

*UE3-1 : Biophysique*

---

Chapitre 2 :

# Propriétés des milieux aqueux

Professeur Alessandro VILLA

---

Année universitaire 2010/2011

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.1. Solutions et solutés

- 2.1.1. L'eau, solvant biologique
- 2.1.2. Solutions
- 2.1.3. Concentrations
- 2.1.4. Osmolarité

## 2.2. Rappel de thermodynamique

- 2.2.1. I. Principe: conservation de l'énergie
- 2.2.2. II. Principe: le désordre augmente spontanément
- 2.2.3. Energie libre: indicateur des réactions spontanées
- 2.2.4. Mouvement Brownien
- 2.2.5. Potentiel chimique

## 2.3. Diffusion

- 2.3.1. Diffusion passive non ionique
- 2.3.2. Diffusion osmotique
- 2.3.3. Diffusion ionique

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.1. Solutions et solutés

### 2.1.1. L'eau, solvant biologique

La vie est apparue dans l'eau liquide

**60 à 70% du poids de l'organisme**

70% : milieu intracellulaire  
20% : fluide interstitiel (lymphe)  
7% : plasma sanguin  
3% : lumière intestinale

→ chaleur de vaporisation élevée

**2245 kJ.kg<sup>-1</sup>**

rôle dans THERMOREGULATION (évaporation sueur)

	T fusion [°C]	T ébullition [°C]	chaleur de vap. [kJ.kg <sup>-1</sup> ]
<b>eau</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>2245</b>
méthanol	-98	65	1093
éthanol	-117	78	848
propanol	-127	97	682

# 2. Propriétés des milieux aqueux

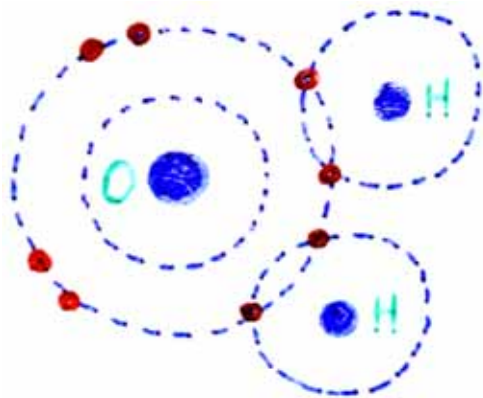
## 2.1. Solutions et solutés

### 2.1.1. L'eau, solvant biologique

#### 2.1.1.1. Géométrie particulière

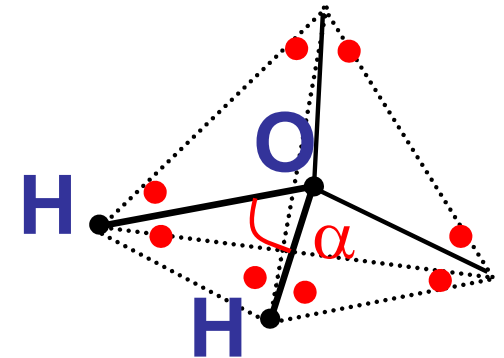
### Structure électronique externe de l'atome O

- 2 doublets libres :  $2e^-$  dans l'état  $2s$   
 $2e^-$  dans l'état  $2p_x$
- 2 électrons liants :  $1e^-$  dans l'état  $2p_y$   
 $1e^-$  dans l'état  $2p_z$



**Hybridation des orbitales:** tous les électrons initialement placés dans les cases quatiques  $2s$  et  $2p$  vont se placer sur un niveau énergétique et numérique équivalent.

**symétrie tétrahédrique**



$$\alpha \simeq 104^{\circ}30'$$

Tétrahédre parfait si orbitales identiques  $\Rightarrow \alpha = 109^{\circ}28'$

**Répulsion** entre doublets libres > entre doublet libre et liant > entre doublets liants

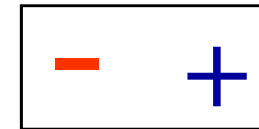
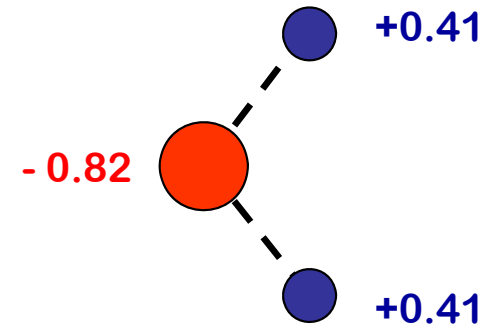
# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.1. Solutions et solutés

### 2.1.1. L'eau, solvant biologique

#### 2.1.1.2. L'eau est un dipole

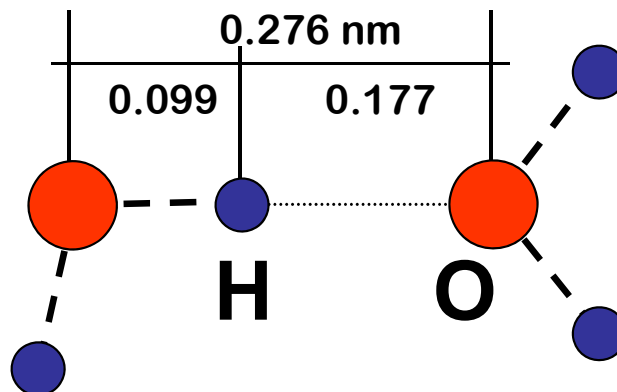
Oxygène électronégatif → asymétrie



→ Moment dipolaire  $\mu = 1.84$  Debye

→ perméabilité de la double couche PL à l'EAU

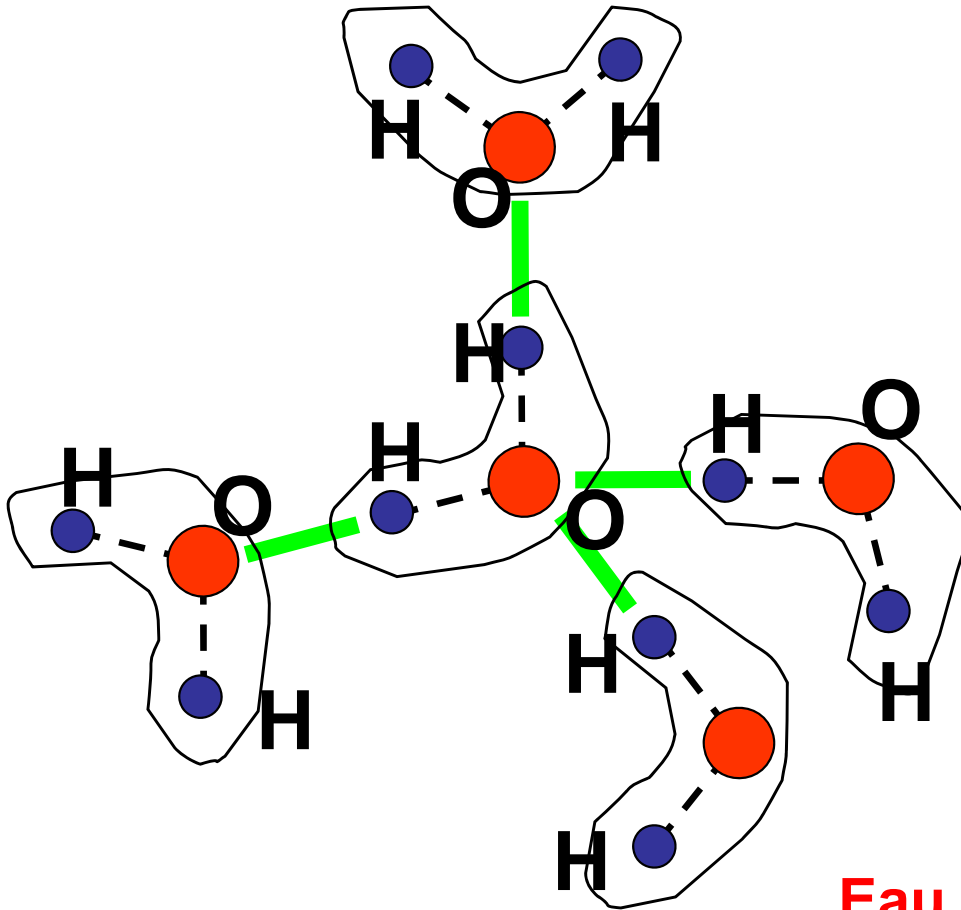
→ formation des liaisons H: interaction de type électrostatique entre H et O



