

Biophysique des solutions et applications médicales

Objectifs

- Connaître les bases physiques et biophysiques utiles à la compréhension des échanges et au maintien des équilibres au sein de l'organisme.
- Connaître les caractéristiques physico-chimiques des solutions.

Pourquoi un composé est plutôt gazeux, liquide ou solide à une température et une pression donnée?

Qu'est ce qui assure la cohésion de la matière?

Les atomes se regroupent pour former des molécules.

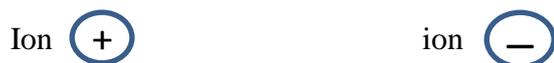
Le groupement de molécules grâce aux interactions intermoléculaires ou forces intermoléculaires qui se manifestent entre les molécules est dit corps ou matière.

Elles proviennent de l'interaction entre les particules qui composent les molécules: Noyaux chargés positivement et électrons de charge négative.

Ces forces sont essentiellement de nature électrostatique.

Dans le modèle électrostatique classique, les molécules sont décrites par un ensemble de charges ponctuelles.

- Une molécule chargée peut être décrite par une charge ponctuelle égale à la charge totale de la molécule.



- une molécule neutre dipolaire peut être décrite par deux charges fractionnaires de signes opposés.



Les interactions intermoléculaires les plus importantes sont:

1)- Interaction ion/ ion

Energie potentielle $U(r)$ d'interaction entre 2 ions A et B:

$$U_{\text{ion}}(r) \propto q_A q_B / r$$

q_A et q_B sont les charges des ions A et B séparés par la distance r .

- Interaction intense et à longue portée
- Responsable de la cohésion des cristaux ioniques
- Intervient dans les solutions d'électrolytes

2)- Interaction ion-dipôle électrique

Energie potentielle d'un dipôle (de moment dipolaire m) placé dans un champ électrique E (créé par un ion de charge q):

$$U_{\text{ion-dipole}}(\mathbf{r}) \propto q \cdot \mu \cdot \cos\theta / r^2$$

θ est l'angle entre les vecteurs μ et E .

- Interaction assez intense et à moyenne portée
- Responsable de l'hydratation des ions.

3)- Interaction entre dipôles électriques: Forces de Van der Waals

$$\|\vec{f}_{ij}\| = \frac{A}{r_{ij}^6}$$

A: Cste qui dépend du type de molécules r_{ij} : distance moyenne qui sépare les molécules ou atomes

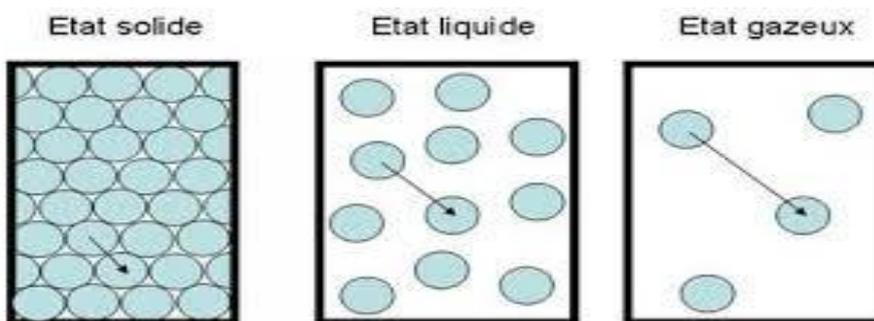
Au delà d'une distance $R_0=100$ Angstroms, l'action moléculaire est quasiment nulle.

r_{ij} très inférieur à R_0 (F.I.M importante) \Rightarrow Solide

r_{ij} légèrement inférieur à R_0 (F.I.M faible) \Rightarrow Liquide

r_{ij} supérieur à R_0 (F.I.M négligeable) \Rightarrow Gaz

Les différents états de la matière



1- Etat solide: caractérisé par des molécules ou des ions en contact les uns avec les autres (absence de liberté) dans un empilement régulier et en vibration constante autour d'une position d'équilibre.

2- Etat liquide: caractérisé par des molécules ou des ions en contact les uns avec les autres et en mouvement constant. Les molécules restent groupées mais peuvent aller dans toutes les directions.

Une des caractéristiques des liquides est leur viscosité qui mesure l'attachement des molécules les unes aux autres. Plus la viscosité est grande, plus le liquide est difficile à traverser.

3- Etat gazeux: caractérisé par des molécules ou des ions qui sont très éloignés les uns des autres : la distance les séparant est très supérieure à leur taille. Il n'a pas de forme propre ni de volume propre.

D'autres états peuvent être ajoutés : état plasma (ionisation d'un gaz), état mésomorphe ou cristal liquide (intermédiaire entre liquide et solide).....et l'état en solution aqueuse, un état très particulier qui concerne les solides ioniques et moléculaires dissous en solution (un solvant, l'eau et des espèces dissoutes ou solutés).

Propriétés générales des solutions

- Une solution binaire est un mélange homogène en phase condensée (liquide ou solide) de deux corps différents.
 - Une solution est constituée d'un solvant et d'autres corps dissous ou solutés.
- Un seul constituant liquide = Solvant
- 2 ou plusieurs constituants liquides ➡ le solvant est le liquide le plus abondant.

Un mélange est homogène si :

- Les substances ou les espèces chimiques qui le composent sont dans la même phase
- Chaque mélange homogène est appelé phase.
- Dans un mélange homogène on ne peut pas séparer les différents constituants ni par filtration ni par décantation (opération de séparation mécanique sous l'action de la gravitation de plusieurs phases non miscibles de densités différentes).

Un mélange est hétérogène si :

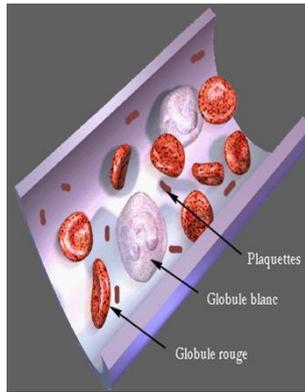
- On peut distinguer les différents constituants
- Les espèces chimiques qui le composent appartiennent à des phases différentes.
- La filtration ou la décantation permet de séparer les différents constituants.

Le sang est un mélange homogène ou hétérogène?

Homogène à l'œil nu et hétérogène au microscope optique.

Le sang est une suspension de cellules (globules rouges, globules blancs, plaquettes) dans une solution (plasma).

Une suspension est un état dans lequel il existe, au sein d'une solution, des amas moléculaires ($d > 1000 \text{ \AA}$), qui sont maintenus en suspension à l'état dispersé de façon stable dans le temps, par simple agitation thermique des molécules qui les entourent.



Classification des solutions selon la taille des particules

- **Solution micromoléculaire (cristalloïdes)** : $< 10\text{\AA}$, Quelques dizaines d'atomes au microscope électronique, Ex: urée, glucose, Na Cl.

- **Colloïdes (pseudo-solutions)** : Grosses molécules, pas une vraie solution (suspension)
Ex: le sang, albumine humaine, (*plasma frais congelé, gélatine*)

- **Solution macromoléculaire** : $> 3000\text{\AA}$ entre 10^3 et 10^9 au microscope optique. Exemple : ADN

Classification des solutions selon la charge des substances

- **Solution neutre** : Les corps dissous sont électriquement neutres (molécules). Pas de conduction du courant Exemple: le glucose

- **Solution électrolytique** : Substances chargées (ions cations ou anions). Conduction du courant électrique.

- **Electrolyte fort** : Tout électrolyte qui se dissocie totalement dans l'eau (NaCl, NaOH, KOH, HCl). Dans la solution on ne trouve que des ions majoritaires (dissociation du cristal ou de la molécule) et les molécules du solvant.
- **Electrolyte faible** : L'ionisation du soluté est partielle. La solution contient donc les ions du soluté, des molécules du soluté et celles du solvant

Solution idéale

- Une solution est dite **idéale** si les différentes interactions intermoléculaires sont d'intensités égales (solvant \leftrightarrow solvant, soluté \leftrightarrow solvant, soluté \leftrightarrow soluté), autrement dit si la présence du soluté ne modifie en aucune façon les forces intermoléculaires existant dans le solvant pur.

- Une solution tend vers **l'idéalité** au fur et à mesure qu'on la dilue, le nombre des interactions soluté-soluté et soluté-solvant devenant négligeable devant le nombre des interactions solvant-solvant.

EXEMPLE Solutions idéales?

- Solutions électrolytiques non diluées ($C > 10^{-3}\text{ M}$) (forces ion-ion varient en $1/r^2$, les forces solvant-solvant en $1/r^7$)
- solutions macromoléculaires : les volumes des molécules de macromolécules et de solvant sont très différents

Pour exemple, dans le plasma, 7 molécules (1 de globuline et 6 d'albumine) occupent la place de plus de 3 000 molécules d'eau.

