

Association des Etudiants  
en Médecine de Nice  
UFR Médecine

28 Avenue Valombrose  
06107 Nice Cedex 2  
[www.carabinsnicois.com](http://www.carabinsnicois.com)  
vproneo@gmail.com



**DCEM 1**

**2008/2009**

# Biophysique

Date : 24/02/09

Ronéo N° : 18

Cours : Conductimétrie, Acido-basicité

Professeur : Mr Magné

rédacteur : Debaillon Audrey

Nombre de pages : 11

*Partenaires*



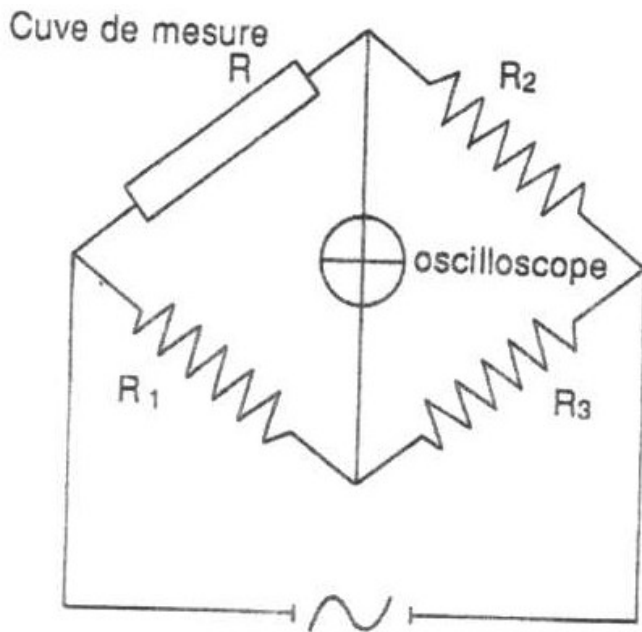
**M A C S F**  
*assurances*

## IV/ Détermination expérimentale de la conductivité: pont de Kohlrausch

Pour déterminer expérimentalement la conductivité d'une solution, on réalise un pontage électrique, constitué de quatre branches:

- une branche est une cuve remplie de liquide dont on veut déterminer la conductivité
- les trois autres branches sont des résistances variables.

L'alimentation de ce montage électrique se fait par un **courant alternatif** d'environ 1000Hz pour éviter un phénomène de polarisation des électrodes positionnées aux deux extrémités de la cuve.



On a un oscilloscope au centre, sur la diagonale principale.

On fait varier les résistances  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  jusqu'à ce que le pont soit équilibré. On dit que le pont est équilibré lorsqu'il ne passe aucun courant dans la diagonale principale où il y a l'oscilloscope.

Lorsque le pont est équilibré, on démontre très facilement que:

$$\frac{R}{R_1} = \frac{R_2}{R_3}$$

Autrement dit  $R = R_1 \cdot \frac{R_2}{R_3}$

$R_1$ ,  $R_2$ , et  $R_3$  sont des résistances variables dont on connaît la valeur une fois que le pont est équilibré.

A partir de la connaissance de  $R$  (résistance de la cuve), il y a trois procédés qui permettent de déterminer la conductivité du liquide dans la cuve:

- Par le calcul:

$$R = \rho m/S$$

avec  $m/S$  le rapport de la longueur de la cuve sur sa section.

C'est donc une caractéristique géométrique de la cuve et on lui donne le nom de **constante de cuve**.

$$\rho = RS/m \text{ et } \chi = 1/\rho$$

$$\text{d'où } \chi = \frac{1}{R} * \frac{m}{S}$$

– Par un étalonnage de la cuve:

On va faire un étalonnage de la cuve, c'est à dire que pour une solution de KCl placée dans la cuve, on calcule la résistance  $R'$  de la cuve et  $\chi'$ .