## 2. Propriétés des milieux aqueux

### 2.1. Solutions et solutés

#### 2.1.1. L'eau, solvant biologique



Eau solide (glace): Cristal  
4 liaisons hydrogène  
(2 par O + 2 par H)

Eau liquide: pseudo Cristal Fluide  
 $\approx 3.4$  liaisons hydrogène

$\Rightarrow$  structure plus compacte

durée de vie d'une liaison H de  $10^{-8}$  à  $10^{-11}$  s

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.1. Solutions et solutés

### 2.1.1. L'eau, solvant biologique

#### 2.1.1.3. L'eau est un solvant

constante diélectrique élevée ( $\epsilon_r \text{ eau} = 80$ ) , forte polarité

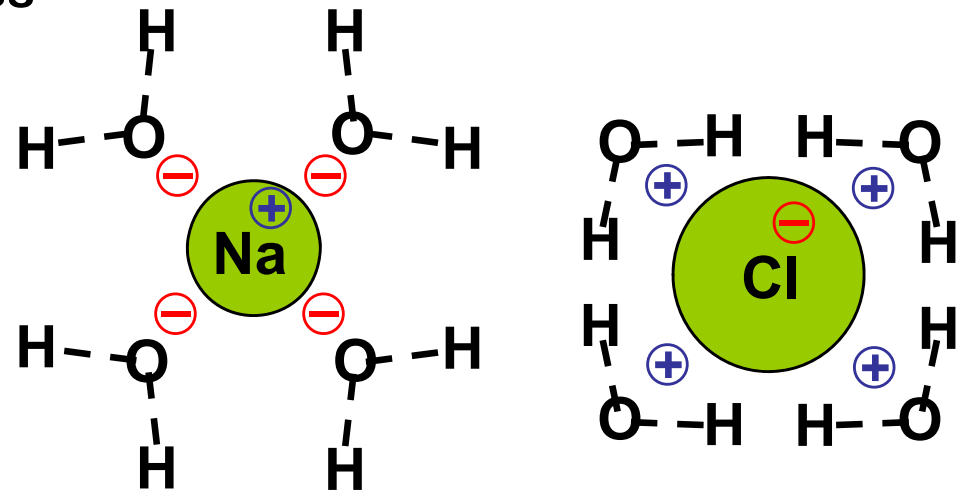
→ dissociation des composés ioniques

Les IONS attirent les dipôles de l'eau

→ SOLVATATION

$\propto$  charge

$1/\propto$  rayon



• TAILLE des ions : les + petits = les + encombrants

car le réseau d'eau est mieux organisé (liaisons H entre les molécules d'eau)

non solvatés :  $K^+ > Na^+ > Li^+$

solvatés :  $Li^+ > Na^+ > K^+$

• MOBILITE des ions : mobilité dans champ électrique  $E$  est  $1/\propto$  taille  
→  
 $K^+$  et  $Cl^-$  même taille hydratée = même mobilité.

## 2. Propriétés des milieux aqueux

### 2.1. Solutions et solutés

#### 2.1.2. Solutions

**Solution** = mélange constitué par un solvant (*généralement liquide*)  
qui dissout un soluté (*généralement solide*)

**SOLVANT :** liquide (en abondance)  
**SOLUTES :** solides, liquides, gaz.

**Solution idéale** : solution dont le volume est égal à la somme du volume de solvant et des volumes des solutés  
: il n'y a pas d'interaction entre les molécules de solvant et les molécules des solutés

**Solvation**: association moléculaire entre un soluté et son solvant

#### 3.1.3. Concentrations

**CONCENTRATION** → proportion relatives

**C. pondérale** → masse / volume de solution [kg/l] [g/100ml]



# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.1. Solutions et solutés

### 2.1.3. Concentrations

• C. molaire (molarité) → **moles / volume de solution** = C. pondérale / masse molaire

Urée (PM = 60)

6g/l urée →

6/60 = 0,1 mole/l = 100 mmole/l

Hémoglobine (PM = 60 000)

6g/l Hb →

6/60000 = 0,1 mmole/l

• C. molale (molalité) → **nb de moles de soluté / masse de solvant** solvant=gén. eau

= molarité qd [ ] faible

dans 1 litre solution : masse solvant ≈ 1 kg.

≠ molarité qd [ ] forte

dans 1 litre solution : masse solvant < 1kg.

• Fraction molaire → **nb de moles de soluté / total du nb de moles de solution**

$$f_s = \frac{n_s}{n_{H_2O} + n_s}$$

$n_s$  = nombre de molécules de soluté

$n_{H_2O}$  = nombre de molécules de solvant (eau)

pour une solution constituée par  $m$  composés  
(dont l'un est le solvant),

$n_i$  = nb. de moles pour le composé (i)

⇒

$$f_i = n_i / (n_1 + \dots + n_m)$$

$f_i$  fraction molaire du composé (i)

• Concentration équivalente → **nb. de charges électriques / volume de solution**

ion avec valence  $Z$



$$C_{eq} = |z| \times \text{molarité}$$

Exemple:  $CaCl_2$   $10^{-3}$  mole/l →  $1 \times Ca^{2+}$  et  $2 \times Cl^-$

$$C_{eq} Ca^{2+} = 1 \times 10^{-3} \times 2 \text{ Eq/l} = 2 \text{ mEq/l}$$

$$C_{eq} Cl^- = 2 \times 10^{-3} \times 1 \text{ Eq/l} = 2 \text{ mEq/l}$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.1. Solutions et solutés

