

Module de Biophysique

Faculté de Médecine

UNIVERSITE D'ALGER I

e-mail : biophysique_facmed-alger@hotmail.com

BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS

Professeur M. SAIGHI

Notion d'états physiques

- ✓ FORCES D'ATTRACTION ENTRE PARTICULES :
 - Forces entre ions : loi de Coulomb;
 - Forces de liaison physique : forces de Van der Waals
 - Forces entre ions et dipôles moléculaires :
phénomène de solvatation
- ✓ FORCES DE REPULSION INTERMOLECULAIRES :
- ✓ AGITATION THERMIQUE (vibrations)

● Etat solide

Les forces d'interaction entre les atomes qui le constituent sont prépondérantes devant l'agitation thermique.

● Etat liquide

Les forces d'interaction entre les atomes qui le constituent sont faibles. Il se caractérise par un ordre à petite distance et un désordre à grande distance.

Il obéit à l'équation régissant sa vapeur (*équation Van der Waals*)

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

● Etat gazeux

les forces de cohésion intermoléculaires sont négligeables (très faibles).

L'état gazeux est caractérisé par le désordre conséquent à l'agitation thermique, à grande et à petite distance.

Notions de solution (1) : définitions

- **Une solution** est un mélange homogène d'au moins deux substances (liquide, solide ou gazeuse).

SOLUTION = SOLUTE + SOLVANT

Le **solvant** est le plus abondant. La, ou les, autre(s) substance(s) présente(s) est(sont) appelées solutés.

- **Une 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

Les Concentrations

- **Concentration pondérale** : $C_p = \frac{m_i}{V}$ (g/litre)

m_i : masse de soluté et V : volume solution

- **Concentration Molaire = Molarité** : $C_M = \frac{n}{V} = \frac{C_p}{M}$

(mole/litre) ; n : nombre de moles de soluté ; V : volume de la solution et M : masse molaire du soluté

- **Concentration Molale = Molalité** : $C_m = \frac{n}{m_0}$ (mole/kg)

n : nombre de moles de soluté ; m_0 : masse de solvant

- **Fraction molaire** : $X_s = \frac{n_i}{n_t}$

n_i : nombre de moles de soluté et n_t : nombre de moles

- **Fraction aqueuse** : $1 - X_g$
- **Osmolarité (solutés dissociables)** $C_M^O = \sum C_M$ (osmole/litre)
(rend compte du nombre total de particules de tous les solutés)
- **Osmolalité (solutés dissociables)** $C_m^O = \sum C_m$ (osmole/kg)
(rend compte du nombre total de particules de tous les solutés)
- **Concentration équivalente** : $C_{eq} = |z| C_M$ (Eq/litre)

$C_{eq} =$ (uniquement pour les ions de valence z)

$$C_{eq} = C_{eq}^+ + C_{eq}^- = (z^+ C_i^+) + (z^- C_i^-)$$

- On dissout 24 g d'un électrolyte faible (acide acétique, CH_3COOH $M = 60$ g/mole) dans un litre d'eau. Sachant que le degré de dissociation $\alpha = 0,1$; calculer l'osmolarité.
- Un mélange de 10 cm^3 de soluté à 10% de glucose avec 60 cm^3 de soluté à 25 % de glucose. Quelle est la concentration pondérale.

Les concentrations aqueuses sont considérées comme diluées

- Soit une solution renfermant 20 mEq/l de Fe^{3+}
En déduire C_p ($M = 56$ g/mole).

Notion d'osmoarité/osmolalité:

- Solution composée de solutés **non dissociables**:
1 mole de soluté \rightarrow 1 osmole.
- Solution composée de solutés **dissociables** (électrolytes): 1 mole de soluté \rightarrow β particules, entités ou osmoles.
- Osmolarité: nombre d'osmoles (de particules) par litre de solution.
- Osmolalité: nombre d'osmoles (de particules) par kilogramme de solvant.

Remarque: *Concentrations pondérales non additives; Molarités additives*

● Solutions d'électrolytes dissociables

Soit α le degré de dissociation : $0 \leq \alpha \leq 1$

L'osmolarité (molalité) s'écrit : $C_M^o = [1 + \alpha(\beta - 1)] \cdot C_M$
chaque molécule donne naissance à β particules (ou entités)

$\alpha = 0$ soluté non dissocié (électrolyte faible) : $C_M^o = C_M$

$\alpha = 1$ soluté totalement dissocié (électrolyte fort)

Exemples de dissociation complète ($\alpha=1$)

● $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ on a : $\beta=2$. Donc : $C_M^o = 2 C_M$

● $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ on a : $\beta=3$. Donc : $C_M^o = 3 C_M$

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

définition et caractérisation

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.

