

## Chapitre 2

## BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS

## I. GENERALITES SUR LES SOLUTIONS :

**Solution** : Elle est obtenue par le mélange en proportions variables de 2 ou plusieurs types de molécules (gazeuse, liquide ou solide) et l'obtention d'un milieu unique homogène. La composition de la solution est déterminée par la connaissance de la concentration en soluté qui est la quantité relative de soluté par rapport à la quantité de solvant ou de solution.

**a. Concentrations** : Elles caractérisent quantitativement les solutions par les grandeurs suivantes :

1. **Fraction molaire** : La fraction molaire  $X_i$  d'un constituant  $i$  d'une solution est donné par le rapport entre le nombre de moles de l'espèce  $i$  sur le nombre total de moles dans la solution.

$$X_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\text{Nombre de moles de l'espèce } i}{\text{Nombre total de moles}}$$

$$\text{et } \sum_i X_i = \frac{\sum_i N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1$$

2. **Concentrations et titres** : Les concentrations se réfèrent au solvant et les titres à la solution.

**Concentration pondérale en poids** :

$$C_{pp} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse de solvant}} \quad \text{en kg/kg ou g/g}$$

**Titre pondéral en poids** :

$$T_{pp} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse de la solution}} \quad \text{en kg/kg ou g/g}$$

**Concentration pondérale en volume** :

$$C_{pv} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{volume du solvant}} \quad \text{en kg/L ou kg/m}^3$$

**Titre pondéral en volume** :

$$T_{pv} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{volume de la solution}} \quad \text{en kg/L ou kg/m}^3$$

**Concentration molaire en poids:**

$$C_{mp} = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{masse du solvant}} \quad \text{en moles/kg}$$

**Titre molaire en poids :**

$$T_{mp} = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{masse de la solution}} \quad \text{en moles/kg}$$

**Concentration molaire en volume :**

$$C_{mv} = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{volume du solvant}} \quad \text{en moles/L ou moles/m}^3$$

**Titre molaire en volume :**

$$T_{mv} = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{volume de la solution}} \quad \text{en moles/L ou moles/m}^3$$

**3. Concentration molale (molalité):**

La molalité est le nombre de moles du soluté dans un kilogramme de solvant ( on la note par C).

**4. Concentration molaire moléculaire (titre molaire en volume ou molarité) :** C'est le nombre de moles de soluté dans un litre de solution (on la note par C').**5. Pourcentages :**

On distingue 3 types de pourcentages :

- Poids /Poids : Nombre de grammes de soluté dans 100 grammes de solution.
- Poids/volume : Nombre de grammes de soluté dans 100 ml de solution.
- Volume/volume : Nombre de ml de soluté dans 100 ml de solution.

**Exemples :**

Cas des solutions très diluées (solvant = eau et le titre molaire en volume est de l'ordre de 1 kg/litre).

Le solvant est l'eau (H<sub>2</sub>O) : dans un litre du solvant il y a :  $1000/18 = 55.5$  moles de H<sub>2</sub>O.

Dans un litre de solution il y a :  $[55.5 + C \text{ (soluté)}]$  moles.

Les fractions molaires :

$$X_{(H_2O)} = 55.5/(55.5 + C) \approx 1 - C/55.5$$

$$X_{(soluté)} = C/(55.5+C) = C/55.5$$

$$\text{Donc } C = 55.5 X_{(soluté)}.$$

**Exemple 1 :**

a- Quelle est la concentration molaire  $C_m$  d'une solution aqueuse contenant 12g d'urée par litre de solution ? (0.2 mol/L)

b- quelle est la concentration molaire  $C_m$  d'une solution si sa concentration pondérale en urée est de 24 g/L (0.4 mol. /L)

On donne  $M_{urée}=60$  g/mol.

**Exemple 2**

On dissous 10 g d'iodure de potassium KI ( $M=166$  g/mol) dans un litre d'eau ( $M=18$ g/mol). On suppose que la solution est diluée. Calculer :

a- la molarité  $C_m$ . (60,24 mmol/L)

b- la molalité  $C_M$ . (60,24 mmol/kg)

c- la fraction molaire du KI. (0,11%.)

**II. SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES**

Les propriétés des solutions dépendent du nombre de particules indépendantes du soluté dans la solution.

- Pour un soluté neutre : le nombre de particules indépendantes est  $N = 6.02 \cdot 10^{23}$  molécules /mole (Nombre d'Avogadro)
- Pour un soluté électrolytique : on a  $n$  particules :  $n\alpha_0$  molécules dissociées (qui donnent  $n\alpha_0\gamma_0$  ions) et  $n(1-\alpha_0)$  molécules neutres.
- Le nombre total de particules indépendantes est :

$$N_T = n(1 - \alpha_0) + n\alpha_0\gamma_0 = n[1 + \alpha_0(\gamma_0 + 1)] = ni_0$$

avec  $i_0 = 1 + \alpha_0(\gamma_0 - 1)$  où:

- ✓  $\alpha_0$  = degré de dissociation
- ✓  $\gamma_0$  = coefficient d'activité de la solution
- ✓  $i_0$  = coefficient d'ionisation ou facteur correcteur de Van't Hoff.

**Exemple :**

Toutes les molécules sont dissociées ( $\alpha_0 = 1$ )

$\gamma_0 = 2$  ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ )

Si  $C = 1$  mole/L on a : 1 mole de NaCl/L ; 1 mole de  $\text{Na}^+$  /L et 1 mole  $\text{Cl}^-$ /L.

Le nombre total de particules indépendantes est :

$$N_T = n(1 - \alpha_0) + n\alpha_0\gamma_0 = n\alpha_0\gamma_0 = 2N.$$

Le coefficient d'ionisation :

$$i_0 = 1 + \alpha_0(\gamma_0 - 1) = 1 + 1(2 - 1) = 2.$$

**1. Concentration molaire particulaire (osmolarité) :**

Si  $C$  représente la molarité, on a  $(N.C)$  molécules, soient  $(N.C.i_0)$  particules indépendantes. L'osmolarité est la somme du nombre de moles non dissociées et du nombre d'ions grammes dans un litre de solution.

$w_0 = C \cdot i_0$  = nombre d'osmoles par unité de volume.  
1 osmole = N particules indépendantes.

## 2. Osmolalité :

C'est le nombre de particules dissoutes dans un kilogramme de solvant.

## 3. Equivalent-gramme :

Un équivalent-gramme par litre est la fraction d'ions grammes qui portent une charge égale à un électron gramme ( Un Fraday)

$$1 \text{ Faraday (1F)} = N \cdot e = 6.02 \cdot 10^{23} \times 1.6 \cdot 10^{-19} = 96320 \text{ C}$$

## 4. Normalité:

C'est le nombre d'équivalent-gramme de soluté dans un litre de solution.

## 5. Concentration ionique :

C'est la quantité d'ions effectivement présents en solution (elle se mesure en ions-grammes par litre)

## 6. Molarité : $C = Tv/M$ = nombre de molécules neutres dans la solution.

$$C_i = Tv/m = \text{masse d'ions par unité de volume} / \text{masse moléculaire de l'ion.}$$

$$C_i^+ = n^+ C$$

$$C_i^- = n^- C$$

## 7. Osmolarité:

L'osmolarité est donnée par :  $w_i = C_i^+ + C_i^- = (n^+ + n^-) C = i_0 C$ .

