

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 :

$$\alpha = \frac{\text{nb de molécules dissociés}}{\text{nb totales des molécules initiales}}$$

D'où $0 < \alpha < 1$

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

$\alpha < 1$ → dissociation partielle

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

CONDUCTIVITÉ ÉQUIVALENTE LIMITÉ :

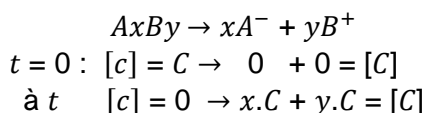
La conductivité équivalente limitée est la conductivité équivalente qui correspond à une dissociation totale dans une solution électrolytique d'où $\alpha = \frac{\sigma_{eq}}{\sigma_{eqli}} = \frac{\sigma_{eq}}{\sigma_{eq\infty}}$

La détermination de la conductivité limite σ_{eqli} permet de classer les électrolytiques en deux catégories:

1. Fort
2. faible

ÉLECTROLYTE FORT :

- Tout électrolyte qui se dissocie totalement 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.

$$\begin{aligned} & AxBy \rightleftharpoons xA^- + yB^+ \\ (1-\alpha).Cm & \rightleftharpoons \alpha.x.Cm + \alpha.y.Cm \quad / \quad \alpha = \sigma_{eq} / \sigma_{eq\infty} \end{aligned}$$

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 déformation des ions (A_x^-, B_y^+) V_2
- A l'équilibre $V_1=V_2 \Rightarrow K_{1A_xB_y} = K_{2A_x^- B_y^+}$

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

(K: constante de dissociation)

REMARQUES :

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

- 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 KALLRAUCH:

- 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) :

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

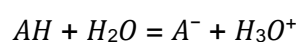
	$AB + H_2O = A^- + B^+$		
Etat initial	Cm	0	0
Etat final	(1- α). Cm	α .Cm	α .Cm

EXEMPLE:

On dissout 0,1 mol d'acide faible, noté AH dans un volume $V = 1l$ 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:



$$Cm = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$1- K = Cm \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0.1 \cdot \frac{(0.08)^2}{1-0.08} = 6,96 \cdot 10^{-4}$$

$$2- \omega = Co = Cm(1-\alpha) + \alpha Cm + \alpha Cm = Cm(1 + \alpha) = 0,1 \times (1 + 0,08) = 0,108 \text{ osmol/l}$$

$$= 108 \text{ mosm/l}$$

REMARQUES :

La constante d'équilibre K :

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

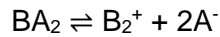
DÉTERMINATION DU TAUX DE DISSOCIATION

• Si $\alpha \ll 1$ on peut écrire $K \cong C\alpha^2$ donc $\alpha \cong \sqrt{\frac{k}{Cm}}$

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

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

ELECTROLYTE DU TYPE BA₂

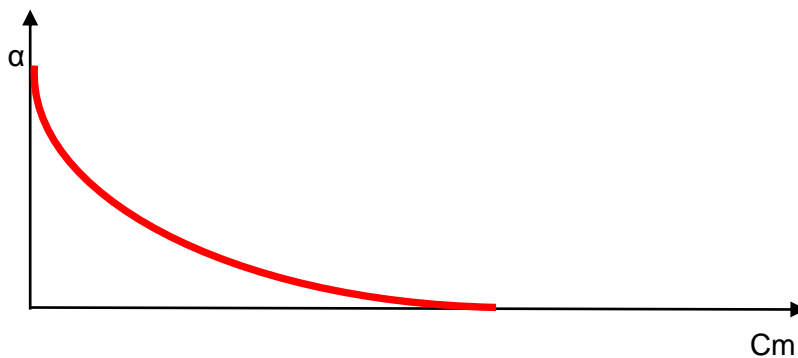


$$Cm(1 - \alpha) \rightleftharpoons Cm\alpha + 2Cm\alpha$$

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

VARIATION DE α

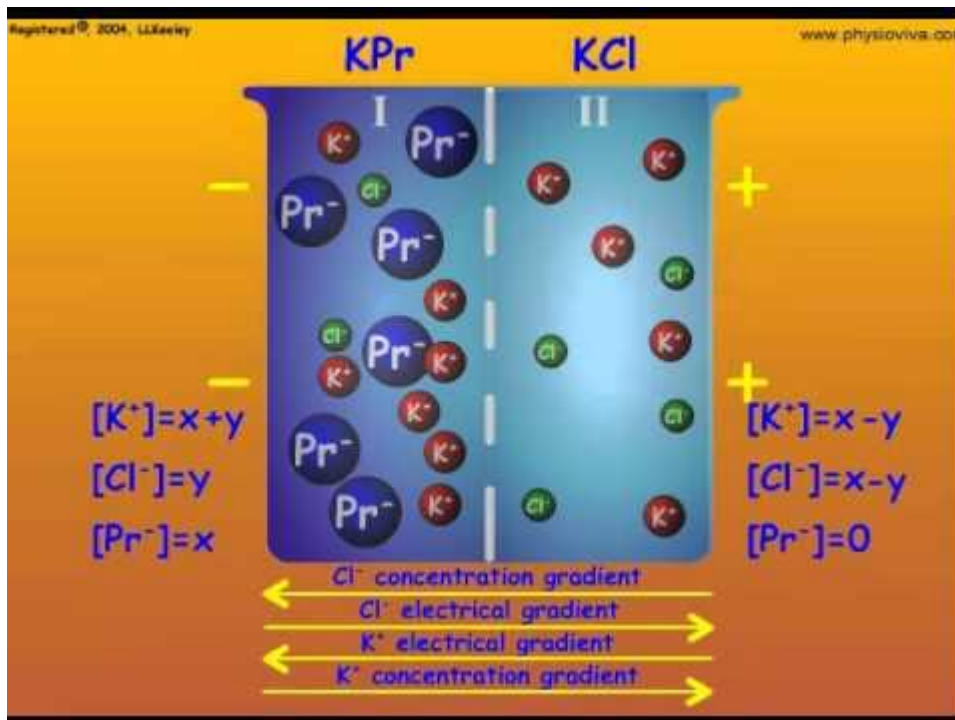
• Variation du coefficient de dissociation α pour un électrolyte du type BA₂