Solution réelle

prise en compte des énergies de liaison, de l'agitation thermique et des liaisons intermoléculaires

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.

Solubilité

Plusieurs facteurs modifient la solubilité:

1- **La structure moléculaire** : les molécules polaires sont solubles dans les molécules polaires et les molécules non polaires sont solubles dans les molécules non polaires. Exemple; on distingue 2 classes de vitamines :

- ✓ **liposolubles** (A, D, E, et K), non polaires sont solubles dans la graisse humaine non polaire également. Exemple de pesticide DDT (interdit) liposoluble dans les graisses, il est retenu dans les tissus animaux.
- ✓ **Hydrosolubles** (B et C) polaires sont solubles dans l'eau polaire également.

2- La pression influence surtout la solubilité des gaz :
boissons gazeuses. Loi de Henry: $P = kc$

3- La température : la solubilité peut augmenter ou diminuer
avec la température.

Solutions : Classification

Caractérisation selon la taille

Selon la taille des particules (1)

- Solutions vraie : solution homogène présentant une seule phase
- Solutions micromoléculaires : approche simplifiée
 - quelques dizaines d'atomes
 - petite taille des particules $<10^{-9}$ m
 - exemples : sels minéraux (NaCl), glucose, urée
 - effets lié à leur osmolalité
 - capacité de visualisation : microscopie électronique

Selon la taille des particules (3)

- Solution macromoléculaire : approche simplifiée
 - entre 10^3 et 10^9 atomes
 - grande taille des particules $>10^{-7}$ m (protéines: albumine, globuline...)
 - masse molaire comprise entre 5 kg et 10 kg
 - capacité de visualisation : microscopie optique
 - certaines membranes leur sont imperméables

- Solutions colloïdales : approche simplifiée

- grosses molécules

- ce n'est pas une vraie solution (solution homogène)

-Colloïdes : état intermédiaire entre celui de la solution vraie et celui de la suspension où des amas moléculaires forment un mélange dispersé et stable avec le solvant.

$10^{-9} \text{ m} < d < 10^{-6} \text{ m}$, (1 nm < d < 1 μm).

Exemples : Brouillard, fumée, bactéries dans l'air, lait, colles, gels, le plasma sanguin...

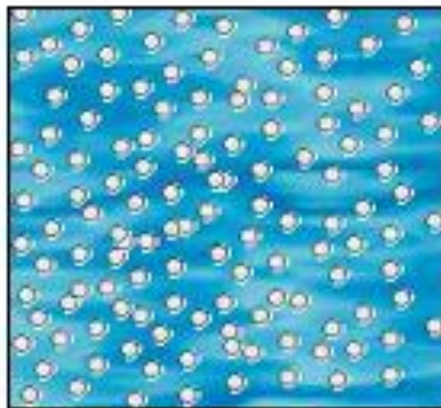
Particle size
less than
 10^{-7} cm

Particle size
between
 10^{-7} cm and 10^{-5} cm

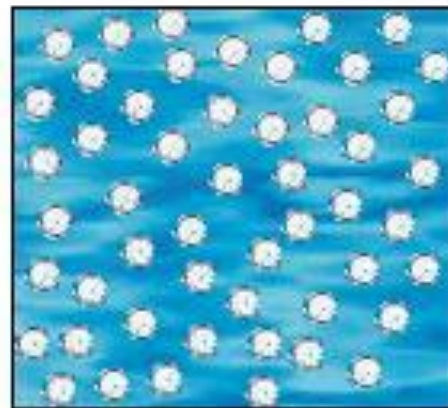
Particles size
greater than
 10^{-5} cm

10^{-7} cm

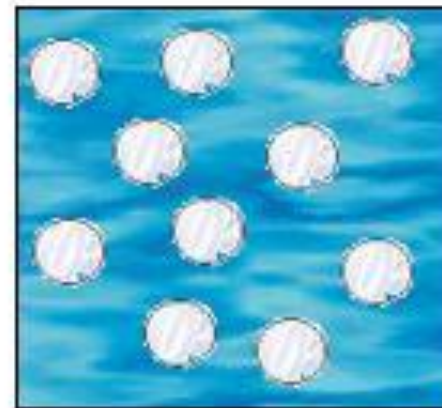
10^{-5} cm



True solution



Colloidal solution



Suspensions

How to distinguish between a true solution, a colloid and a suspension



00:00 | 01:27



Solutions macromoléculaires

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)

L'étude physicochimique de macromolécules artificielles aide à comprendre les **macromolécules biologiques**: acides nucléiques, protéines, polysides, copolymères biologiques.