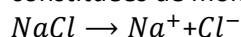
$$\text{Donc } i_0 = n^+ + n^-.$$

## 8. Concentration équivalente $C_e$ : C'est le nombre de charges effectivement présentes dans l'unité de volume de la solution. Elle se mesure en équivalents-grammes par litre ( éq. /L).

$$C_e = C_i \cdot z \text{ où } z \text{ représente la valence.}$$

**Exemple 1** : Soit une solution de NaCl de concentration  $C = 8$  moles/litre. Le coefficient de dissociation est  $\alpha_0 = 0,5$ . Déterminer le coefficient d'ionisation et l'osmolarité de la solution.

Les molécules sont chargées et la moitié d'entre elles sont dissociées, c'est à dire qu'elles sont constituées de molécules donnant chacune 2 ions selon la réaction :



Donc le coefficient d'activité est  $\gamma_0 = 2$ .

Le coefficient d'ionisation :  $i_0 = 1 + \alpha_0 (\gamma_0 - 1) = 1 + 1/2(2-1) = 3/2$ .

Il y a  $(3/2) (8 \text{ N})$  particules agissantes ( 4 N molécules + 8 N ions).

L'osmolarité est :  $w_0 = C i_0 = 8 \times 3/2 = 12$  osmoles.

**Exemple 2 :** Une solution aqueuse renferme 0,02 moles /L de  $Na_2SO_4$  complètement dissociées ( $\alpha_0 = 1$ ). Calculer les concentrations ioniques, l'osmolarité et les concentrations équivalentes.

On a la réaction :  $Na_2SO_4 \rightarrow 2 Na^+ + SO_4^{2-}$   
 Le nombre d'ions de charge (+) est  $n^+ = 2$  avec  $z^+ = 1$  .  
 Le nombre d'ions de charge (-) est  $n^- = 1$  avec  $z^- = 2$ .  
 Les concentrations ioniques sont :  
 $C_i^+ = n^+ C = 0,04 \text{ ion.g /L}$   
 $C_i^- = n^- C = 0,02 \text{ ion.g/L}$   
 Le coefficient d'ionisation est :  $i_0 = n^+ + n^- = 2+1= 3$  .  
 L'osmolarité est :  $w_0 = C i_0 = 0,02 \times 3 = 0,06 \text{ osmoles /L}$   
 Et  $w_i = C_i^+ + C_i^- = 0,04 + 0,02 = 0,06 \text{ osmoles/L}$ .  
 Les concentrations équivalentes sont :  
 $C_e^+ = C_i^+ \cdot z^+ = 0,04 \text{ éq./L}$   
 $C_e^- = C_i^- \cdot z^- = 0,04 \text{ éq./L}$

### III. SOLUTION LIQUIDE-LIQUIDE (MISCIBILITE)

Soient deux liquides  $L_1$  et  $L_2$  de masse volumiques  $\rho_1$  et  $\rho_2$ , de masses  $m_1$  et  $m_2$  et de tensions superficielles  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  respectivement. S'ils sont non miscibles, ils présentent une interface qui les sépare. Par contre, s'ils sont miscibles, cette interface n'existe plus et il y a un seul liquide L de masse m, de masse volumique  $\rho$  et de tension superficielle  $\sigma$ .

On a :

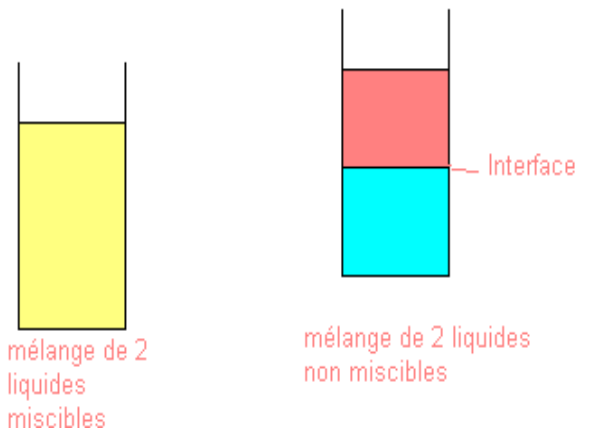
le volume global est :  $V = V_1 + V_2$

La masse totale est :  $m = m_1 + m_2 \rightarrow \rho V = \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2$

La masse volumique du mélange est :

$$\rho = (\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2) / (V_1 + V_2)$$

Lorsque les 2 liquides ne sont pas miscibles, il y a une énergie nécessaire pour séparer les 2 solutions : c'est l'énergie d'adhésion  $W_{a12}$ . Cette énergie est liée à la tension superficielle  $\sigma_{12}$  à l'interface des 2 liquides.



$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - W_{a12}/S$$

Avec :

$$W_{a12} = \sigma_{12} S$$

$$W_{a11} = \sigma_1 S$$

$$W_{a22} = \sigma_2 S$$

Où  $S$  représente la surface de l'interface.

On constate que :  $\sigma_{12} < \sigma_1 + \sigma_2$  qui implique que certaines liaisons n'ont pas été satisfaites.

et l'énergie d'adhésion est :  $W_{a12} = (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12})S$

Lorsque les 2 liquides sont miscibles, la tension superficielle  $\sigma_{12}$  est égale à 0. Le mélange est unique et toutes les liaisons sont satisfaites. L'énergie d'adhésion est alors maximale et vaut :

$$W_{a12} = (\sigma_1 + \sigma_2)S$$

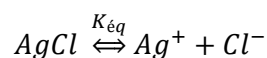
### SOLUTION D'UN SOLIDE DANS UN LIQUIDE : SOLUBILITE

En ajoutant progressivement du soluté dans le solvant, il arrive un instant où cette substance cesse de se dissoudre. On dit que le solvant est saturé (solution saturée).

On définit la solubilité comme étant la concentration du soluté dans la solution saturée.

Constante d'équilibre des sels faiblement solubles :

Soit  $AgCl$  dans l'eau :



La **constante d'équilibre** est définie par :

$$K_{\text{éq}} = (a_{Ag^+})(a_{Cl^-}) / (a_{AgCl})$$

Où  $a$  est l'activité chimique

$$a = 1[C] \text{ Pour les solutions diluées.}$$

$$\rightarrow K_{\text{éq}} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} = [Ag^+].[Cl^-]$$

**Produit de Solubilité** : C'est le produit des concentrations ioniques dans le cas d'une solution saturée.

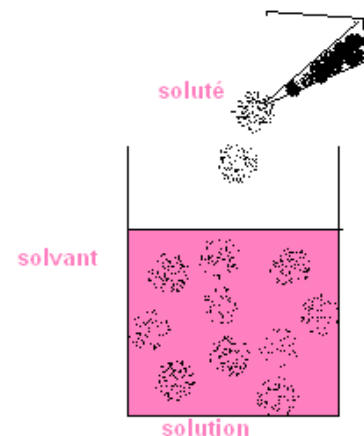
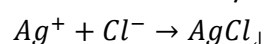
$$K_{ps} = K_{\text{éq}} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{1}$$

$K_{ps}$  (à  $T = Cte$ ) Représente la valeur maximale que peut prendre le produit des concentrations.

Si  $[Ag^+].[Cl^-] < K_{ps} \Rightarrow$  la solution n'est pas saturée

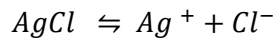
Si  $[Ag^+].[Cl^-] = K_{ps} \Rightarrow$  la solution est en équilibre

Si  $[Ag^+].[Cl^-] > K_{ps} \Rightarrow$  La solution est saturée et il y a précipité d' $AgCl$  selon la formule :



**Relation entre solubilité et produit de solubilité:** La connaissance des concentrations en ions dans la solution nous permet de calculer les constantes  $K_{\text{éq}}$  et  $K_{ps}$ .

