

Module de Biophysique

Faculté de Médecine

CENTRE MAHERZI / SITE DE ZIANIA

UNIVERSITE ALGER 1

e-mail : biophysique_facmed-alger@hotmail.com

notions et éléments de BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS

Professeur M. CHEREF



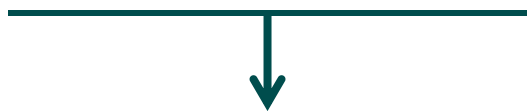
Notion d'états physiques

Introduction et définitions



Notion d'états physiques (1)

FORCES D'ATTRACTION
ENTRE PARTICULES



ATTRACTION

AGITATION THERMIQUE
FORCES DE REPULSION
INTERMOLECULAIRES



REPULSION

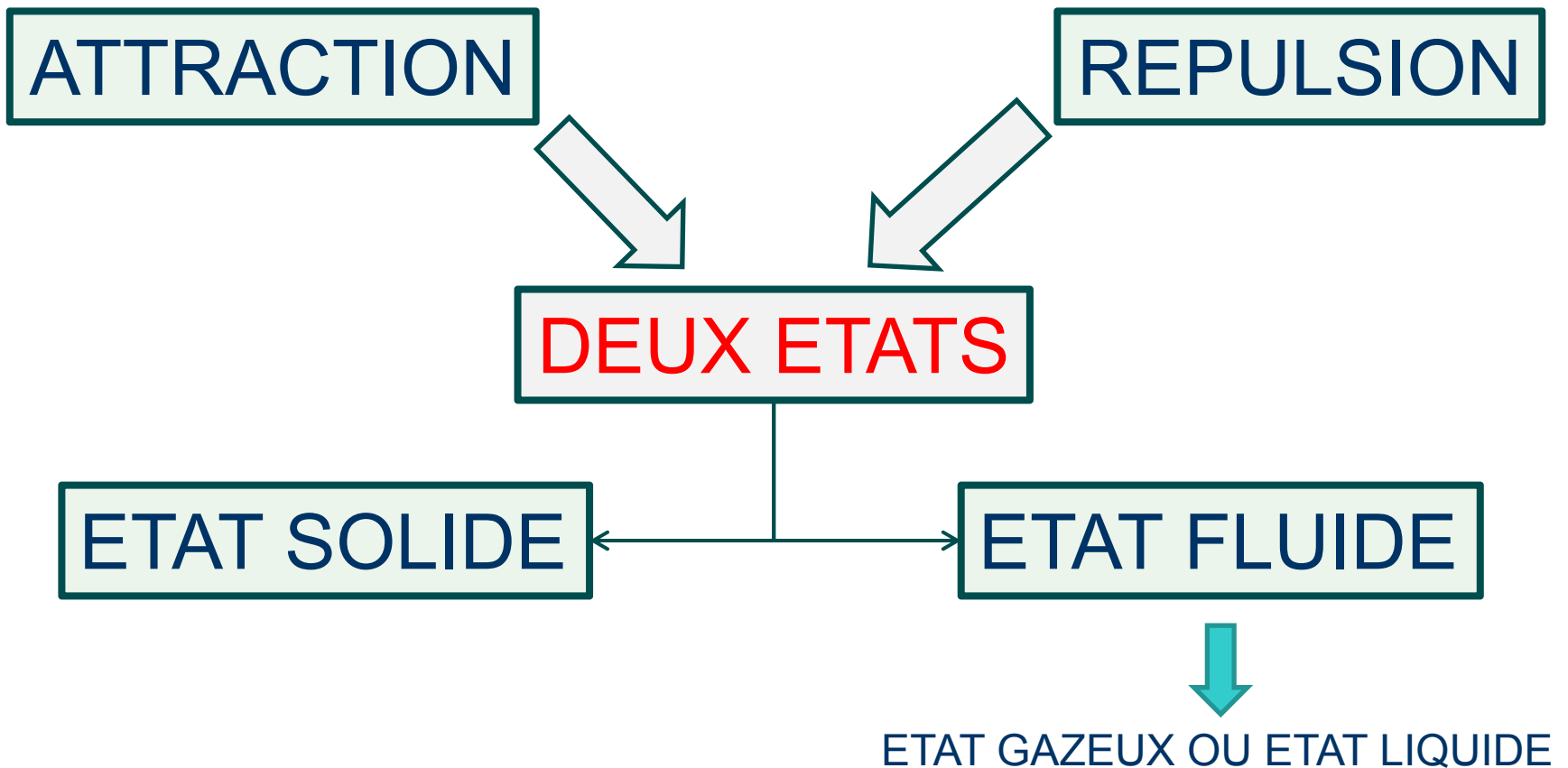
ETAT DE LA MATIERE

Notion d'états physiques (2)

FORCES D'ATTRACTION

- Forces entre ions (cations et anions) : loi de Coulomb
- Forces de liaison physique : forces de Van der Waals
- Forces entre ions et dipôles moléculaires : phénomène de solvation

Notion d'états physiques (4)



Notions d'états physiques (5)

- Etat solide

Dans les solides, les forces d'interaction entre les atomes qui le constituent sont prépondérantes devant l'agitation thermique qui se réduit à une vibration, sans déplacement d'atomes ou de molécules.

Notions d'états physiques (7)

- Etat gazeux

Dans un gaz, les forces de cohésion intermoléculaires sont très faibles, voire négligeables.

L'état gazeux est ainsi caractérisé par le désordre conséquent à l'agitation thermique, aussi bien à grande qu'à petite distance.

Notions d'états physiques (9)

- Etat liquide (1)

Il se caractérise par un ordre à petite distance et un désordre à grande distance.

C'est l'état intermédiaire entre l'état gazeux et l'état solide. Aussi, a-t-il des propriétés communes avec chacun d'eux.

Biophysique des solutions

définitions



Notions de solution (1) : définition

De manière générale, une solution est un mélange homogène en phase condensé (liquide ou solide)

C'est le mélange d'au moins deux substances.

Le **solvant** est, par convention, le plus abondant. La, ou les, autre(s) substance(s) présente(s) est(sont) appelée(s) **soluté(s)**.

Notions de solution (3) : remarques

- Solution solide : mélange homogène en phase solide (en pratique courante, l'expression « solution » signifiera malgré tout solution liquide)
- La répartition est homogène jusqu'au stade moléculaire et s'oppose aux systèmes dispersés, avec phase dispersante et particules plus ou moins fines (phase dispersée)
- les solutés sont également appelés corps dissous (exemples du sucre pour la forme solide, de l'alcool pour la forme liquide, et l'ammoniac pour la forme gazeuse)

Notions de solution (5)



SOLUTION = SOLUTE + SOLVANT

Soluté : un ou plusieurs solides, liquides, ou gaz



avec la nécessité que le résultat
soit
une seule phase liquide

Notions de solution (7) : remarques

DIFFERENCIATION ENTRE SOLUTION ET SUSPENSION

- solution : mélange homogène en une seule phase d'au moins deux substances
(généralement liquides mais peuvent être solide ou gazeuse)
- suspension : mélange hétérogène en deux phases
(phase dispersante contenant la phase dispersée)

Concentration d'une solution

Expression de la composition quantitative d'une solution

caractérisation



définitions (1)

- Concentration pondérale C_p

Elle traduit le rapport de la masse du soluté m_S au volume V de la solution :

$$C_p = m_S / V$$

Elle est souvent exprimée sous la forme d'une masse du soluté dans le volume unité de la solution (g/l).

