



*LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES
DES MICROMOLÉCULAIRES
LES ÉLECTROLYTES*

Mme ALLOUACHE

L'ÉLECTROLYTE

Un soluté qui produit suffisamment d'ions pour rendre une solution conductrice.

RAPPELS

- *Chaque molécule avant sa dissociation est électriquement neutre*
- *La concentration et la nature des ions caractérisent la conductivité électrique d'une solution électrolytique*
- *La dissociation est caractérisée par le coefficient de dissociation α*
- *les anions et les cation sont réparties uniformément dans tout le volume d'une solution [(charge (+) = charge(-)]
*principe d'électro-neutralité.**

LE COEFFICIENT DE DISSOCIATION

$$\alpha = \frac{\text{Nb de molécules dissociées}}{\text{Nb total des molécules initiales}}$$

d'où $0 < \alpha < 1$

$\alpha = 1 \rightarrow$ dissociation totale (électrolyte fort)

$\alpha < 1 \rightarrow$ dissociation partielle

$\alpha = 0 \rightarrow$ pas de dissociation (solution neutre)

CONDUCTIVITÉ ÉQUIVALENTE LIMITÉ

la conductivité équivalente limite est la conductivité équivalente qui correspond à une dissociation total dans une solution électrolytique

$$\text{d'où } \alpha = \frac{\sigma_{eq}}{\sigma_{eqli}} = \frac{\sigma_{eq}}{\sigma_{eq\infty}}$$

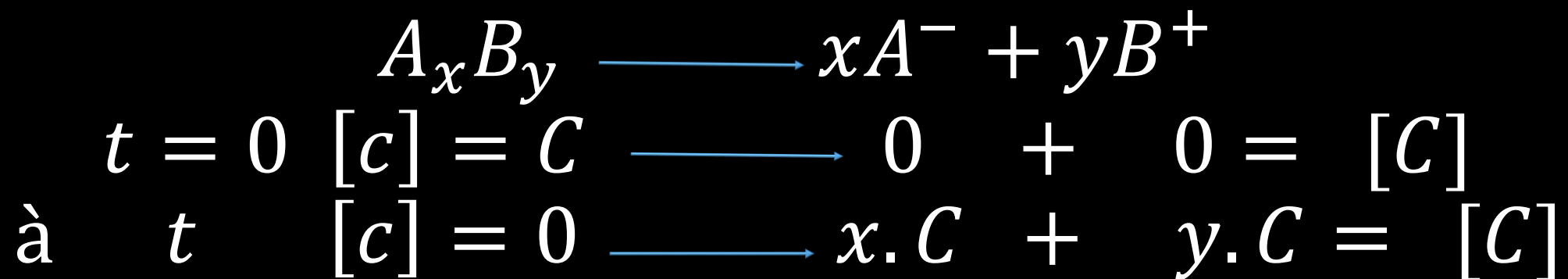
La détermination de la conductivité limite σ_{eqli}

permet de classifier les électrolytiques en deux catégories:

- 1. Fort*
- 2. faible*

ÉLECTROLYTE FORT

- ❖ Tout électrolyte qui se dissocie **totalemment** dans l'eau (NaCl, NaOH, KOH, HCl)
- ❖ Dans la solution on ne trouve que des **ions majoritaires** (apportés par la dissociation du cristal ou de la molécule) et les **molécules du solvant**.



ÉLECTROLYTES FAIBLES

- ❖ L'ionisation du soluté est **partielle**.
- ❖ La solution contient donc les **ions** du soluté, des **molécules** du soluté et celles du solvant exp: (CH_3COOH) l'acide acétique dans l'eau.



$$(1 - \alpha) \cdot C_m \rightleftharpoons \alpha \cdot x \cdot C_m + \alpha \cdot y \cdot C_m$$

$$\alpha = \frac{\sigma_{eq}}{\sigma_{eq\infty}}$$

ÉTUDE QUANTITATIVE DES ÉQUILIBRE DANS LES ÉLECTROLYTES

A- LOI D'OWSTWALD

- Pour un électrolyte (A_xB_y) partiellement dissocié à température T avec une vitesse de dissociation V_1 et une vitesse de formation des ions (A_x^-, B_y^+) V_2
- A l'équilibre $V_1 = V_2 \Rightarrow K_1[A_xB_y] = K_2[A^-]^x[B^+]^y$

$$K(T) = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[A^-]^x[B^+]^y}{[A_xB_y]}$$

(K : constante de dissociation)

REMARQUES

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[A^-]^x [B^+]^y}{[A_x B_y]}$$

