

Université de Batna

2006/2007

Faculté de Médecine

Département de Pharmacie

Cours de Biophysique

2^{ème} Année Pharmacie

Chapitre III : Les solutions électrolytiques

D'après le cahier de :

I. Hadeef

Chapitre III : Solutions électrolytiques

1- Définition : on appelle solution électrolytique toute solution capable de se dissocier en ions (cation, anion). Ces solutions conduisent le courant électrique (résistance faible)

2- Conductivité électrique : Rappel - Chaque molécule avant sa dissociation est électriquement neutre. Ces ions caractérisent la conductivité électrique de cet électrolyte, la dissociation est caractérisée par un degré de dissociation α .

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre de molécules initiales}}$$

$\alpha = 1 \Rightarrow$ dissociation totale.

$\alpha < 1 \Rightarrow$ " partielle.

$\alpha = 0 \Rightarrow$ pas de dissociation.

Les anions et les cations sont répartis uniformément dans toute la solution.

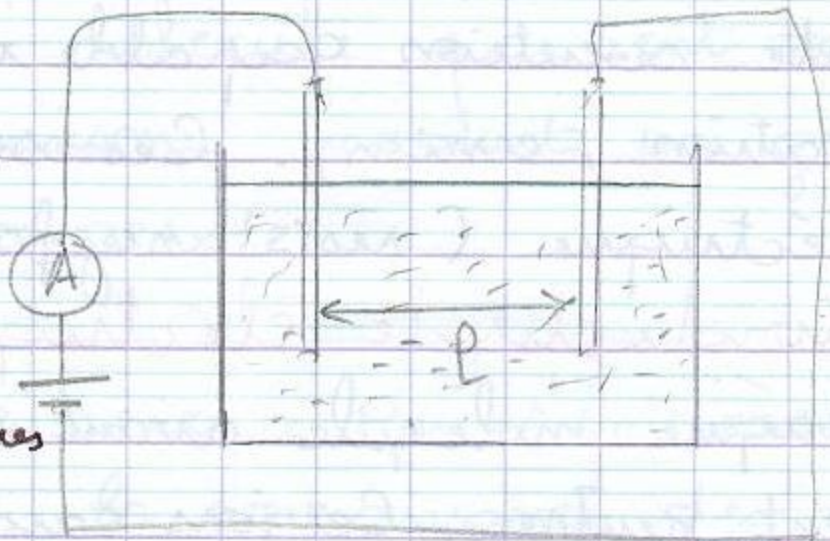
Dans un volume de solution, on trouve que les charges (+) : cation égale aux charges (-) : anions
Il s'agit d'une propriété fondamentale de

toutes les solutions électrolytiques: loi d'électrolytiques

3 - Conductivité.

Une solution électrolytique conduit mieux le courant si sa résistance est faible et l'inverse.

alors on peut distinguer les solutions électrolytiques par leurs résistances électriques.



$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S} \Rightarrow \sigma = \frac{l}{RS}$$

σ : conductivité $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

l : longueur entre les 2 électrodes

S : surfaces des électrodes

ρ : résistivité.

4 - Conductivité équivalente =

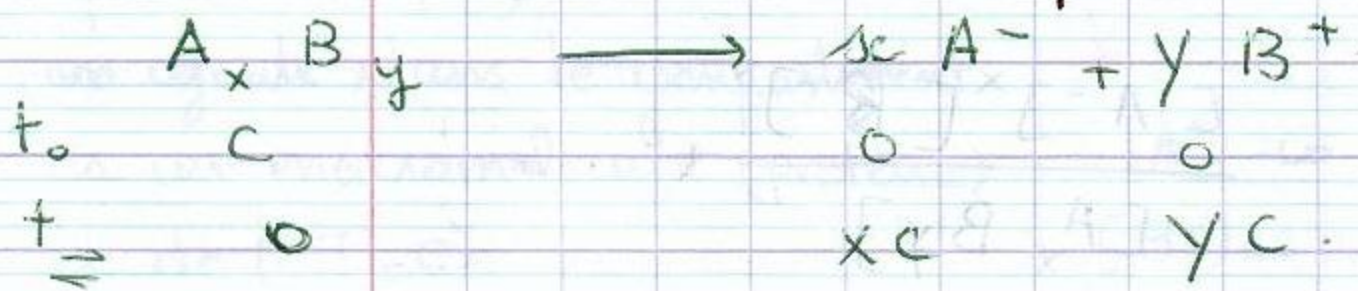
Entre 2 plaques de surface S distantes de $l = 1 \text{ cm}$ est de $C_{eq} = 1 \text{ eq.g/l}$. On définit:

$$\sigma_{eq} = \frac{\sigma}{C_{eq}}$$

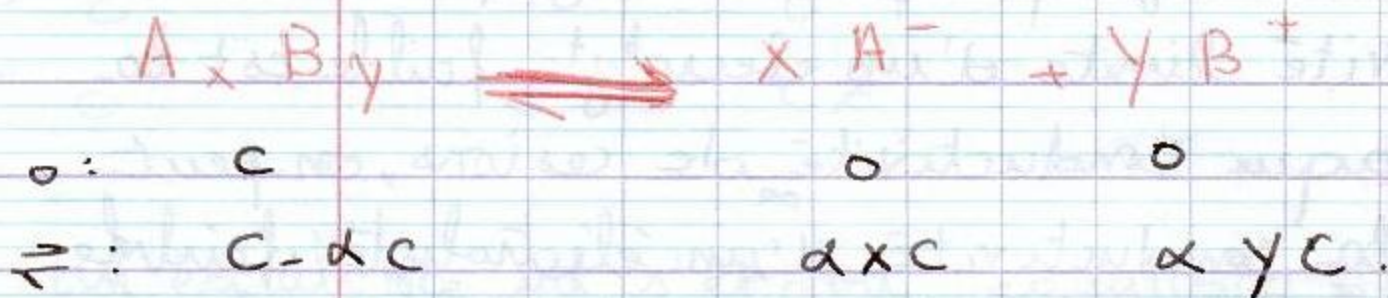
5 - Conductivité équivalente limite :

La détermination de la conductivité permet le classement des électrolytiques en 2 catégories :

* **Electrolytiques fort** - Un électrolytique est fort si sa dissociation est complète.



* **Electrolyte faible** = si sa dissociation est faible

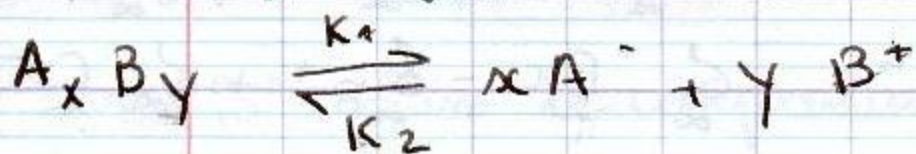


Comme α dépend de la nature de l'électrolyte, on peut écrire :

$$\alpha = \frac{S_{eq}}{S_{eq \alpha}}$$

6 - Etude quantitative des équilibres en solutions :

a - Loi d'Ostwald :



Soit un électrolytique partiellement dissocié à la température T .

N_1 : vitesse de dissociation $[A_x B_y]$.

N_2 : // // formation de $[A_x]$, $[B_y]$.

à l'équilibre: $N_1 = N_2 \Rightarrow K_1 [A_x B_y] = K_2 [A^-]^x [B^+]^y$

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

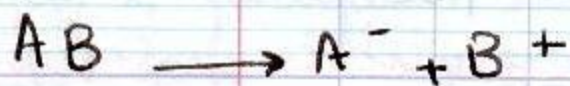
K : la c^{te} de dissociation

b - loi de Kohlrausch =

Soit un électrolytique faible $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

La conductivité limite d'un électrolyte faible est la somme de chaque conductivité de ces ions, on peut déterminer la conductivité d'un électrolyte faible à partir de la conductivité d'un électrolyte fort

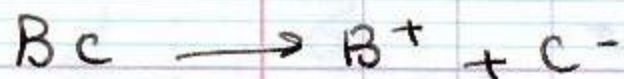
$$\sigma_{\infty} AH = \sigma_{\infty} A^- + \sigma_{\infty} H^+$$