Remarques :

Pratique d'emploi mais peu satisfaisante théoriquement :

- V dépend de la température
- V n'est pas forcément égal à la somme des volumes de constituants (contraction ou dilatation selon la nature attractive ou répulsive des molécules des substances mélangées)

définitions (2)

- Concentration molaire (ou molarité) m

Elle traduit le rapport du nombre n de moles présentes dans un volume V de solution :

$$m = n / V$$

Si M est la masse molaire du soluté et C_p sa concentration pondérale, la molarité m s'écrit :

$$m = n / V = C_p / M$$

Remarques :

- La concentration molaire a pour dimension L^{-3} .
- L'unité de volume est souvent le litre.

définitions (3)

- Concentration osmolaire (ou osmolarité) ms

Certains corps se dissocient en solution, et chaque molécule donne naissance à α particules (pour exemple $\alpha = 2$ pour NaCl).

Pour une mole de soluté, correspond α osmoles de ce soluté. La concentration osmolaire est le nombre d'osmoles par unité de volume.

Remarque :

- La concentration osmolaire est égale à la concentration molaire pour les molécules dites neutres (glucose, urée,...).

définitions (4)

- Concentration molale (ou molalité) m_L

Il s'agit du nombre de moles rapporté à la masse du solvant.

La molalité m_L est définie comme le nombre n de moles par unité de masse M du solvant :

$$m_L = n / M$$

Remarques :

Cette manière d'exprimer la concentration permet de s'affranchir des variations dans le volume final. La molalité a pour dimension les moles/kilogrammes [mol/kg].

Elle intervient directement dans les relations de Fick (diffusion), de van't Hoff (pression osmotique, ou de Donnan (équilibre électro-diffusif)

définitions (5)

- Concentration osmolale (ou osmolalité) m_{SL}

Sur la même base que l'osmolarité, vis-à-vis de la dissociation d'un corps en α particules (pour exemple $\alpha = 2$ pour NaCl), il s'agit d'exprimer le nombre d'osmoles rapporté à la masse du solvant.

Pour une mole de soluté, correspond α osmoles de ce soluté. La concentration osmolale est le nombre d'osmoles par unité de masse.

définitions (6)

- Fraction molaire

Elle s'exprime comme le rapport du nombre de moles d'un constituant par le nombre total de moles des divers constituants de la solution considérée.

On s'affranchit ainsi de la double notion solvant - soluté. La fraction molaire est un nombre sans dimension.

définitions (7)

- La concentration équivalente

Afin d'apprécier le nombre de charges électriques par unité de volume de solution, on définit la concentration équivalente qui s'exprime comme le produit de la concentration molaire des ions présents dans la solution par la valence de celui-ci

La concentration équivalente d'un ion (Q est la quantité d'électricité) s'exprime soit en équivalent par litre (QL^{-3}), soit en équivalent par kg de solvant (QM^{-1})

Dans ce cadre, on suppose la dissociation du soluté comme totale.

Quelques définitions (8)

- Equivalent gramme

De la même façon que précédemment on peut définir, non pas la concentration équivalente, mais l'équivalent gramme, qui s'exprime comme le produit de la masse atomique de l'ion par la valence de celui-ci.

Pour exemple, une solution aqueuse de NaCl de molarité 1M contient 1Eq de Chlore et 1Eq de Sodium

Tableau résumant les différentes définitions de la concentration d'un soluté*

Le système d'Unités indiqué ici est le plus usuel, mais il n'est pas homogène. Il serait préférable d'utiliser le Kg et le m³ (de cette manière, on évite des erreurs de calcul qui entraîneraient de fâcheuses conséquences).

*Origine : , F. Grémy et al., *Eléments de Biophysique*, Eds Flammarion, 1975.

Expression des autres constituants	Expression de la quantité de soluté			
	Nombres de moles	Nombres d'osmoles (électrolytes)	Nombre d'équivalents (ions)	Masse
de la solution				
Nombre de moles de tous les constituants (soluté compris)	Fraction molaire (nombre pur)			
Volume de la solution	Concentration molaire (mol/l)	Concentration osmolaire (osmoles/litre)	Concentration équivalente (en équivalent/litre)	Concentration pondérale (en g par litre)
Masse de solvant	Concentration molale (mole par kg de solvant)	Concentration osmolale (osmole par kg de solvant)	Concentration équivalente (en équivalent par kg de solvant)	Concentration pondérale (en g par kg de solvant)

Nature de la solution : **idéale ou réelle, diluée ou concentrée**

définition et caractérisation

Solutions (1) : solution idéale (1)

- Une solution est dite idéale si les forces intermoléculaires déjà existantes dans le solvant pur ne sont pas modifiées par la présence du (ou des) soluté(s).
- Les différentes interactions intermoléculaires sont d'intensité égale (solvant-solvant, soluté-solvant, soluté- soluté). La pression interne de la solution est égale à la même que celle du solvant.

Remarque :

Une solution tendra vers la solution dite idéale lorsque celle-ci sera suffisamment diluée :

le nombre d'interactions soluté-solvant et soluté-soluté négligeables devant le nombre d'interactions solvant-solvant.

Solutions (3) : solution idéale ou réelle ?

SOLUTION IDEALE

→ DEVELOPPEMENT THEORIQUE

→ EDICTION DE LOIS SIMPLES ET UTILES

SOLUTION REELLE

→ prise en compte des énergies de liaison et de l'agitation thermique

→ prise en compte des liaisons intermoléculaires

(nature très complexe de ces liaisons dans les liquides non purs du fait de la diversité des énergies de liaison)

Solutions (4) : concentrées ou diluées

- Solution concentrée :
 - le volume du (ou des) soluté(s) n'est plus négligeable devant celui du solvant.
- Solution diluée :
 - La concentration du ou des soluté(s) est très faible voire négligeable devant celle du solvant.