- *Cette relation exprime la loi de dilution d'Ostwald*
- *Indépendante des activités électriques*
- *Augmente avec la température: l'augmentation de l'agitation thermique favorise en effet la dissociation*
- *Dépend du soluté*
- *Dépend de la nature du solvant*

B- LOI DE KALL RAUCH:

- *Soit un électrolyte faible* $AB \rightleftharpoons A^- + B^+$
- *La conductivité limite d'un électrolyte faible est la somme de chaque conductivité limite de ces ions,*
- *on peut déterminer la conductivité d'un électrolyte faible à partir de la conductivité d'un électrolyte fort*

$$\sigma_{eq} = \alpha \times \sigma_{eq\infty}$$
$$\sigma_{\alpha} AB = \sigma_{\alpha} A^- + \sigma_{\alpha} B^+$$

CONSTANTE D'EQUILIBRE OU CONSTANTE D'ACIDITÉ (ÉLECTROLYTE FAIBLE BINAIRE AB)

$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]} = C_m \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

	$AB + H_2O = A^-$	+	B^+
<i>Etat initial</i>	C_m	0	0
<i>Etat final</i>	$C_m(1 - \alpha)$	$C_m\alpha$	$C_m\alpha$

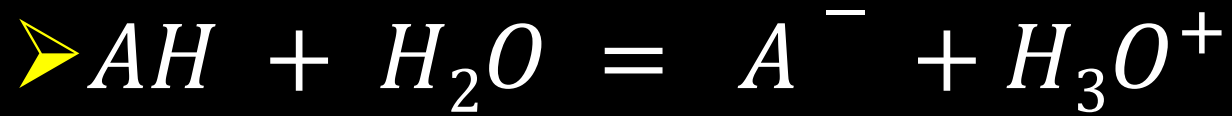
EXEMPLE:

On dissout $0,1 \text{ mol}$ d'acide faible, noté AH dans un volume $V = 1 \text{ l}$ d'eau. Le coefficient de dissociation de cet acide est $\alpha = 0,08$.

Déterminer :

1. la **Constante** d'acidité K
2. l'osmolarité ω de la solution

RÉPONSE:



$$\text{➤ } C_m = 0,1 \text{ mol.l}^{-1},$$

$$\text{➤ } k = C_m \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0,1 \times \left(\frac{(0,08)^2}{1-0,8} \right) = 6,96 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{➤ } \omega = C_o$$

$$\begin{aligned} &= C_m(1-\alpha) + \alpha C_m + \alpha C_m = C_m(1+\alpha) \\ &= 0,1 \times (1 + 0,08) = 0,108 \text{ osmol.l}^{-1} \\ &= 108 \text{ mosm.l}^{-1} \end{aligned}$$

REMARQUES

La constante d'équilibre K :

- 1. dépend du soluté*
- 2. dépend de la nature du solvant*
- 3. **Augmente** avec la température*

DÉTERMINATION DU TAUX DE DISSOCIATION

- Si $\alpha \ll 1$ on peut écrire $K \cong C\alpha^2$ donc

$$\alpha \cong \sqrt{\frac{k}{C_m}}$$

- Si α n'est pas petit devant 1, il faut donc résoudre l'équation du 2nd degré en α