- Pour le chlorure d'argent  $AgCl$ , par exemple, on a:



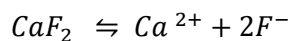
On a:

$$K_{ps} = [Ag^+].[Cl^-] = 10^{-10}$$

Comme  $[Ag^+] = [Cl^-] \Rightarrow [Ag^+] = 10^{-5}$  ion.g/L qui est la solubilité.

- Pour le fluorure de calcium  $CaF_2$ :

$$K_{ps} = [Ca^{2+}].[F^-]^2 = 4 \cdot 10^{-11}$$

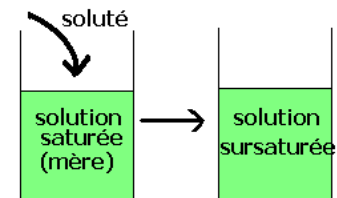


$$\begin{aligned} \text{Comme } 2[Ca^{2+}] = [F^-] \Rightarrow K_{ps} &= [Ca^{2+}].[2Ca^{2+}]^2 = 4 \cdot 10^{-11} \Rightarrow [Ca]^{2+} \\ &= 2.15 \cdot 10^{-4} \text{ ion. g/L} \end{aligned}$$

#### IV. CRISTALISATION D'UNE SOLUTION PAR REFROIDISSEMENT

La cristallisation est la précipitation de la phase solide à partir des solutions aqueuses ou organiques. Elle s'effectue soit par refroidissement de ces solutions (diminution de la solubilité des corps cristallisés) soit par l'évaporation d'une partie du solvant. Certains cristaux formés contiennent des molécules d'eau et sont appelés des hydrates cristallins.

Avec la diminution de la température T, les vitesses des molécules diminuent et il y a formation des premiers centres de cristallisation (germes). La vitesse de cristallisation dépend de:

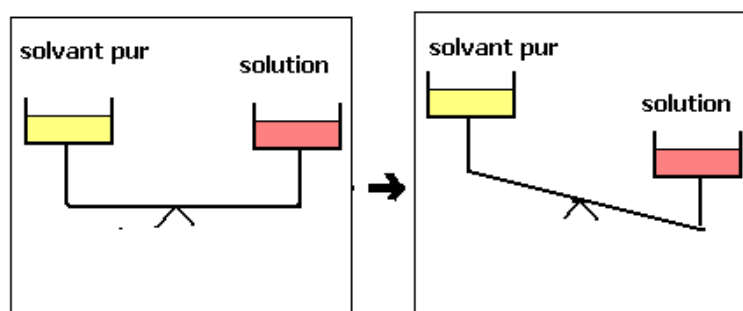


- Degré de sursaturation
- Formation des germes
- Impuretés
- Propriétés physico-chimiques du solvant et de soluté

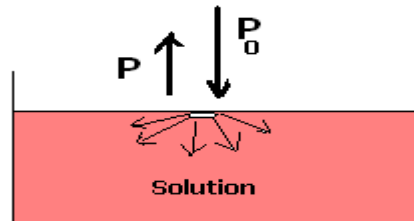
#### V. LOIS DE RAULT

##### 1. Tonométrie :

Dans le vide et à une température constante (T= Cte) on considère une balance dont les plateaux portent 2 masses d'une solution et d'un solvant pur.



On constate que l'équilibre ne dure pas longtemps et que le plateau contenant la solution s'abaisse. C'est une distillation isotherme ( $T = \text{Cte}$ ). Ce déséquilibre s'explique par le fait que la pression de vapeur du solvant est plus basse dans la solution que dans le solvant pur.



Cet abaissement de pression de vapeur dans la solution est proportionnel au nombre de particules dissoutes par unité de masse du solvant, c'est-à-dire à l'osmolalité de la solution:  $\Delta P = K_T \frac{C_m}{M}$

Où

$C_m$  = concentration de la solution

$\frac{C_m}{M}$  = osmolalité,

$K_T$  = Constante tonométrique

## 2. Ebullioscopie:

Lorsque la pression de vapeur d'une solution diminue, la température d'ébullition de cette solution augmente. On doit donc chauffer davantage jusqu'à ce que la pression de vapeur soit égale à la pression atmosphérique  $P_0$ .

L'accroissement de la température d'ébullition  $T$  est proportionnel à l'osmolalité de la solution.

$$\Delta T_e = K_e \frac{C_m}{M}$$

Où

$C_m$  = concentration de la solution

$\frac{C_m}{M}$  = osmolalité,

$K_e$  = Constante ébullioscopique

## 3. Cryoscopie :

La température de congélation d'une solution est plus basse que celle du solvant pur. Cet abaissement de la température de congélation est proportionnel à l'osmolalité de la solution: l'osmolalité de la solution.

$$\Delta T_c = K_c \frac{C_m}{M}$$



Où

$C_m$  = concentration de la solution

$\frac{C_m}{M}$  = osmolalité,

$K_c$  = Constante cryoscopique

Remarques importantes :

- Les constantes  $K_c$  et  $K_f$  sont négatives: exemple pour l'eau  $K_c = -1.86$  °C.kg/mole.
- La température est exprimée en °C dans les lois de Raoult,
- Avec les lois de Raoult on peut déterminer les masses molaires des solutés dans des solutions diluées.

Exemples :

1. Une solution contient 4.5 g d'un soluté non dissocié dans 125 g d'eau. Le point de congélation de la solution est de  $-0.372$  °C. Calculer la masse molaire du soluté si  $K_c = -1.86$  °C.kg/mole.

Osmolalité:  $\frac{C_m}{M}$

$$\frac{C_m}{M} = \Delta T_c / K_c = -0.372 \text{ °C} / -1.86 \text{ °C.kg/mole.} = 0.2 \text{ mole/kg.}$$

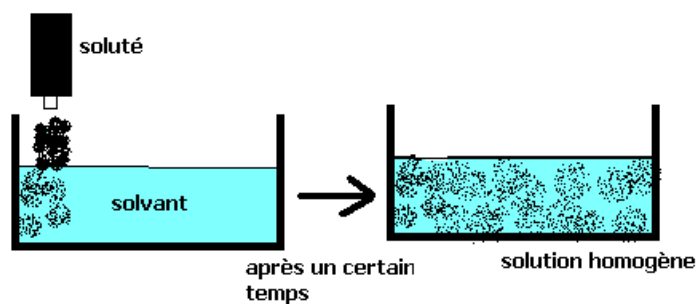
Comme  $C_m = 4500/125 = 36$  g/kg, on obtient  $M = 36/0.2 = 180$  g/mole ( glucose).

## VI. LES PHENOMENES DE DIFFUSION

### 1. Définition:

C'est l'étude du phénomène de transport passif des molécules neutres sous l'influence de l'agitation thermique et en présence d'un gradient de concentrations.

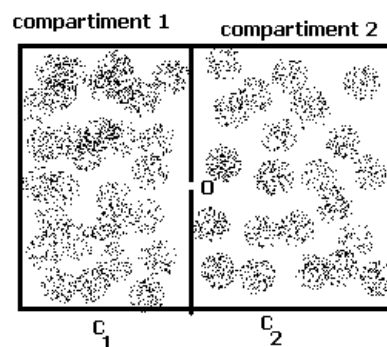
L'agitation thermique tend spontanément à rétablir un état d'équilibre en annulant les écarts de concentrations. Il y a un flux de particules du soluté contre le gradient de concentration.