Solutions : Classification

Caractérisation selon la taille



Selon la taille des particules (1)

- Solutions micromoléculaires (cristalloïdes) - A
 - quelques dizaines d'atomes
 - petite taille des particules $<10^{-9}$ m
 - exemples : sels minéraux (NaCl), glucose, urée
 - effets liés à leur osmolalité
 - capacité de visualisation : microscopie électronique

Selon la taille des particules (2)

- Solutions micromoléculaires (cristalloïdes) - B




- solutions neutres (molécules)
- solutions électrolytiques (ions)
 - obtenus par dissociation de composés ioniques ou par ionisation d'éléments polaires en solution
 - ces solutions sont de bons conducteurs électriques

Selon la taille des particules (3)

- Solution macromoléculaire
 - entre 10^3 et 10^9 atomes
 - grande taille des particules $>10^3$ A
 - masse molaire comprise entre $5 \cdot 10^3$ g et 10^4 g
 - capacité de visualisation : microscopie optique
 - certaines membranes leur sont imperméables

Selon la taille des particules (4)

- Solutions colloïdes (ou colloïdales)

- grosses molécules  exemple : le sang
- ce n'est pas une vraie solution au sens défini précédemment
- état intermédiaire entre une solution vraie et une suspension (amas moléculaire formant un mélange plus ou moins dispersé et stable avec le solvant)



Formation possible de gels : réseaux moléculaires entre lesquels le solvant et les solutés micromoléculaires se déplacent librement

Solutions macromoléculaires ou colloïdes

Définition - Caractérisation



Macromolécules : Introduction (1)

SECONDE MOITIE DU XX^{ème} SIECLE



CONCEPTION ET MISE EN ŒUVRE DE MATIERES PLASTIQUES
(composés tels le nylon, les polyamides, les polyesters)



COMPORTEMENT ET USAGES

DEPENDANCE INTIME DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

Macromolécules : Introduction (2)

ETUDE PHYSICOCHEMIQUE
DE
MACROMOLECULES ARTIFICIELLES



AIDE CONSIDERABLE
A L'ETUDE ET A LA COMPREHENSION
DES MACROMOLECULES DITES BIOLOGIQUES

acides nucléiques, protéines, polysides, copolymères biologiques

Définition (1)



➔ Remarque : unité de masse molaire en biophysique des macromolécules : le dalton [d]

Définition (2)

Remarques :

- La frontière, à partir de laquelle est définie une macromolécule, est floue ;
- Les colloïdes : une zone grise entre micromolécules et macromolécules ;

acides nucléiques : pendant longtemps regroupés sous l'appellation « colloïdes »

MACROMOLECULES

l'appellation est réservée aujourd'hui

à des solutions de composés ou mélanges aux propriétés particulières

→ Polymères : association covalente de monomères

→ Taille suffisamment grande pour ne traverser les membranes dites dialysantes

→ Masse molaire minimale de l'ordre de $5 \cdot 10^3$ g

Biopolymères (1) : propriétés générales

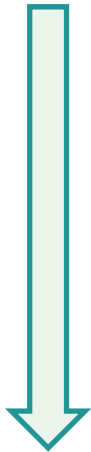
BIOPOLYMERES



HOMOPOLYMERES

- simples: formés d'unités monomériques identiques (même taille et même poids), la chaîne polymérique est uniforme (oligomère). exemples : amidon, glycogène

complexes: formés de plusieurs chaînes oligomériques identiques, cas des macromolécules à conformation quaternaire. exemples : hémoglobine, collagène



HETEROPOLYMERES

- appelés aussi copolymères :

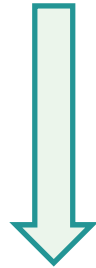
formés d'unités monomériques différentes.

- autre sous-catégorie regroupe ceux qui sont formés par l'association de polymères ou chaînes de nature chimique distincte. Ce sont les glycoprotéines :

les virus, les systèmes membranaires, les nucléoprotéines, etc ...

Biopolymères (2) : mode de dispersion

HOMOPOLYMERES



SOLUTIONS MONODISPENSES

HETEROPOLYMERES



SOLUTIONS HETERODISPENSES

Biopolymères (4) : remarques - précisions

(A)- De manière plus générale, vis-à-vis des macromolécules,....

- Certains polymères ont une composition chimique parfaitement définie. Aussi, lorsque la composition est complètement élucidée (et c'est le cas pour un certain nombre de protéines) la masse molaire est déterminée avec une grande précision.
- La masse molaire est la même pour toutes les macromolécules étudiées : elles sont monodisperses
- Pour beaucoup de polymères, le degré de polymérisation est variable d'une macromolécule à l'autre. Ils sont polydisperses.
- Si la composition en monomères (type et nombre) n'est pas entièrement connue, seules des méthodes physiques permettent de déterminer le poids moléculaire.

Biopolymères (5) : remarques - précisions

(B)- De manière plus générale, vis-à-vis des macromolécules,....

- Les différentes macromolécules se répartissent dans la solution en fonction de leur masse molaire.
- La courbe de répartition permet de définir la dispersion. Dans ce cas la masse molaire est une grandeur statistique qui peut être définie de plusieurs façons :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

masse molaire en nombre

$$M_m = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i}$$

masse molaire en masse

Dans un système monodisperse, ces deux évaluations sont identiques. Dans le cas contraire, une grande différence est l'indice d'une grande dispersion

Notion de conformation : généralités

Principe général de la détermination des conformations

nombreuses propriétés
physiques et biologiques des macromolécules



DEPENDANCE FORTE

forme de la particule en solution

Calcul à l'avance des propriétés d'une particule donnée

Comparaison entre les mesures effectuées sur une macromolécule réelle et les paramètres calculés pour divers modèles