### 2.1.4. Osmolarité

**OSMOLARITE = nb. de particules soluté / litre de solution**

**1 osmole/litre =  $6 \times 10^{23}$  particules/litre**

#### A. MOLECULES NON DISSOCIABLES

1 molécule → 1 particule  
osmolarité = molarité

*Exemple: Glucose (Glu) PM=180*

*27 g/l Glu ⇒  $27/180 = 0.15$  osmole/l*

#### B. MOLECULES DISSOCIABLES

1 molécule → plusieurs particules

$\alpha$  : degré de dissociation (en %), nombre relatif de molécules dissociées

$\beta$  : nombre d'ions créés par la dissociation

**OSMOLARITE = MOLARITE · (1 +  $\alpha \cdot (\beta - 1)$ )**

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.1. Solutions et solutés

### 2.1.4. Osmolarité

$$\text{OSMOLARITE} = \text{MOLARITE} \cdot (1 + \alpha \cdot (\beta - 1))$$

#### B1. TOTALEMENT dissociés

- NaCl PM=58.5 ( $M_{\text{Na}}=23$   $M_{\text{Cl}}=35.5$ )

$$9 \text{ g/l } [\text{Na}^+\text{Cl}^-] \Rightarrow 9/58.5 = 0.15 \text{ mole/l}$$

$$\alpha = 1 \quad \beta = 2$$

$$\begin{aligned} &0.15 \text{ mole/l } \text{Na}^+ \\ &+ 0.15 \text{ mole/l } \text{Cl}^- \\ &= 0.30 \text{ osmole/l} = 300 \text{ mosm/l} \end{aligned}$$

- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> PM=142 ( $M_{\text{Na}}=23$   $M_{\text{S}}=32$   $M_{\text{O}}=16$ )

Combien de particules?

$$\alpha = 1 \quad \beta = 3$$



Combien de grammes pour 300 mOsm/l?  $0.3/3 = 0.1 \text{ mole/l} \Rightarrow 0.1 \times 142 = 14.2 \text{ g/l}$

#### B2. PARTIELLEMENT dissociés

- CH<sub>3</sub>COOH (Acide acétique, Ac)

$$\alpha = 0.1 \quad \beta = 2 \Rightarrow 3 \text{ particules:}$$

$$\begin{aligned} &0.9 \text{ mole } \text{Ac} \text{ non dissocié} \\ &+ 0.1 \text{ mole } \text{H}^+ \\ &+ 0.1 \text{ mole } \text{CH}_3\text{COO}^- \\ \hline &= 1.1 \text{ osmole} \end{aligned}$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.2. Rappel thermodynamique

### 2.2.1. Premier principe : conservation de l'énergie

#### ENERGIE

U = énergie interne du système

q = chaleur ajoutée au système

w = travail effectué par le système

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = q - w \quad (1)$$

#### ENTHALPIE

H = enthalpie

P = pression

V = volume

$$H = U + PV \quad (2)$$

**BIOLOGIE** : souvent TEMPERATURE et PRESSION constantes  
VOLUME variable

→ séparons deux sortes de travail:  $w = P\Delta V + w'$  (3)

Pour une variation de volume (eq. 2) →  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V + \cancel{\Delta V}$  ← P cte

$q_p = q$  à P cte. !!

en substituant avec l'(eq. 1)

$$\Delta H = q_p - w + P\Delta V$$

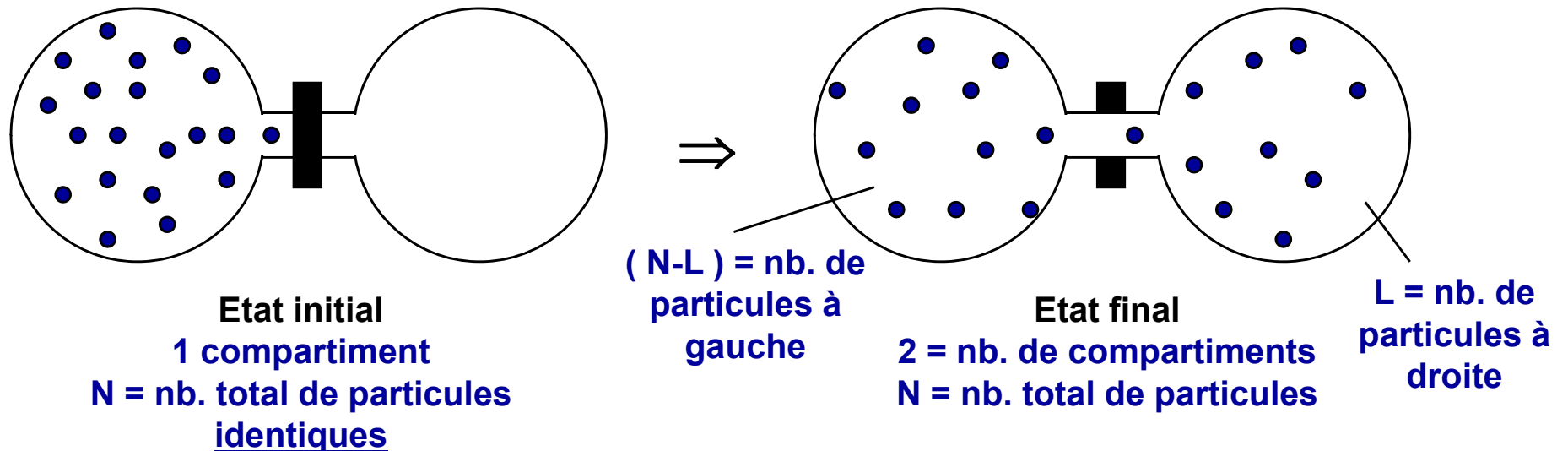
en substituant avec l'(eq. 3)

$$\Delta H = q_p - w' \quad (4)$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.2. Rappel thermodynamique

### 2.2.2. Second Principe: le désordre augmente spontanément



- Nombre total de cas pour placer N particules dans l'un des 2 compartiments:  $W_{TOT} = 2^N$
- Nombre de cas pour placer L particules parmi N dans l'un des 2 compartiments:  $W_L = N! / L! (N-L)!$

→ Chercher Prob max. d'un état proche de  $L=N / 2$ :  
N=10 → Prob (L=[4,5,6]) = 66%  
N=50 → Prob (L=[20...30]) = 88%  
N=10<sup>23</sup> → Prob ≈ 100%

## ENTROPIE

$$S = -k_B \cdot \sum \text{Prob}_i \cdot \text{Log}(\text{Prob}_i) \Rightarrow S = k_B \cdot \text{Log}(W) \quad (5)$$

S = entropie  
W = nb. d'états  
 $k_B$  = Cte. de Boltzmann  
T = température  
q = chaleur

$$S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} = \Delta S \geq \frac{q}{T} \Rightarrow T \cdot \Delta S \geq q \quad (6)$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.2. Rappel thermodynamique

### 2.2.3. Energie libre: indicateur des réactions spontanées

G = énergie libre de GIBBS  
A = énergie libre

$$G = H - TS \quad (7)$$

$$A = U - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\underline{T \text{ cte}} \rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\underline{P \text{ cte}} \rightarrow \Delta H = q_p - w' \quad (4) \rightarrow \Delta G = q_p - w' - T\Delta S \quad (8)$$

$$w' = w - P\Delta V \quad (3) \rightarrow w' = 0 \text{ si le système ne peut effectuer que du travail pression x volume !!}$$

$$T\Delta S \geq q \quad (6) \rightarrow \Delta G \leq q_p - q$$

$\Delta G \leq 0 \Rightarrow$  processus exergoniques (qui se passent spontanément)