La diffusion est donc un moyen d'échange de molécules:

- Au sein d'un même compartiment
- D'un compartiment à un autre à travers une membrane

2. **Diffusion des gaz:** Soit une enceinte fermée séparée par une paroi percée d'un très petit trou O. Elle contient un gaz parfait (un gaz parfait est constitué de particules qui ne rentrent pas en collision entre elles lorsqu'elles se déplacent). Les concentrations de gaz sont  $C_1$  et  $C_2$  (avec  $C_1 > C_2$ ).



Chaque molécule subit une série de translations suite aux chocs avec la paroi. Autour de O un certain nombre de molécules vont passer d'un compartiment à un autre. Il se produit un double flux de particules (de 1 vers 2 et de 2 vers 1). Dans chaque direction le flux est proportionnel à la concentration des molécules dans le compartiment d'origine.

Le flux de (1) vers (2) :  $\frac{dn_1}{dt} = K C_1$

Le flux de (2) vers (1) :  $\frac{dn_2}{dt} = K C_2$

La diffusion est indépendante du compartiment, donc le coefficient de proportionnalité K est constant.

Le flux global est :  $\frac{dn}{dt} = \frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} = K (C_1 - C_2)$

K dépend de :

- De la nature de l'orifice (K augmente lorsque la section de l'orifice S augmente)
- De la nature du gaz (K augmente lorsque la taille des molécules diminue)
- De la température (K augmente lorsque la température augmente)

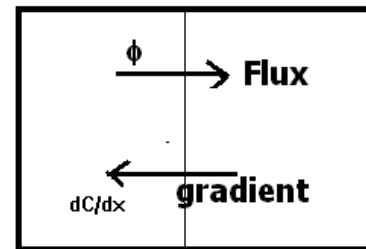
**N.B:** Pour un gaz parfait, le coefficient K est indépendant de la concentration C. Le gaz diffuse du compartiment ayant la plus grande concentration vers celui ayant la plus petite concentration et ceci, jusqu'à l'équilibre de concentrations.

Remarque:

- Si la paroi est percée de plusieurs trous, le coefficient K représente la perméabilité de la membrane (paroi).
- La concentration C peut être remplacée par la pression P.

3. **Diffusion d'un soluté:** C'est le cas de la diffusion des métabolites, des macromolécules d'un compartiment liquidien (intra ou extracellulaire) à un autre, d'un compartiment à un autre, à l'intérieur de cytoplasme,....etc.

Elle est à la base de plusieurs techniques d'analyse biologiques: chromatographie, électrophorèse, ultracentrifugation,....etc. La répartition d'un soluté introduit dans un solvant tend à devenir homogène. Les molécules du soluté vont se déplacer des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées.



#### 4. Les lois de Fick

##### Première loi de Fick:

Elle décrit le débit de matière par unité de temps à travers une surface en fonction des paramètres suivants:

- La surface offerte à la diffusion (S)
- Le gradient de concentrations ( $\frac{\partial C}{\partial x}$ )
- Le coefficient de diffusion D qui caractérise les interactions entre les molécules du soluté et celles du solvant.

La première loi est donnée par la relation :  $\Phi = -D S \frac{\partial C}{\partial x}$

Les unités de ces grandeurs sont: [C] en moles/m<sup>3</sup> ou kg/m<sup>3</sup>; [x] en m; [S] en m<sup>2</sup>; [D] en m<sup>2</sup>/s et [ $\Phi$ ] en moles/s ou kg/s

Le signe ( - ) indique que le flux de diffusion se fait toujours dans le sens contraire du gradient: du plus concentré (+) vers le moins concentré ( - )

##### Quelques valeurs de "D"

Molécules	Masse molaire (M en g)	D (10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> /s)
H <sub>2</sub>	2	5.2
O <sub>2</sub>	32	1.98
NaCl	58.5	1.39
LACTOSE	342	0.48
HEMOGLOBINE	68000	0.063

On constate que lorsque la masse molaire M augmente le coefficient D diminue.

Le coefficient  $D$  est aussi fonction des caractéristiques du milieu (température  $T$ ) et du soluté (coefficient de frottement  $f$ ).

La relation entre ces grandeurs est donnée par la loi d'Einstein :

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

Où  $k$  est la constante de Boltzmann ( $N_A \cdot k = R$ ).

Stokes a montré que la force de frottement pour une particule sphérique de rayon  $r$  dans un liquide de viscosité  $\eta$  est égale à :

$$f = 6\pi r \eta$$

Donc le coefficient de diffusion  $D$  est :

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta}$$

Pour une particule sphérique:

$$m = \rho V = \frac{M}{N_A} \rightarrow \frac{4}{3} \rho \pi r^3 = \frac{M}{N_A} \rightarrow r = \left( \frac{3M}{4\rho\pi N_A} \right)^{1/3}$$

Donc :

$$D = \frac{A \cdot T}{M^{1/3}}$$

avec

$$A = \frac{k}{6\pi\eta} \left( \frac{4\rho\pi N_A}{3} \right)^{1/3}$$

Si on arrive à déterminer la valeur de  $A$  on peut évaluer les masses molaires des molécules du soluté par la diffusion.

### Deuxième loi de Fick :

Comme les mouvements du soluté prélèvent la matière d'un endroit pour la transporter vers un autre endroit, la concentration évolue alors dans le temps. La seconde loi de Fick nous fournit une relation entre la variation temporelle et la variation spatiale :

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

La résolution du système (les 2 lois de Fick) nous donne  $C(x, t)$ .

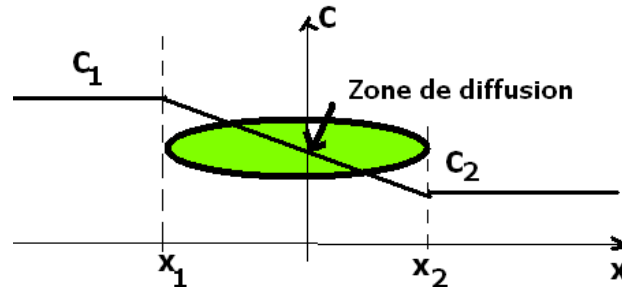
### Exemple : cas d'un régime stationnaire

Un régime est dit stationnaire lorsque les grandeurs (paramètres) qui le définissent ne dépendent pas du temps. Donc :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \rightarrow C(x, t) = C(x)$$

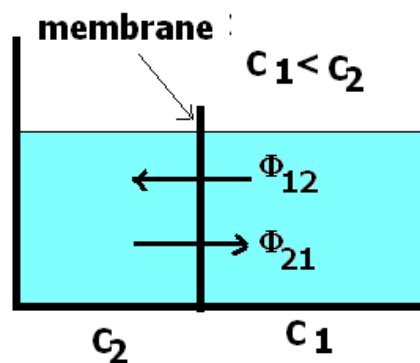
Si  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \rightarrow \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial x} = Cte \rightarrow C(x) = Ax + B$

Comme :  $\Phi = -D S \frac{\Delta C}{\Delta x} = -DS \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}$  dans la zone de diffusion

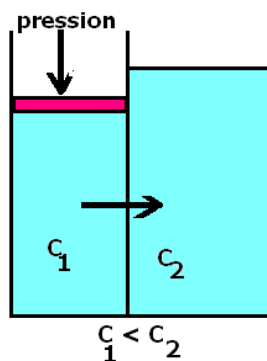


**Diffusion à travers une membrane**

Une membrane est dite hémiperméable lorsqu'elle laisse passer les molécules du solvant et empêche celles du soluté. Lorsqu'une membrane sépare deux (2) solutions de concentrations différentes, le solvant diffuse de la solution la plus diluée (solution hypotonique) vers la solution la plus concentrée (solution hypertonique). Le flux net du solvant pur à travers la membrane tend à égaliser les concentrations des deux (2) côtés de la membrane. Ce flux de solvant est le phénomène osmotique (osmose).