à condition que celle-ci soit mathématiquement simple

Détermination de la configuration la plus probable du polymère inconnu

Notion de conformation : biopolymères

CONCEPT DE CONFORMATION



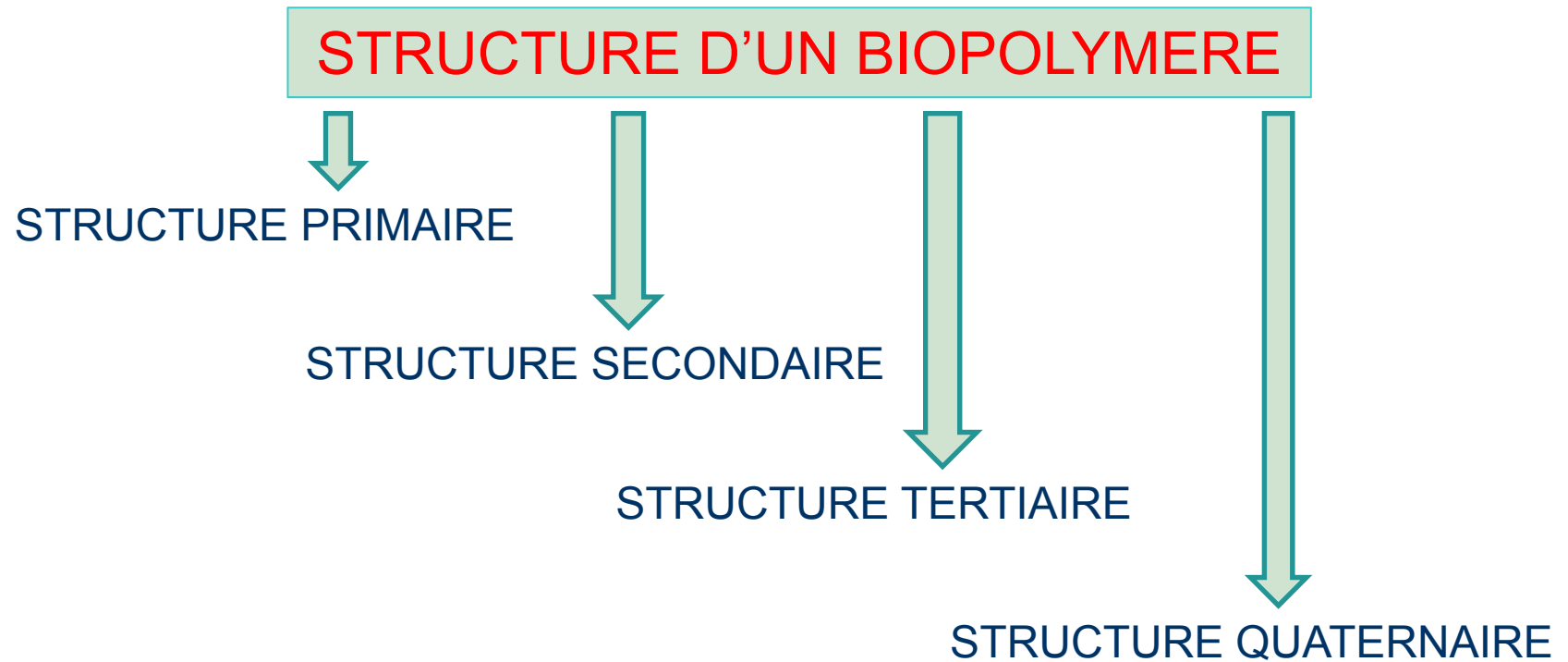
TRADUCTION REELLE ET UTILE
DE LA REALITE D'UNE MACROMOLECULE

Préciser les détails de structure de la macromolécule

Préciser les arrangements des différents monomères, les uns par rapport aux autres

Détermination de la structure de la macromolécule

Biopolymères : structuration (1)



Biopolymères : structuration (2)

Structure primaire

La structure primaire est l'ordre dans lequel se succèdent les monomères.

Cette détermination est fondamentale :

- exemple des protéines :

pour les protéines (au moins 20 acides aminés différents : leur succession depuis l'acide aminé terminal N est spécifique d'une protéine donnée.

- exemple des acides nucléiques :

dans les acides nucléiques, la structure primaire détermine, par la succession des bases puriques et pyrimidiques, l'information stockée et transmise.

Autre exemple : certains polysaccharides (la structure primaire assure la spécificité antigénique)

détermination de la structure primaire
par des techniques biochimiques d'analyse des biopolymères

Biopolymères : structuration (3)

Structure secondaire

Les forces d'interaction intramoléculaires (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène, liaisons hydrophobes) guident l'arrangement des monomères entre eux, entraînant une structuration spécifique (notion de minimum d'énergie potentielle conduisant à la stabilité)

Structure α en hélice et structure β en feuillet plissé dans le cas des protéines :

- Structure en hélice α : cette structure hélicoïdale est assurée par les liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements C=O et NH des liaisons peptidiques.
- Structure β en feuillet plissé : chaîne plus étendue (en zigzag régulier) : des liaisons hydrogène s'établissent entre les groupements C=O et NH des chaînes voisines.

détermination possible de la structure secondaire ad-hoc
par des moyens physiques :
exemples de la diffraction de RX
ou de la dispersion optique (pour les sous structures α et β)

Biopolymères : structuration (4)

Structure tertiaire

Les différentes parties de la chaîne de monomères (sous forme d'hélice, en structure plissée, ou sans structure secondaire définie) se replient sur elles mêmes en une structure tertiaire.

Celle-ci est maintenue par les différentes forces intramoléculaires déjà décrites.

cette structure est parfaitement définie, s'agissant des protéines. Elle conditionne le plus souvent l'activité biologique de la protéine.

La structure tertiaire de l'ADN n'est pas définie de façon précise. En solution, elle se présente sous forme d'un bâtonnet assez rigide ou d'une pelote statistique.

détermination « complexe mais possible » de la structure tertiaire ad-hoc
par des moyens physiques :
exemples de la diffraction de RX ou neutroniques

Biopolymères : structuration (5)

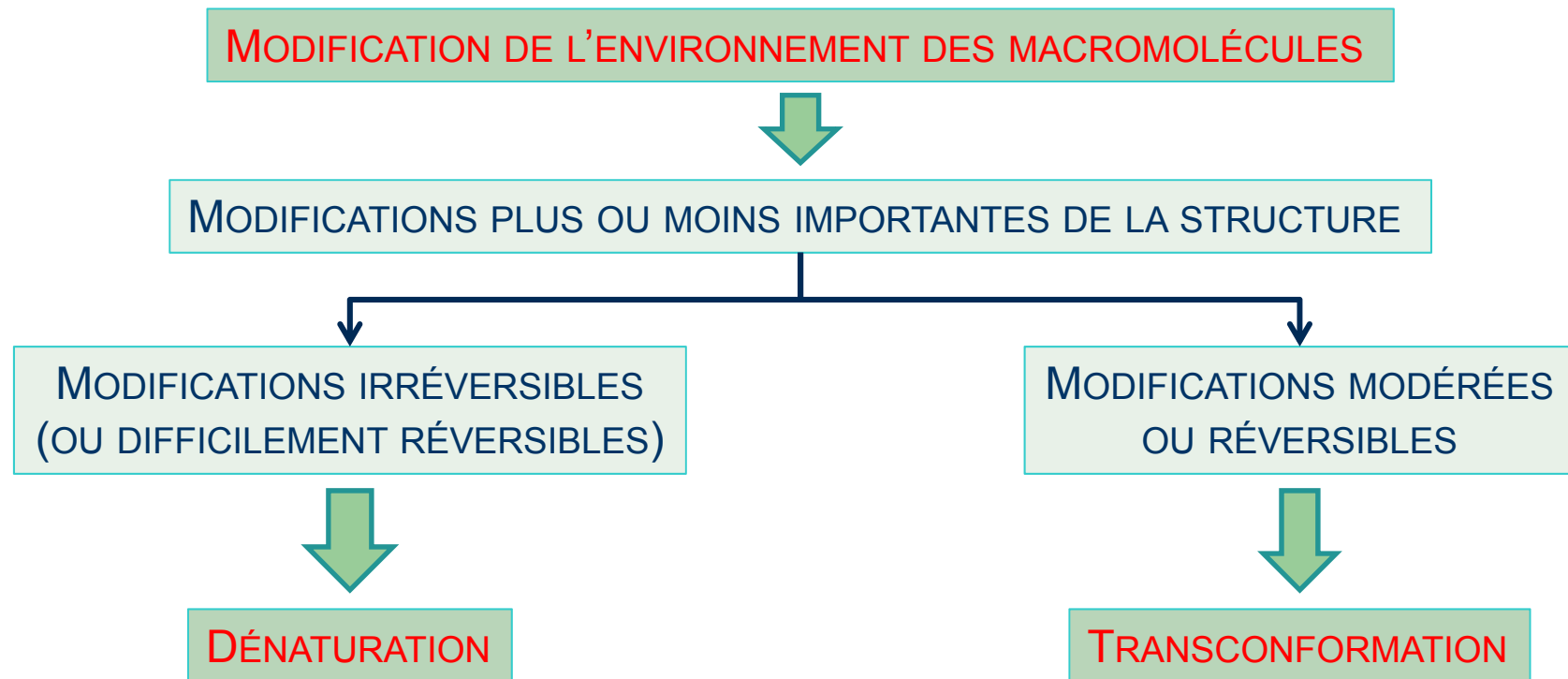
Structure quaternaire

Le nom de structures quaternaires est donné aux sous unités polypeptidiques unies entre elles par des liaisons covalentes (ponts S-S) ou de type Van der Waals.