$\Rightarrow$  couplage possible avec d'autres réactions

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	
-	+	$\Delta H < 0$ favorisé ( <u>exothermique</u> ) $\Delta S > 0$ favorisé	$\Rightarrow$ spontané ( <u>EXERGONIQUE</u> ) à toute $T^\circ$
-	-	$\Delta H < 0$ favorisé ( <u>exothermique</u> ) $\Delta S < 0$ defavorisé	$\Rightarrow$ seulement pout $T^\circ < \Delta H / \Delta S$
+	+	$\Delta H > 0$ defavorisé ( <u>endothermique</u> ) $\Delta S > 0$ favorisé	$\Rightarrow$ seulement pout $T^\circ > \Delta H / \Delta S$
+	-	$\Delta H > 0$ defavorisé ( <u>endothermique</u> ) $\Delta S < 0$ defavorisé	$\Rightarrow$ NON spontané ( <u>ENDERGONIQUE</u> ) à toute $T^\circ$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.2. Rappel thermodynamique

2.2.3. Energie libre: indicateur des réactions spontanées



$$\Delta G = ?$$

$$\Delta G = \bar{G}_C + \bar{G}_D - (\bar{G}_A + \bar{G}_B)$$

$\bar{G}_A$  = énergie libre molaire partielle de A

**Principe de superposition:** dans une réaction générale la variation de l'énergie libre est égale à la différence entre la somme des énergies libres des produits et la somme des énergies libres des réactants.



$$\Delta G_1$$

$\Delta G_1 \geq 0 \Rightarrow$  endergonique



$$\Delta G_2$$



$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 < 0 \leftarrow \Delta G_2 < 0 \text{ et } |\Delta G_2| > |\Delta G_1|$$

MEMBRANE  $\Rightarrow$  COMPARTIMENTS  $\Rightarrow$  PROPRIETES  $\neq$

MEMBRANE HYDROPHOBE

- empêche diffusion de MACROMOLECULES
- freine diffusion PASSIVE de SOLUTES HYDROPHILES et IONS



PROTEINES

- transporteurs membranaires SPECIFIQUES
  - permettent diffusion FACILITEE
- $\Rightarrow$  au mieux  $\equiv$  égalité des [ ]

TRANSPORTS  $\times$  TRANSFORMATION ENERGETIQUE

pour remonter les GRADIENTS entre LEC et LIC  $\Rightarrow$

↓  
TRANSPORT ACTIF

TRANSPORT SOLUTE VERS POTENTIEL ELECTROCHIMIQUE + ELEVE (endergonique)

$\times$

HYDROLYSE D'ATP (exergonique)

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.2. Rappel thermodynamique

### 2.2.4. Mouvement Brownien

#### 2.2.4.1. Introduction

1827 Robert BROWN (botaniste) : agitation des pollens au microscope

- initialement : il existe des forces fluctuantes qui agissent sur les particules

Généralisation du phénomène (Einstein, 1906; Smoluchowski, 1906; Perrin, 1920)

Le mouvement Brownien décrit le déplacement d'une particule dans un fluide, ce mouvement est attribué aux forces de collision qu'exercent toutes les molécules du fluide sur la particule considérée.

air , T 20 degrés C  $\Rightarrow$  nb. de collisions sur une sphère de rayon 1  $\mu\text{m}$   $> 10^{16}/\text{sec}$

eau , T 20 degrés C  $\Rightarrow$  nb. de collisions sur 1 molécule d'eau  $> 10^{14}/\text{sec}$

Les forces qui agissent sur une particule sont **déterministes** (on connaît bien les équations).

Mais .....

... on ne connaît pas la position de toutes les particules

$\Rightarrow$  on n'arrive pas à calculer exactement le résultat sans connaître les conditions initiales du système  $\Rightarrow$  il y a une part d'**indétermination**



# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.2. Rappel thermodynamique

### 2.2.4. Mouvement Brownien

#### 2.2.4.2. Théorie cinétique

La **Théorie Cinétique** permet de démontrer que même en ignorant le détail de toutes les forces nous pouvons calculer exactement l'énergie cinétique **moyenne**  $\langle E_{\text{cin}} \rangle$ :

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

T = température absolue [°K]

$k_B$  = Cte. de BOLTZMANN

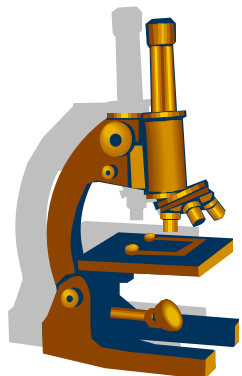
=  $R / N_A = 8.314 \text{ [J.°K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}] / 6 \cdot 10^{23}$

=  $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ [J.°K}^{-1}]$

#### Cas d'une solution diluée

↓ [ ] de particules  $\Rightarrow$  ↓ interactions entre particules  $\Rightarrow$   $\approx$  gaz parfait

La **Théorie Cinétique** permet de calculer la pression exercée par des particules identiques en f() de leur concentration:



$$P = \frac{2}{3} \cdot \langle E_{\text{cin}} \rangle \cdot \frac{N}{V}$$

$$P = k_B \cdot T \cdot C$$

P = pression [Pascal] [Pa] = [N.m<sup>-2</sup>]

N = nombre de molécules

V = volume occupé par N molécules [m<sup>3</sup>]

C = concentration moléculaire [m<sup>-3</sup>]

T = température absolue [°K]

$k_B$  = Cte. de BOLTZMANN [J.°K<sup>-1</sup>]

[J] = [N.m]

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.2. Rappel thermodynamique

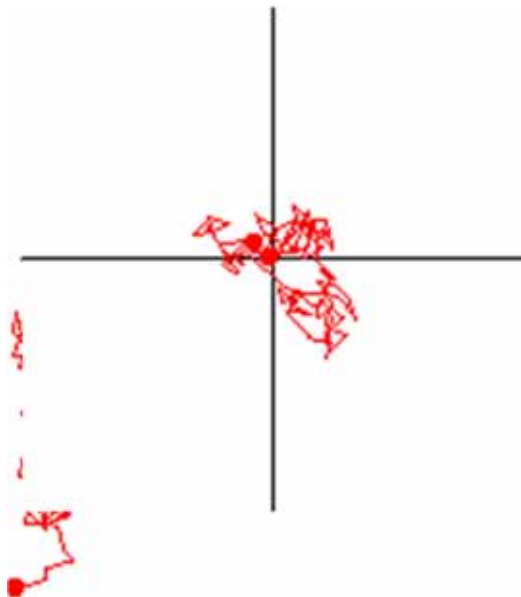
### 2.2.4. Mouvement Brownien

#### 2.2.4.3. Distance parcourue par une particule

1. Nous ne pouvons faire un calcul que sur la **moyenne**.
2. Les collisions sont toutes **au hasard**, chaque 'pas' est indépendant du 'pas' précédent.

Est-il possible de calculer la distance parcourue par une particule après un temps donné?