- **Polymères** : association covalente de monomères; taille grande , ne traversent pas les membranes dialysantes.

- ✓ **homopolymères** : solutions monodispersés simples ou complexes: formés de plusieurs chaînes oligomériques identiques.

- ✓ **hétéropolymères** solutions hétérodispersés formés d'unités monomériques différentes: les virus, les systèmes membranaires, les nucléoprotéines, etc ...

Notion de conformation : généralités

Principe de détermination des conformations :

Calcul des propriétés d'une particule donnée, Comparaison entre les mesures effectuées sur une macromolécule réelle et les paramètres calculés pour divers modèles :

-Détermination de la configuration la plus probable du polymère inconnu; par conséquent, la forme de la particule en solution.

Cela permet de :

- Préciser les détails de structure de la macromolécule et les arrangements des différents monomères.
- Déterminer la structure de la macromolécule : structures primaire, secondaire , tertiaire ou quaternaire.

MODIFICATION DE L'ENVIRONNEMENT DES MACROMOLÉCULES

- Modifications réversibles ou modérés : transconformation
- **MODIFICATIONS IRRÉVERSIBLES : DÉNATURATION.** Les liaisons peuvent se rompre, entraînant la destruction de structures secondaires et tertiaires ; **de très nombreux agents physiques ou chimiques provoquent la dénaturation de biopolymères**

Agents dénaturants :

Température($> 60^\circ$ rompt les hydrogènes des protéines) ,
pH, Force ionique,
pression élevée($> \text{Mpa}$) : entraine dénaturations irréversibles des protéines).

Dénaturation de surface (protéines dénaturées par formation de mousse...)

Rayonnement électromagnétiques et particulaires

Agents chimiques

Solutions macromoléculaires

Propriétés - Caractérisation

Propriétés colligatives (1)

A- Osmose- Loi de **pression osmotique** : Loi de Van't Hoff

L'Osmose est un transfert de solvant vers une solution à travers une membrane hémiperméable au soluté considéré. Le solvant dialyse du solvant pur vers la solution par effet de **diffusion**

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

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

$$\pi = \Delta C_M^O RT$$

(π en Pa et concentration en (os)mole/m³)
T en Kelvin et R = 8,32 USI

ΔC_M^O est la différence d'osmolarité des solutés ne traversant pas la membrane

Si le soluté est une protéine on parle de pression oncotique

- B- Cryoscopie - Loi de Raoult

L'introduction de soluté dans un solvant abaisse la température du début de congélation.

$$\Delta T = K_c C_M^0$$

K_c est la cte cryoscopique qui dépend uniquement du solvant (K_c eau = $1,86 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K m}^3 / \text{mole}$)

(K_c eau = $1,86 \text{ }^\circ\text{K .litre} / \text{mole}$)

- C- Ebullioscopie

L'introduction de soluté dans un solvant augmente la température d'ébullition.

$$\Delta T = K_{eb} C_M^0$$

K_{eb} est la cte ébullioscopique qui dépend du solvant

- **la pression osmotique** est la force qui s'exerce sur une membrane hémiperméable (perméable à l'eau seulement) séparant deux solutions de concentrations différentes. Elle fait passer l'eau de la solution la moins concentrée (hypotonique) vers la solution la plus concentrée (hypertonique) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (isotonie).
- **la pression oncotique** exprime le degré de facilité avec lequel les protéines du plasma attirent l'eau des tissus de l'organisme.

Composition des compartiments des liquides corporels

- Liquide extracellulaire
 - Cation majeur: Na^+
 - Anion majeur: Cl^- et HCO_3^-
- Liquide intracellulaire
 - Cation majeur: K^+
 - Anion majeur: protéines (charge -)

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 (3)

Propriétés cinétiques (3)

- Notion de centrifugation

Il est souvent utile d'accélérer le processus de sédimentation en modifiant l'accélération

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 :

$$\eta = \limite \text{ (pour } c \text{ tendant vers } 0) \text{ de } (\eta - \eta_0 / \eta_0)$$

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)

Les polymères ont la capacité d'absorber et d'émettre de la lumière.