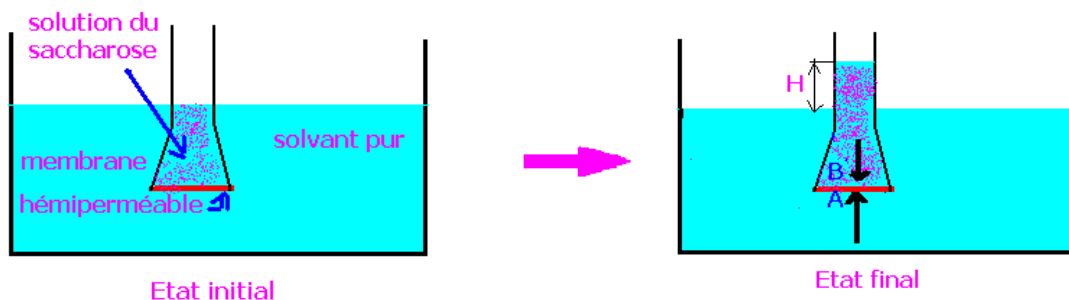
Lorsqu'une pression est exercée sur la solution hypertonique, le solvant passe de la solution hypertonique vers la solution hypotonique. C'est l'**osmose inverse** ou **ultrafiltration**.



**N.B:** Une membrane est dite dialysante lorsqu'elle laisse passer les molécules du soluté et les micromolécules et empêche les macromolécules (protéines). Lorsque ces macromolécules contribuent à la création de la pression osmotique on parle alors de la pression oncotique.

### Pression osmotique:

Pour mettre en évidence le phénomène de la pression osmotique on réalise l'expérience suivante.



On constate qu'il y a apparition d'une dénivellation « H » donnant lieu à une surpression hydrostatique qui équilibre les phénomènes osmotiques responsables de la pression osmotique. La différence de pression  $\Delta P = \rho g H$  apparaît du côté le plus concentré et elle est proportionnelle au nombre de particules présentes dans la solution.

La pression au point A (sous la membrane) est supérieure à la pression au point B (en dessus de la membrane) :  $\Delta P = P_A - P_B = \rho g H$  où  $\rho$  est la masse volumique de la solution. Le solvant traverse la membrane et ce flux ne s'arrête que lorsque les forces de pression exercées de part et d'autre de la membrane soient équilibrées :  $\Delta P = P_A - P_B = \Pi$ .

La grandeur  $\Pi = P_A - P_B = \rho g H$  est appelée la pression osmotique de la solution, c'est-à-dire la pression qu'il faut exercer sur la solution pour empêcher le solvant de traverser la membrane.

Pfeffer a montré que pour des solutions diluées, la pression osmotique prend la forme :

$$\Pi = \frac{C_{pp}}{M} RT$$

Où

- $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8.31 \text{ j/mole.K}$ )
- $M$  est la masse molaire du soluté
- $C_{pp}$  est la concentration pondérale en poids
- $n = \frac{C_{pp}}{M}$  est la molalité (nombre de moles par kg du solvant)
- $T$  est la température absolue (en K)
- $\Pi$  est la pression osmotique

Lorsque le soluté est électrolytique on remplace la molalité par l'osmolalité :

$$\Pi = wRT$$

Où

$$w = [1 - \alpha + i\alpha]C$$

Avec :

$C$  = molarité

$\alpha$  = Coefficient de dissociation

$i$  = Nombre d'ions donné par la dissociation d'une molécule du soluté.

On constate que :

$$\text{Si } \alpha = 1 \Rightarrow w = iC$$

$$\text{Si } \alpha = 0 \Rightarrow w = C$$

.

### Loi de Van't Hoff :

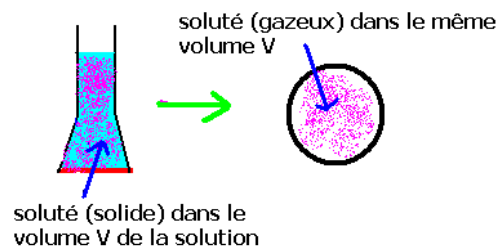
Pour les solutions diluées ( $C_{pp} = C_{pv}$ ) en g/L :

$$\Pi = \frac{C_{pp}}{M} RT = \frac{C_{pv}}{M} RT = \frac{m/V}{M} RT = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V}$$

Donc :

$$\Pi V = nRT$$

C'est la loi universelle de la pression osmotique. Elle est identique à celle des gaz parfaits ( $PV=nRT$ ) . Elle exprime que la pression qui s'oppose au flux du solvant est égale numériquement à la pression qu'exercerait le soluté s'il était à l'état gazeux dans le même volume  $V$  de la solution.



Exemple: 145 mg d'albumine sont dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau à 25°C. La pression osmotique est 9.89 10<sup>-3</sup> atm. Calculer la masse molaire d'albumine.

On a :

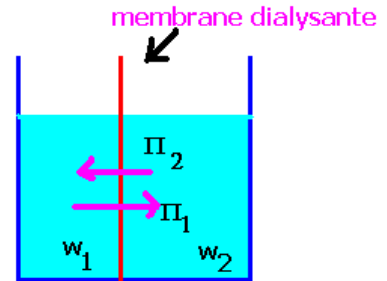
$$\Pi V = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{mRT}{\Pi V} = \frac{145 \cdot 10^{-6} \times 8.31 \times 298}{9.89 \cdot 10^{-2} \times 210 \cdot 10^{-6}} = 1.73 \text{ kg/mole}$$

Lorsque la membrane sépare 2 solutions d'osmolarités ou d'osmolalités différentes  $w_1$  et  $w_2$ , on parle alors de la pression osmotique résultante.

$$\Delta\Pi = \Delta w RT$$

$$\Delta\Pi = \Delta w RT = (w_2 - w_1)RT \text{ lorsque } w_2 > w_1$$

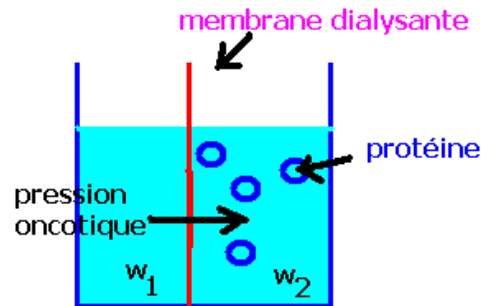
Lorsque la membrane est dialysante ( laisse passer les petites particules du soluté et le solvant mais empêche les macromolécules ), une fois que l'équilibre est atteint , uniquement les particules qui ne peuvent pas traverser la membrane participent à la création de la pression osmotique.



Donc :  $\Delta\Pi = \Delta w_{\text{éq}} RT = \Delta w_{\text{eff}} RT$  où  $\Delta w_{\text{eff}}$  est l'osmolarité des particules qui ne traversent pas la membrane. Elles sont les seules particules osmotiquement actives à l'état d'équilibre.

