

Biophysique

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Chapitre 1

Solution aqueuse :

Une solution dans laquelle l'eau est le solvant.

Les molécules d'eau entourent les molécules du soluté.

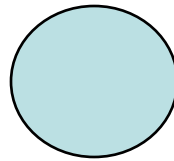
LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Solution électrolytique :

Ce sont des solutions conductrices du courant électrique. L'étude de ces solutions a montré la présence des ions libres et indépendants.

En appliquant un champ électrique entre deux électrodes d'une cellule contenant une solution électrolytique, les cations (ions à charge positive) se déplacent vers la cathode (électrode à charge négative) et les anions (ions à charge négative) se déplacent vers l'anode (électrode à charge positive).

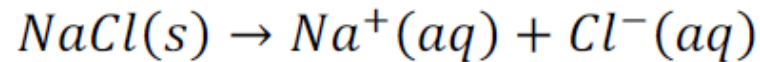
LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES



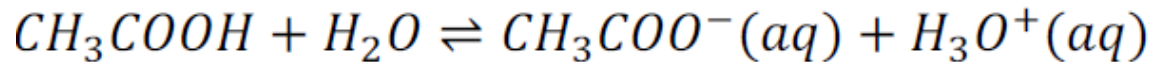
Vidéo Électrolyse

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Électrolytes forts : des matières qui se dissocient complètement dans l'eau donnant des solutions de bonne conductivité électrique (comme les sels, les bases et les acides forts).



Électrolytes faibles : des matières qui se dissocient partiellement dans l'eau donnant des solutions de faible conductivité électrique (comme les bases et les acides faibles).



Osmolarité:

L'osmolarité (w) est le nombre de moles de particules (molécules et ions) dissoutes dans un litre de solution, l'osmolarité (w) est exprimée en osmol/ L.

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

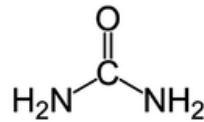
Exercice : Dans un récipient contenant 1 litre d'eau, on ajoute :

5,85g de NaCl

3,28g de PO_4Na_3

9 g de glucose

0,6 g d'urée



Calculer la molarité et l'osmolarité de la solution obtenue.

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

	C (g/l)	C(mol/l)	Osmolarité Milliosm/l
NaCl	5.85	0.1	200
PO ₄ Na ₃	3.28	0.02	80
Glucose	9	0.05	50
Urée	0.6	0.01	10

Molarité : $C=0.1+0.02+0.05+0.01=0.18\text{mole/l}$

Osmolarité $w=200+80+50+10=340\text{mosm/l}$

CONCENTRATION MOLALE (Molalité)

C'est le nombre de mole de soluté dissoute dans un kilogramme de solvant (mol/kg).

$$C = \frac{n}{\text{Masse du solvant}} \quad (\text{mol/kg})$$

Exercice

On dissout dans l'eau 187,6 g de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ et on ajuste la solution à un volume $V = 1 \text{ L}$, la masse volumique d'une telle solution est $\rho = 1,172 \text{ kg.L}^{-1}$

1. Déterminer la molarité initiale de la solution
2. Déterminer la molalité initiale de la solution.

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Déterminons la masse molaire de $Cr_2(SO_4)_3$.

$$M(Cr_2(SO_4)_3) = 2 \times 52 + 3 \times (32 + 4 \times 16) = 392 \text{ g. mol}^{-1}.$$

La quantité de matière dissoute en soluté est :

$$n(Cr_2(SO_4)_3) = \frac{187,6}{392} \simeq 0,479 \text{ mol.}$$

La molarité est donc : $C = \frac{0,479}{1} = 0,479 \text{ mol.L}^{-1}$.

La molalité correspond au nombre de moles de soluté par kg de solvant.

Dans un litre de solution, il y a $1\,172 - 187,6 = 984,4 \text{ g}$ d'eau. La molalité

est donc : $C = \frac{0,479}{0,9844} \simeq 0,487 \text{ mol. kg}^{-1}$.

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Concentration équivalente (C_{éq})

La concentration équivalente est le nombre d'équivalent-gramme par litre de solution, où l'équivalent-gramme représente la quantité de matière transportant une charge électrique égale à un Faraday

le faraday, représente la quantité d'électricité d'une mole d'électrons et vaut $1\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96485 \text{ C}$ (coulomb)

Exemple

23g de Na⁺ (1 mol de Na⁺) transportent 1F donc correspondant à 1Eq.

40g de Ca⁺² (1 mol de Ca⁺²) transportent 2F donc correspondant à 2Eq.

58,5g de NaCl (1 mol de NaCl) transportent 2F donc correspondant à 2Eq.