- De nombreuses protéines ne sont biologiquement actives que lorsqu'elles sont constituées de ces sous-unités polypeptidiques unies entre elles.
- Exemple de l'hémoglobine, formée de quatre chaînes polypeptidiques (deux chaînes alpha et beta).

détermination de la structure quaternaire
par des méthodes physiques ou biochimiques

Biopolymères : modifications (1)



Biopolymères : modifications (3)

Dénaturation :

- Les différentes structures sont maintenues par de nombreuses liaisons possédant individuellement une énergie peu élevée ;
- Ces liaisons peuvent se rompre, entraînant la destruction de structures secondaires et tertiaires ;
- La macromolécule devient alors une pelote statistique.

de très nombreux agents physiques ou chimiques
provoquent
la dénaturation de biopolymères

Biopolymères : modifications (4)

Agents dénaturants : exemples (1)

- température

une élévation de température au dessus de 55-60° rompt la plupart des liaisons hydrogène des protéines : exemple d'enzymes qui perdent leur activité si celle-ci sont chauffées

- pH

une élévation du pH au dessus du Pk des fonctions basiques ou une diminution au dessous de ce pK des groupements acides neutralise ces derniers et annule les forces d'interaction électrostatiques entraînant une dénaturation de la protéine

- Force ionique

la concentration en électrolyte modifie la charge des macromolécules donc toutes les forces électrostatiques qui sont mises en jeu dans le maintien de leur structure

- Pression

des pressions élevées (plusieurs MPa) entraînent des dénaturations irréversibles des protéines.

Biopolymères : modifications (5)

Agents dénaturants : exemples (2)

- Dénaturation de surface

les protéines sont très sensibles aux effets de surface. Elles sont dénaturées par formation de mousse et elles sont souvent absorbées par les parois de verre des récipients qui contiennent leurs solutions. (elles peuvent former des films superficiels qui n'entraînent pas forcément une dénaturation irréversible)

- Rayonnement électromagnétiques et particulaires

les radiations de ce type provoquent des modifications de la structure des acides aminés. Ces lésions locales entraînent des modifications irréversibles de protéines ou du DNA (mutations) qui expliquent en partie l'effet biologique de ces rayonnements.

- Agents chimiques

oxydants et réducteurs : Ils modifient la structure chimique des monomères. Les dénaturations provoquées sont souvent irréversibles. Exemples d'application : antiseptiques, vulcanisation,...

Solutions macromoléculaires

Propriétés - Caractérisation



Propriétés colligatives (1)

Loi de pression osmotique : Loi de Van't Hoff

$$\pi = C \cdot \frac{RT}{M}$$

- c = concentration pondérale
- R = constante des gaz parfaits
- M = masse molaire

Explication :

Van't Hoff écrit l'expression de la pression osmotique, en faisant l'analogie avec les gaz parfaits.

L'expression présentée est en effet équivalente à celle caractérisant les gaz parfaits :

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Propriétés hydrodynamiques (1)

Propriétés cinétiques (1)

- Notion de sédimentation

Processus physique simple qui facilite la séparation à partir de phases différentes, non miscibles, et de masses volumiques différentes

- solide – liquide :

phénomène de précipitation (le solide migre et se dépose au fond du contenant)

- liquide – liquide :

phénomène de décantation (le liquide de masse volumique plus élevée sédimente)

Remarque : Phénomène, simple, aidé de la pesanteur, tenant compte malgré tout de la poussée d'Archimède (masse apparente de la particule considérée)

Propriétés hydrodynamiques (2)

Propriétés cinétiques (2)

Diffusion de translation (Einstein, 1905)

$$D = \frac{kT}{f}$$

- D = coefficient de diffusion (Il dépend de la température et du coefficient de friction)
- f = coefficient de friction (Il dépend de la forme de la macromolécule et de la viscosité η du milieu dans lequel celle-ci se déplace).

Dans le cas où la macromolécule serait considérée comme sphérique (loi de Stokes) : $f = 6\pi\eta r$

Remarque : une macromolécule atteint rapidement une vitesse limite en raison des frottements qu'elle subit de la part des autres molécules qui exercent une force de friction

Propriétés hydrodynamiques (3)

Propriétés cinétiques (3)

- Notion de centrifugation

Il est souvent utile d'accélérer le processus de sédimentation en modifiant l'accélération (exemple de la pesanteur)

Du fait du champ gravitationnel artificiel produit, le rapport de la vitesse v à laquelle sédimente la macromolécule vis-à-vis du champ de gravitation ($\omega^2 r$), est appelé constante (ou coefficient) de sédimentation S (donnée en Svedberg = 10^{-13} s)

$$S = v / \omega^2 r$$

Remarque : Cette caractéristique dépend de la masse molaire et du coefficient de friction (l'objectif peut être ici de déterminer la masse molaire M)

Propriétés hydrodynamiques (4)

Phénomène de viscosité

- Notion de viscosité intrinsèque η

Elle s'exprime comme :

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0 / c)$$

η_0 est la viscosité du solvant et c la concentration pondérale de la macromolécule

- Relation d'Einstein :

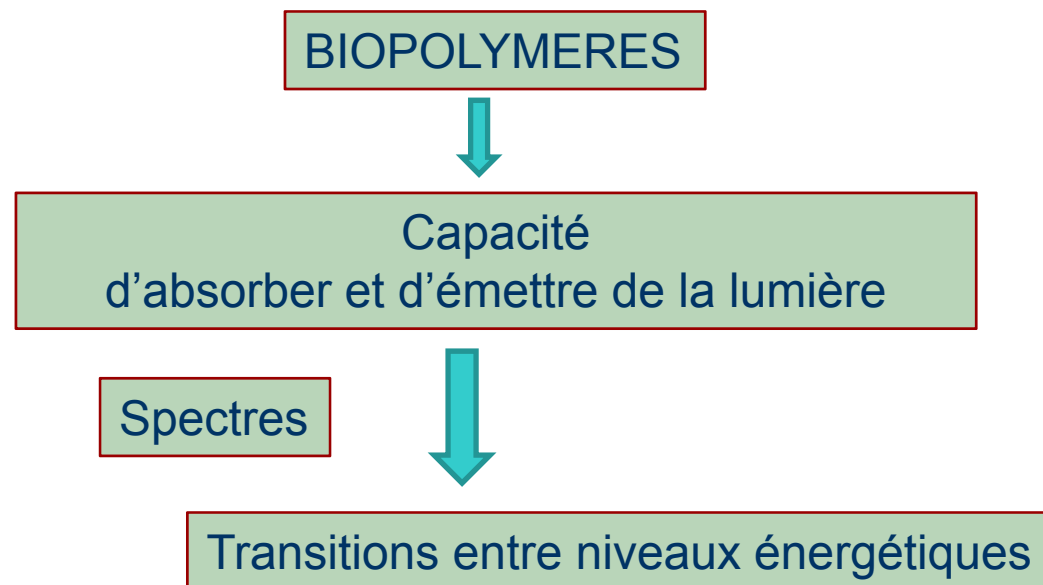
pour des particules rigides et sphériques, en concentration faible, la viscosité intrinsèque s'écrit :

$$\eta = v / \rho$$

v est l'incrément de viscosité (qui vaut 2,5 pour une particule sphérique) et ρ la masse volumique de la particule considérée

