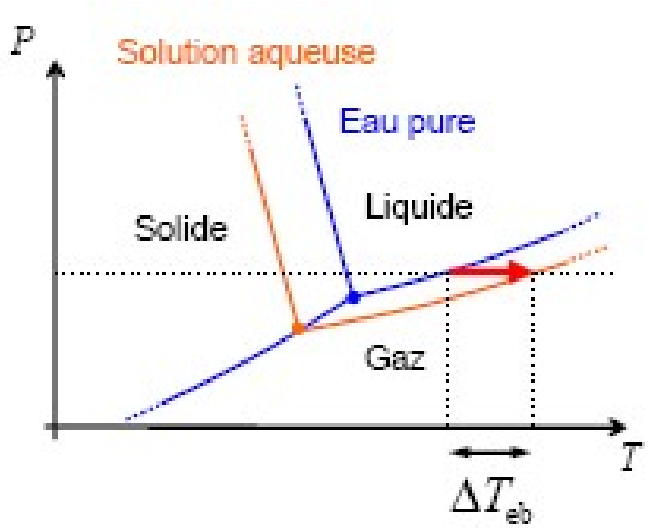



Diagramme ($P$, $T$) de changements d'états

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

# D.3. Propriétés colligatives: ébulliométrie




Cc: osmolaire
C : molaire
Cm : 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

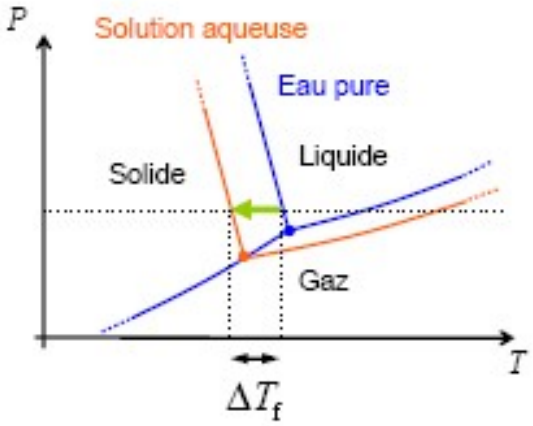
# Les lacs salés sont moins vite asséchés que les lacs d'eau douce

# 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

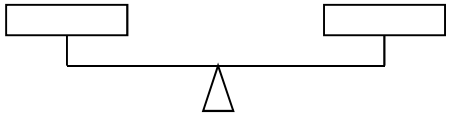
$$\Delta T_f = K_c C_c = K_c\, i\, C = K_c\, i \frac{C_m}{M}$$

Loi de Raoult pour la cryométrie

Constante cryoscopique

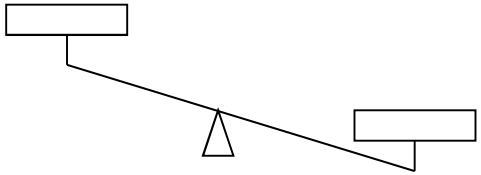
Loi valable que pour solutions idéales et diluées

# 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

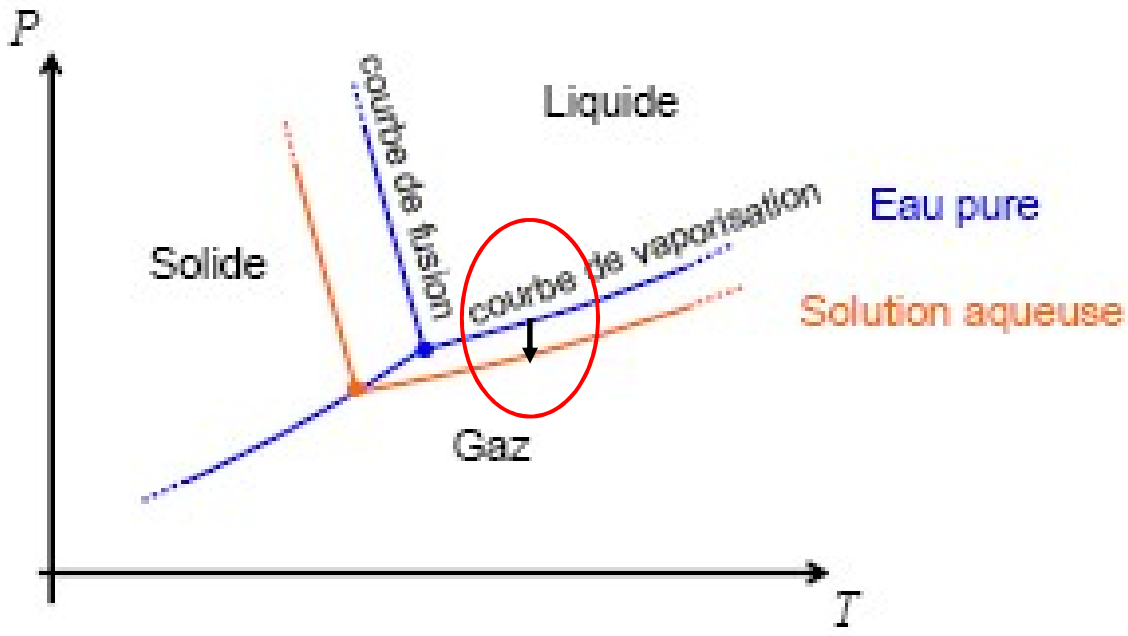



Diagramme ($P$, $T$) de changements d'états

# 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