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



$$\sigma_{\infty} CH = \sigma_{\infty} C^- + \sigma_{\infty} H^+$$



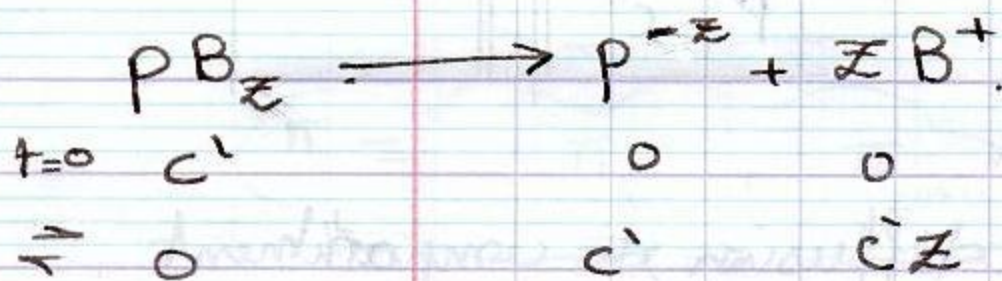
$$\sigma_{\infty} BC = \sigma_{\infty} B^+ + \sigma_{\infty} C^-.$$

7. Equilibre de Donnan =

a - position de problème: on considère 2 compartiment pris à la même température, séparés par une membrane dialysante et contiennent une solution électrolytique forte (I, II):

on ajoute dans le compartiment I une macromolécule (protéine) et de $[J] = c'$

I	II
$[A^+] = c$	$[A^+] = c$
$[B^+] = c$	$[B^+] = c$
$PB_z = c'$	



$$\sum c^+ = \sum c^-$$

un équilibre va s'établir (équilibre de Donnan).

b. Répartition ionique =

Avant l'éq \rightleftharpoons , le système n'est pas stable, il va tendre vers un nouvel éq \rightleftharpoons , cet équilibre sera réalisé quand les 2 conditions seront remplies:

- Condition d'électroneutralité =

Les ions B^+ dans le compartiment I plus $[J]$ que II donc, le système tend à diffuser de I à II pour des raisons d'électroneutralité. la même

quantité des ions A^- diffuse simultanément avec B^+ jusqu'à \rightleftharpoons .

Soit x la $[B^+]$ qui diffuse de I \rightarrow II, cela impose que la même quantité de A^- accompagne les ions B^+ lors de leur passage de I \rightarrow II.

Le compartiment II est électriquement neutre de m^+ pour I

I	II
$A^- = c - x$	$A^- = c + x$
$B^+ = c + \frac{z}{2}c - x$	$B^+ = c + x$
$P^{\pm} = c$	

- Condition de diffusion:

si l'éq \rightleftharpoons , le flux de diffusion de compartiment I \rightarrow II égale le flux de diffusion de compartiment II \rightarrow I :

$$[A^-]_I [B^+]_I = [A^-]_{II} [B^+]_{II}$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{probabilité que} \\ A^- \text{ présent à} \\ \text{cet instant} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{l} \text{Probabilité} \\ \text{que } B^+ \text{ présent} \\ \text{à cet instant} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Probabilité que } A^- \text{ et} \\ B^+ \text{ se trouve ensemble} \\ \text{à un instant donné} \end{array} \right]$$

$$(c - x)(c + \frac{z}{2}c - x) = (c + x)^2$$

$$x = \frac{\frac{z}{2}c^2}{4c + \frac{z}{2}c}$$

8 - Pression osmotique:

La différence d'osmolarité entre les 2 compartiments provoque une pression osmotique qui est créée par le compartiment I qui contient la macromolécule.

$$\pi = RT (w_I - w_{II})$$

$$= RT (c - x + zc' + c - x + c' - c - x - c - x)$$

$$= RT (-4x + zc' + c')$$

$$= \underbrace{RT (zc' - 4x)}_{\pi_i} + \underbrace{RT c'}_{\pi_{on}}$$

$$\pi = \pi_i + \pi_{on}$$

9 - Potentiel de Nernst:

$$j_T = j_e + j_D = -D \frac{dc}{dx} - \frac{c z e}{kT} D \frac{du}{dx}$$

$$\text{à l'équilibre} : j_T = 0 \Rightarrow -D \frac{dc}{dx} = \frac{c z e}{kT} D \frac{du}{dx}$$

$$-\frac{dc}{c} = \frac{z e}{kT} du \quad \left\{ \begin{array}{l} k = \frac{R}{W} \\ n_e = F \end{array} \right.$$

$$-\frac{dc}{c} = \frac{n_e z}{RT} du$$

$$-\frac{dc}{c} = \frac{F z}{RT} du \Rightarrow du = - \frac{RT}{zF} \frac{dc}{c}$$

$$\int_{U_I}^{U_{II}} du = \int_{C_I}^{C_{II}} \frac{-RT}{zF} \frac{dc}{c}$$

$$U_{II} - U_I = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{II}}{C_I} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_I}{C_{II}}$$

$$U_{II} - U_I = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_I}{C_{II}}$$

$U_{II} - U_I$: potentiel de Donnan.