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

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

$$A = \text{Log}_{10} I_0 / I = \varepsilon \cdot c_p \cdot L$$

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

c_p = 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 une longueur d'onde donnée)

Diffusion en phase liquide

Applications

Introduction

TRANSPORTS ET EQUILIBRES MICROSCOPIQUES



TROIS PHENOMENES DISTINCTS

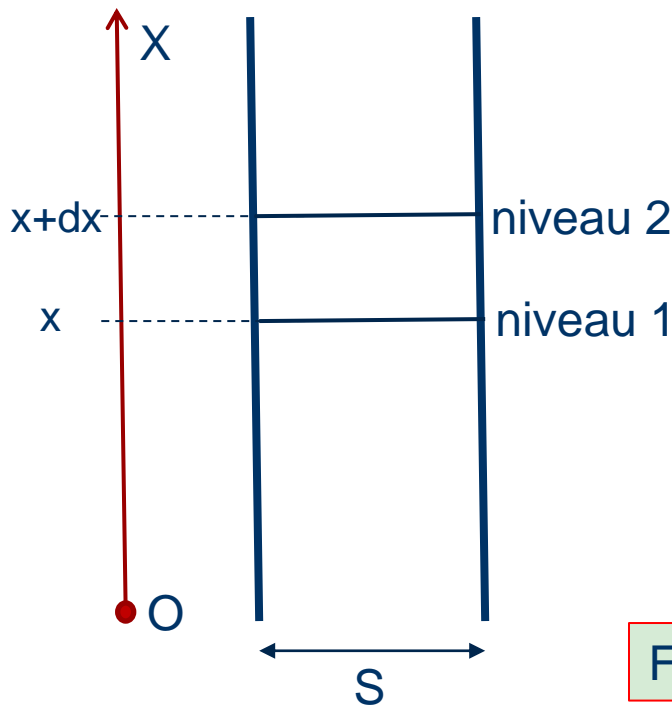
- DIFFUSION : gradient de concentration (agitation thermique)
 - FILTRATION : gradient de pression (liée à une force)
 - Migration électrique : gradient de potentiel (liée à force coulombienne)

Phénomène de diffusion (1)

La **diffusion** est liée à l'**agitation thermique** et aux interactions entre les molécules. Lorsque l'équilibre est atteint la concentration est égale en tout point de la solution. (répartition homogène). Le déplacement par diffusion dépend de la différence de concentration entre deux points de l'espace.

Phénomène de diffusion (2)

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



DEBIT DE DIFFUSION

$$\emptyset = \frac{dm}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{\partial C_p}{\partial x} = -M \cdot D \cdot S \cdot \frac{\partial C_M}{\partial x}$$

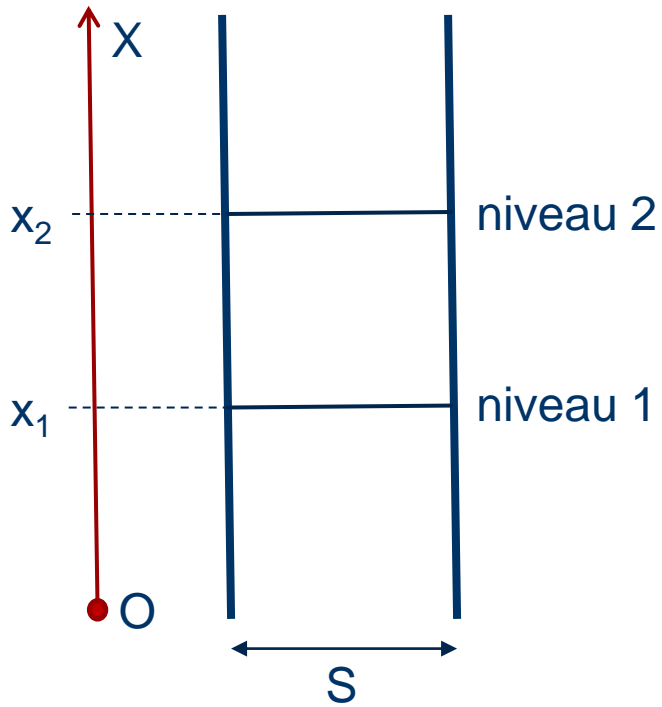
Flux de substance



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

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).