Qualités d'une solution

- ✓ **Solution saturée:** Une solution est saturée quand le solvant ne peut plus dissoudre le soluté. Tout rajout de soluté se traduit par un dépôt.
- ✓ **Solution non saturée :** Une solution est dite non saturée si le solvant peut encore dissoudre le soluté.
- ✓ **Solution concentrée:** une solution plus ou moins proche de la solution saturée.
- ✓ **Solution diluée :** Il est nécessaire pour de nombreuses solutions concentrées de les diluer (rajouter de l'eau) avant utilisation. Avant de réaliser la dilution, il faut connaître la concentration de la solution de départ C_1 (solution mère) et la concentration de la solution diluée C_2 (solution fille) ou les volumes. Le nombre de moles du soluté reste constant avant et après la dilution:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Composition quantitative

La concentration caractérise une solution de point de vue quantitatif. Il existe différentes définitions pour la concentration:

1- Fraction molaire

Si N_s = nombre de moles du soluté et N_S = nombre de moles du solvant
La fraction molaire du soluté est:

$$F = \frac{N_s}{N_s + N_S}$$

- Pour p constituants, la fraction molaire du i ème composant:

$$F_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^p N_j}$$

2- Titre

m_s = masse du soluté; m_S = masse du solvant

$$t = \frac{m_s}{m_s + m_S}$$

3- Concentration pondérale

Masse du soluté par unité de volume de la solution

$$C_p = \frac{m_s}{V_{sol}} \quad (\text{g/l ou g/cm}^3)$$

4-Concentration molaire ou molarité

Nombre de moles du soluté par unité de volume de solution (mol/l)

$$C_m = \frac{n_s}{V_{sol}} = \frac{m_s}{\text{masse molaire}} \cdot \frac{1}{V_{sol}} = \frac{C_p}{\text{masse molaire}}$$

Exemple : Solution de glucose (M = 180 g) à 18 g/l

Molarité ?

$m = 18 / 180 = 0.1$: Solution **Décimolaire**

Une solution **molaire** = M = 1 mole / l **MOLE** = M = 1 (mole / l)

MILLIMOLE = mM = 10^{-3} (mole / l)

MICROMOLE = μ M = 10^{-6} (mole / l)

NANOMOLE = nM = 10^{-9} (mole / l)

Remarques :

- Molarités additives
- Concentrations pondérales non additives

5- Concentration molale : molalité

La molarité rapportée à un volume est mal définie puisqu'elle dépend de la température.
La molalité Cl est le nombre de moles par unité de masse de solvant. \Rightarrow Unité: mol/kg

$$Cl = \frac{n_s}{m_s}$$

Dans le cas d'une solution aqueuse et diluée (1l d'eau = 1kg) \Rightarrow Molalité = Molarité

6- Concentration ionique: ionarité

$$CI = i C_m \quad (\text{ion gramme/l ou mole d'ion/l})$$

i : le nombre d'ion fournis par la molécule en se dissociant.

7- Concentration osmolaire: osmolarité

C'est le nombre de moles particulières (molécules non dissociées ou ions) appelées osmoles par litre de solution. Unité: osmole/l

Co = nombre d'osmoles par unité de volume

$$Co = \nu C_m \quad (\text{osmole/l}) \quad \text{avec } \nu : \text{nbre d'osmoles par molécule de soluté}$$

$$Co = \nu C_m = (1 + \alpha(i-1)) C_m$$

α : taux de dissociation

i: nbre d'ions fourni par la molécule en se dissociant

Le taux de dissociation α est donné par :

$$\alpha = \frac{\text{Nb de molécules dissociées}}{\text{Nb total initial de molécules introduites dans le solvant}}$$
$$0 < \alpha < 1$$

Exemple : Une solution aqueuse de NaCl de molarité 1M correspond à **2osmoles/l**. Chaque molécule de NaCl se scinde en 2 ions: Na+ et Cl- ($\alpha=1, i=2$)

Dans le cas de l'urée et du glucose (molécules neutres) : Osmolarité = molarité

8- Concentration osmolale: osmolalité

Col : Le nombre d'osmoles de soluté par unité de masse de solvant. $C_{ol} = \nu C_1$ (osmole/kg)

9- Concentration équivalente

Notion d'Equivalent: une grandeur qui rend compte de la charge électrique de la solution par le produit: $C_E = Z C_m$ (Eq gramme/l ou mole d'Eq/l)

Z: électrovalence du soluté

Exemples:

- 23g de Na⁺ (1mole d'ions Na⁺)----- 1Eq
- 40g de Ca⁺⁺ (1mole d'ions Ca⁺⁺)----- 2 Eq
- 58,5g de NaCl (1mole de molécules de NaCl) -----2Eq
- 111g de CaCl₂ (1mole de molécules de CaCl₂) ----- 4Eq

Remarques :

- Molécules avec ions monovalents \Rightarrow Concentration **équivalente** = Concentration molaire
- Molécules avec ions bivalents \Rightarrow Concentration **équivalente** = Concentration molaire x 2
- Molécule non ionisée : $C_{eq} = 0$
- Concentrations équivalentes ADDITIVES
- Concentration totale en Eq = C_{eq} anioniques + C_{eq} cationiques
- **Electroneutralité** : C_{eq} anionique = C_{eq} cationique

10- Force ionique

- Elle caractérise l'état de la solution à l'égard de ses propriétés électrostatiques.
- Elle s'exprime en mol d'ion/l.
- Elle permet d'exprimer la concentration de la solution en particules chargées électriquement.

$$I = \frac{1}{2} (C_1 V_1^2 + C_2 V_2^2)$$

C_i : Concentration ionique

V_i : Valence des ions

Exemple : Solution de $(NH_4)_2SO_4$, de molarité 2M ; $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2(NH_4)^+ + SO_4^{2-}$

$$C_1 = C(NH_4)^+ = 4M \quad ; \quad \nu_1 = 1$$

$$C_2 = C(SO_4^{2-}) = 2M \quad ; \quad \nu_2 = 2$$

Donc $I = 6$

Diffusion en phase liquide

Déplacement en phase liquide

Le déplacement des molécules en solution est à l'origine d'un flux dont l'importance est fonction du rapport entre:

1. Tendance au mouvement (à l'origine de déplacement)
2. Une résistance au mouvement (limitant le déplacement)

Dans les solutions, la résistance au mouvement est rapport avec l'existence de frottements intermoléculaires dont rend compte la viscosité

Les types de déplacements dans les solutions

Selon la nature de la tendance au mouvement on distingue trois modes de déplacements:

- Migration
- Convection
- Diffusion

La migration

Un déplacement caractérisé par:

- l'existence d'une force appliquée sur la molécule de direction et de sens bien définis
- Le fait que la molécule « puise » dans son énergie interne l'énergie nécessaire pour se déplacer.

Exemple: migration électrique

En présence d'une différence de potentiel électrique entre deux points d'une solution :

L'anion migre vers le potentiel positif

Le cation vers le potentiel négatif

Donc la force appliquée sur la molécule est la force électrique de coulomb

Le déplacement de la molécule se fait aux dépens d'une diminution de son énergie potentielle.

La convection

Un type de déplacement caractérise par:

- Existence d'une force appliquée à la molécule de sens et de direction parfaitement définis
- Energie nécessaire au déplacement de la molécule apportée par l'extérieur

Exemple: déplacement lié à une différence de pression

Dans la circulation du sang dans les vaisseaux, l'énergie est apportée par la pompe cardiaque à l'origine d'un gradient de pression hydrostatique artériovoineux.

La diffusion

- Une différence de concentration entre deux points de l'espace provoque un mouvement des molécules. Ce mouvement aléatoire est incessant. Il est dû à l'agitation thermique d'origine brownienne.

- Il est fonction des interactions entre les solutés et le solvant, entre les particules de solvant et de la température.

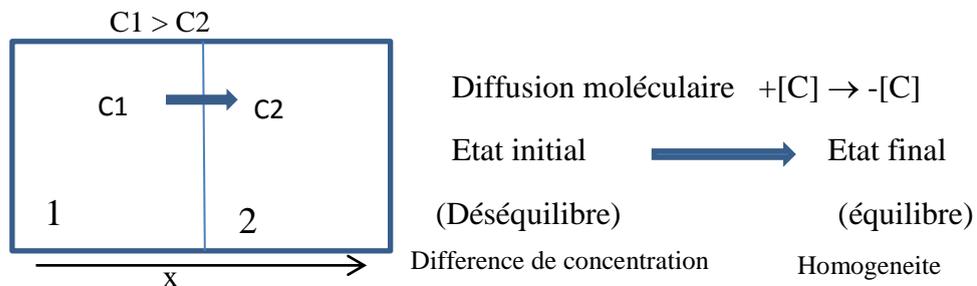
- Les molécules rebondissent en fait les unes contre les autres et finissent par occuper tout le volume jusqu'à l'équilibre (la concentration est égale en tout point de la solution et la température est uniforme)

Mouvement brownien

Le mouvement brownien, ou processus de Wiener, est une description mathématique du mouvement aléatoire d'une « grosse » particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les « petites » molécules du fluide environnant. Il est causé par l'agitation thermique des molécules du liquide.

Definition

- La diffusion est un transport microscopique qui dépend d'un gradient (différence) de concentration
- Le soluté se déplace spontanément du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré de telle sorte qu'il se répartisse uniformément (Equilibre).



Diffusion d'un soluté dans un solvant

Diffusion de translation : 1^{ère} LOI DE FICK

La 1^{ère} loi de Fick affirme qu'il y a proportionnalité entre le gradient de concentration et le flux de diffusion.

Cette loi exprime, à un instant donné, le flux de soluté qui passe d'un point où la concentration est $C+dC$ à un point où elle vaut C .

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{t,x} = -D \left(\frac{dC}{dx}\right)_{t,x} \cdot S$$

$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{t,x}$: masse diffusant par unité de temps, c.a.d débit massique à t et à l'abscisse x .