N.B : lorsque la pression osmotique est créée uniquement par des protéines (macromolécules), on parle alors de la pression oncotique :

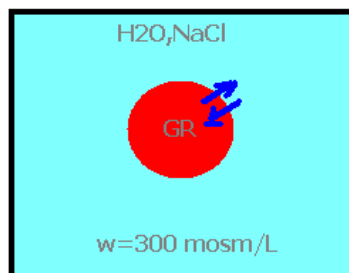
$\Pi = n_p RT$  où  $n_p$  est la concentration en protéines.



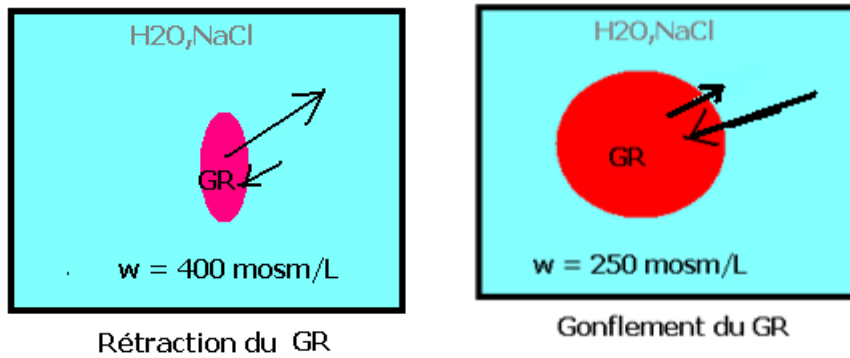
Osmolarité efficace : c'est l'osmolarité totale des solutés qui ne traversent pas la membrane.

Pour , par exemple, les globules rouges (GR) l'osmolarité est  $w = 300 \text{ mosm/L}$ . La membrane des GR est totalement perméable à l'urée mais pas aux autres solutés.

Si on plonge le GR dans une solution à  $300 \text{ mosm/L}$  de NaCl ( les 2 solutions sont isotoniques), il y a équilibre et l'urée ne joue aucun rôle osmotique pour la membrane du GR . L'osmolarité efficace est alors :  $w_{\text{eff}} = w_{\text{tot}} - w_{\text{urée}}$

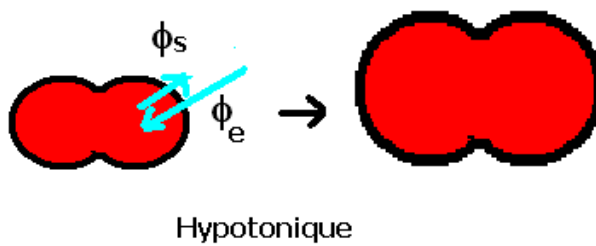
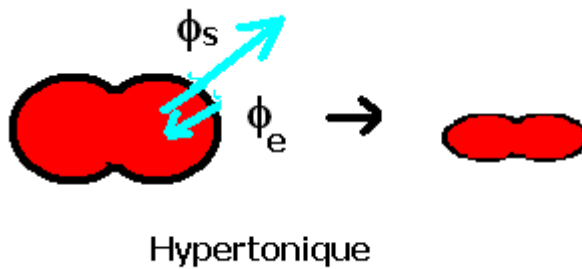
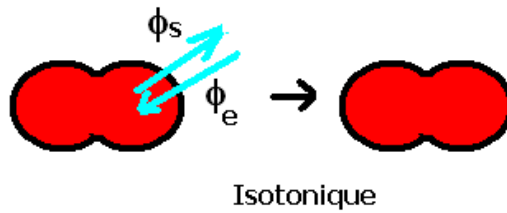






Remarque :

- Deux solutions sont dites isotoniques lorsque elles ont la même osmolarité totale
- Deux solutions qui ont la même osmolarité efficace pour une membrane donnée, elles sont isotoniques pour cette membrane.



Lorsqu'il y a éclatement des GR (lorsque la solution est hypotonique) on parle alors de l'hémolyse.

**Exemple :** Les concentrations osmotiques des liquides de l'organisme.

		PLASMA	INTERSTITIEL	INTRACELLULAIRE
		297 mosm/L	297.7 mosm/L	295.7 mosm/L
Ions (90 %)	Na <sup>+</sup>	152.7	145.1	-
	Cl <sup>-</sup>	109.9	115.7	-
	K <sup>+</sup>	-	-	157
Non électrolytes (10 %)	Glucose	5.97	5.97	-
	Urée	4.3	4.3	4.3
Protéines		0.9		4

1. Pourquoi le chlore et le sodium sont-ils les ions qui apportent la plus grande contribution osmotique à la concentration totale du plasma ?

*C'est parce que leur poids moléculaire est faible et que leur concentration est élevée.*

*Pour le sodium :  $C = 326.6 \text{ mg par } 100 \text{ mL}$ ,  $M = 23 \text{ g}$  et  $w = 152.7 \text{ mosm/L}$*

*Pour le chlore :  $C = 357.7 \text{ mg par } 100 \text{ mL}$ ,  $M = 35 \text{ g}$  et  $w = 109.9 \text{ mosm/L}$*

2. Pourquoi la contribution osmotique du glucose n'est elle que de 5.97 mosm /L H<sub>2</sub>O plasmatique et celle de l'urée 4.3 mosm /L H<sub>2</sub>O plasmatique ?

*C'est parce que leur concentration est élevée et que leur poids moléculaire est faible.*

*Pour le glucose :  $C = 100 \text{ mg par } 100 \text{ mL}$ ,  $M = 180 \text{ g}$*

*Pour l'urée :  $C = 357.7 \text{ mg par } 100 \text{ mL}$ ,  $M = 60 \text{ g}$*

3. Pourquoi la contribution des protéines à la concentration osmotique totale du plasma n'est elle que de 0.9 mosm /L H<sub>2</sub>O plasmatique et celle de l'urée 4.3 mosm /L ?

*C'est parce que la concentration est faible et que le poids moléculaire est élevé*

$$C = 7 \text{ mg par } 100 \text{ mL}, M = 70000 \text{ g}$$

4. Pourquoi l'albumine est elle la protéine qui apporte la plus grande contribution osmotique ?

*C'est parce que la concentration est plus importante et que le poids moléculaire est moins élevé :*

$$C = 4.6 \text{ g par } 100 \text{ mL}, M = 68000 \text{ g}$$

D'autre part on constate que :

$$\Pi_{\text{plasma}} (297 \text{ mosm/L}) > \Pi_{\text{liquide interstitiel}} (295.7 \text{ mosm/L})$$

La différence est :  $\Delta\Pi = 1.3 \frac{\text{mosm}}{\text{L}} = 25 \text{ mm.Hg}$  (pression oncotique)

$$P_{\text{onco}} (25) = P_{\text{prot}} (18) + P_{\text{ions diffusibles}} (7)$$

### Phénomènes de convection

La convection est le déplacement des molécules sous l'effet d'une force extérieure au système dans une direction et un sens bien définis. Les molécules ne dépensent pas d'énergie durant leur mouvement mais il faut fournir de l'énergie au système pour que ce phénomène ait lieu. Dans le mouvement convectif les molécules du solvant et du soluté sont entraînées de la même façon (le plasma (solvant) et les globules rouges et/ou blancs).

La convection est caractérisée par :

- L'existence d'une force appliquée à la molécule dont le sens et la direction sont bien définis.
- Une énergie est nécessaire au déplacement de la molécule.

Le débit convectif de solvant (souvent appelé débit de filtration) s'écrit :

$$\vec{J}_F = -\mu_s S \overrightarrow{\text{grad}P} \Rightarrow J_F = -\mu_s S \frac{dP}{dx}$$

Si la membrane a une épaisseur «  $e$  » et une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la membrane est  $\Delta P$ , on aura :

$$J_F = -\mu_s S \frac{\Delta P}{e}$$

Où  $S$  est la surface d'échange et  $\mu_s$  la mobilité mécanique molaire du solvant.