Puisque les conductivités sont inversement proportionnelles aux résistances:

$$\chi/\chi' = R'/R$$

Autrement dit pour une solution inconnue:

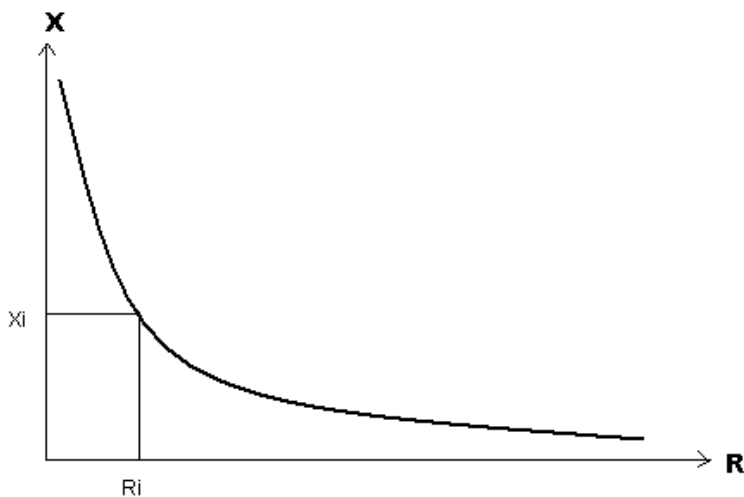
$$\chi = \chi'R'/R \text{ et } \chi'R' \text{ on le connaît d'où}$$

$$\chi = \text{Constante}/R.$$

– Tracer une courbe d'étalonnage:

On a vu que les conductivités varient de façon hyperbolique avec les résistances.

On trace la courbe avec différentes solutions de concentrations ioniques variables, et on calcule  $R$  à chaque fois ce qui permet de tracer la courbe.



## VI/ Conduction du courant électrique dans les milieux biologiques

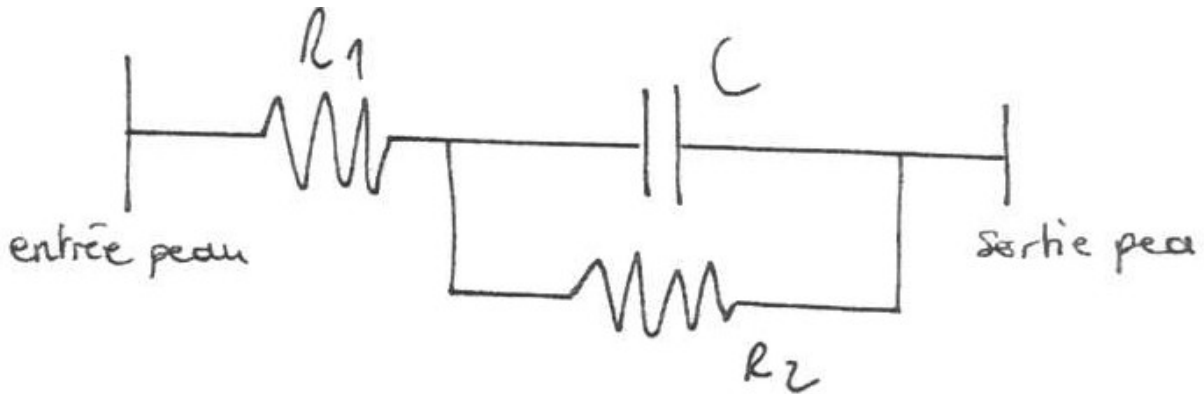
A priori, les liquides biologiques et les tissus vivants, par la quantité d'eau qu'ils renferment, et tous les ions qui sont présents dans la solution, se comportent comme des solutions aqueuses ioniques. C'est le déplacement des ions qui assure le passage du courant électrique.

La mesure de la conductivité des liquides biologiques ne présente pas de difficulté majeure, si ce n'est qu'il faudra tenir compte de la présence des protéines qui vont gêner les déplacements ioniques. Par contre, les tissus vivants comportent des membranes qui vont gêner, voire même empêcher, la migration des ions, ce qui conduira à une conduction différente selon que l'on utilise un courant continu ou un courant alternatif.

Un condensateur parfait ne laisse absolument pas passer le courant ionique. Évidemment on n'est jamais en présence d'un condensateur parfait dans l'organisme. Mais il n'empêche que les différentes membranes vont opposer une grande résistance au passage d'un courant continu. Le résultat de l'expérience nous donnera donc une **résistance apparente**.

Par contre si on utilise un courant alternatif de très haute fréquence (de 1000 à 10000Hz), il n'y aura plus de phénomène de polarisation et on pourra mesurer la **résistance réelle** des tissus étudiés.

D'un point de vue électrique, on a établi un modèle physique qui représente assez bien ce qui se passe lorsqu'on fait passer du courant entre une entrée de la peau et une sortie de la peau.  
 On considère qu'entre l'entrée de la peau et la sortie de la peau, c'est comme si on avait une **résistance  $R_1$**  en série avec un **condensateur  $C$** , avec en dérivation une **résistance  $R_2$** .