$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{t,x}$: gradient de concentration pondérale à t et à x

D : coefficient de diffusion; S : surface de section du tube

Débit molaire ou débit de matière

$$\frac{dm}{dt} = \frac{Mdn}{dt} = -D.S. \frac{dC_p}{dx}$$

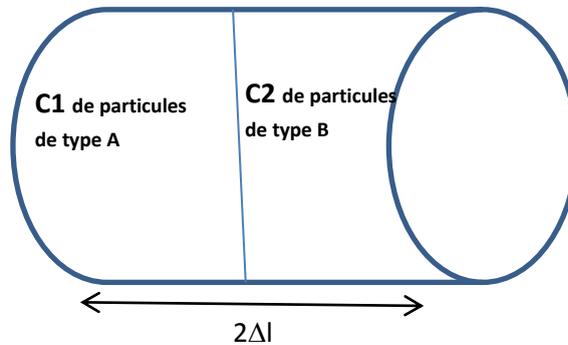
$$\frac{dn}{dt} = -D.S. \frac{dC_p}{Mdx} = -D.S. \frac{dC_m}{dx}$$

Signification du coefficient de diffusion D

Soient deux compartiments égaux. La diffusion s'effectue de C1 vers C2 .

Δl : distance moyenne parcourue par les molécules en solution pendant l'unité de temps

Etudions le débit à travers la surface S.



Les molécules présentes dans les volumes $S \cdot \Delta l$ vont se déplacer pour moitié vers la gauche et pour moitié vers la droite.

La moitié des molécules présentes dans les 2 volumes de concentration C1 et C2 traversant donc S.

La quantité de substances dissoutes Δm diffusant vers la région de concentration C2 est :

$$\Delta m = \frac{S \cdot \Delta l \cdot C_1}{2} - \frac{S \cdot \Delta l \cdot C_2}{2} \times \frac{\Delta l}{\Delta l} \times \frac{1}{\Delta t}$$

On aura donc :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta l^2}{\Delta t} \cdot S \cdot \frac{C_1 - C_2}{\Delta l}$$

En identifiant avec la première équation de Fick :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = D \cdot S \cdot \frac{C_1 - C_2}{\Delta l}$$

On peut dire que :

$$D = \frac{\Delta l^2}{2\Delta t} \cdot \text{en} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$$

Le coefficient de diffusion est lié au libre parcours moyen ℓ des molécules de soluté.

Le coefficient de diffusion D tient compte de 2 forces:

- Force motrice due à l'agitation thermique
- Force de résistance de frottement, dépendant de la viscosité du milieu.

La loi de **Stokes –Einstein** nous permet d'écrire: $D = \frac{KT}{f}$

D augmente avec la température ou lorsque le coefficient de friction f diminue

$f=6\pi\eta r$, le coefficient de friction dépend de la taille des molécules et de la viscosité de la solution

Relation entre D et M :

On peut séparer les molécules de tailles différentes en fonction de leur coefficient de diffusion.

$$V = \frac{4.\pi.r^3}{3} \quad \text{Et comme} \quad m = NM = \rho V$$

$$\text{Donc : } m = \rho \cdot \frac{4.\pi.r^3}{3} \quad \longrightarrow \quad r = \sqrt[3]{\frac{3NM}{\rho 4\pi}}$$

$$\text{D'où : } D \times M^{\frac{1}{3}} = cte$$

Cette expérience montre que la diffusion peut constituer une technique de séparation des molécules de masses molaires différentes.

Diffusion dans les gels et les tissus

Les gels sont composés de 95% d'eau mais ont des propriétés mécaniques les font apparaître comme des solides.

➡ la vitesse de diffusion sur gel est pratiquement identique à celle dans l'eau.

Les tissus biologiques sont eux même assimilables dans de nombreux cas à des gels et les vitesses de diffusion sont du même ordre de grandeur qu'en phase aqueuse.

Diffusion dans les membranes

Membrane perméable: elle laisse passer toutes les molécules (solvant et soluté)

Membrane sélective : sa perméabilité n'est pas identique pour le solvant et les molécules du soluté présentes dans la solution c.a.d elle ne laisse passer que certains composants du mélange. La sélectivité peut s'opérer par la taille des particules, par attraction ou répulsion chimique ou grâce à des mécanismes de transport actif.

Membrane dialysante : elle laisse passer le solvant, l'eau et les molécules de petite taille ($M < 1000$)

Membrane hémiperméable : c'est un cas particulier de la membrane sélective. Elle ne laisse passer que le solvant, eau.

Membrane semi-perméable : elle laisse passer l'eau et une fraction de solutés

Semi-perméable parfaite : laisse passer le solvant (c'est l'eau le plus souvent) donc hémiperméable.

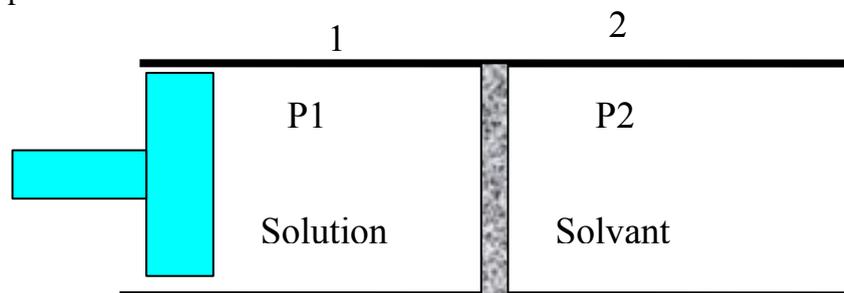
Semi-perméable biologique : laisse passer le solvant, l'urée et le glucose donc dialysante

Propriétés colligatives

Définition: les propriétés physico-chimiques des solutions qui font intervenir le dénombrement des particules au sein de la solution.

Phénomène d'osmose

Définition: Un transfert de solvant vers une solution à travers une membrane hémiperméable ou sélective i.e. imperméable au soluté considéré. Ce transfert résulte d'un effet de diffusion.



Dans les deux compartiments règnent les pressions $P1$ et $P2$

1^{er} cas: $P1 = P2$

Situation de déséquilibre c.a.d que par diffusion le flux passe de 2 vers 1 ➡ le piston va être repoussé vers la gauche.

Ce flux de solvant par diffusion est le phénomène d'osmose.

Calculons sa valeur: flux $2 \rightarrow 1 = -D.S.\Delta C/e$

e : épaisseur de la membrane

ΔC : différence de concentration pondérale du solvant est approximativement proportionnelle à Δf , différence de fraction molaire du solvant.

$$f_2 = 1 \text{ et } f_1 = \frac{nS}{nS + n_s}$$

$$\text{flux } 2 \rightarrow 1 = K' . D . S . \frac{n_s}{nS + n_s}$$

$$\text{Pour une solution diluée: flux } 2 \rightarrow 1 = K' . D . S \frac{n_s}{nS}$$

Le flux par diffusion de solvant à travers une membrane mesure la concentration molale du soluté pour lequel cette membrane est imperméable.

2eme cas: P1 = P2

Au flux de diffusion s'ajoute algébriquement un flux de filtration. Cette somme s'appelle le flux \Rightarrow 2 situations:

a) **P1 < P2**

Les deux flux vont dans le même sens \Rightarrow Le flux net est supérieur au flux de diffusion.

b) **P1 > P2**; $\Delta P = P1 - P2 > 0$

Le flux de filtration s'oppose au flux de diffusion.

➤ Si $\Delta P \gg 0 \Rightarrow$ Flux de filtration > flux de diffusion

\Rightarrow Flux net va de 1 \Rightarrow 2. Cet état de déséquilibre s'appelle **exosmose**.

➤ Si $\Delta P \rightarrow 0 \Rightarrow$ Flux de filtration < flux de diffusion

Flux net va de 2 \Rightarrow 1. Cet état de déséquilibre s'appelle **endosmose**.

Y'a-t-il une différence de pression telle que le flux net soit nul c.a.d telle que l'on observe un état d'équilibre ?

Pression osmotique

Définition: On appelle pression osmotique la différence $\Delta P = P1 - P2$ nécessaire et suffisante pour que le flux de filtration compense exactement le flux de diffusion c.a.d pour que le flux net du solvant soit nul, et que soit atteint un état d'équilibre.

Le calcul de la pression osmotique est simple:

Flux de filtration = flux de diffusion

$$K'' \cdot S \cdot \Delta P = K' \cdot S \cdot D \cdot \frac{nS}{nS} \quad \Rightarrow \quad \pi = \Delta P = K \cdot T \cdot \frac{nS}{nS}$$

La pression osmotique est proportionnelle à n, c.a.d qu'elle permet de dénombrer les particules dissoutes dispersées dans l'unité de masse du solvant.

Loi de VAN'T HOFF

Il a montré que la constante de la loi de la pression osmotique est indépendante du solvant et qu'elle est égale à la cste des gaz parfaits R.

Si la solution occupe un volume V, dans lequel n moles sont dissoutes:

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

Autres propriétés colligatives: Lois de Raoult

Une solution qui obéit à la loi de Raoult est considérée comme une solution idéale (où les interactions soluté-soluté, solvant-solvant et soluté-solvant sont très semblables).

Les propriétés colligatives peuvent être employées pour la détermination des masses moléculaires des solutés.

1^{ère} loi de Raoult: Abaissement de la pression de vapeur (Tonométrie)

-Les solutions liquides ont des propriétés différentes de celle d'un solvant pur.

-Le soluté a une influence sur les propriétés du solvant.