Marche aléatoire, après 100 'pas', à partir du centre:



On ne peut jamais connaître à l'avance la direction du mouvement; toutefois, on peut calculer le carré de la distance moyenne parcourue ( $\langle x^2 \rangle$ ) en fonction du temps ( $t$ ):

$$\langle x^2 \rangle = 2 \cdot \frac{k_B T}{f} \cdot t$$

$T$  = température absolue [°K]

$k_B$  = Cte. de BOLTZMANN

$f$  = coefficient de friction moléculaire  
soluté/solvant

# 2. Propriétés des milieux aqueux

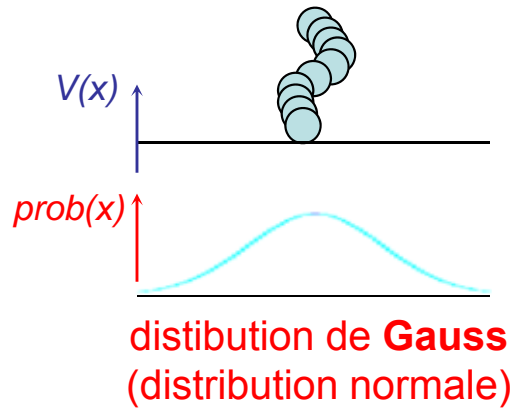
## 2.2. Rappel thermodynamique

### 2.2.4. Mouvement Brownien

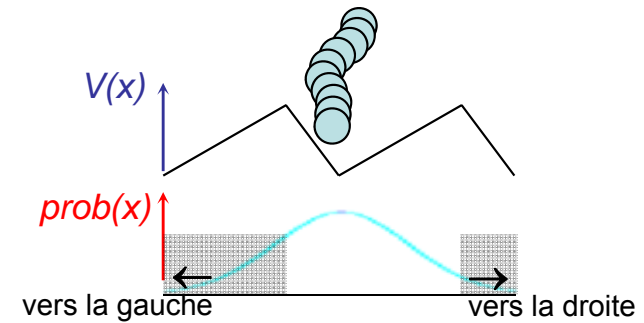
#### 2.2.4.4. Moteur moléculaire ("ratchet") (A. AJDARI + J. PROST 1992)

La particule qui diffuse est soumise à une énergie potentielle  $\Rightarrow$  mouvement en 2D

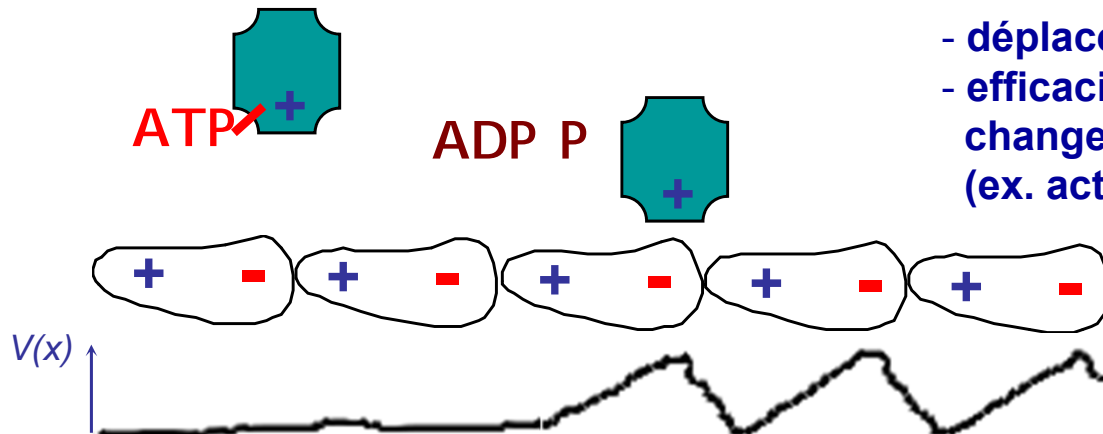
potentiel uniforme



potentiel irrégulier



Les moteurs moléculaires exploitent les interactions électrostatiques qui varient au cours du temps  $\Rightarrow V(x,t)$



- déplacements par pas de 8 nm
- efficacité 2-30% par rapport aux changements conformationnels (ex. actine-myosine)



ex. filament composé de monomères polaires

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.2. Rappel thermodynamique

### 2.2.5. Potentiel chimique

#### 2.2.5.1. Définition

$$H = U + PV \quad (2) \rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

$$G = H - TS \quad (7) \rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T \quad (9)$$

$$\left. \begin{array}{l} \underline{P \text{ cte}} \rightarrow \Delta P = 0 \\ \underline{T \text{ cte}} \rightarrow \Delta T = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

$$\left. \begin{array}{l} 1. \text{ Principe } \Delta U = q - w \quad (1) \\ 2. \text{ Principe } T\Delta S \geq q \quad (6) \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta G \leq \cancel{q} - w + P\Delta V - \cancel{q}$$

$$\Delta G \leq 0 \text{ processus exergonique} \Rightarrow 0 \leq -w + P\Delta V \Rightarrow \boxed{w \leq P\Delta V}$$

**n** particules de soluté dans une solution  $\Rightarrow$  modification des forces intermoléculaires autour des molécules de soluté  $\Rightarrow$  ces forces effectuent un travail proportionnel au nb. de particules

$$\boxed{w = P\Delta V - \mu \cdot n}$$

$\mu$  = potentiel chimique  
 $n$  = nombre de moles en solution

L'énergie libre molaire partielle, qui représente la contribution de chaque mole de soluté à l'énergie libre G de la solution est appelé son **potentiel chimique  $\mu$** .

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.2. Rappel thermodynamique

### 2.2.5. Potentiel chimique

#### 2.2.5.2. Equation de Gibbs-Duhem

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T \quad (9)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{1. Principe } \Delta U = q - w \\ w = P\Delta V - \mu \cdot n \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U = q - P\Delta V + \mu \cdot n$$

$$\Delta G = q - P\Delta V + \mu \cdot n + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\Delta G = q + \mu \cdot n + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

$$T\Delta S = q \quad (6) \rightarrow \Delta G = T\Delta S + \mu \cdot n + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

Equation de Gibbs-Duhem

$$\Delta G = \mu \cdot n + V\Delta P - S\Delta T$$

(10)

$$\left. \begin{array}{l} \underline{P \text{ cte}} \rightarrow \Delta P = 0 \\ \underline{T \text{ cte}} \rightarrow \Delta T = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta G = \mu \cdot n$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.2. Rappel thermodynamique

### 2.2.5. Potentiel chimique

#### 2.2.5.2. Equation de Gibbs-Duhem

Calculons le gradient d'énergie libre en fonction du nombre de moles de particules  $\partial n$

$$\Delta G = \mu \cdot n + V\Delta P - S\Delta T \qquad \frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \frac{\partial(\mu \cdot n)}{\partial n} + \frac{\partial(V\Delta P)}{\partial n} - \frac{\partial(S\Delta T)}{\partial n}$$

Cela revient à calculer une variation de potentiel chimique:  $\Delta\mu = \frac{\partial(\mu \cdot n)}{\partial n} + \frac{\partial(V\Delta P)}{\partial n} - \frac{\partial(S\Delta T)}{\partial n}$

$\frac{\partial(\mu \cdot n)}{\partial n} = \Delta\mu^C$  : variation de pot. chimique dépendant de la concentration

$\frac{\partial V}{\partial n} = \bar{v}$  : volume moléculaire moy.