$R_1$  = résistance des tissus profonds  
 $R_2$  = résistance de la peau  
 $C$  = capacité de la peau

Ex: pour un bras:  $R_1=400\Omega$   
 $R_2=50000\Omega$   
 $C=3.10^{-8}$  farad

Ces valeurs ne sont pas à retenir, et sont données à titre d'illustration.

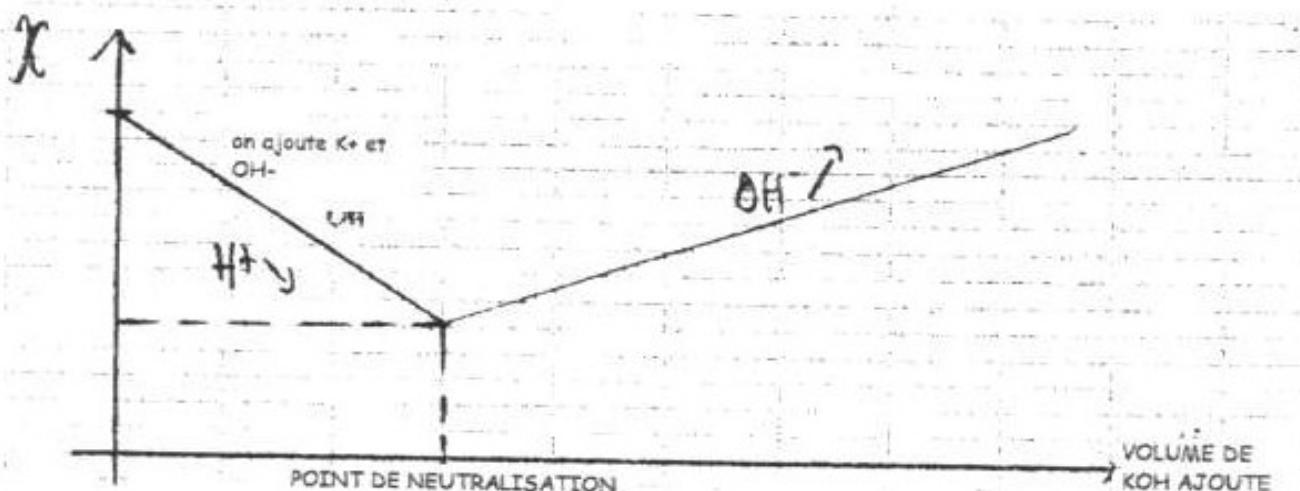
Ce modèle a l'avantage d'être le même, que le courant soit continu ou alternatif:

- Si on utilise le courant continu, le courant passera par  $R_1$  et  $R_2$  car ne pourra pas passer par le condensateur.
- Si on utilise un courant alternatif de 1000Hz par exemple, vue la valeur très élevée de  $R_2$ , le courant passera préférentiellement par  $R_1$  et  $C$ .

## VII/ Applications de la conductivité électrique

### 1°) Application chimique: titrage conductimétrique

Si on étudie la conductivité d'une solution ionique, au cours d'une neutralisation de HCl par KOH, on constate que la courbe de la conductivité en fonction de la quantité de KOH, descend assez rapidement, passe par un minimum, puis remonte plus lentement.



Pour comprendre ce qui se passe, il faut se souvenir des mobilités:

H<sup>+</sup>:  $u=36.10^{-8}m.s^{-1}$  tout ça dans un champ  $E=1V.m^{-1}$

OH<sup>-</sup>:  $u=20.10^{-8}$

K<sup>+</sup>:  $u=7,62.10^{-8}$

Cl<sup>-</sup>:  $u=7,91.10^{-8}$

Au départ, quand on a pratiquement pas ajouté de KOH, on a un excès de H<sup>+</sup>. Or H<sup>+</sup> est l'ion le plus mobile, donc la solution aura la plus grande conductivité.

Au fur et à mesure on ajoute du KOH, et le H<sup>+</sup> disparaît donc la conductivité diminue puisque les ions les plus mobiles disparaissent.

Quand on a ajouté autant de OH<sup>-</sup> que de H<sup>+</sup>, on arrive au **point de neutralisation**.

Une fois que tous les H<sup>+</sup> sont neutralisés et que l'on ajoute encore du KOH, la quantité de OH<sup>-</sup> augmente. Or les OH<sup>-</sup> sont plus mobiles que les K<sup>+</sup> et les Cl<sup>-</sup>, donc la conductivité de la solution augmente.