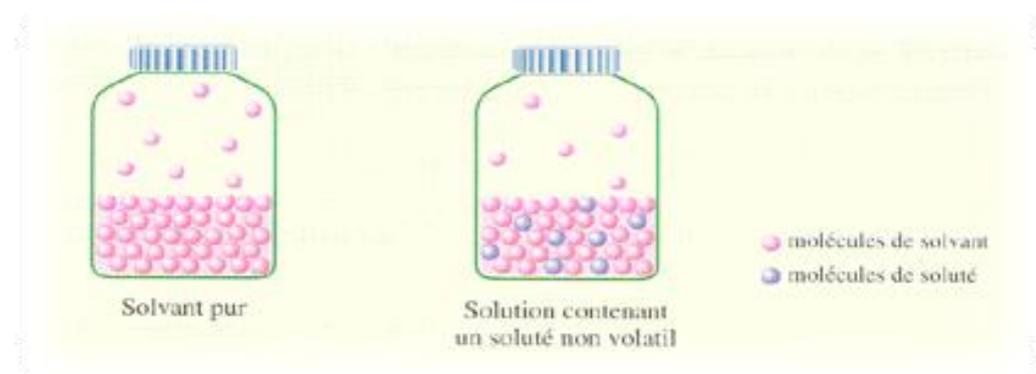
-Un soluté non volatil n'a pas tendance à quitter la solution pour passer à la phase vapeur.

L'addition d'un soluté non volatil dans un solvant en diminue la pression de vapeur.

-La diminution de la pression de vapeur dépend du nombre de particules de soluté en solution

La présence d'un soluté non volatil diminue le nombre de molécules de solvant par volume et à la surface de la solution, réduisant la tendance des molécules de solvant à quitter la solution.

-La température à laquelle la pression de vapeur de la solution est égale à 101.3 kPa sera plus élevée pour la solution que le solvant pur



L'abaissement de pression de vapeur s'écrit:

$$\Delta P = K_a \cdot C_l$$

C_l : molalité du soluté

K_a : une constante négative, dépendant du solvant et de la température.

2^{ème} loi de Raoult: Elévation du point d'ébullition

L'expérience montre que le point d'ébullition d'un solvant en solution est plus élevé que son point d'ébullition quand il est pur.

Cette élévation est donnée par :

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot C_l$$

C_l : la molalité

K_{eb} : constante d'élévation du point d'ébullition, ne dépend que du solvant pur.

3^{ème} loi de Raoult: Abaissement cryoscopique

On observe que les solutions sont congelées à une température plus basse que celle du solvant. Cet abaissement du point de congélation est donné par:

$$\Delta T_c = K_c \cdot C_o$$

K_c : constante cryoscopique, dépend du solvant seul

$$K_c(\text{eau}) = -1,86 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K.l.osmol}^{-1}$$

C_o : osmolarité totale de tous les solutés.

Propriétés électriques

Solutions ioniques aqueuses

Dissolution des ions dans l'eau

La force d'attraction assurant la cohésion des édifices cristallins est régie par la loi de Coulomb:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{qq'}{r^2}$$

q et q' : charge de l'anion et du cation

r : distance entre ces deux ions.

ϵ_0 : permittivité du vide.

Si l'on plonge un cristal de NaCl dans l'eau ($\epsilon_{\text{eau}} = 80 \epsilon_0$), la force d'attraction Coulombienne diminue de 80 \Rightarrow la distance entre les ions augmente \Rightarrow la liaison s'affaiblit encore d'avantage et l'expérience se termine par une dissolution complète du cristal.

Force ionique d'une solution

Elle caractérise l'état de la solution à l'égard de ses propriétés électrostatiques défini par:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i^I \cdot Z_i^2$$

Z_i : charge de l'ion

C_i : l'ionarité de la catégorie d'ion i , elle s'exprime en mole d'ions /l.

Activité – Concentration

Lorsque les solutions ioniques ne sont pas très diluées, il y'a des interactions entre les ions \Rightarrow on doit remplacer la notion de la concentration molaire C_m par celle d'activité A selon la relation:

$$A = \gamma C_m$$

A et C_m étant dans la même unité, le coefficient γ est sans unité.

Pour des forces ioniques très faibles, inférieures à 0,001,



$$A = C_m \quad (\gamma = 1).$$

Pour les forces ioniques égales ou supérieures à 0,1

le coefficient γ sera nettement inférieur à 1 et cela d'autant plus que la valence des ions en solution est élevée.

Propriétés électriques

Passage du courant

Les liquides tels que l'huile, l'eau pure et les solutions de glucose ou d'urée laissent peu ou pas du tout passer le courant électrique. Par contre les solutions ioniques aqueuses conduisent le courant électrique.

La résistance électrique R d'une solution électrolytique de résistivité ρ , placée dans une cuve de longueur l et section S a pour expression:

$$R = \rho \times \frac{l}{S}$$

R est en Ohm, ρ en Ohm.m
 l en m, S en m^2

La conductivité électrique ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ou Siemens. m^{-1}) est :

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

Mobilité ionique U

La mobilité ionique U d'un ion est la vitesse v de cet ion dans un champ électrique unitaire ($E = 1$ Volt/m).

Un ion de charge q placé dans un champ E est soumis à une force $F = qE$.

Sous l'influence de cette force, l'ion se déplace dans le solvant, mais il est freiné par la viscosité du milieu qui se manifeste par la force f définie selon la loi de Stocks:

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

Lorsque les 2 forces F et f sont égales, l'ion se déplace à vitesse constante:

$$\vec{v} = \frac{q \vec{E}}{6\pi\eta r}$$

L'expression de la mobilité s'écrit :

$$U = \frac{q}{6\pi\eta r}$$

U est fonction de la nature de l'ion (q , r) et du milieu dans lequel l'ion se déplace (η).

Dans SI, U est exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ en précisant bien que l'on est dans un champ électrique unitaire.

Existence de différence de potentiel

Quand un métal plonge dans une solution contenant l'un de ses sels, une différence de potentiel apparaît.

A l'équilibre, le travail thermodynamique de dissolution est alors égal au travail électrique de recombinaison des ions sur l'électrode:

$$R.T.\ln\frac{c_2}{c_1} = z.F.V$$

R : constante des gaz parfaits, C_2 : concentration du milieu 2, C_1 : concentration du milieu 1

z : charge, F : faraday, ($=N.e = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$), V : potentiel

La différence de potentiel réalisée entre les 2 solutions est donnée par la loi de NERST:

$$V = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Propriétés optiques

Les propriétés optiques des solutions constituent un moyen indispensable pour préciser la nature et la quantité du corps dissous.

Spectre électromagnétique

C'est un ensemble continu des ondes électromagnétiques connues, classées dans l'ordre de leur longueur d'ondes, de leur fréquence et de leur énergie.

$$\begin{array}{l} \text{Ondes radio} \leq \text{Ondes em} \leq \text{Ondes cosmiques} \\ E=10^{-9} \text{ eV} \qquad \qquad \qquad E=10^9 \text{ eV} \\ l = 1 \text{ km} \qquad \qquad \qquad l = 10^{-4} \text{ nm} \end{array}$$

La lumière appartient au domaine des ondes em

$$w = h\nu = hc/\lambda$$

w: énergie; h: constante de Planck; c: célérité de la lumière; ν : fréquence; λ : longueur d'onde.

Cette loi s'applique à tous les photons \longrightarrow Lumière

$$400 \text{ nm} \leq \text{visible} \leq 800 \text{ nm} \quad (\text{Energie} = 1 \text{ eV})$$

violet rouge

Analyse qualitative

La lumière blanche est polychromatique (comporte toutes les couleurs de l'arc en ciel).

Chaque couleur possède une longueur d'onde l . Si cette lumière traverse la solution d'un colorant, l'interaction avec les molécules du colorant est différente suivant la couleur du rayon incident : Certaines couleurs apparaissent noires et la plupart deviennent colorées. Dans ce dernier cas, les solutions réémettent des radiations, soit de même longueur d'onde que la radiation incidente, soit de longueur d'onde plus grande.

Analyse quantitative (Loi fondamentale de l'absorption (Loi de Beer-Lambert))

Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière émergente I décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur x du milieu absorbant augmente.

$$I = I_0 \cdot e^{-ax}$$

a : coefficient d'absorption, caractéristique du milieu et de la longueur d'onde considérés.

Dans le cas des solutions, la loi de Beer fait intervenir les concentrations.

$$I = I_0 \cdot e^{-e \cdot c \cdot x}$$

e est un coefficient caractéristique de la substance appelé coefficient d'extinction ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), x est l'épaisseur de la cuve (cm) et c la concentration de la solution (mol/L). Cette loi est vérifiée lorsque la solution est de $c < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

La relation fondamentale utilisée en spectrophotométrie est présentée sous la forme :

$$A = \log (I_0/I) = ecx$$

A est l'absorbance ou densité optique
 e est une caractéristique de la molécule. Plus e sera grand, plus la solution absorbe.
Absorbance et concentration étant proportionnelles, cette relation peut être utilisée pour réaliser des dosages.