Le débit convectif de soluté  $J_S$  est égal au produit du débit de filtration  $J_F$  par la concentration molaire du soluté  $C$  :

$$J_S = C \cdot J_F$$

Le débit volumique est donné par :

$$Q_F = J_F \cdot V_S \quad (\text{m}^3/\text{s})$$

Où  $V_S$  est le volume molaire du solvant (eau) qui se mesure en (nombre de moles par le volume) et

Le débit volumique peut s'écrire alors :

$$|Q_F| = \mu_s V_S S \frac{\Delta P}{e} = L_H \cdot S \cdot |\Delta P|$$

Où  $L_H = \frac{\mu_s V_S}{e}$  est la perméabilité hydraulique (en  $\text{m}/(\text{s} \cdot \text{Pa})$ )

Donc :

$$Q_F = -L_H \cdot S \cdot \Delta P$$

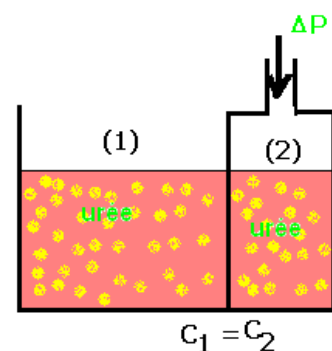
Le signe (-) veut dire que le débit se fait dans le sens opposé au gradient de la pression.

Lorsque le déplacement des molécules est induit par un gradient de pression hydrostatique on parle alors de « filtration ».

Exemple : Transport convectif à travers une membrane

Filtration : passage d'eau (solvant) et du soluté simultanément.

Lorsqu'on applique une pression  $\Delta P$  sur la compartiment 2, il y aura le passage de la solution (eau et urée) du (2) vers (1).



### Phénomènes de migration

C'est le déplacement des molécules induit par un gradient de potentiel électrique. Il est caractérisé par :

- L'existence d'une force suite à l'application d'un champ électrique  $\vec{E}$
- Une énergie nécessaire au déplacement (déduite de l'énergie potentielle de la molécule).

Le déplacement de la molécule s'effectue donc au détriment de la diminution de l'énergie potentielle de cette molécule. La migration électrique est due aux forces de Coulomb (uniquement pour les particules chargées). Le débit molaire électrique est :

$$\vec{J}_e = -z F b S C \overrightarrow{\text{grad}} V$$

Où :  $z$  = valence (des anions et/ou des cations)

$F$  = Faraday (96500 C)

$zF$  = Charge portée par une mole d'ions

$C$  = Concentration

On peut aussi écrire ce débit par :

$$\vec{J}_e = -\mu S C \overrightarrow{\text{grad}} V$$

Où  $\mu = zFb$  = mobilité électrique molaire de l'ion

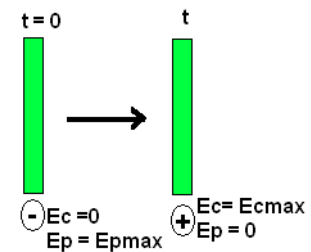
Comme  $\mu = RT b$ , on aura :  $\mu = \frac{zDF}{RT}$

### PHENOMENES DE MIGRATION

Existence d'une force résultant de l'application d'un champ électrique extérieur sur la molécule de direction et de sens bien définis. L'énergie nécessaire au déplacement est extraite de l'énergie potentielle de la molécule.

Le déplacement ne s'effectue qu'au prix d'une diminution de cette énergie potentielle.

Le déplacement des molécules est induit par un gradient de l'énergie potentielle.



### Migration électrique :

La migration électrique est due aux forces de Coulomb (donc elle n'intéresse que les ions).

Le débit molaire électrique est :

$$\vec{J}_e = -zFb SC \overrightarrow{\text{grad}} V$$

où :  $z$  = valence (+ pour un anion et - pour un cation)

$F$  = Faraday

$zF$  = Charge portée par une mole d'ions

$C$  = Concentration molaire

Donc :

$$\vec{j}_e = -\mu SC \overrightarrow{\text{grad}V}$$

avec

$\mu = zFb$  = mobilité électrique molaire de l'ion

$$\mu = \frac{zFD}{RT} \text{ car } D = bRT$$

### CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

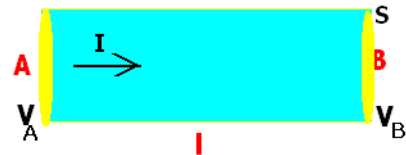
La conductivité électrique représente la facilité avec laquelle les transporteurs de charge transportent le courant électrique. Si un courant  $I$  circule de  $A$  vers  $B$  (distants de  $l$ ) on a :

$$V = V_A - V_B = RI = E.l$$

La densité du courant est définie par :

$$j = \frac{I}{S}$$

$$\Rightarrow RjS = E.l \Rightarrow j = \frac{lE}{RS} = \sigma E \text{ avec } \sigma = l/RS$$



Pour les unités :  $[l] = m$  ;  $[S] = m^2$  ;  $[R] = \Omega$  et  $[\sigma] = \Omega^{-1}.m^{-1}$

La grandeur  $\sigma$  est appelée conductivité électrique. Son inverse est la résistivité électrique

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

La résistivité se mesure en  $\Omega.cm$  ou  $\Omega.m$

La mobilité électrique est définie comme la vitesse par unité de champ électrique :

$$\vec{v} = \mu \vec{E}$$

Elle se mesure en  $m^2/V.s$

La conductivité électrique est liée à la charge électrique par la relation :

$$\sigma = \text{charge} \times \text{mobilité} = nq\mu$$

Dans le cas des solutions électrolytiques, les transporteurs de charge sont des ions, la conductivité totale est donnée par la relation :

$$\sigma = \sum n^+ q^+ \mu^+ + \sum n^- q^- \mu^-$$

Où :

- $n^+/n^-$  est le nombre d'anions / de cations
- $\mu^+/\mu^-$  est la mobilité des anions / des cations.

**Equilibre de Donnan**

La pression osmotique est développée par les solutions moléculaires opposées à un solvant pur à travers une membrane dialysante.

Si les molécules sont chargées, un nouvel équilibre s'établit (on l'appelle l'équilibre de Donnan) :

Soit une membrane dialysante qui sépare 2 compartiments I et II contenant initialement des petits ions diffusibles  $B^+$  et  $A^-$  à la concentration  $C$  dans I et II. On ajoute dans le compartiment II (par exemple), un protéinate  $(PB)_z$  à la concentration  $C'$  :  $(PB)_z \rightarrow zB^+ + zP^{-z}$

La protéine chargée ne peut pas diffuser et elle empêche l'égalisation des concentrations de part et d'autre de la membrane de sorte qu'un champ électrique n'est toujours pas nul à l'équilibre.

Comme l'ion  $B^+$  peut diffuser à travers cette membrane, on cherche alors la concentration anionique et cationique à l'état final (équilibre).

Soit  $m$  la concentration anionique et cationique qui a diffusé de II vers I jusqu'à l'équilibre.