## 2°) Dosage des liquides biologiques

Si on met un liquide biologique dans la cuve du pont de Kohlrausch, on pourra déterminer la concentration totale des ions que l'on trouve par exemple dans le plasma sanguin.

La difficulté c'est que les protéines vont ralentir le déplacement des ions, et on sera donc amené à calculer une **conductivité corrigée** à partir de la **conductivité mesurée** en faisant intervenir la concentration pondérale P en protéines exprimée en g/L.

$$\chi_{\text{cor}} = \chi_{\text{mes}} * \frac{100}{100 - 0,22P}$$

Par exemple: pour un  $\chi$  mesuré à 18°C de 0,0100cm<sup>-1</sup>, à 37°C le  $\chi$  serait de 0,0150cm<sup>-1</sup>.

Et avec une concentration pondérale P estimée à 75g/L, le  $\chi$  corrigé serait de 0,0120 à 18°C et de 0,0180 à 37°C.

On peut constater, que la **conductivité augmente avec la température**.

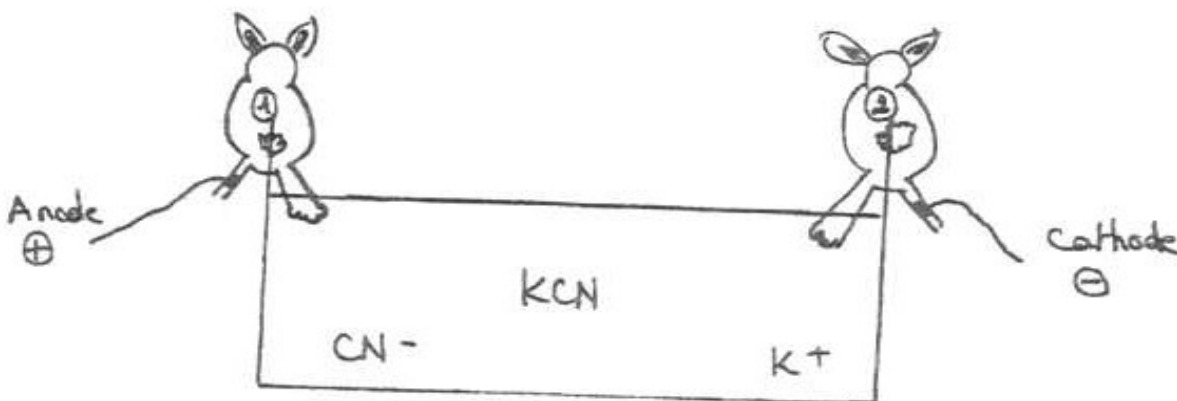
Effectivement si T augmente, la viscosité  $\eta$  diminue. Si  $\eta$  diminue, la mobilité u augmente, donc  $\chi$  augmente aussi.

*Il faut bien comprendre ce phénomène car Mr Magné posera sûrement une question dessus au concours.*

## 3°) Ionophorèse ou diélectrolyse médicamenteuse

C'est une technique qui utilise l'action du champ électrique, pour faire pénétrer des ions à l'intérieur des tissus après franchissement de la barrière cutanée.

C'est une technique connue depuis le début du 20ème siècle, mise au point par un savant français (Mr Leduc), qui a mis en évidence cette propriété par une expérience célèbre avec deux lapins que nous allons décrire:



Deux lapins sont reliés à une cuve remplie de cyanure de potassium (KCN) par l'intermédiaire d'une de leur patte préalablement rasée.

Un lapin (n°1) est relié à une anode (+) tandis que l'autre (n°2) est relié à une cathode (-) par leur autre patte.

Dans un premier temps, le courant électrique n'est pas appliqué aux lapins et l'on n'observe aucun phénomène.

Dans un second temps, on fait passer un courant électrique continu et le lapin n°1 meurt après avoir été pris de convulsion, le lapin n°2 est indemne.

On a donc la preuve que sous l'action du champ électrique, l'ion CN<sup>-</sup> a pénétré le corps du lapin n°1 qui a présenté très vite tous les signes d'une intoxication au cyanure.

Cette propriété trouve notamment des applications en médecine sportive: on utilise la technique de diélectrolyse médicamenteuse pour faire pénétrer des anti-inflammatoires **ionisables** en particulier au niveau d'articulations telles que le genou, le coude, la cheville.