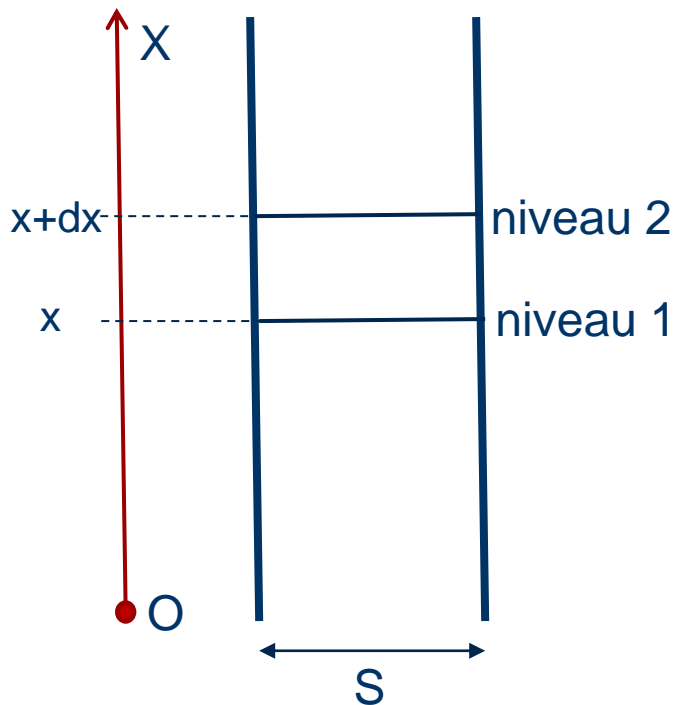
$$\dot{Q} = \frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta C_p}{\Delta x}$$



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

Phénomène de diffusion (4)

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 »



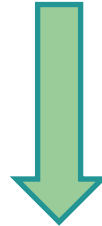
détermination plus commode
du coefficient de diffusion D

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



Les surfaces sont le siège d'une intense activité moléculaire

Existence de forces de cohésion interatomiques ou intermoléculaires

Introduction (3)

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 (1)

Tension superficielle

toute augmentation de surface ds nécessite une consommation d'énergie $dw = \sigma.ds$

σ : tension superficielle N/m

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 (2)

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 :

loi Laplace

$$\Delta P = P_i - P_e = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

pour une goutte sphérique de rayon r

$$\Delta P = P_i - P_e = \frac{2\sigma}{R}$$

Interface liquide – vapeur (4)

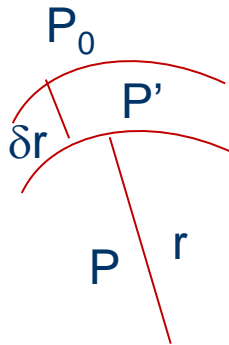
Phénomènes superficiels dans les gouttes liquides (3)

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

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

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



$$\Delta P = P_i - P_e = \frac{4\sigma}{R}$$

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)