On peut écrire en fonction de la transmission:

$$T = I / I_0 \quad \log T = -A$$

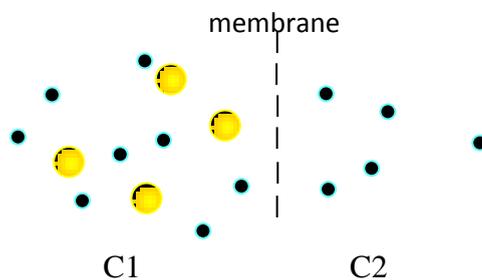
Diffusion en phase liquide

Applications médicales: Dialyse

Le phénomène : La diffusion à travers les pores d'une membrane est la dialyse

La perméabilité P dépend de la diffusibilité d'un soluté particulier, de l'épaisseur L de la membrane et de la surface utile des pores S' rapportée à la surface S de la membrane

P : perméabilité diffusive de la membrane au soluté $P = \frac{D}{L} \cdot \frac{S'}{S}$



Laisse passer ● et retient ●

Débit de la matière

Le débit de la matière ou transfert transmembranaire est donné dans le cas où le gradient de concentration est porté par l'axe ox perpendiculaire à la membrane par la 1ere loi de Fick.

$$J_d = \frac{dn}{dt} = -D_m \times S' \times \frac{dC_m}{dx}$$

D'où $S' = N \cdot S_{\text{pore}}$ représente l'aire des pores perméables au soluté

N : nombre de pores

D_m : coefficient de diffusion dans la membrane

En biologie, on utilise très souvent la perméabilité diffusive P de la membrane vis-à-vis le soluté :

$$J_d = \frac{dn}{dt} = -P \cdot L \cdot S \times \frac{dC}{dx}$$

Transfert diffusif

Dans le cas de l'absorption (absorption d'accumulation du soluté dans la membrane), le transfert est conservatif :

$$\frac{dJ_d}{dx} = 0 \Rightarrow J_d \text{ est uniforme dans la membrane}$$

$$D_m \times S \times \frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \Rightarrow \text{Le gradient } dC/dx \text{ est uniforme } \frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{L}$$

L'équation de Fick devient : $J_d = +P.S.\Delta C$

ΔC est généralement pris en valeur absolue.

Remarques

Il est nécessaire d'identifier avec soin le cas de la diffusion molécules neutres de celui de particules chargées.

- Une répartition de molécules neutres à l'équilibre, obéit uniquement à la loi de Fick (qu'il y ait ou non un champ électrique).
- Pour les particules chargées; la répartition dépend de la différence de concentration de l'espèce diffusante et de la différence de potentiel électrique à laquelle elle est soumise (s'il n'y a pas de champs électrique elle est similaire à celle d'une molécule neutre).

Dialyse

- Fonctions d'un rein normal
 - Régularise le taux de sodium et la quantité d'eau
 - Elimine les déchets
 - Produit les hormones
- Un rein malade :
 - Entraîne un surplus de liquide
 - N'élimine pas les déchets tels que : L'urée, la créatinine, le potassium.
 - Dérègle la production d'hormones contrôlant : la pression artérielle, la production de globules rouges, l'absorption de calcium.

Traitement

- Le traitement est une greffe de rein (artificiel ou réel) placé un peu au dessus de la vessie.
- En attendant la greffe on réalise une dialyse péritonéale.

La dialyse péritonéale: est l'épuration du sang en utilisant le péritoine comme filtre.

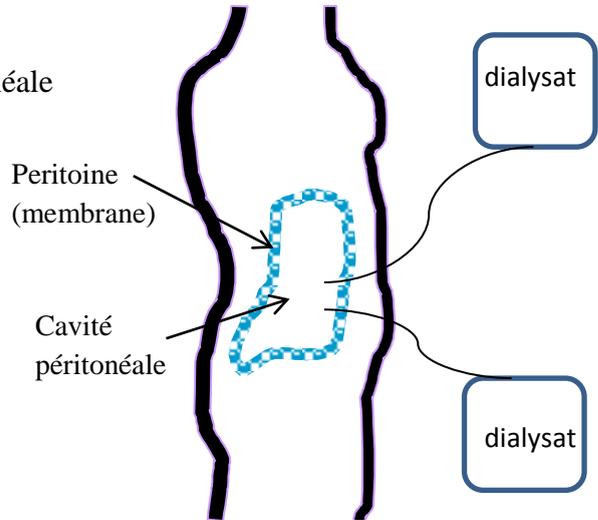
-Introduction du dialysat dans la cavité péritonéale

-Les déchets sont transférés

Sang → dialysat

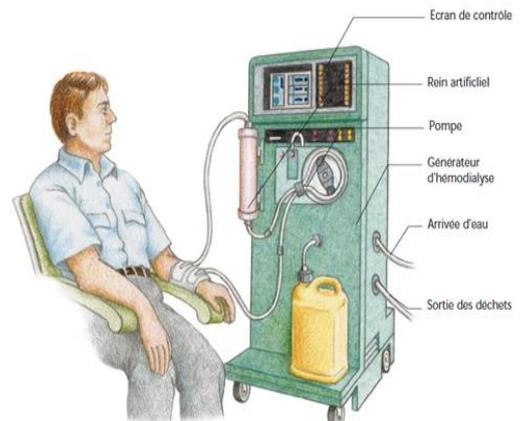
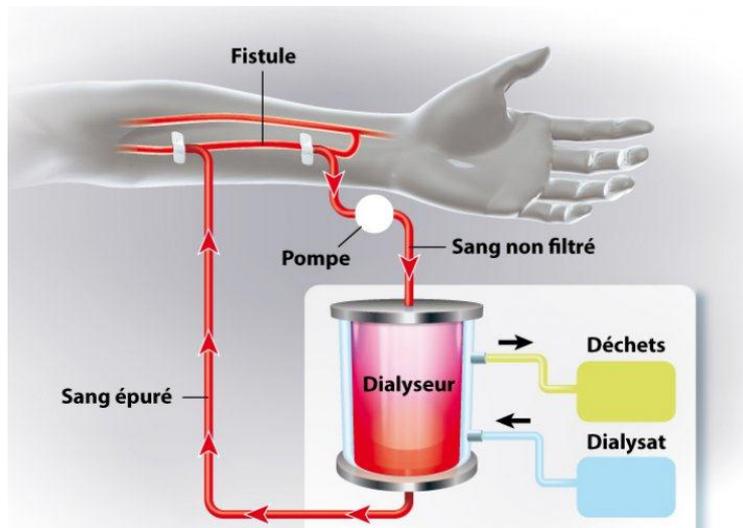
-Récupération du dialysat

- ➔ Peu de sélectivité pour la masse moléculaire
- ➔ Pertes protéiques à compenser
- ➔ Risques d'infection



Rein artificiel ou hémodialyse :

- méthode la plus ancienne, le malade est relié à une grosse machine appelée le dialyseur ou plus simplement un "rein artificiel". A l'intérieur, le sang est débarrassé de ses déchets et, une fois épuré, il est réintroduit dans le système circulatoire.
- Deux tuyaux, un pour le sang qui sort, un pour le sang qui rentre, reliant le bras du malade à la machine.





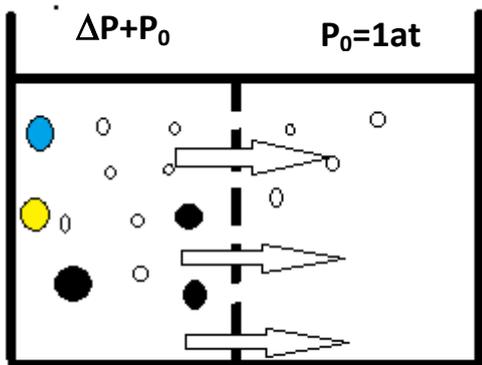
La membrane laisse diffuser les petites molécules comme l'urée et retient les protéines plus grosses.

Filtration

Hémofiltration

-Diffusion à travers une membrane sous l'effet d'une différence de pression

-Cette migration est limitée par la dimension des pores – Tamisage à l'échelle moléculaire : ultrafiltration



Debit volumique : Loi de Poiseuille

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{\pi \cdot n \cdot \Delta P \cdot r^4}{8 \eta l}$$

n: nombre de pores

r: rayon du pore

l: épaisseur

η : viscosité

$$J(\text{debit}) = \frac{dV}{dt} = -K_f \cdot \Delta P \left(\frac{m^3}{s} \right)$$

$$\text{avec } K_f = \text{permeabilite.hydraulique} = \frac{\pi \cdot n \cdot r^4}{8 \eta l}$$

Différence entre hémodialyse et hémofiltration

Hemodialyse HD

- La diffusion
- Utilise le gradient de concentration entre le plasma et le dialysat.
- L'intensité du transport dépend essentiellement du gradient de concentration et du coefficient de diffusion de la substance considérée.
- Elimine les les molécules de faible poids moléculaire et présentes en grand nombre comme l'urée, le potassium ou la créatinine.

Hémofiltration HFC

- La convection
- Utilise le gradient de pression hydrostatique artério-veineux
- Dépend du gradient de pression et de la taille des pores de la membrane ainsi de la viscosité
- Elimine les molécules dont le poids moléculaire est plus élevé mais dont la taille reste inférieure à celle des pores de la membrane, telle la myoglobine, et qui se trouvent en quantité faible dans le soluté

Sur le plan théorique les deux techniques sont donc complémentaires et le choix de l'une ou de l'autre devrait dépendre de la nature des substances que l'on souhaite éliminer.

Les solutions macromoléculaires et les colloïdes

Les biopolymères: notion de conformation

Définition: les colloïdes biologiques ou biopolymères sont des macromolécules de taille élevée dont le poids moyen est autour de 5 Kdalton.

Une macromolécule est une association covalente d'un ou d'un nombre limité de motifs chimiques simples (les monomères).

Leur taille est suffisamment grande pour qu'elles ne puissent traverser les membranes dialysantes.

Masse molaire minimale est de 5000 à 10000g

Le dalton est une unité de poids moléculaire qui correspond à un atome d'hydrogène (soit $1,66 \times 10^{-27}$ kg).

1 kilodalton = 1000 daltons. 1 Da = 1 g/mol.

Par exemple, une protéine a une masse molaire de 60 000 g/mol, cette masse est équivalente à 60 000 Da ou 60 kDa.