## **VII/ Facteurs de l'action biologique des ions**

L'action biologique d'un composé ne se produit que si le composé est dissocié totalement ou partiellement. Cela signifie que ce sont les ions qui sont responsables de l'action des médicaments.

Par exemple, le KCN ou encore le chlorure mercurique (HgCl<sub>2</sub>), ne sont pas des molécules toxiques, mais par contre ce sont leurs ions Cl<sup>-</sup> et Hg<sup>++</sup> qui sont toxiques.

Un autre exemple, les sels de morphine, qui sont des antalgiques puissants, ont une action thérapeutique d'autant plus puissante qu'ils sont ionisés.

En plus de leurs propriétés chimiques intrinsèques, les ions peuvent agir:

- Par leur charge ionique qui contribue à modifier la dispersion des macromolécules et d'autre part sont à l'origine d'accumulation de charges de part et d'autre des membranes.
- Par leur quantité d'eau qu'ils entraînent au cours de leurs déplacements

Si on considère le cas des cations, en règle générale ils sont d'autant plus toxiques que leur masse volumique est élevée. C'est le cas en particulier du plomb, du mercure et du baryum.

En ce qui concerne le cas des anions, c'est le CN<sup>-</sup> qui est le plus toxique et de loin. Les anions sont dangereux que lorsqu'ils sont en excès par rapport aux autres. Tant que l'équilibre est maintenu entre les différents cations et anions de l'organisme, il ne se produit pas d'effet néfaste.

C'est ce qu'on appelle l'**équilibre ionique**.

La connaissance de cet équilibre, qui résulte donc d'un équilibre entre l'antagonisme des différents ions, a permis de mettre au point des solutions capables de conserver vivants des tissus humains et des organes, ou des cellules en culture dans des laboratoires.

Exemples: Solution de Ringer, Solution de Ringer-Locke, la solution de Quinton (obtenue après dilution convenable d'eau de mer).

# Acidité-Basicité des solutions

Les ions  $H^+$  et  $OH^-$  se distinguent des autres ions par leur mobilité très élevée. Mais en plus ces deux ions vont jouer un rôle très important dans les solutions aqueuses ioniques des l'organisme parce qu'ils vont régler l'équilibre physiologique général des différents ions dans l'organisme.

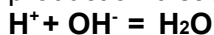
## I/ Définition d'un acide et d'une base

### 1°) Théorie classique

Un acide est un électrolyte capable de libérer des protons  $H^+$ .

Une base est un électrolyte capable de libérer des ions  $OH^-$ , que l'on appelle hydroxyde ou encore oxyhydriles.

La réaction de neutralisation d'un acide par une base n'est autre que la réaction équilibrée qui génère la production d'eau :



En ce qui nous concerne, c'est à dire pour les solutions aqueuses, l'étude de la mobilité des ions a prouvé que le proton  $H^+$  en milieu aqueux est toujours solvaté par une molécule d'eau et se présente donc sous la forme de  $H_3O^+$  (ion hydronium ou hydroxonium).

### 2°) Théorie moderne (de Bronsted)

Dans cette théorie **un acide est toujours un donneur de proton**. Par contre **une base devient un accepteur de proton**.

Donc dans ses conditions, n'importe quel anion est une base.

Exemple:

- HCl est un acide fort parce que la base  $Cl^-$  est une base faible, c'est à dire peu liée aux protons.
- HCN (acide cyanhydrique) est un acide faible parce que la base  $CN^-$  est forte, c'est à dire fortement liée aux protons.

## II/ Dissociation de l'eau

On considère l'équilibre de dissociation de l'eau :  $H_2O = H^+ + OH^-$

et la constante de dissociation  $K_{(T)}$

On peut écrire que  $K_{(T)} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$

Si on se place à  $23^\circ C$   $K_{(T)} = 1,8 \cdot 10^{-16}$

On dit que puisque la constante de dissociation est extrêmement faible, cela veut dire que l'eau est très peu dissociée. Donc si l'eau est très peu dissociée, on peut considérer que la concentration de l'eau est pratiquement constante.

Concentration de l'eau :  $1L = 1000g$ , et  $M(H_2O) = 18$  d'où  $1000/18 = 55,56 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On définit le produit ionique de l'eau :  $K_i (= K_e = K_w) = [H^+][OH^-] = [H_2O] \cdot K_{(T)} = 55,56 \times 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$

Plus la température augmente, plus l'agitation thermique augmente, et plus le produit ionique augmente.