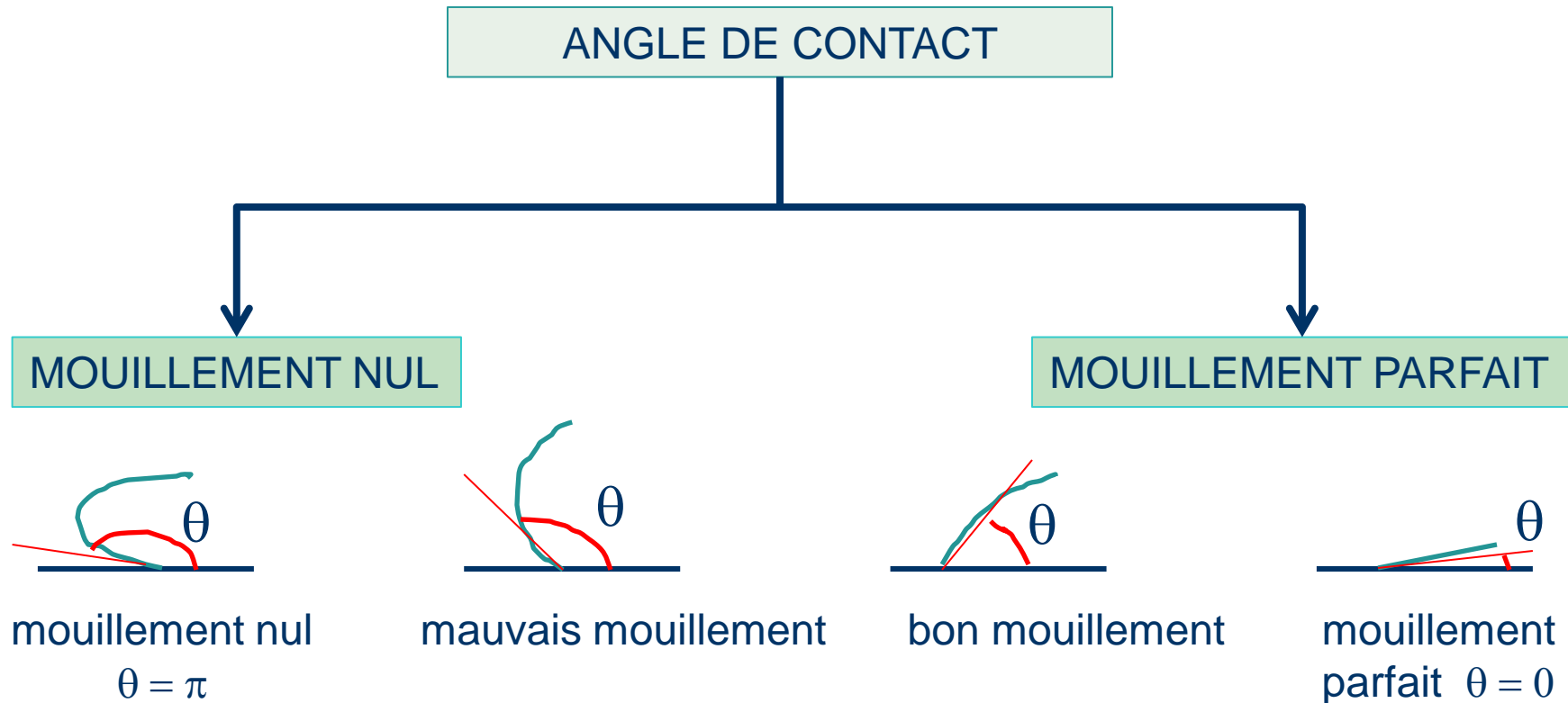


Remarque : mouillabilité ou non mouillabilité :

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

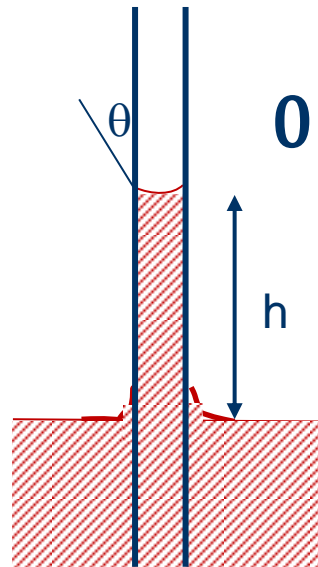
Contact solide – liquide – air (2)

Notion de mouillabilité (2) : angle de contact



Contact solide – liquide – air (4)

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



$$0 < \theta < \pi/2$$

LOI DE JURIN

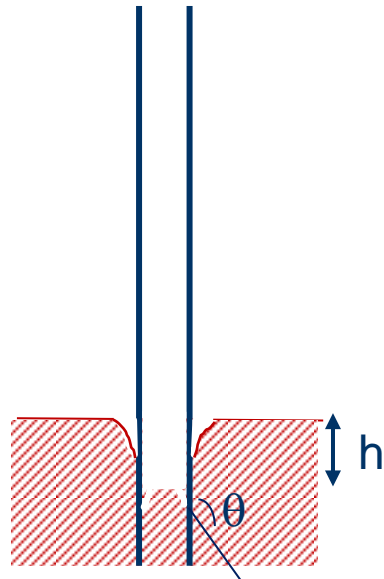
$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r}$$

$0 < \pi/2$

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

Contact solide – liquide – air (5)