	Compartiment I	Compartiment II
Etat initial	$[A^-]_I = C$ $[B^+]_I = C$	$[A^-]_{II} = C$ $[B^+]_{II} = C + zC'$ $[P^{-z}]_{II} = C'$
Etat final	$[A^-]_I = C + m$ $[B^+]_I = C + m$	$[A^-]_{II} = C - m$ $[B^+]_{II} = C + zC' - m$ $[P^{-z}]_{II} = C'$

La condition d'équilibre est donnée par l'égalité des produits des concentrations des ions diffusibles :

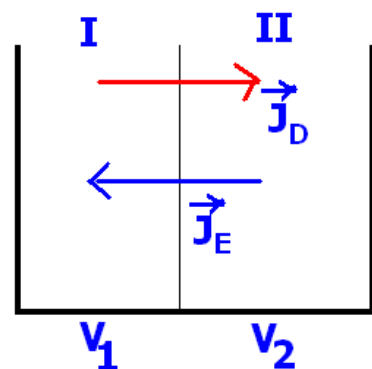
$$[A^-]_I[B^+]_I = [A^-]_{II}[B^+]_{II}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow (C + m)(C + m) &= (C - m)(C - m + zC') \\ \Rightarrow C^2 + 2mC + m^2 &= C^2 - Cm - mC + m^2 + zC'C - mzC' \\ \Rightarrow -4Cm + zCC' - mzC' &= 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow m = \frac{zCC'}{4C + zC'}$$

Les flux (dus à la diffusion et à la migration électrique) pour les anions et les cations sont :

$$\begin{cases} J_D^+ + J_E^+ = 0 \\ J_D^- + J_E^- = 0 \end{cases}$$



Pour un ion :  $q = ze$

$$J_D = -DS \frac{dC}{dx}$$

$$J_E = -CS \frac{zeD}{kT} \frac{dV}{dx}$$

On a :  $J_E = CSv$

Comme :

$$qE = fv \Rightarrow v = \frac{qE}{f}$$

$$D = kT/f \Rightarrow f = kT/D$$

$$E = -dV/dx$$

$$\text{Donc : } J_E = -CS \frac{qE}{f} = \frac{(CS zeE)}{\frac{kT}{D}} = \frac{CSDze}{kT} \left(-\frac{dV}{dx}\right)$$

$$\text{Comme } J_E = -J_D \Rightarrow -CS \frac{zeD}{kT} \frac{dV}{dx} = DS \frac{dC}{dx}$$

$$\Rightarrow dV = -\frac{kT}{ze} \frac{dC}{C}$$

$$\Rightarrow \int_{V_1}^{V_2} dV = -\frac{kT}{ze} \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C}$$

$$\Rightarrow V_1 - V_2 = \frac{kT}{ze} \ln(C_2/C_1)$$

$$\Rightarrow V_2 - V_1 = -\frac{kT}{ze} \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right) = -\frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$

Comme  $z = \pm 1$

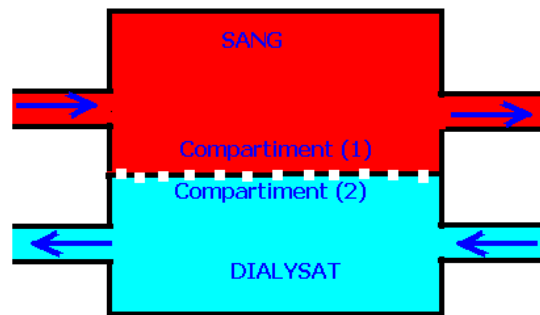
$$\Rightarrow V_2 - V_1 = -\frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_2^+}{C_1^+}\right) = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_2^-}{C_1^-}\right)$$

**Application de la diffusion : Rein artificiel**

Le rôle d'un rein est l'échange des molécules solubles avec l'extérieur : certains ions sont réabsorbés ou excrétés (Na), d'autres molécules (produits de catabolisme comme l'urée, la créatinine) sont éliminées.

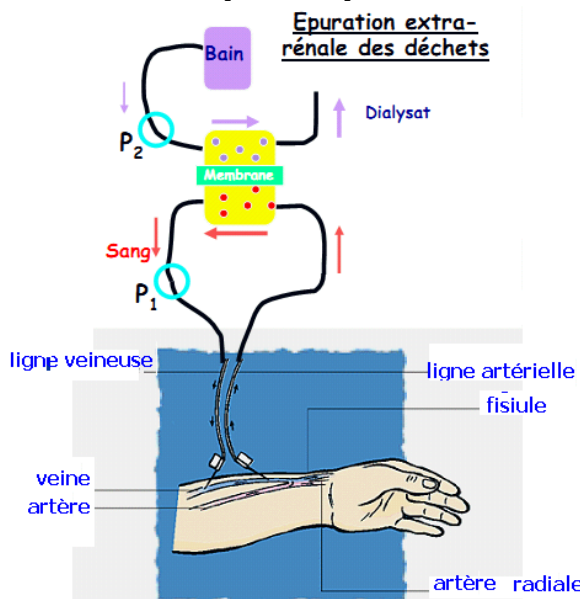
Lors d'une insuffisance rénale grave, cette fonction devient insuffisante et il faut la remplacer. On utilise un rein artificiel dont le principe repose sur la dialyse. Du sang est prélevé en continu à un patient pour être purifié et réinjecté immédiatement (pendant 3 à 4 h environs).

Le rein artificiel est composé de 2 compartiments séparés par une membrane dialysante : dont l'un on fait circuler le sang qui contient de l'eau, des ions, des micromolécules (urée, glucose) et des macromolécules, et dans l'autre circule le liquide de dialyse dont la concentration en ions et en micromolécules est fixée (par renouvellement ou par utilisation d'un très grand volume liquidien). Ils ne peuvent être échanger que les micromolécules et les ions.



La composition du compartiment de dialyse est ajustée à 3 types de valeurs :

- Idéale de façon à maintenir une concentration correcte.
- En excès pour compenser les pertes (absence de réabsorption)
- En défaut pour compenser les accumulations (absence d'élimination)



**LA MEMBRANE LAISSE DIFFUSER LES PETITES MOLECULES COMME L'UREE ET RETIENT LES MOLECULES PLUS GROSSES**

**IL Y A EGALITE DES ELECTROLYTES DE PART ET D'AUTRE DE LA MEMBRANE MAIS LES PROTEINES DU SANG (OSMOSE) ENTRAINENT UNE ENTREE D'EAU**

**LA POMPE P1 POUSE L'EAU ET LES IONS VERS L'EXTERIEUR (ultrafiltration) 50 kPa**

Le but du rein artificiel est d'éliminer les produits toxiques présents dans le sang ( urée, créatinine) et de corriger sélectivement la concentration anormale d'autres éléments ( chlore, sodium, ....etc.)



**Exemple** : on peut créer un liquide de dialyse ayant la composition suivante :

Cations	Dialysat (még/L)	Sang (még/L)	Anions	Dialysat (még/L)	Sang (még/L)
$Ca^{2+}$	3	3.5	$Cl^-$	100.5	114
$Mg^{2+}$	1.5	1.5	$(CH_3COO)^-$	38	38
$K^+$	2	2	$SO_4^{2-}$	0	152
$Na^+$	132	145	$HPO_4^-$	0	152
Glucose	0	$5.55 \text{ mol/m}^3$			

**Remarques :**

- Le premier rein artificiel a été construit par KOLFF
- Le sang et le dialysat circulent à contre sens pour accroître l'efficacité des échanges.
- Les dimensions du cylindre : longueur = 20 cm et le diamètre = 5 cm.
- Le cylindre est parcouru par plusieurs milliers de fibres creuses et poreuses de quelques micromètres de diamètre et réalisent quelques mètres carrés de surface d'échange à contre-courant.

**FIN**