Température en Celsius	K <sub>i</sub>
0	10 <sup>-14,94</sup>
23	10 <sup>-14</sup>
100	10 <sup>-12,24</sup>

### III/ pH d'une solution ionique

#### 1°) Définition

Devant les très grandes variations de concentration ionique que l'on peut observer, un savant suédois dénommé Sorensen, a concentré les échelles de variations de concentrations en prenant le logarithme.

Donc par définition, le pH serait le logarithme décimal de l'inverse de la concentration en protons de la solution. Évidemment, comme nous sommes en solution aqueuse c'est aussi l'inverse de la concentration en protons solvatés.

$$\text{pH} = 1/[\text{H}^+] = 1/[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [\text{H}^+]$$

**Le pH varie en sens inverse de la concentration en protons.**

Donc une augmentation d'une unité pH correspond à une concentration dix fois plus faible en protons. Et inversement, une diminution de une unité pH correspond à une multiplication par dix de la concentration.

Attention: le pH caractérise une solution et jamais un produit.

#### 2°) pH d'un électrolyte fort

##### α) Acide fort

Dans ce cas là, la dissociation est totale et donc la concentration en ions H<sup>+</sup> est égale à la concentration équivalente (C<sub>N</sub> = normalité) de l'acide : C<sub>N</sub> = z C<sub>M</sub>  
z étant l'électrovalence de l'acide.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log C_N$$

NB: Attention cette relation n'est pas toujours vraie, en effet lorsque l'on écrit -logC<sub>N</sub> on néglige les protons apportés par la dissociation de l'eau.

##### β) Base forte

Ici également α=100%, la dissociation est totale, à 23 ° [H<sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup>  
En négligeant les OH<sup>-</sup> apportés par la dissociation de l'eau on établit que :

$$\text{pH} = 14 + \log C_N$$

Même remarque, quand on écrit ça on a négligé la dissociation de l'eau.

#### 3°) pH d'un électrolyte faible

Le coefficient de dissociation  $\alpha$  est compris entre 0 et 1.

### **$\alpha$ ) Acide faible**

Si on prend l'acide faible AH, il est partiellement dissocié, il y a un équilibre de dissociation caractérisé par une **constante d'équilibre de dissociation acide  $K_A$** .

	AH	=	=	A-	H+
t = 0	C		0		0
t = équilibre	C - C $\alpha$		C $\alpha$		C $\alpha$

La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre ou loi de dilution d'Oswald donne

$$K_A = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)}$$

Si on considère que  $\alpha$  est négligeable devant 1, la relation se simplifie puisqu'il reste:  
 $K_A = C\alpha^2$ .

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_M)$$

Avec  $\text{p}K_a = -\log K_a$

Faites bien attention, cette formule ne doit être utilisée que quand  $\alpha$  est négligeable devant 1. Si  $\alpha = 0,3$  par exemple, il n'est pas négligeable par rapport à 1.

### **$\beta$ ) Base faible**

Pour une base faible, et si on considère  $\alpha$  négligeable devant 1:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C_M)$$

Avec  $\text{p}K_b = -\log K_b$ .

## **IV/ Limites de validité de l'échelle des pH**

Pour  $\text{pH} = 7$ , on est au niveau de la neutralité.

Quand  $\text{pH} < 7$  on est en milieu acide.

Quand  $\text{pH} > 7$  on est en milieu basique.

### **1°) Limite inférieure**

Si on prend la définition du pH, pour 1 mol d'équivalent acide par litre :  $\text{pH} = -\log(1) = 0$ .

Pour 10 mol d'équivalent acide,  $\text{pH} = -\log(10) = -1$ .

Si on a 100 mol d'équivalent acide par litre :  $\text{pH} = -2$ , etc.

Or comme on est dans une solution aqueuse, la concentration molaire de l'eau est de 55,56 mol/L. Autrement dit le maximum que l'on puisse faire dans une solution aqueuse c'est de remplacer 1 mol d'eau par une mole d'équivalent-acide.

Pour des solutions aussi concentrées, on ne peut plus raisonner en terme de concentration, on est obligé de raisonner en terme d'activité (en faisant intervenir le coefficient d'activité gamma).

**On peut donc considérer que pour des solutions aqueuses que  $\text{pH} = -1$  est une limite inférieure «raisonnable».**

### **2°) Limite supérieure**

En raisonnant de la même manière, on établit que  $\text{pH} = +15$  est une limite supérieure raisonnable.