$$C_m \alpha^2 + K\alpha - k = 0$$

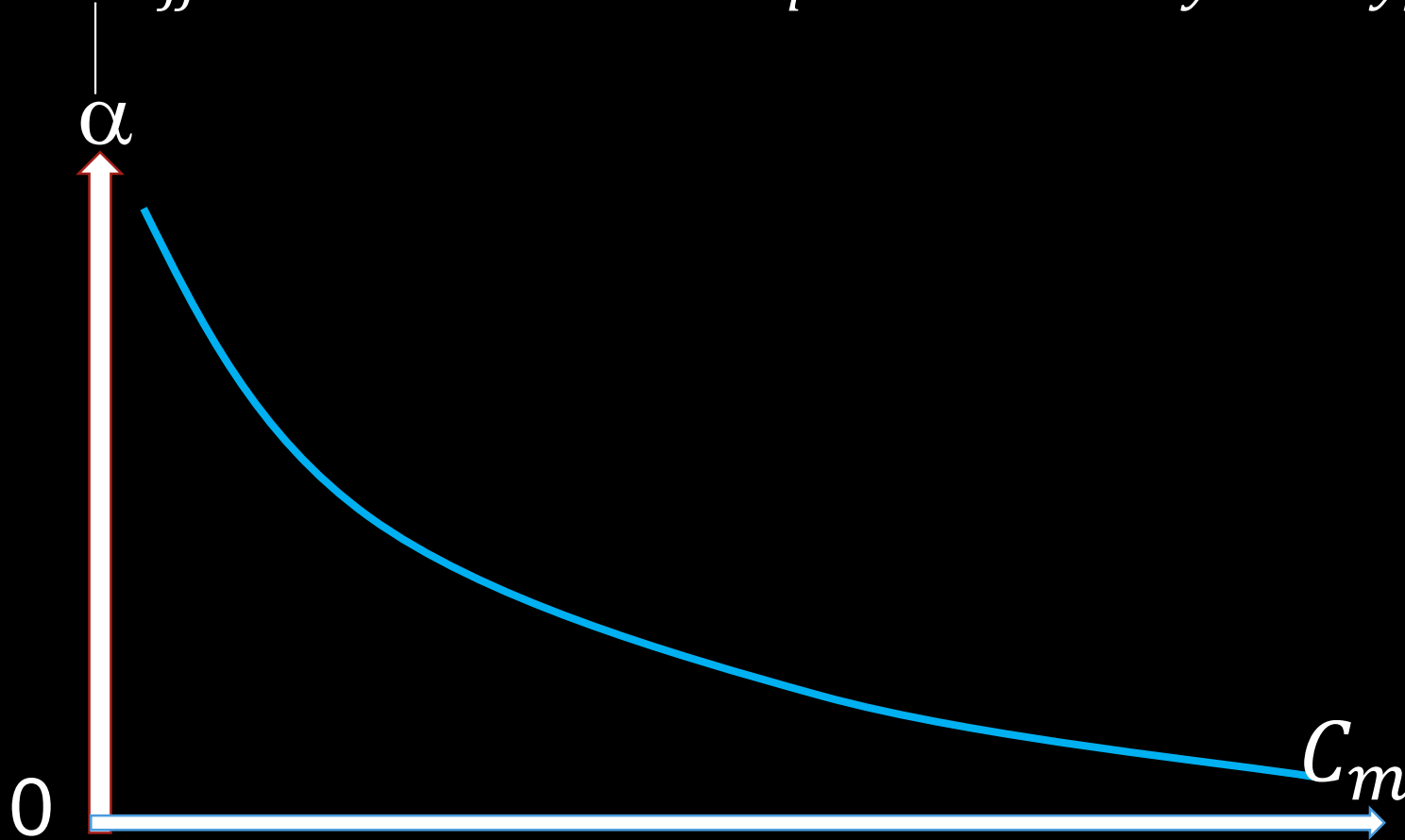
ELECTROLYTE DU TYPE BA_2



$$K = \frac{[A^-]^2 [B^{2+}]}{[BA_2]} = \frac{4\alpha^3 C_m^2}{1-\alpha}$$

VARIATION DE α

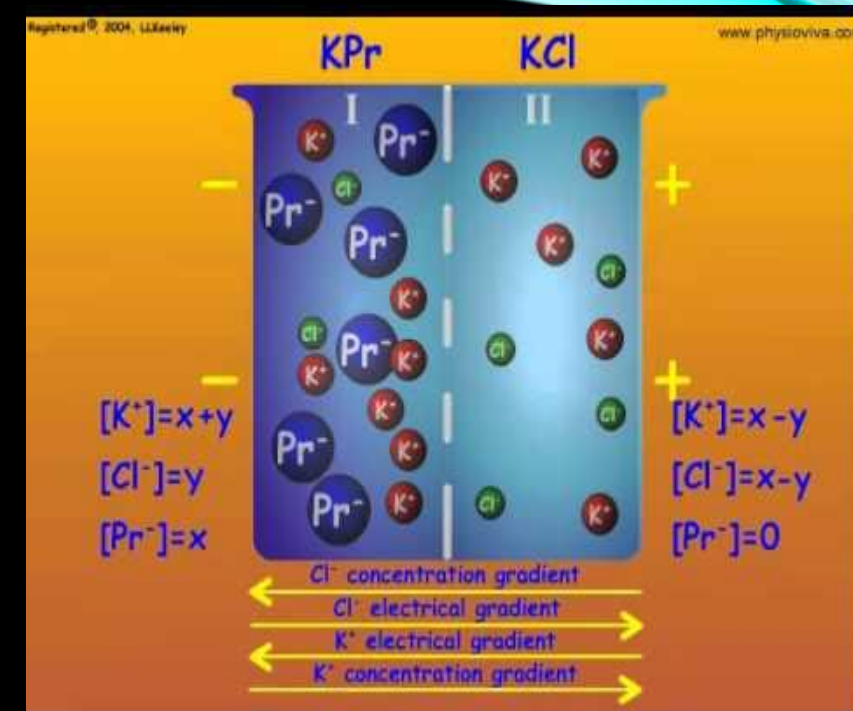
- Variation du coefficient de dissociation α pour un électrolyte du type BA_2



EQUILIBRE DE DONNAN

on oppose à travers une membrane dialysante une solution de macromolécules ionisées KPr à une solution aqueuse de kCl par exemple, les concentrations des ions diffusibles de part et d'autre de la membrane ne peuvent s'égaliser à cause de la présence de macromolécules chargées qui ne diffusent pas.