EQUILIBRE DE DONNAN

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).

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.



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: $R \cdot T \cdot \ln \frac{C_2}{C_1} = z \cdot \mathcal{F} \cdot V$

C_2 : concentration du milieu 2

C_1 : concentration du milieu 1

z : la charge,

\mathcal{F} : faraday

V : potentiel

- La différence de potentiel réalisé entre les 2 solutions est donnée par la loi de NERST:

$$V = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln \frac{C_2}{C_1}$$

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'tHoff.

LE COEFFICIENT DE VAN'THOFF

- 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'tHoff est égal à 1.
- Pour les solutés électrolytes, le coefficient v est supérieur à 1. $v=1+ \alpha (i-1)$
 α : Le taux ou le coefficient de dissociation.
 i : nombre d'ions libres de molécules dissocié du soluté.
 U : nombre d'osmoles.

COEFFICIENT DE VAN'THOFF-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'THOFF-ÉQUATIONS

$$\Delta T_{\text{cong}} = v_{\text{Cl}} \times K_c$$

$$\Delta T_{\text{éb}} = v_{\text{Cl}} \times K_{\text{éb}}$$

$$\Pi = v \cdot \frac{n}{V} \cdot RT$$

(n : quantité de matière de substances non diffusives)

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'ils 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.

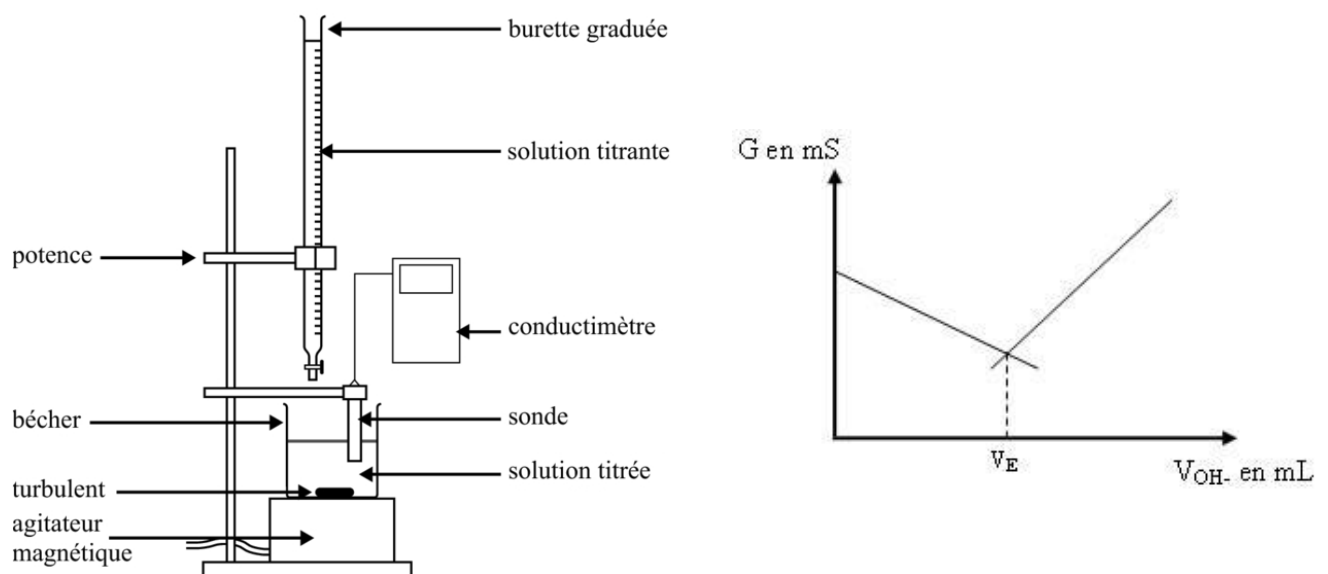
exp: au niveau d'une articulation en rhumatologie ou en médecine du sport

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 Cl^- 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 totale 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 corrigée à partir du conductivité mesuré selon la formule empirique suivante
$$\sigma_{cor} = \sigma_{mes} \times \frac{100}{100 - 0,2C_{pp}}$$