Exemple de macromolécules

➤ Polymères ou macromolécules artificielles

Depuis 1950, l'étude des propriétés physicochimiques des matières plastiques (nylons, polyesters, plexiglas, téflon...) a fait progresser considérablement celle des macromolécules biologiques.

➤ Biopolymères

La structure chimique est extrêmement variée:

Acides nucléiques, protéines, polysides (amidon, glycogène, la cellulose formée à partir du glucose)....

Principe général de la détermination des conformations

De nombreuses propriétés physiques et biologiques des macromolécules dépendent de la forme de la particule en solution c.a.d son organisation spatiale ou conformation.

Par comparaison entre les mesures effectuées sur une macromolécule réelle et les paramètres calculés pour divers modèles, on détermine la configuration la plus probable du polymère inconnu.

Colloïdes

L'état colloïdal est un état assez mal défini, intermédiaire entre celui de la solution vraie et la suspension.

Solutions colloïdales: des systèmes où se trouvent en suspension dans une phase dispersante qui peut être un gaz, un liquide ou un solide des ensembles moléculaires très finement divisés, mais où existent des interactions entre les constituants.

Sols et gels

Un des gros intérêts des solutions colloïdales est de former des gels, sorte de réseaux moléculaires entre lesquelles le solvant et les petites molécules peuvent circuler librement.

Lorsque les mailles du réseau deviennent lâches (diminution des interactions entre les constituants du colloïde) la solution colloïdale devient liquide un sol. Cette transformation dépend fortement de la température.

Exemple: Dans le cytoplasme des cellules, les protéines sont à une concentration très élevée → c'est un gel.

Propriétés physiques des solutions macromoléculaires

(isolement des macromolécules à partir des mélanges complexes, détermination de leur masse molaire et étude de leur forme ou de leur association entre elles ou avec des petites molécules).

Propriétés colligatives des macromolécules

❖ Cryoscopie: inutilisable

Exemple: Une solution de 70g/l d'albumine ($M=70000$) est une solution millimolaire $\Delta\theta = 2.10^{-3}$ degré. De plus une erreur très importante à cause de la présence inévitable d'impuretés micromoléculaires.

❖ Pression osmotique: mesure d'une grande utilité.

La formule de VAN'T HOFF pour les solutions macromoléculaires:

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

C: concentration pondérale

M: masse molaire

Π : pression osmotique

Exemple: Appliquée à la solution d'albumine précédente, on obtient 22,4 cm d'eau à 0°C.

→ Cette relation nous permet de mesurer la masse molaire.

Les propriétés hydrodynamiques

Elles peuvent être étudiées en observant les déplacements que les macromolécules subissent dans le liquide sous l'effet de divers types de forces.

❖ Diffusion de translation

$$D = \frac{KT}{f}; \quad DM^{\frac{1}{3}} = \text{cste}$$

La diffusion est lente, le coefficient de diffusion est faible

Ces mesures de diffusion sont utiles pour interpréter correctement les mesures effectuées en ultracentrifugation.

❖ Ultracentrifugation: effectuée au moyen d'appareils tournant à vitesse très élevée, supérieure à 20 000 tours par minute.

C'est une des méthodes principales de séparation des macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques) et de mesure des masses moléculaires.

La masse molaire s'écrit:

ρ : masse volumique de la macromolécule en
suspension dans un liquide de masse volumique ρ_0

s: constante de sédimentation en (s)

$$M = \frac{RTs}{D(1 - \frac{\rho}{\rho_0})}$$

Les constantes de sédimentation sont

données en Svedberg (10^{-13})

Migration et phénomène de Donnan

Rappel du cours

Selon la nature de la tendance au mouvement on distingue trois modes de déplacements:

- **Migration** : la différence de potentiel électrique crée un **flux électrique**

- **Convection** : la différence de pression crée un flux de filtration

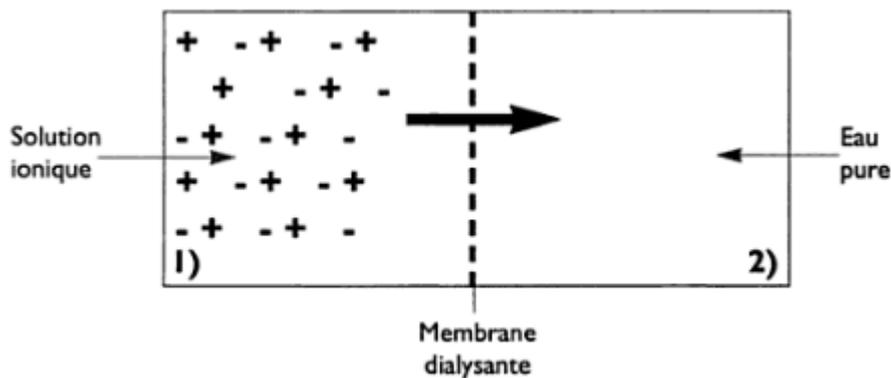
- **Diffusion** : la différence de concentration crée un **flux de diffusion**

Equilibre

Soient deux compartiments séparés par une membrane dialysante :

- **Le compartiment 1** contient une solution ionique seulement.

- **Le compartiment 2** contient de l'eau pure.



– Les ions diffusent et se retrouvent de part et d'autre de la membrane.

– La présence d'ions dans chacun des deux compartiments à des concentrations différentes se traduit par une différence de potentiel membranaire. Il s'agit de **potentiels électrochimiques**.

– Cette différence de potentiels électrochimiques est donnée par la loi de Nernst :

$$V_1 - V_2 = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

Z=valeur algébrique de la charge d'ion à considérer : Exemple : $Z(\text{Na}^+) = +1$, $Z(\text{SO}_4^{2-}) = -2$

F= constante de faraday=96500 coulombs

Les ions se sont repartis de part et d'autre de la membrane de façon homogène. $C_1 = C_2$

Il en résulte :

$$V_1 - V_2 = - \frac{RT}{ZF} \ln 1 = 0$$

Donc : $V_1 = V_2$. Il y a égalité des potentiels électrochimiques

Effet Donnan

Donnan décrit pour la première fois ce phénomène en 1911.

Principe : le phénomène se caractérise à l'équilibre, c'est pourquoi on parle d'équilibre de Donnan.

On vient de voir que lorsqu'une solution ne contenant que des ions est séparée d'une solution d'eau pure, il y a égalité des potentiels électrochimiques. **Mais** : si dans l'un des compartiments il y a une protéine chargée, celle-ci a alors tendance à retenir les ions de signes opposés créant ainsi des inégalités de concentration ionique entre les compartiments. Il en résulte un équilibre caractérisé par une différence de potentiel membranaire non nulle : **c'est l'effet Donnan**.

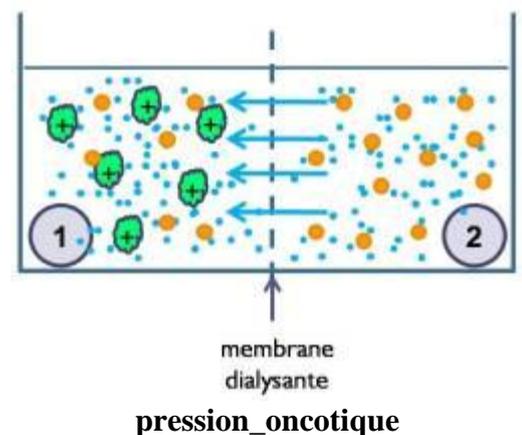
Exemple :

-Si l'on oppose à travers une membrane dialysante une solution de macromolécules ionisées $M-Na^+$ à une solution aqueuse de Na^+Cl^- par exemple, les concentrations des ions diffusibles de part et d'autre de la membrane ne peuvent s'égaliser à cause de la présence de macromolécules chargées qui ne diffusent pas.

-Il y a du côté des macromolécules un excès d'ions diffusibles, d'où une pression supérieure à la pression osmotique normale, cette nouvelle pression porte le nom **de pression oncotique**.

Les deux compartiments renferment une solution saline contenant de l'eau et des ions capables de traverser librement la membrane (ions diffusibles).

L'équilibre est perturbé par la présence dans le compartiment 1 d'une macromolécule M chargée non diffusible.



Remarques

-Bien que les concentrations ne soient pas égales, il est important de comprendre que **l'équilibre de Donnan respecte les lois de l'électroneutralité**. Chacune des solutions est électriquement neutre

-Le signe du potentiel dépend de la localisation de la protéine. Tout compartiment a même signe que la protéine qu'il contient

Exemple : si la protéine dans le compartiment 1 est chargée négativement le potentiel du compartiment 1 sera négatif

Exemple de migrations

Une membrane **dialysante** sépare une cuve en 2 compartiments (1) et (2) de **même volume**. Toutes les expériences sont réalisées à **la même température**.