R: cte des gaz parfaits

F: Faraday. 96500.

Pour le potentiel de Donnan, considère à la fois la diffusion du composant I et II et le déplacement des charges électriques entre les 2 compartiments.

Les membranes de ϕ sont électriquement chargées la face extérieure est positive et intérieure (-).

Le ΔU : varie selon la nature de la membrane ϕ aqueuse, l'ordre de grandeur du potentiel de Donnan est de quelques millivolt.

10 - Le potentiel de la membrane d'aie:

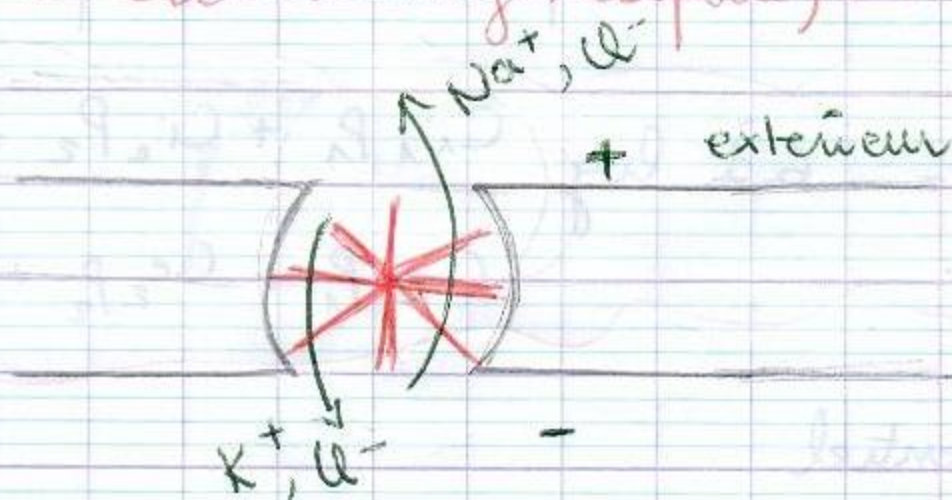
Les liquides extra et intracellulaire sont des solutions électrolytiques $C_{eq} = 155 \text{ meq/l}$.

La quantité des anions = la quantité des cations avec un très légère excès des ions positifs à la surface extérieure de la membrane.

Le déséquilibre va créer le potentiel de Donnan, la diffusion est tjs due à la Δ de concentration entre les 2 côtés.

a - la pompe de Sodium Na^+ :

* Potentiel de la membrane causée par le transfert actif (pompe électrochimique).



la figure montre l'inégalité de $[]$ des ions à l'extérieur et à l'intérieur va créer une pompe de Na^+ et une pompe de K^+ . le Na^+ est pompé vers l'extérieur et le K^+ vers l'intérieur en même temps.

Il y a tjs 2 à 5 fois de Na^+ pompé plus que K^+

celà est dû à la perméabilité de la membrane.
la pompe du Na^+ transporte les ions (+) vers l'extérieur. Le déséquilibre va créer le potentiel de Donnan.

* potentiel créé par la diffusion = équation de Nernst

Le transfert passif rapide de l'extérieur vers l'intérieur va créer un potentiel qui donne par l'équation de Nernst

$$U_e - U_i = -61 \log \frac{C_i}{C_e}$$

i: intérieur

e: extérieur

si la membrane est perméable à plusieurs des ions:

$$U_e - U_i = -61 \log \frac{C_{i1} P_1 + C_{i2} P_2 + \dots + C_{in} P_n}{C_{e1} P_1 + C_{e2} P_2 + \dots + C_{en} P_n}$$

U: Potentiel

C_i : [] intérieur

P: Perméabilité de la membrane.

11 - Mesure du potentiel

Un électrode au contact avec les charges (-), la 2^{ème} électrode en contact avec " " (+) et un galvanomètre pour afficher la tension.