Propriétés spectroscopiques (1)

Principe



Spectroscopie : informations sur la structure nucléaire, atomique, et moléculaire

Propriétés spectroscopiques (2)

Absorption de la lumière

la quantité de lumière absorbée dépend

- de la longueur du trajet parcouru par le rayonnement lumineux qui traverse la particule
- de la concentration de la solution
- du coefficient d'extinction ε (loi de Beer Lambert)

Loi de Beer Lambert

$$A = \text{Log}_{10} I_0 / I = \varepsilon .c. L$$

I_0 : intensité du faisceau entrant ; I : intensité du faisceau émergent

c = concentration pondérale ; L : longueur du trajet optique (trajet de la lumière)

A est défini comme l'Absorbance (ou densité optique) de la solution macromoléculaire

Remarques : cette loi n'est valable que pour les solutions diluées

ε = caractéristique de la molécule étudiée (à longueur d'onde donnée)

Diffusion en phase liquide

Applications



Introduction

TRANSPORTS ET EQUILIBRES MICROSCOPIQUES



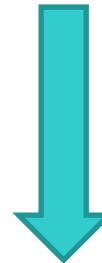
TROIS (QUATRE) PHENOMENES DISTINCTS



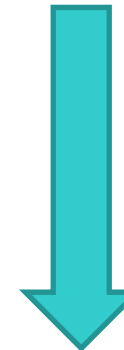
DIFFUSION



FILTRATION



OSMOSE



CRYOSCOPIE

due à des différences de concentration

due à des effets de pression

notion de pression osmotique (dépend de la concentration et de la pression)

Phénomène de diffusion (1)

Diffusion en phase liquide, en milieu libre (1)

DIFFUSION



MELANGE

(dû à l'agitation thermique des molécules)

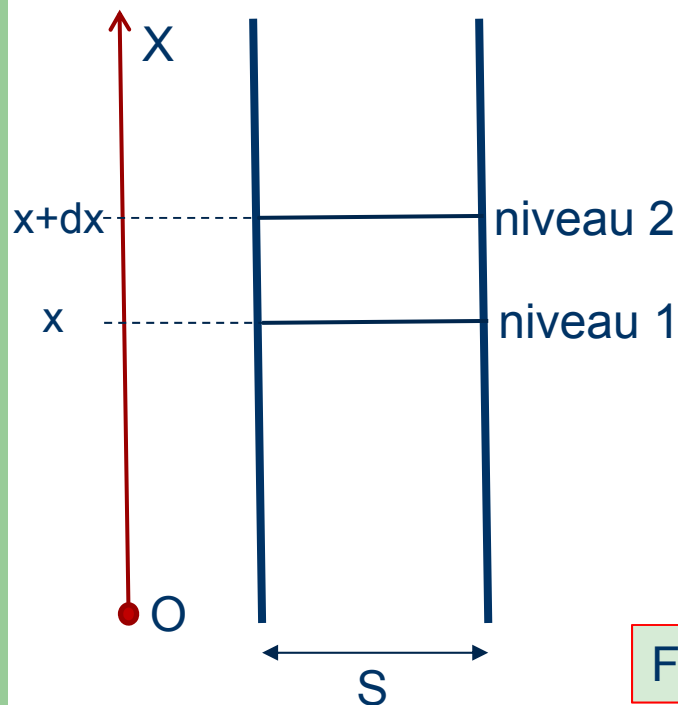
le corps dissous occupe le volume liquide disponible

la solution est homogène en toute partie de celle-ci

notion d'entropie : le désordre moléculaire est maximal

Phénomène de diffusion (4)

Diffusion en phase liquide, en milieu libre (2) : 1^{ère} loi de FICK



DEBIT DE DIFFUSION



rigoureusement

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot S$$

Flux de substance

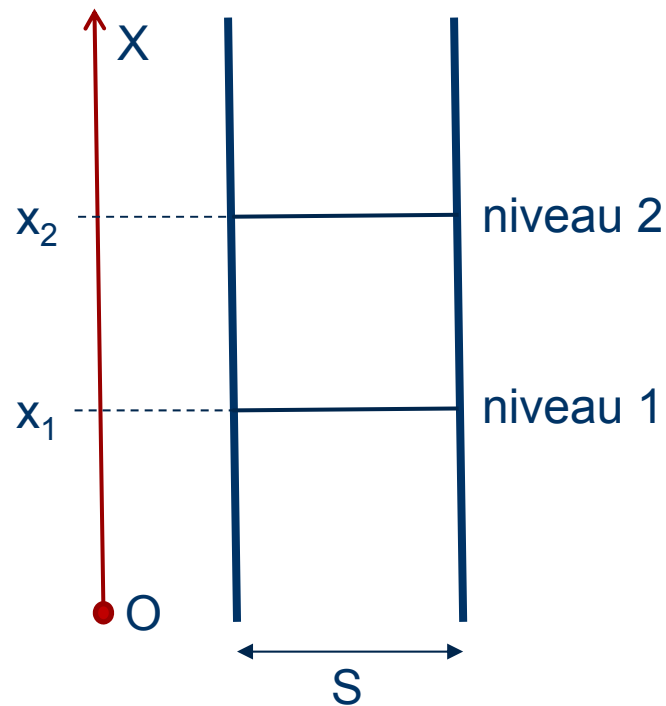


$$J_D = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

Flux de substance J_D : quantité de matière qui passe d'un compartiment à un autre, par unité de surface et par unité de temps (proportionnel au gradient - variation suivant x - de concentration).

Phénomène de diffusion (5)

Diffusion en phase liquide, en milieu libre (3)



DEBIT DE DIFFUSION



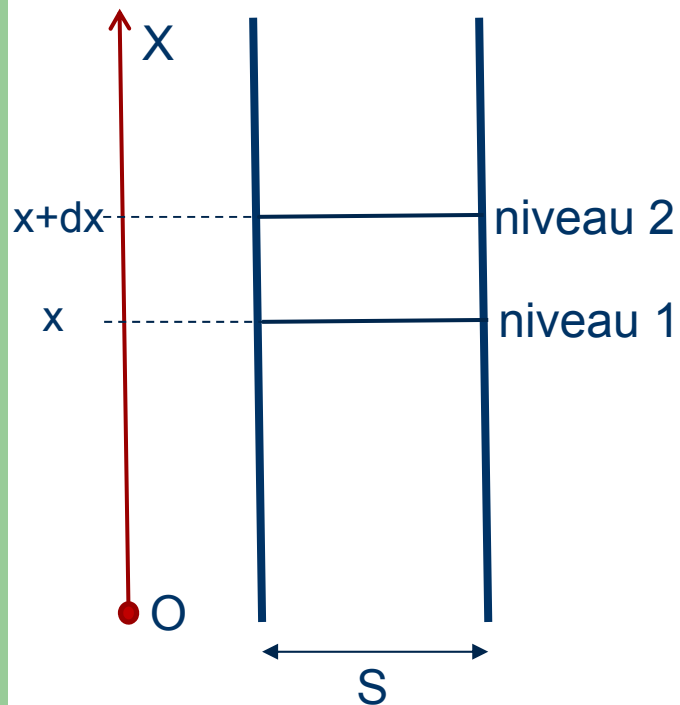
vision simplificatrice

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot S$$

hypothèse forte : D ne dépend que de la nature du solvant et du soluté

Phénomène de diffusion (7)