*Il y a du côté des macromolécules un excès d'ions diffusibles, d'où une pression supérieure à la pression osmotique normale, cette nouvelle pression porte le nom de **pression oncotique**. Les deux compartiments renferment une solution ionique contenant de l'eau et des ions capables de traverser librement la membrane (ions diffusibles).*



POTENTIEL DE DONNAN

- *L'équilibre est perturbé par la présence dans le compartiment 1 d'une macromolécule M chargée non diffusible*
- *Du fait de la répartition asymétrique des ions de part et d'autre de la membrane, il existe une différence de potentiel appelé **potentiel de Donnan** (entre les deux compartiments (potentiel qui permet d'annuler le flux diffusif des ions))*
- *Du fait du déséquilibre de concentration des ions, la pression osmotique est fortement réduite, c'est l'**effet Donnan**.*

CALCULONS LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL

- *Quand on plonge métal dans une solution contenant l'un de ses sels, une différence de potentiel apparaît.*
- *A l'équilibre, le travail thermodynamique de dissolution est alors égal au travail électrique de recombinaison des ions sur l'électrode:*

$$R.T.\ln C_2/C_1 = z.F.V$$

- *C_2 : concentration du milieu 2, C_1 : concentration du milieu 1
 z : la charge, F : faraday, V : potentiel*
- *La différence de potentiel réalisé entre les 2 solutions est donnée par la **loi de NERST**:*

$$V = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

REMARQUES:

- *Pour faire disparaître l'effet Donnan, il faut augmenter la concentration en sel dissociable.*
- *L'effet Donnan est important dans le cas de capillaires sanguins et lors de la dialyse rénale afin :*
 - *de contrôler les échanges salins*
 - *de minimiser la pression osmotique*
 - *d'éviter une forte migration d'eau à travers la membrane*



*PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES DES
ÉLECTROLYTES*

LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

- *La dissociation et le taux de dissociation ont un effet considérable sur les propriétés colligatives des solutions électrolytiques.*
- *Un facteur a été proposé pour tenir compte de ces déviations :*

$$v = \frac{\text{propriété colligative mesurée}}{\text{valeur attendue pour un non - électrolyte}}$$

où v est le coefficient de Van't Hoff.

LE COEFFICIENT DE VAN'T HOFF

- *Pour tenir compte de la présence d'un électrolyte, il faut modifier les expressions mathématiques des propriétés colligatives en multipliant la concentration de soluté par ce coefficient.*
- *Pour des solutés non-électrolytes, le coefficient de Van't Hoff est égal à 1.*
- *Pour les solutés électrolytes, le coefficient ν est supérieur à 1.*

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

- ❖ α : *Le taux ou le coefficient de dissociation*
- ❖ i : *nombre d'ions libres de molécules dissocié du soluté*
- ❖ ν *nombre d'osmoles*

COEFFICIENT DE VAN'T HOFF - EXEMPLE

- *NaCl solide se dissocie en 2 ions dans l'eau : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$*
- *Pour chaque mole de solide dissous, on obtient deux osmoles d'ions en solution.*
- *Les propriétés colligatives dépendent de la concentration des particules en solution ; l'abaissement du point de congélation d'une solution aqueuse de NaCl devrait être le double de celui d'une solution aqueuse d'un non-électrolyte ayant la même molalité.*
- *v devrait être près de 2 pour NaCl en solution (pour une dissociation totale).*

COEFFICIENT DE VAN'T HOFF - ÉQUATIONS

$$\Delta T_{cong} = \nu C_l \times K_c$$

$$\Delta T_{éb} = \nu C_l \times K_{éb}$$

$$\Pi = \nu \frac{n}{V} RT$$

(*n* quantité de matière de substances non diffusives)



III. APPLICATIONS

ÉLECTROLYTES ET BIOLOGIE

Souvent l'action biologique d'un composé ne se produit que s'il est dissocié.