**Remarque importante:** Lorsqu'un acide a une concentration très faible, inférieure à  $10^{-7}$  mol d'équivalents par litre, les formules précédentes ne sont plus applicables, parce qu'il faut faire intervenir la dissociation de l'eau, qui est capable d'apporter  $10^{-7}$  mol d'ions  $H^+$ .

- Si on néglige l'eau:  $pH = -\log C_N \cdot [\text{acide fort}]$
- Si on ne néglige pas l'eau:  $pH = -\log (C_N + 10^{-7}) \cdot [\text{acide fort}]$

Quand on écrit cette formule on ne tient pas compte que l'équilibre de dissociation de l'eau a été déplacé vers la gauche, par la présence des  $H^+$  apportés par l'acide. Donc la dissociation de l'eau donne un peu moins que  $10^{-7}$ .

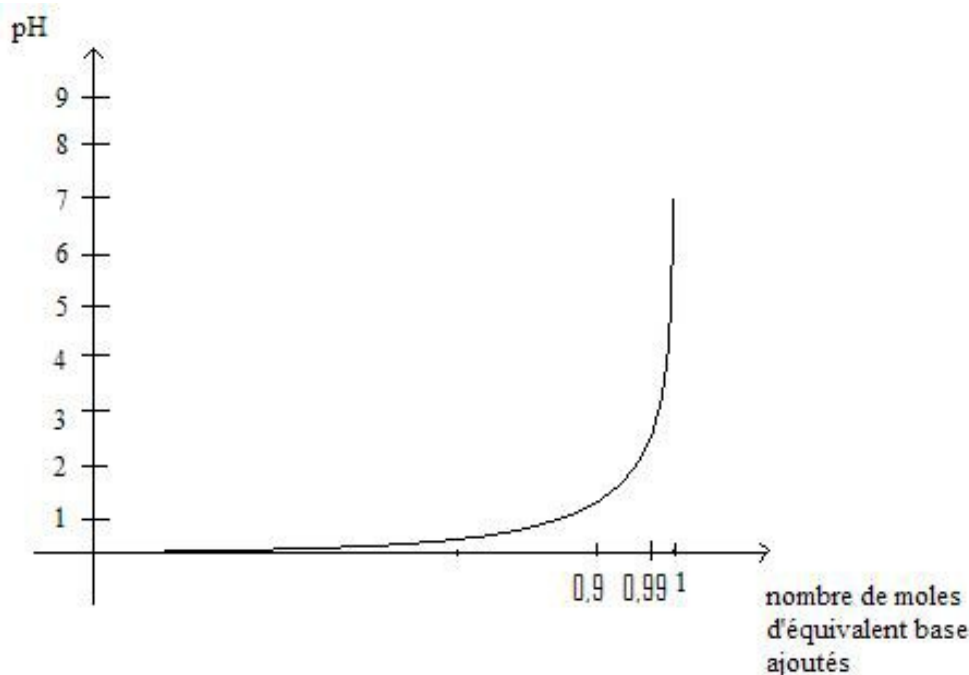
Mais dans l'ensemble, cette formule donne un résultat satisfaisant.

## VI/ Neutralisation: solutions tampons

### 1°) Neutralisation d'un acide fort par une base forte

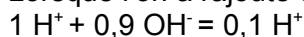
On va neutraliser une solution normale de HCN à 1 mol/L par de la soude NaOH sous forme solide (pour ne pas avoir à tenir compte des variations de volume).

A partir de la définition du pH, on va pouvoir définir la courbe de neutralisation:



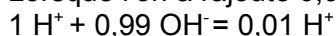
Au préalable, on se trouve avec une solution au  $pH = 0$  car  $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Lorsque l'on a rajouté 0,9 mol d' $OH^-$ , ces 0,9 mol vont neutraliser 0,9 mol d'acide fort :



Donc au point 0,9 ;  $[H^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $pH = 1$

Lorsque l'on a rajouté 0,99 mol d' $OH^-$ , ces 0,99 mol vont neutraliser 0,99 mol d'acide fort :