En d'autre terme, pour une solution ionique, la concentration équivalente C_{éq(i)} d'une espèce ionique i est égale au produit de la concentration molaire ionique C_i par la valeur absolue de la valence Z_i de l'ion comme

$$C_{\text{éq}(i)} = C_i |Z_i| \quad (\text{Eq.l}^{-1})$$

Donc pour une solution contenant plusieurs espèces ioniques différentes, la concentration équivalente est égale à la somme des concentrations équivalentes des formes anioniques et cationiques :

$$C_{\text{éq}} = \sum_i C_i^- |Z_i^-| + \sum_j C_j^+ |Z_j^+|$$

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

D'après le principe de l'électro-neutralité, on a : $\sum_i C_i^- |z_i^-| = \sum_j C_j^+ |z_j^+|$

et on en déduit que $C_{\text{éq}} = 2 \sum_i C_i^- |z_i^-| = 2 \sum_j C_j^+ |z_j^+|$

Exercices

Considérons une solution de Na_2SO_4 obtenue après dissolution d'une masse $m=14,2$ g de cristaux Na_2SO_4 dans 500 ml litre d'eau.

Calculer la concentration équivalente de la solution.

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

On a $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{-2}$

La concentration molaire de soluté Na_2SO_4 est donnée par

$$C_{M_{Na_2SO_4}} = \frac{n_{Na_2SO_4}}{V} = \frac{m_{Na_2SO_4}/M_{Na_2SO_4}}{V} = \frac{14,2/142}{0,5} = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Et par définition, la concentration équivalente de la solution est donnée également par

$$C_{\text{éq}_{Na_2SO_4}} = C_{\text{éq}_{Na^+}} + C_{\text{éq}_{SO_4^{-2}}} = C_{M_{Na^+}} |Z_{Na^+}| + C_{M_{SO_4^{-2}}} |Z_{SO_4^{-2}}|.$$

Avec

$$C_{M_{Na^+}} = 2C_{M_{Na_2SO_4}} = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ mol.l}^{-1}, \quad Z_{Na^+} = +1$$

$$C_{M_{SO_4^{-2}}} = C_{M_{Na^+}} = C_{M_{Na_2SO_4}} = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}, \quad Z_{SO_4^{-2}} = -2$$

Application numérique: $C_{\text{éq}_{Na_2SO_4}} = 0,4|+1| + 0,2|-2| = 0,8 \text{ Eq.l}^{-1}$.

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Loi de dilution d'Ostwald

1- Degré de dissociation

La dissociation partielle ou totale d'un soluté dans l'eau est parfaitement définie par le degré de dissociation α comme suit

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre de molécules initiales}}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

Selon les valeurs du degré de dissociation, on peut distinguer trois cas particuliers :

- Lorsque, nous n'aurons pas une dissociation tel que le Glucose $\alpha=0$

Une molécule \longrightarrow une particule

Dans ce cas, on déduit directement que l'osmolarité est égale à la molarité: $\omega = C_M$

- Lorsque, nous aurons une dissociation partielle telle que CH_3COOH $0 < \alpha < 1$

Une molécule \longrightarrow Plusieurs particules (des ions + molécules non dissociables).

Dans ce cas, l'expression générale de la concentration osmolaire de la solution devient :

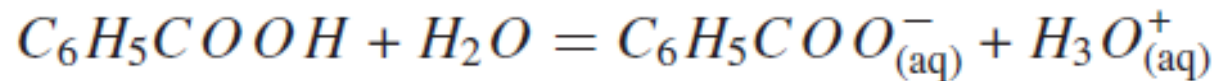
$$\omega = C_M (1 + \alpha(\beta - 1)).$$

où β représente le nombre des ions créés par la dissociation.

Exercices

On considère une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH (électrolyte faible) de concentration apportée $C = 10^{-2}$ mol/l.

Le taux de dissociation de cet acide dans l'eau est $\alpha = 7,9$ %. La réaction de cet acide avec l'eau est donnée par l'équation :



1. Calculer l'osmolarité de cette solution.

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Loi de dilution d'Ostwald

2- Coefficient d'ionisation de de Van't Hoof

Le coefficient d'ionisation i d'un électrolyte fort est égal au rapport entre le nombre de particules obtenues durant la dissociation et le nombre de molécules initiales introduites dans le solvant, soit:

$$i = \frac{\text{nbr de particules}}{\text{nbr de molécules}} = \frac{\text{osmolarité}}{\text{molarité}} = \frac{\omega}{C_M}$$

(ω en osmol.L^{-1} , C en mol.L^{-1} et i sans unité)

Une autre expression du coefficient d'ionisation décrit le cas des électrolytes faibles:

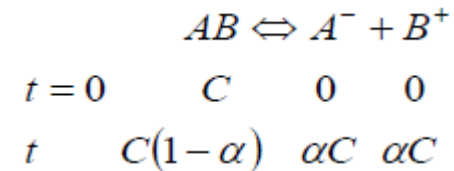
$$i = \frac{\omega}{C_M} = 1 + \alpha(\beta - 1)$$

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Loi de dilution d'Ostwald

3- Constante d'Ostwald (constante d'équilibre)

Pour un électrolyte faible binaire du type AB :



La constante d'Ostwald K est définie par le quotient

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

Si $\alpha \ll 1$, on peut écrire $K = \alpha^2 C \Rightarrow \alpha = \sqrt{K/C}$