$\frac{\partial(V\Delta P)}{\partial n} = \frac{\partial V}{\partial n} \Delta P = \bar{v} \Delta P$

$$\Delta\mu = \Delta\mu^C + \bar{v} \Delta P - \frac{\partial(S\Delta T)}{\partial n} \quad (11)$$

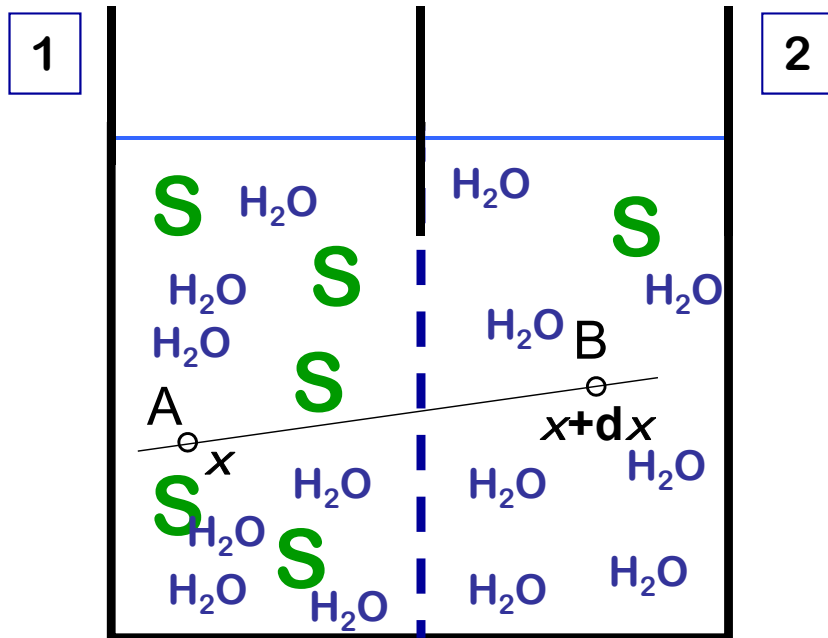
# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.1. Solution en équilibre

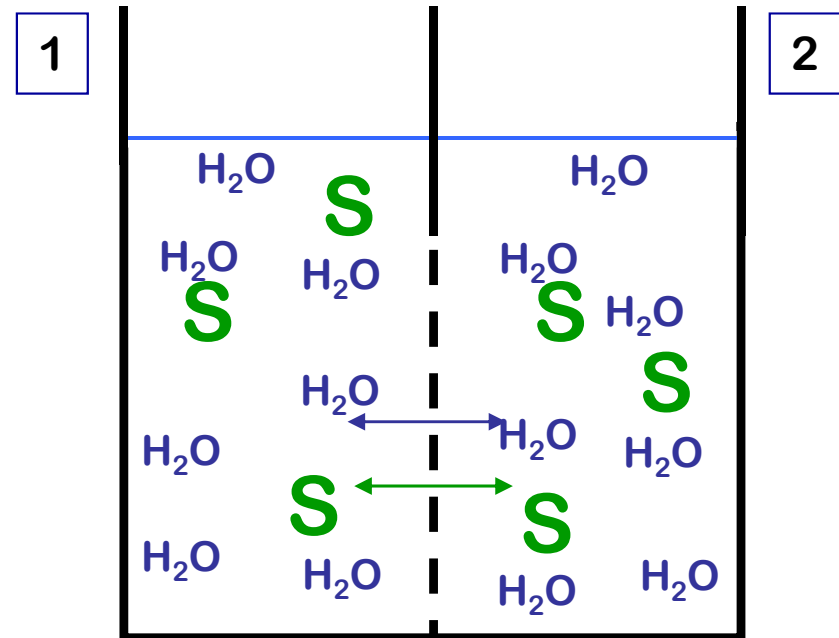
- solution contenant un soluté (**S**)
- membrane totalelement perméable:
  - perméable à l'EAU
  - perméable au SOLUTE



deux points A,B dans une solution

Etat initial

[ ] inégales:  $[S]_1 > [S]_2$



Etat final

[ ] égales:  $[S]_1 = [S]_2$

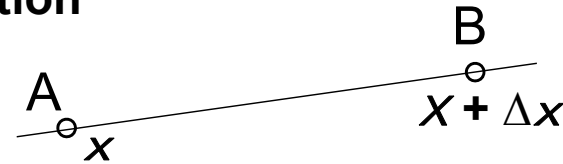
# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.1. Solution en équilibre

deux points A,B dans une solution



caractéristiques du soluté

$C$   $C + \Delta C$   $C = \text{concentration molaire}$   
 $\mu$   $\mu + \Delta\mu$   $\mu = \text{potentiel chimique}$

$$(11) \quad \rightarrow \quad \Delta\mu = \Delta\mu^C + \bar{v} \Delta P - \frac{\partial(S\Delta T)}{\partial n}$$

$$\frac{1}{\bar{v}} = C \quad : \text{conc. moléculaire} \quad \rightarrow \quad \Delta\mu = \Delta\mu^C + \frac{\Delta P}{C} - \frac{\partial(S\Delta T)}{\partial n}$$

Théorie cinétique:  $\boxed{P = k_B \cdot T \cdot C} \Rightarrow \Delta P = k_B \cdot T \cdot \Delta C + k_B \cdot \Delta T \cdot C$

T cte :  $\Delta T = 0$

$$\boxed{\Delta\mu = \Delta\mu^C + \frac{k_B \cdot T \cdot \Delta C}{C}} \quad (11b)$$



# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.1. Solution en équilibre

à l'équilibre:

$$\Delta\mu = \Delta\mu^C + \frac{k_B \cdot T \cdot \Delta C}{C}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta\mu \rightarrow 0 \\ \Delta\mu^C \rightarrow d\mu \\ \Delta C \rightarrow dC \end{array} \right\}$$

$$d\mu = -k_B T \frac{dC}{C}$$

(12)

$d\mu$  = travail effectué par le mouvement Brownien (*agitation thermique*) pour équilibrer les concentrations

Calculons le gradient de pot. chimique selon la direction  $x$  au point A

$$\left( \frac{d\mu}{dx} \right)_A = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{d\mu}{\Delta x}$$

Force thermodynamique dans la direction  $x$

$$\frac{d\mu}{dx} = -k_B T \frac{dC}{C dx}$$

(13)

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.2. Flux de diffusion : 1ère loi de FICK

La force thermodynamique permet le déplacement du soluté dans la direction  $x$

$F_x$  : Force de traction  $\Rightarrow$  déplacement:



$$F_x = -k_B T \frac{dC}{C \cdot dx}$$

Dès qu'il y a traction dans une direction il existe une force de friction (frottement) en sens opposé:

$F_f$  : Force de friction



$$F_f = f \cdot v$$

$v$  = vitesse

$f$  = coefficient de friction moléculaire soluté/solvant  
(inverse de mobilité)

# 2. Propriétés des milieux aqueux

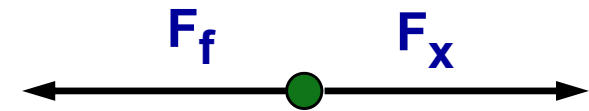
## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.2. Flux de diffusion : 1ère loi de FICK

EQUILIBRE: la somme des forces de traction  $F_x$  et de friction  $F_f$  est nulle:

$$F_x + F_f = 0 \Rightarrow F_f = -F_x$$



$$\Rightarrow f \cdot v = k_B T \frac{dC}{C dx}$$

$$\Rightarrow C \cdot v = \frac{k_B T}{f} \cdot \frac{dC}{dx}$$

le signe - indique que les molécules se déplacent du plus concentré au moins concentré

$$\Rightarrow \underbrace{-C \cdot v}_{J} = - \underbrace{\frac{k_B T}{f}}_{D} \frac{dC}{dx}$$

(14)

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.2. Flux de diffusion : 1ère loi de FICK

$$\Rightarrow -C \cdot v = - \frac{k_B T}{f} \cdot \frac{dC}{dx} \quad (14)$$

$$\boxed{J = -C \cdot v} \quad (15)$$

$$\boxed{D = \frac{k_B T}{f}} \quad (16)$$

Si on considère **C** et **dC** exprimés en concentrations molaires au lieu de nb. de molécules par volume, la relation (14) ne change pas.