Exemple 1 : Absence de macromolécule

On considère dans :

- le compartiment (1) un sel NaCl de concentration C
- le compartiment (2) un sel NaCl de concentration C'

Etat initial		Etat d'équilibre	
$[\text{Na}^+]_1 = C$	$[\text{Na}^+]_2 = C'$	$[\text{Na}^+]_1 = \frac{C+C'}{2}$	$[\text{Na}^+]_2 = \frac{C+C'}{2}$
$[\text{Cl}^-]_1 = C$	$[\text{Cl}^-]_2 = C'$	$[\text{Cl}^-]_1 = \frac{C+C'}{2}$	$[\text{Cl}^-]_2 = \frac{C+C'}{2}$

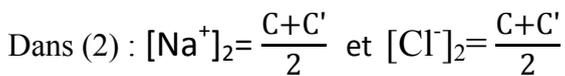
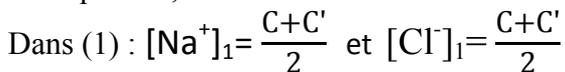
Nous avons donc dans(1):



Et dans (2):



A l'équilibre, nous avons:



D'après la loi de Nerst nous avons dans ce cas égalité des potentiels électrochimiques $V_1 = V_2$

Exemple 2: Présence d'une macromolécule non dissociée

On considère dans :

- le compartiment (1): une macromolécule non dissociée de concentration C
- le compartiment (2): un sel NaCl de concentration C'

Nous avons donc dans(1): $[\text{M}] = C$

Et dans (2): $[\text{NaCl}]_2 = C' \longrightarrow [\text{Na}^+]_2 = C' \text{ et } [\text{Cl}^-]_2 = C'$

Les ions Na^+ et Cl^- diffusent de (2) vers (1) jusqu'à équilibre cad $[\text{Na}^+]_1 = [\text{Na}^+]_2$ et $[\text{Cl}^-]_1 = [\text{Cl}^-]_2$

Etat initial		Etat d'équilibre	
$[\text{M}]_1 = C$	$[\text{Na}^+]_1 = C'$	$[\text{M}]_1 = C$	$[\text{Na}^+]_2 = \frac{C'}{2}$
	$[\text{Cl}^-]_1 = C'$	$[\text{Na}^+]_1 = \frac{C'}{2}$	$[\text{Cl}^-]_2 = \frac{C'}{2}$
		$[\text{Cl}^-]_1 = \frac{C'}{2}$	$[\text{Cl}^-]_2 = \frac{C'}{2}$

A l'état d'équilibre, le flux ionique (1) > le flux ionique (2) \longrightarrow l'eau diffuse de (2) vers (1) à cause de la pression osmotique $\Delta\pi$ qui est due uniquement à la macromolécule. Cette pression osmotique est dite oncotique

$$\Delta\pi = (\Delta C_{\text{ions}} + \Delta C_{\text{macromolécule}})RT = C_{\text{macromolécule}} RT = \text{Pression oncotique}$$

Pour empêcher la diffusion de ce flux d'eau il faut appliquer une pression opposée à $\Delta\pi$

Exemple 3 : Effet Donnan

On considère dans :

-le compartiment (1) un sel NaCl de concentration C

-le compartiment (2) un sel NaCl de concentration C et une macromolécule chargée de concentration C'

Nous avons donc dans (1): $[\text{NaCl}]_1 = C$ $[\text{Na}^+]_1 = C$ et $[\text{Cl}^-]_1 = C$

Dans (2): $[\text{NaCl}]_2 = C$ \longrightarrow $[\text{Na}^+]_2 = C$ et $[\text{Cl}^-]_2 = C$

$[\text{M}^{z-}]_2 = C'$ \longrightarrow $[\text{M}^{z-}]_2 = C'$ et $[\text{zNa}^+]_2 = zC'$

La macromolécule M ne diffuse pas.

Etat initial	Etat d'équilibre														
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">$[\text{Na}^+]_1 = C$</td> <td style="padding: 5px;">$[\text{M}^{z-}]_2 = C'$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">$[\text{Cl}^-]_1 = C$</td> <td style="padding: 5px;">$[\text{zNa}^+]_2 = zC'$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;"></td> <td style="padding: 5px;">$[\text{Na}^+]_2 = C$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;"></td> <td style="padding: 5px;">$[\text{Cl}^-]_2 = C$</td> </tr> </table>	$[\text{Na}^+]_1 = C$	$[\text{M}^{z-}]_2 = C'$	$[\text{Cl}^-]_1 = C$	$[\text{zNa}^+]_2 = zC'$		$[\text{Na}^+]_2 = C$		$[\text{Cl}^-]_2 = C$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">$[\text{Na}^+]_1 = C+x$</td> <td style="padding: 5px;">$[\text{M}^{z-}]_2 = C'$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">$[\text{Cl}^-]_1 = C+x$</td> <td style="padding: 5px;">$[\text{Na}^+]_2 = zC' + C - x$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;"></td> <td style="padding: 5px;">$[\text{Cl}^-]_2 = C - x$</td> </tr> </table>	$[\text{Na}^+]_1 = C+x$	$[\text{M}^{z-}]_2 = C'$	$[\text{Cl}^-]_1 = C+x$	$[\text{Na}^+]_2 = zC' + C - x$		$[\text{Cl}^-]_2 = C - x$
$[\text{Na}^+]_1 = C$	$[\text{M}^{z-}]_2 = C'$														
$[\text{Cl}^-]_1 = C$	$[\text{zNa}^+]_2 = zC'$														
	$[\text{Na}^+]_2 = C$														
	$[\text{Cl}^-]_2 = C$														
$[\text{Na}^+]_1 = C+x$	$[\text{M}^{z-}]_2 = C'$														
$[\text{Cl}^-]_1 = C+x$	$[\text{Na}^+]_2 = zC' + C - x$														
	$[\text{Cl}^-]_2 = C - x$														

Comme $[\text{Na}^+]_2 > [\text{Na}^+]_1$ \longrightarrow n moles de Na^+ de concentration $x = \frac{n}{v}$ diffusent de (2) \rightarrow (1)

Condition d'électroneutralité \longrightarrow une concentration x de Cl^- diffuse de (2) \rightarrow (1)

Les macros ions M^{z-} attirent les ions Na^+ et repoussent Cl^- donc il y'a existence d'un champ électrique appelé **champ électrique transmembranaire**. Ce dernier est dirigé de (1) vers (2) cad du (+) vers (-) donc $V_1 > V_2$ ou $V_2 - V_1 < 0$ est le **potentiel de la membrane** et V_1 et V_2 sont les **potentiels électrochimiques**.

Nous pouvons dire que la face de la membrane en face de la macromolécule (chargée négativement) est chargée négativement et l'autre face est chargée positivement.

A l'équilibre nous pouvons écrire (loi de Nerst) : $V_2 - V_1 = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_2}{C_1}$

De manière générale cette dernière équation s'écrit :

Pour un ion I de valeur z \longrightarrow $V_2 - V_1 = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[I]_2}{[I]_1}$

Et pour un ion I' de valeur z' \longrightarrow $V_2 - V_1 = - \frac{RT}{z'F} \ln \frac{[I']_2}{[I']_1}$

Enfin l'équation d'équilibre de Donnan ou **Gibbs-Donnan** peut s'écrire :

$$-\frac{RT}{zF} \ln \frac{[I]_2}{[I]_1} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{[I']_2}{[I']_1} \quad \text{qui devient dans notre cas: } -\frac{RT}{zF} \ln \frac{[Na+]_2}{[Na+]_1} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{[Cl-]_2}{[Cl-]_1}$$

$$\ln \frac{[Na+]_2}{[Na+]_1} = -\ln \frac{[Cl-]_2}{[Cl-]_1} \quad \text{ou encore } \frac{[Na+]_2}{[Na+]_1} = \frac{[Cl-]_1}{[Cl-]_2}$$

La valeur de x est obtenue en remplaçant les concentrations correspondantes:

$$\frac{C+zC'-x}{C+x} = \frac{C+x}{C-x} \quad \Longrightarrow \quad x = \frac{4CC'}{4C+zC'}$$

A l'équilibre, le compartiment (2) est plus concentré que le compartiment (1) (présence de la macromolécule).

La pression osmotique s'écrit donc :

$$\Delta\pi = (\Delta C_{ions} + \Delta C_{macromolécule})RT = \Delta\pi = (\Delta C_{ions} + C_{macromolécule})RT$$

$C_{macromolécule} RT$ est la pression osmotique qui est due à la macromolécule. Elle est appelée **la pression oncotique**. Elle exprime le degré de facilité avec lequel les macromolécules attirent l'eau.

Par conséquent un flux d'eau traverse la membrane du milieu le (-) concentré vers le milieu le (+) concentré

Exemple : Si le taux de protéines diminue dans le plasma, l'eau fuit les vaisseaux pour aller dans les tissus avoisinants \Longrightarrow Œdèmes.

Electrophorèse des protéines

En 1892 H. Picton constate qu'il est possible, sous un champ électrique, de déplacer des particules chargées vers le pôle de signe opposé à leur charge.

En 1937, Arne Wilhelm Kaurin Tiselius met au point la première électrophorèse: l'électrophorèse libre. Cette technique lui a permis de séparer les protéines du sérum sanguin en appliquant un champ électrique. La solution est placée dans un tube en U de section carrée afin de réaliser des mesures optiques au travers du tube. Il a pu ainsi obtenir sur le pôle + des protéines de charge très négative comme l'albumine et sur le pôle - des protéines de charge plus positive comme les globulines.

Electrophorèse :

Méthode de séparation de particules chargées électriquement (séparation, caractérisation ou purification de molécules d'intérêt).

Electro : énergie électrique,

Phoresis : *phoros* (Grec) **porter, avoir en soi**

Applications principales :

- En biochimie et biologie moléculaire
- Séparation des protéines et des acides nucléiques

Principe:

L'électrophorèse est une technique permettant de déplacer des ions (molécules ayant perdu leur neutralité électrique) sous l'effet d'un champ électrique. Ceux-ci migrent vers leur électrode respective: les anions (chargés négativement) migrent vers l'anode (potentiel positif) et les cations (chargés positivement) migrent vers la cathode (potentiel négatif). En ce qui concerne les molécules non chargées, il n'existe pas de migration.