- *Le cyanure de potassium n'est dangereux que dissocié,*
- *les sels de morphine ont une action d'autant plus puissante qu'il sont ionisés.*
- *Les cations des métaux lourds sont très toxiques;*

De façon générale tout déséquilibre ionique au sein de l'organisme provoque des troubles graves.

A- DIÉLECTROLYSE MÉDICAMENTEUSE

On utilise l'action des champs électriques pour faire pénétrer dans l'organisme des médicaments anti-inflammatoires ionisables

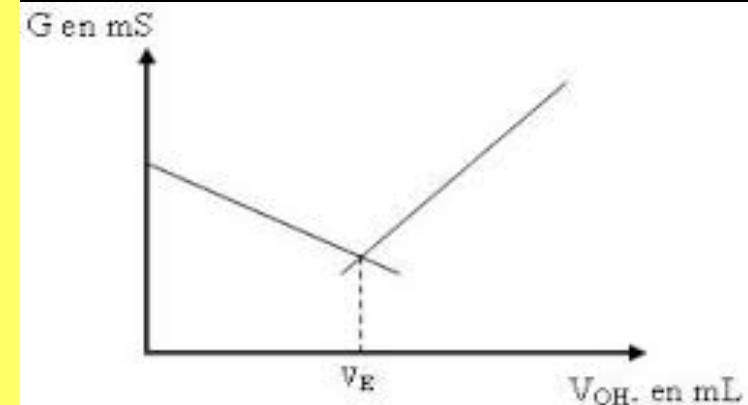
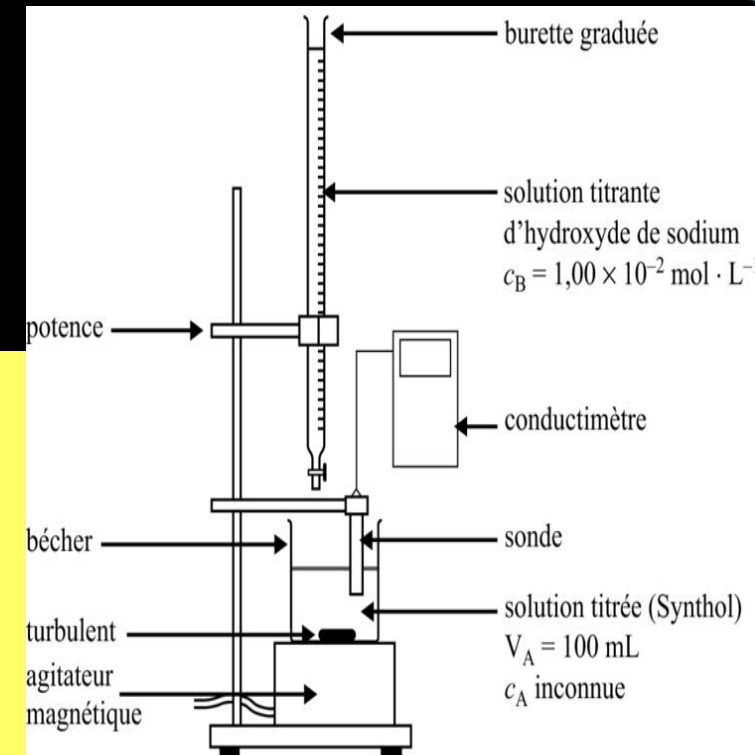
exp: au niveau d'une articulation en rhumatologie ou en médecine du sport

L'expérience de Leduc a montré le rôle d'un champ électrique pour faire pénétrer les ions dans les tissus au début du siècle.

(le lapin relié à l'anode attirant les CN^- meurt, alors que le lapin relié à la cathode attirant les K^+ survit).

B- TITRAGE CONDUCTIMÉTRIQUE

- *On peut étudier une réaction de neutralisation (réaction acide-base) chimique par titrage conductimétrique; le point de neutralisation correspond à la conductivité minimale de la solution.*
- *Effectivement, c'est au point de neutralisation que les ions les plus mobiles H^+ et OH^- sont à la concentration la plus faible*



C-DOSAGE CONDUCTIMÉTRIQUE

- *La conductimétrie est déterminée par la concentration total des ions monovalents (Cl^- , Na^+ , K^+ , CO_3H^-) dans le plasma sanguin.*
- *Les protéines de concentration pondérale C_{pp} (g/l) ralentissant le déplacement des ions, on est amené à calculer la conductivité corrigé à partir du conductivité mesuré selon la formule empirique suivante*

$$\sigma_{cor} = \sigma_{mes} \times \frac{100}{100 - 0,22C_{pp}}$$