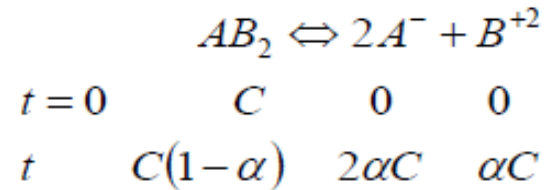
sinon $\alpha^2 C + K\alpha - K = 0$

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Loi de dilution d'Ostwald

3- Constante d'Ostwald (constante d'équilibre)

Pour un électrolyte faible du type AB_2



Dans ce cas, la constante d'Ostwald est égale à

$$K = \frac{[A^-]^2 [B^{+2}]}{[AB_2]} = \frac{4\alpha^3 C^2}{1-\alpha}$$

pour un électrolyte faible, α croit lorsque C diminue, et ainsi à forte dilution il se comportera comme un électrolyte fort.

lorsque la dilution devient infinie (la concentration C tend vers zéro), le taux de dissociation α tend vers 1 (l'électrolyte faible tend vers un électrolyte fort).

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Mobilité ionique

En appliquant une différence de potentiel U entre deux électrodes distantes de d , on crée un champ électrique E :

$$E = \frac{U}{d}$$

E : en $V.m^{-1}$, U : volte (V), d : m

La vitesse par unité de champ électrique est définie comme étant la mobilité de l'ion.

$$u_i = \frac{v}{E}$$

Où:

- v : représente la vitesse de l'ion en $m.s^{-1}$
- E : champ électrique en volte ($V.m^{-1}$)
- μ : mobilité ionique en $m^2.V^{-1}.s^{-1}$

On désigne par μ^- la mobilité des anions et par μ^+ celle des cations

Conductivité

1- la conductivité molaire d'un ion:

la conductivité molaire Λ_i d'un ion "i" :

$$\Lambda_i = |z_i| |\mu_i| \mathcal{F} \quad \Lambda_i \text{ en } \dot{\text{S}} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2- la conductivité totale:

la conductivité totale est égale à la somme des contributions de tous les ions

$$\gamma = \sum_i \gamma_i = \sum_i C_i \Lambda_i$$

Dans le système S.I. : γ s'exprime en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, C_i en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, μ_i en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et Λ_i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Conductivités ioniques molaires et mobilités ioniques

Ion		Données à 298 K (25°C)		
		Conductivités ioniques molaires ⁽¹⁾ / mS.m ² .mol ⁻¹ , à 25°C		Mobilités ioniques / m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ , à 25°C
		λ°	$\lambda^\circ \cdot z ^{-1}$	μ°
Acétate	CH ₃ CO ₂ ⁻	4,09	4,09	42,4.10 ⁻⁹
Ammonium	NH ₄ ⁺	7,345	7,345	76,1.10 ⁻⁹
Argent	Ag ⁺	6,19	6,19	64,2.10 ⁻⁹
Baryum	Ba ²⁺	12,73	6,36	66.10 ⁻⁹
Benzoate	C ₆ H ₅ COO ⁻	3,235	3,235	33,5.10 ⁻⁹
Bromure	Br ⁻	7,83	7,83	81,15.10 ⁻⁹
Calcium	Ca ²⁺	11,9	5,95	61,65.10 ⁻⁹
Carbonate	CO ₃ ²⁻	13,86	6,93	71,8.10 ⁻⁹
Chlorure	Cl ⁻	7,63	7,63	79,1.10 ⁻⁹
Cuivre(II)	Cu ²⁺	10,76	5,38	55,75.10 ⁻⁹
Fer(II)	Fe ²⁺	10,8	5,4	55,85.10 ⁻⁹
Fer(III)	Fe ³⁺	20,4	6,8	70,5.10 ⁻⁹
Fluorure	F ⁻	5,54	5,54	57,4.10 ⁻⁹
Formiate	HCOO ⁻	5,46	5,46	56,6.10 ⁻⁹
Hydrogéoarbonate	HCO ₃ ²⁻	4,45	4,45	46,1.10 ⁻⁹
Dihydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻	3,3	3,3	34,2.10 ⁻⁹

LES SOLUTIONS BIO-ÉLECTROLYTIQUES

Exercices

- 1- Écrire l'équation bilan de la dissolution du fluorure de calcium CaF_2 dans l'eau.
- 2- Calculer sa conductivité molaire à 18°
- 3- La conductivité à 18° d'une solution saturée de fluorure de calcium est de $3,71 \text{ mS.m}^{-1}$.
Déduire les concentrations molaires des ions de la solution à 18°

On donne : $\Lambda_{\text{F}^-} = 4,04 \text{ mS.m}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{Ca}^{+2}} = 10,5 \text{ mS.m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

On a : $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{Ca}^{+2} + 2\text{F}^-$.

La conductivité molaire $\Lambda_{\text{M}_{\text{CaF}_2}} = \Lambda_{\text{Ca}^{+2}} + 2\Lambda_{\text{F}^-} = 18,58 \text{ mS.m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Déduction des concentrations molaires $C_{\text{M}_{\text{Ca}^{+2}}} = 2.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $C_{\text{M}_{\text{F}^-}} = 4.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.