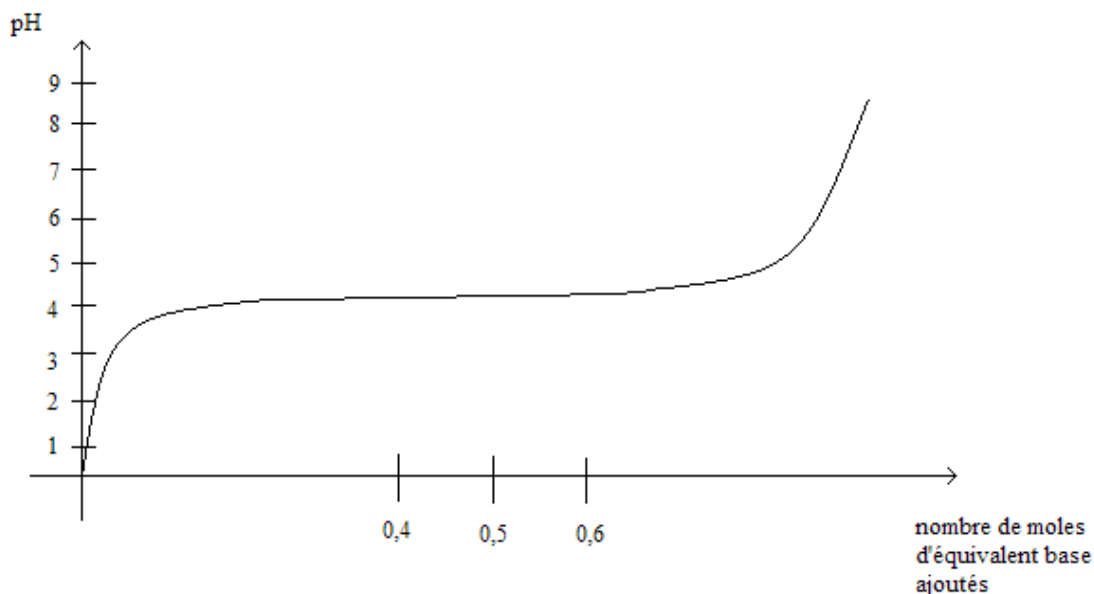


Donc au point 0,99 ;  $[H^+] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $pH = 2$ .

Quand  $[H^+] = [OH^-]$  on se trouve à la neutralité,  $pH = 7$ .

### 2°) Neutralisation d'un acide faible par une base forte

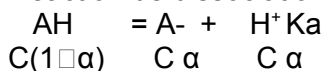
On considère la neutralisation d'une solution molaire d'un monoacide de coefficient de dissociation  $\alpha=0,01$  et de constante  $K_a = 10^{-4}$  par de la soude solide pour ne pas avoir à tenir compte des variations de volume.



C'est plus compliqué car il faut faire intervenir 3 formules:

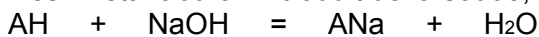
- Deux pour les extrémités
- Une autre pour le reste de la courbe.

Réaction de dissociation de l'acide avant de rajouter la base :

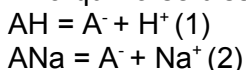


Donc  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (C\alpha) = -\log 1 \times 10^{-2} = 2$ .

Dès l'instant où on introduit de la soude, il se produit la réaction :



Dans la solution on va avoir de l'acide en excédent (qui va se dissocier avec la constante  $K_a$ ), et le sel ANa qui va se dissocier totalement :



On applique la loi d'action de masse à (1) :  $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

On prend le log :  $\log K_a = \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) + \log [\text{H}^+]$

On isole  $\log [\text{H}^+]$  :  **$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$**

Le sel ANa est totalement dissocié, autrement dit la concentration  $[\text{A}^-]$  est pratiquement égale à la concentration  $[\text{Na}]$ .

Quand à la concentration en AH, ce n'est pas autre chose que la concentration de l'acide restant à l'instant  $t=0$  de son équilibre.

Donc on peut écrire:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{sel formé}]}{[\text{acide restant}]} \right)$$

Lorsque l'on a rajouté 0,5 mole d'équivalent base-forte, la concentration en sel formé est égale à la concentration en acide restant :  $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$ , ce qui fait que  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , soit  $\text{pH} = 4$ .

**Le point d'inflexion (changement de courbure) est autour du  $\text{pH} = \text{p}K_a$ .**

Conséquences:

- Le  $\text{p}K_a$  est le pH de demi dissociation.

- Le pKa correspond sur la courbe au point d'inflexion.
- Le pKa **caractérise un produit** et non pas une solution !
- Le pKa est caractéristique de la force d'un acide : un acide faible est d'autant plus fort que son Ka est élevé (c'est à dire que les dissociations sont très nombreuses) et que son pKa est faible (le pKa étant l'inverse du logarithme de Ka).