Diffusion en phase liquide, en milieu libre (4) : 2^{ème} loi de FICK



$$D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Equation plus « réelle »



détermination plus commode
du coefficient de diffusion D

Phénomène de diffusion (9)

Diffusion dans les gels et les membranes (1) : les gels

Gel : définition et propriétés

Assimilé à un liquide emprisonné dans un réticulum macromoléculaire qui donne à l'ensemble une certaine rigidité (exemple de la gélatine) :

- le liquide est toujours largement prépondérant
- les propriétés cinétiques d'un gel = celles d'un liquide (essentiellement)
- la diffusion = équivalente à celle présente en milieu libre

MAIS, ...

- les très grosses molécules diffusent beaucoup moins bien car il leur est difficile de se faufiler à travers le réticulum du gel
- la différence de diffusion entre les petites et les grosses molécules est donc beaucoup plus grande que dans l'eau pure

ENFIN, ...

- la diffusion dans les gels est beaucoup plus facile à observer qu'en milieu libre.
- le liquide immobilisé dans les mailles du gel est beaucoup moins sensible aux variations de température

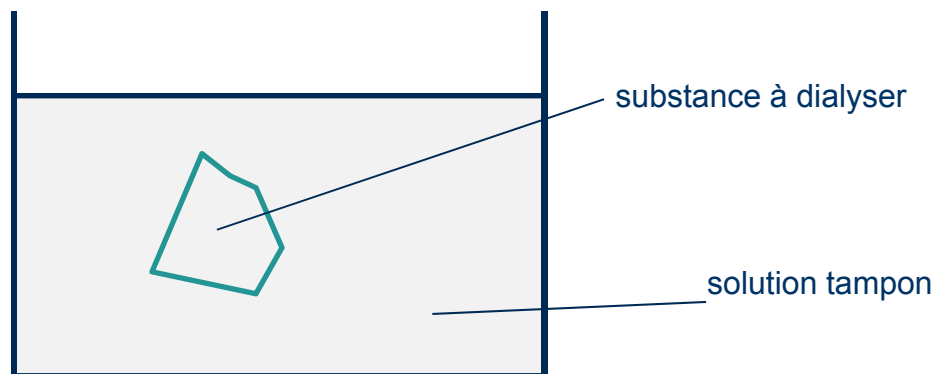
Phénomène de diffusion (10)

Diffusion dans les gels et les membranes (2) : les membranes

Membrane artificielle

Membranes perméables (au sens physique), pourvues de pores de taille variable :

- caractérisées par un coefficient de perméabilité (établi en fonction des pores de la membrane)
- capacité de sélection vis-à-vis de la taille des molécules : phénomène de dialyse



Explicitation : exemple du rein artificiel

ce schéma permet l'élimination des petites molécules. Procédé lent mais efficace

Complément : Cryoscopie - loi de Raoult

Définition

la température de congélation d'une solution est plus basse que celle du solvant pur. L'abaissement $\Delta\theta$ du point de congélation s'écrit comme :

$$\Delta\theta = K_c \cdot m_s$$

Loi de Raoult

K_c : constante cryoscopique qui ne dépend que du solvant pur

m_s : osmolalité totale des solutés

Remarque

Comme pour la loi de Van't Hoff, cette loi n'est applicable en toute rigueur que pour des solutions dites idéales (voire très diluées).

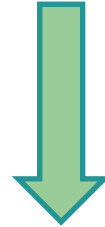
Phénomènes de surface

Applications médicales



Introduction (1)

EXISTENCE DE FORCES DE COHESION
INTERATOMIQUES OU INTERMOLECULAIRES



PHENOMENES SUPERFICIELS EN PHASE LIQUIDE OU SOLIDE



SOLIDES



LIQUIDES



INTERFACE

Introduction (2)

PHENOMENES DE
SURFACE



RÔLE FONCTIONNEL CONSIDERABLE

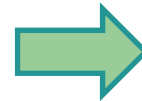
Les surfaces y ont un développement très important

Les surfaces sont le siège d'une intense activité moléculaire

Existence de forces de cohésion interatomiques ou intermoléculaires

Introduction (4)

CREATION DE
SURFACES NOUVELLES



CONSOMMATION D'ENERGIE

vrai pour les solides : fournir un travail contre les forces de cohésion

vrai pour les liquides : toute surface liquide tend spontanément à prendre une aire minimale

Remarques :

- exemple de la goutte liquide qui prend spontanément la forme sphérique qui correspond à l'aire minimale pour un volume donné.
- Exemple de gouttes d'huile dans une suspension (eau-huile) qui tendent à se rassembler, et qui a pour effet de diminuer l'interface eau-huile. Pour disperser la suspension, il est nécessaire de fournir de l'énergie.

Interface liquide – vapeur (6)

Tension superficielle

$$\delta W = \sigma \cdot \delta S$$

toute augmentation de surface δS



consommation d'énergie dW

Remarques :

- La définition de la tension superficielle σ suppose que les variations de surface sont réversibles et isothermes
- La tension superficielle traduit une énergie rapportée à une surface
- La tension superficielle de l'eau : la plus élevée
(due à l'importance de ses liaisons intermoléculaires)

Interface liquide – vapeur (8)

Phénomènes superficiels dans les gouttes liquides

Surpression à l'intérieur d'une goutte (1) :

Soit une « goutte » de rayons de courbure principaux r_1 et r_2 dans un espace de pression P_0 , la membrane superficielle exerce une surpression δP . La pression P à l'intérieur de la « goutte » s'écrit :

$$\delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

pour une goutte sphérique de rayon r



$$\delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$

Interface liquide – vapeur (10)

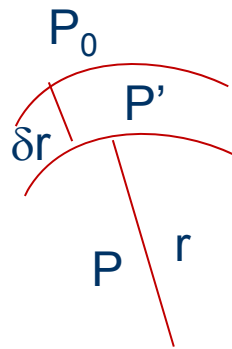
Phénomènes superficiels dans les gouttes liquides (3)

Surpression à l'intérieur d'une goutte (3) : application à la bulle de savon

Soit une bulle de savon de rayon r (pour la lame intérieure) et $r + \delta r$ (pour la lame extérieure). La surpression δP à l'intérieur de la bulle par rapport à l'extérieur

$$P' - P_0 = \frac{2 \cdot \sigma}{r + \delta r}$$

$$P - P' = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$



$$\sim \delta P = \frac{4 \cdot \sigma}{r}$$

Remarque :

deux gouttes de rayons différents entrent en contact, et se fondent l'une dans l'autre, la plus grosse absorbant la plus petite.