La particule chargée est soumise à:

- une force d'entraînement électrostatique donnée par:

$$\mathbf{F} = q \cdot \mathbf{E} \quad \text{avec } q = \text{charge nette en Coulomb}$$

$E = \text{champ électrique en V/m}$

- une force de frottement opposée:

$$\mathbf{f} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{r} \quad \eta : \text{coefficient de viscosité du milieu}$$

v : vitesse de déplacement

r : rayon de la macromolécule

A l'équilibre de ces 2 forces, la particule se déplace à vitesse constante : $q \cdot \mathbf{E} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}$

Du fait de leurs caractéristiques propres et des conditions de l'électrophorèse, la vitesse de migration et la distance parcourue dans la matrice par ces ions diffèrent. Cela permet ainsi de les séparer.

Les macromolécules à séparer sont déposées sur un **support** dont chaque extrémité est en contact avec **une solution tampon** conduisant le courant d'un pôle à l'autre.

Dans chaque solution tampon se trouve une **électrode**. Les électrodes sont reliées à un **générateur de courant** .

Lorsque le générateur envoie du courant, les molécules chargées se déplacent sur le support en direction de l'électrode de signe opposé à leur charge.

On peut déterminer 2 types d'électrophorèses:

L'électrophorèse dite "libre" en veine liquide (mise au point par Tisélius en 1937).

L'électrophorèse de zone sur support.

- **Electrophorèse en veine liquide.**

La migration dans ce type d'électrophorèse s'effectue au sein d'un liquide de composition déterminée soumis à un champ électrique de courant continu.

Avantage:

Permet une bonne détermination des mobilités électrophorétiques.

Inconvénients:

Appareillage coûteux.

La mise en œuvre est longue et délicate.

Les particules ne se séparent pas complètement mais il se forme des frontières mise en évidence par des méthodes optiques telles que l'absorption ultra-violette pour les protéines.

- **Electrophorèse de zone.**

Ce type d'électrophorèse utilise un support poreux pour stabiliser la phase liquide. Le support doit être homogène, poreux et inerte. Différents types de support peuvent être utilisés:

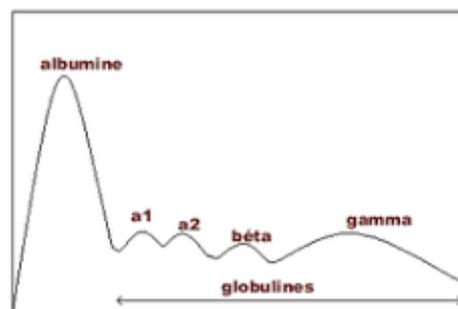
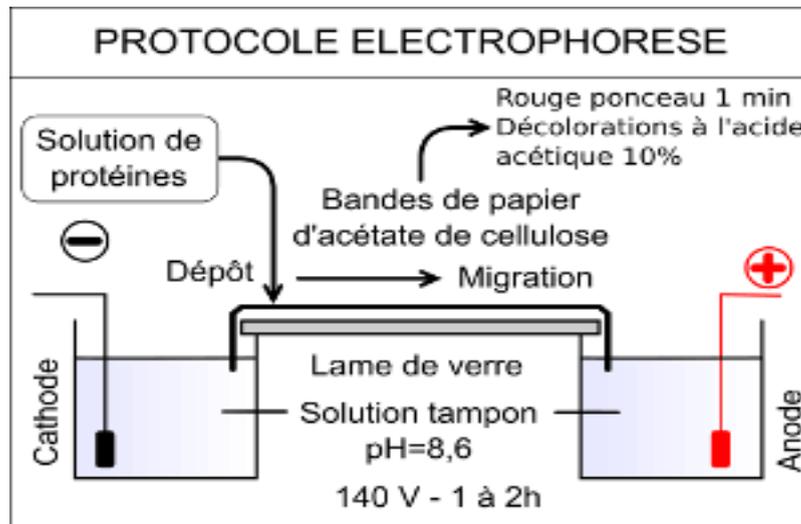
Support en papier ou acétate (la migration des mélanges s'effectue à la surface de celui-ci).

Support en polyacrylamide ou agarose (la migration des mélanges s'effectue à l'intérieur même du support).

Avantages:

Les fractions séparées migrent comme des "zones" individuelles.

La taille des mailles ("pores") pour les supports en gel peut influencer la vitesse de migration (ralentir le déplacement des grosses molécules).



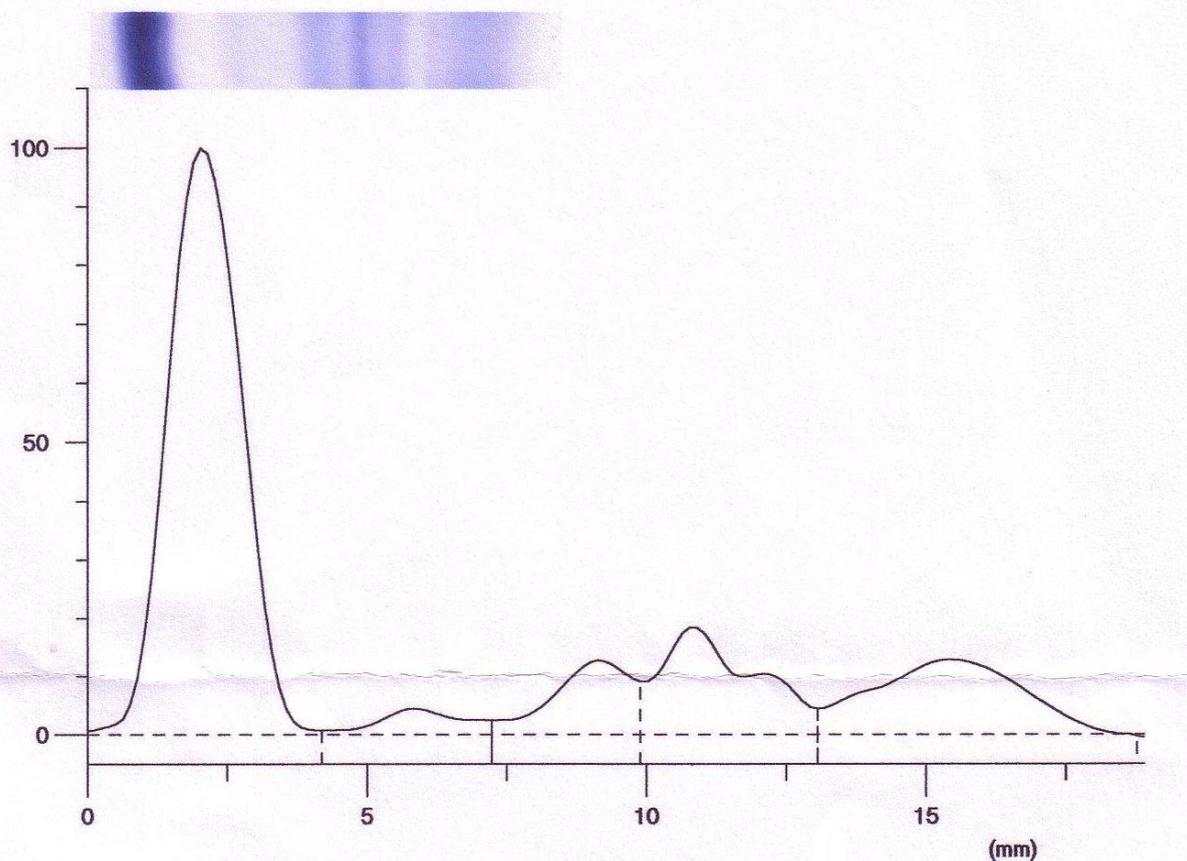
Les **protéines** sont des molécules qui portent des charges positives et négatives localisées sur les chaînes latérales des acides aminés. Elles adoptent des structures tridimensionnelles caractéristiques et certaines charges peuvent être exposées à la surface de la molécule, comme elles peuvent être enfouies au cœur de la molécule. L'analyse comparative des masses moléculaires va donc s'effectuer sur des protéines dénaturées de leurs structures tertiaires et secondaires.

Lorsqu'on applique une tension continue entre les extrémités d'un gel où a été déposé le mélange complexe de protéines, les protéines migrent au travers des mailles constituant le gel. Les mailles du gel retiendront moins les petites molécules qui auront alors la migration la plus grande. Les molécules les plus longues seront d'autant plus retenues entre les mailles du gel et auront une migration relative plus faible.

Différents procédés sont utilisés pour révéler la migration des protéines. La plus courante consiste en une coloration spécifique des protéines. Le gel est coloré et il fait apparaître un profil électrophorétique qui met en évidence des bandes dont l'intensité correspond partiellement à l'abondance dans le mélange et dont la position reflète la masse moléculaire relative. Enfin après coloration, les fractions protéiques sont mesurées par densitométrie.

Un protéinogramme est une électrophorèse des protéines sériques. Il s'agit d'un examen médical fréquent et peu coûteux. Il se présente sous la forme d'un tracé comprenant cinq fractions : **albumine**, **α_1 -globulines**, **α_2 -globulines**, **β -globulines** et **γ -globulines**.

N° de Dossier



Technique sur gel d'agarose

Index	Fraction	% Relatif	Conc. (g/l)	Normales (g/l)
1	Albumine	59.50%	39.86	35.00 ... 50.00
2	Alpha 1	2.98%	2.00	1.00 ... 4.00
3	Alpha 2	7.94%	5.32	5.00 ... 11.00
4	Beta	13.99%	9.37	6.00 ... 13.00
5	Gamma	15.60%	10.45	7.00 ... 16.00
Total			67.00	60.00...80.00

Rapport A/G 1.47