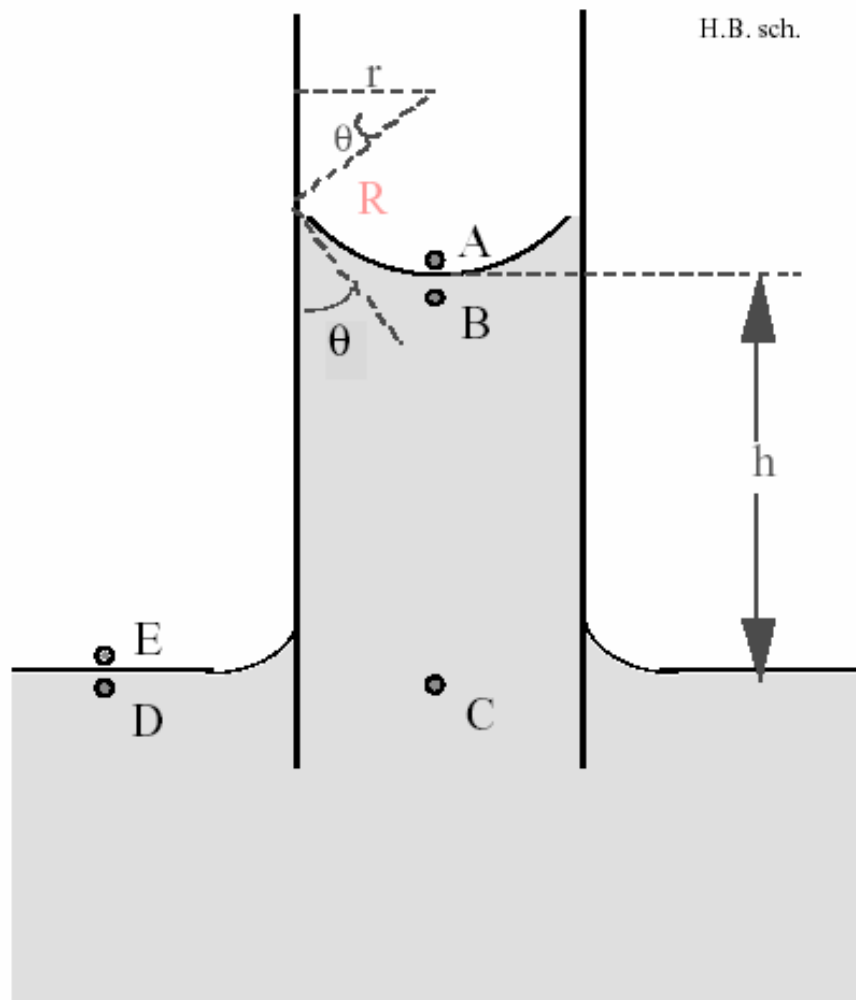
Méthode statique de mesure de la tension superficielle (3) : Loi de Jurin