la goutte résultante offre une surface plus petite que celle de la somme des deux gouttes originelles

Contact solide – liquide – air (1)

Notion de mouillabilité (1)

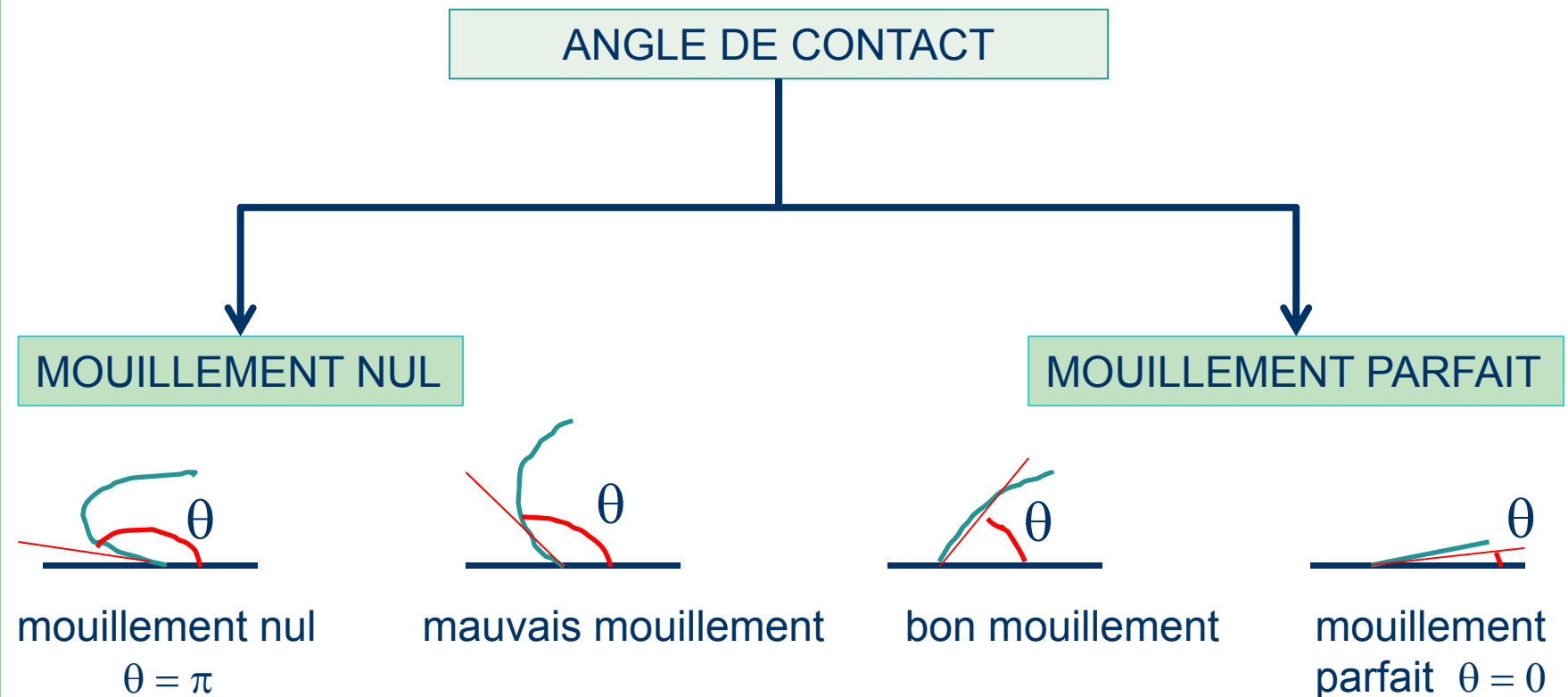


Remarque : mouillabilité ou non mouillabilité :

Il sera dit qu'un corps est mouillable par un liquide ou non mouillable par celui-ci

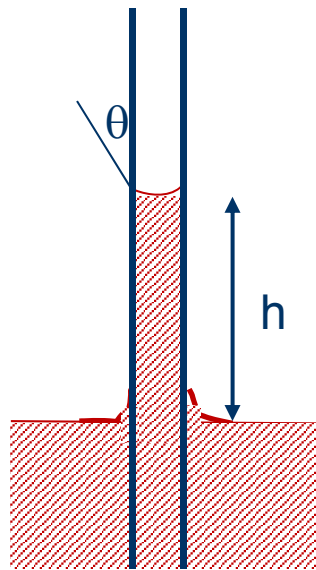
Contact solide – liquide – air (2)

Notion de mouillabilité (2) : angle de contact



Contact solide – liquide – air (5)

Méthode statique de mesure de la tension superficielle (1) : Loi de Jurin

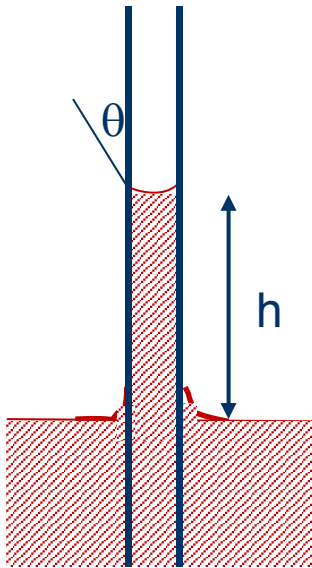


Tube de rayon r constitué d'un matériau dont la mouillabilité est définie par un angle θ , caractérisant un bon mouillement.

Ce tube exerce sur lui une attraction qui fait monter la colonne de liquide de masse volumique ρ . Cette force n'est équilibrée que par le poids de la colonne h de liquide

Contact solide – liquide – air (6)

Méthode statique de mesure de la tension superficielle (2) : Loi de Jurin



LOI DE JURIN

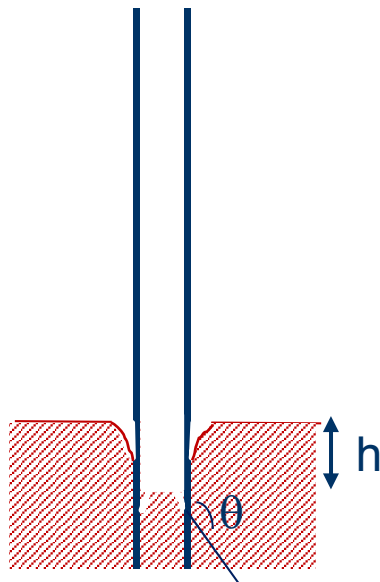


$$\sigma \cdot \cos\theta = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}$$

Remarque : - dans le volume considéré, sont négligés les ménisques.
- la mesure de σ revient à la détermination de h

Contact solide – liquide – air (7)

Méthode statique de mesure de la tension superficielle (3) : Loi de Jurin



LOI DE JURIN



$$\sigma \cdot \cos\theta = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}$$

exemple qui caractérise un mauvais mouillement