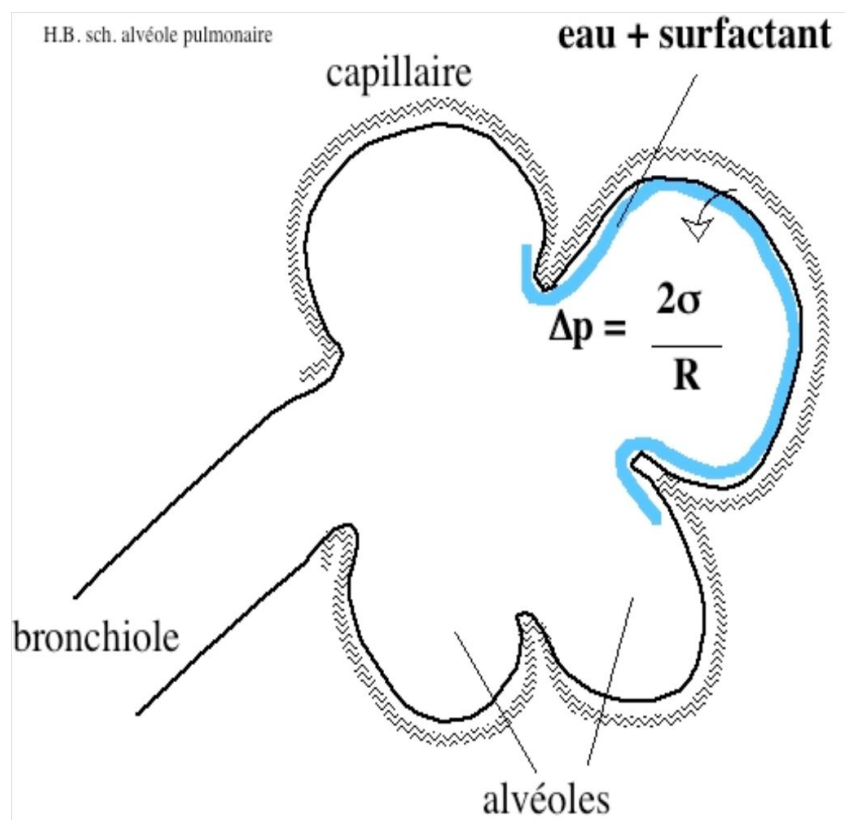
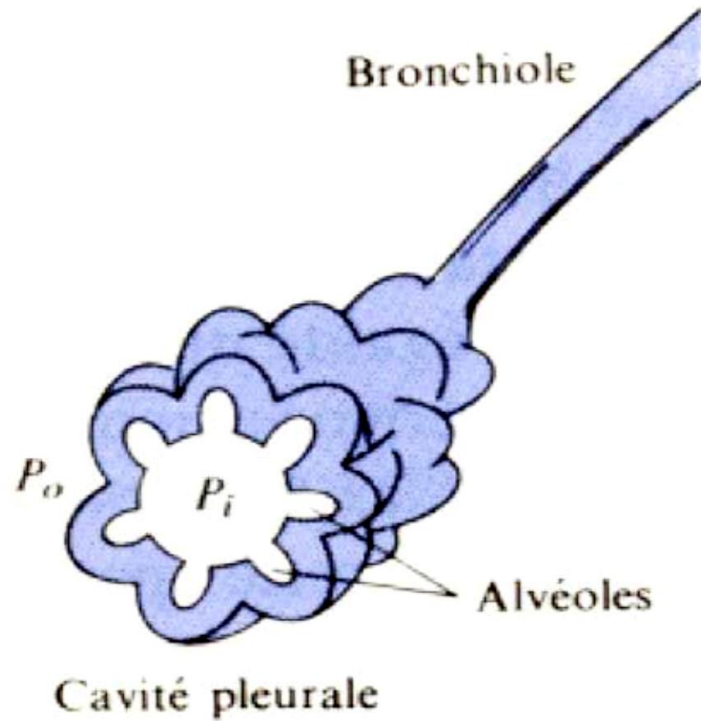


$$\pi/2 < \theta < \pi$$

exemple qui caractérise un mauvais mouillement







Homme: surface de peau $\sim 2 \text{ m}^2$ surface alvéoles ($N > 10^8$) pulmonaires $\sim 100 \text{ m}^2$ et $\Delta S = 10 \text{ m}^2$

Paroi interne des alvéoles : "**surfactant pulmonaire**" fait **varier** σ (entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $45 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$). Cette propriété de σ

- limite la variation de surpression dans les alvéoles, - empêche les petites alvéoles de se vider dans les grandes, - réalise l'égalité de pression dans toutes les alvéoles pulmonaires pouvant ainsi fonctionner simultanément, - diminue le travail nécessaire au cycle respiratoire.

σ eau-air $37^\circ\text{C} = 70 \cdot 10^{-3} \text{ N/m} < \sigma$ (eau+surfactant)-air $37^\circ\text{C} > = 25 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$

- La surface des poumons est augmentée par la présence des alvéoles. La dilatation des poumons requiert un travail considérable car la tension superficielle qui colle les membranes alvéolaires est élevée. Pour faciliter la ventilation, des surfactants réduisent la tension superficielle à la surface interne des alvéoles. La présence de ces surfactants réduit le travail nécessaire à la dilatation des poumons.
- Lorsque l'alvéole se dilate, la concentration des surfactants par unité de surface diminue, la tension superficielle augmente (et inversement). La résistance à la dilatation augmente et protège les alvéoles contre l'éclatement.

$$(p_i - p_o) r = r \cdot \Delta p = 2\sigma$$

- Expiration : p_o augmente, Δp et r diminuent $\rightarrow \sigma \searrow$
- Inspiration : p_o diminue, Δp et r augmentent $\rightarrow \sigma \nearrow$

r est le rayon d'une alvéole (supposée sphérique).

La tension superficielle σ doit être modifiée pour que l'équilibre soit conservé.