**1ère loi de FICK**

$$\boxed{J = -D \cdot \frac{dC}{dx}} \quad (17)$$

**J** = flux [mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>]

**D** = coeff. de diffusion du soluté [m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>]

**C, dC** = concentration molaire [mol . m<sup>-3</sup>]

**dx** = longueur [m]

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.3. Coefficient de diffusion

**D** : le **coefficient de diffusion** dépend des deux forces antagonistes:

- force de traction due au mouvement Brownien ( $\Rightarrow$  dépendance de la température)
- force de frottement ( $\Rightarrow$  dépendance de la viscosité du milieu)

Relation de **EINSTEIN**:  $D = f(\text{solvant, soluté})$

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (16)$$

$T$  = température absolue [ $^{\circ}\text{K}$ ]

$f$  = coefficient de friction moléculaire soluté/solvant

$k_B$  = Cte. de BOLTZMANN

$$= R / N_A = 8.314 / 6 \cdot 10^{23} = 1.38 \cdot 10^{-23} [\text{J} \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1}]$$

$R$  = Cte. des gaz parfaits = 8.314 [ $\text{J} \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ ]

$N_A$  = nombre d'AVOGADRO

Considérons une particule sphérique de rayon  $r$  dans un milieu de viscosité  $\eta$

$$\Rightarrow \text{friction : } f = 6\pi\eta r \quad \Rightarrow \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.3. Coefficient de diffusion

La masse volumique est une caractéristique de chaque molécule

$$k_{mVol} = \frac{\text{masse}}{\text{volume}}$$

Pour un volume sphérique (volume =  $\frac{4}{3}\pi r^3$ ) la masse **M** d'une molécule:  **$M \propto r^3$**

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \Rightarrow D = Cte \frac{T}{M^{1/3}} \quad Cte = f(\text{forme de la molécule, viscosité})$$

Exemples de coefficients de diffusion en milieu aqueux:

	M.M.	D x 10 <sup>-5</sup> [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
H <sub>2</sub>	2	5.2
O <sub>2</sub>	32	2.0
NaCl	58.5	1.4
Lactose	342	0.5
Myoglobine	17500	0.1
Hémoglobine	68000	0.06

Exemple: PROTEINE  $D=10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \rightarrow 0.2 \text{ } \mu\text{m}/\text{ms} \Rightarrow$  traverse 1 cellule (10 $\mu\text{m}$ ) en 50 ms

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.4. Caractéristiques de la diffusion non ionique

$$J = - C \cdot v$$

Rappel:  $C = n / \text{volume}$  et  $v = dx / dt$   $\Rightarrow$   $J = - n / dt \cdot 1/\text{surface}$  (18)

**Flux = débit de matière par unité de surface**

Rappel:  $F_x = - f \cdot v$  et  $\text{mobilité} = 1 / \text{friction}$   $\Rightarrow$   $J = C \cdot F_x / f$  (19)

**Flux = concentration x force x mobilité**

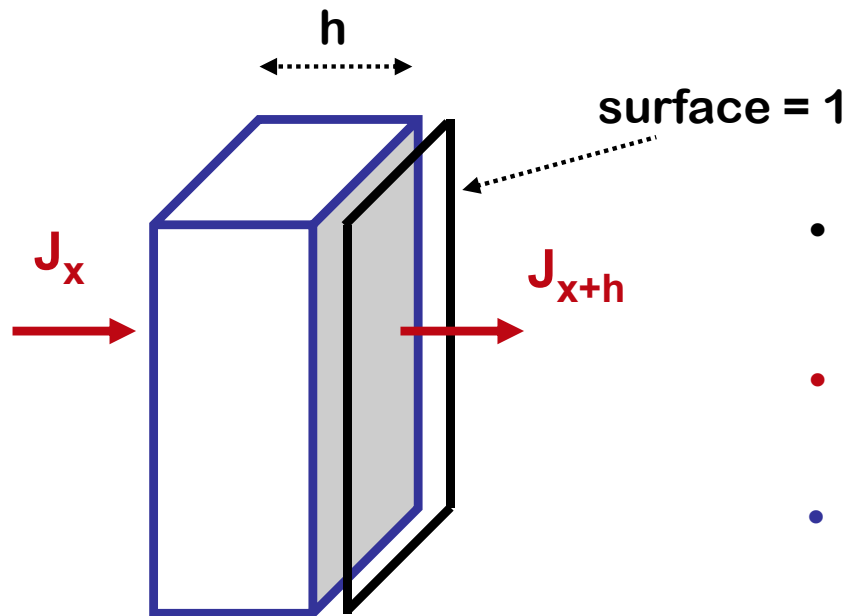
- non saturable  $\propto \Delta C$
- la diffusion non ionique tend à **annuler**  $\Delta C \rightarrow$  **EQUILIBRE** énergétique
- la diffusion non ionique est **PASSIVE** ( $\Delta G \leq 0$ )
  - $\Rightarrow$  les molécules se déplacent de manière aléatoire, c'est à dire selon un **mouvement Brownien**, du (+) concentré vers le (-) concentré
- la diffusion non ionique est **SPONTANÉE**
  - $\Rightarrow$  pas d'interaction SOLUTE/MEMBRANE
  - $\Rightarrow$  pas d'inhibition par analogues structuraux du SOLUTE ni par POISONS

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.5. Flux de diffusion : 2ème loi de FICK



- considérons un élément de volume
- considérons les flux entrant ( $J_x$ ) et sortant ( $J_{x+h}$ )
- en sachant que le soluté nécessite un temps  $dt$  pour parcourir la distance  $h$

Calculons la quantité de soluté diffus:

Rappel: Flux = débit de matière par unité de surface

Quantité de soluté diffus = (Flux entrant - Flux sortant)  $\times dt$

$$Q1 = (J_x - J_{x+h}) dt = - \underbrace{\frac{dJ}{dx}}_{\text{différence "ponctuelle" de flux}} \cdot \underbrace{(\text{surface} \times h)}_{\text{volume}} dt \quad (20)$$



# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.1. Diffusion passive non ionique

#### 2.3.1.5. Flux de diffusion : 2ème loi de FICK

Calculons la quantité de soluté diffus par une deuxième méthode:

Rappel: concentration = quantité de substance par unité de volume

**Quantité de soluté diffus = (Concentration finale - Concentration initiale) x volume**

Concentration finale =  $C_{x,t+dt}$

Concentration initiale =  $C_{x,t}$

$$Q2 = (C_{x,t+dt} - C_{x,t}) (\text{surface} \times h) = \frac{dC}{dt} (\text{surface} \times h) dt \quad (21)$$

$$Q2 = Q1 \Rightarrow \frac{dC}{dt} (\text{surface} \times h) dt = - \frac{dJ}{dx} (\text{surface} \times h) dt$$

**2ème loi de FICK**

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{dJ}{dx} \quad (22)$$

1ère loi de Fick:  $J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \Rightarrow$

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (23)$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

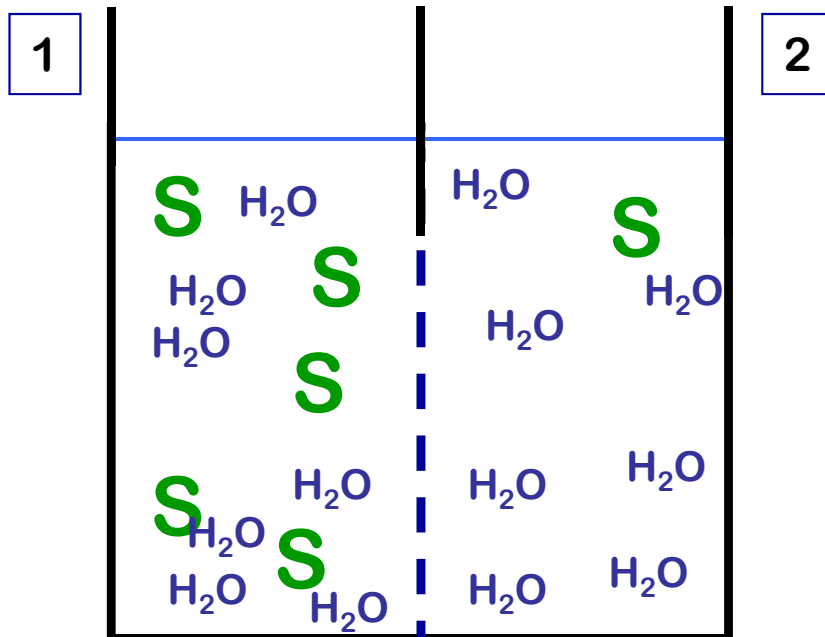
## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.1. Pression osmotique

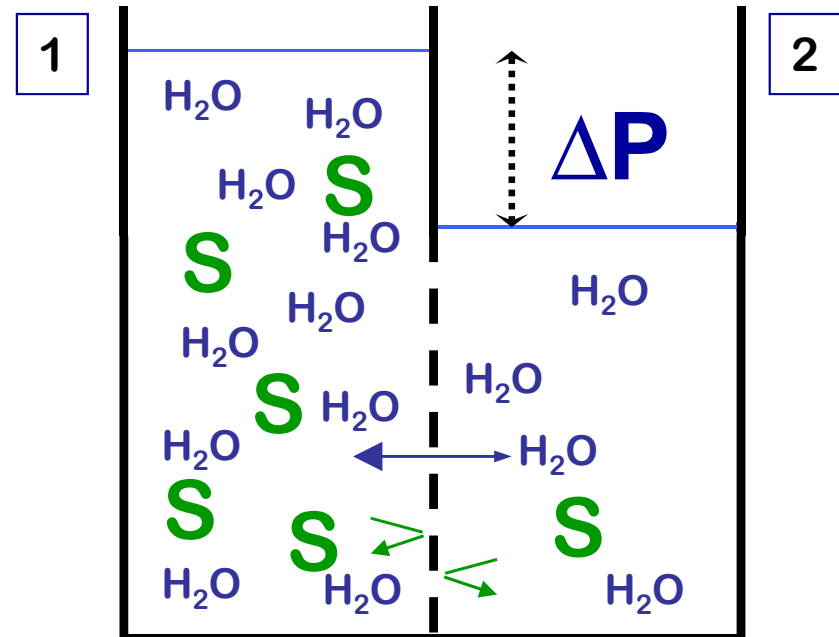
- solution contenant un soluté (**S**)
- membrane semipermeable:

- **totalemment perméable à l'EAU**
- **totalemment imperméable au SOLUTE**



Etat initial

[ ] inégales:  $[S]_1 > [S]_2$



Etat final

• Différence de pression:  $\Delta P$

• [ ] égales:  $[S]_1 = [S]_2$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.1. Pression osmotique

En fonction du potentiel chimique de l'eau  $\Rightarrow$  les molécules de H<sub>2</sub>O se déplacent !

$F_x$  : Force de traction thermodynamique



$$(13) \Rightarrow F_x = -k_B T \frac{dC}{C dx} \quad C = \text{concentration de H}_2\text{O dans le solvant (également H}_2\text{O)}$$



$\Rightarrow$  éviter la confusion on écrira explicitement  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  = concentration de H<sub>2</sub>O dans le solvant

Travail = Force x Déplacement  $\Rightarrow W_x = F_x dx$

$$\Rightarrow W_x = -k_B T \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} dx} dx \quad k_B = R / N_A$$

$$\Rightarrow W_x = - \frac{RT}{N_A} \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (24)$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

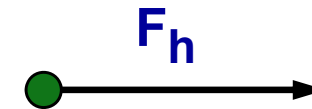
## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.1. Pression osmotique

Dès qu'il y a traction dans une direction il existe une force en sens opposé. Il est difficile de connaître la friction de l'eau avec l'eau, mais cette force correspond à celle exercée par la pression hydrostatique:

$F_h$  : Force due à la pression hydrostatique



$$\text{Travail} = \text{Pression} \times \text{Volume} \quad \Rightarrow \quad W_h = dP V + P dV$$

$$\Rightarrow \quad W_h = dP V \quad dV=0 \leftarrow \text{les fluides sont incompressibles}$$

De quel volume s'agit-il ?

notre analyse est **ponctuelle**  $\Rightarrow$  volume = volume d'une molécule d'eau

H<sub>2</sub>O PM=18 (M<sub>H</sub>=1 M<sub>O</sub>=16)

$$1 \text{ litre d'eau pure à } 25^\circ\text{C} = 1000 \text{ g} \Rightarrow 1000 \text{ g/l [H}_2\text{O]} \Rightarrow 1000/18 = 55.55 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \text{volume molaire partiel} = 0.018 \text{ l/mol} \Rightarrow \text{volume 1 molécule eau} = \text{vol molaire partiel} / N_A$$

$$\Rightarrow W_h = dP \frac{\bar{v}}{N_A} \quad (25) \quad \bar{v} = \text{volume molaire partiel de H}_2\text{O dans la solution}$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.1. Pression osmotique

EQUILIBRE: le travail dû à la force de traction est identique au travail hydrostatique:

$$W_h + W_x = 0 \quad \Rightarrow \quad dP \frac{\bar{v}}{N_A} = \frac{R T}{N_A} \frac{dC_{H_2O}}{C_{H_2O}}$$
$$\Rightarrow \quad dP = \frac{R T}{\bar{v}} \frac{dC_{H_2O}}{C_{H_2O}}$$

En intégrant de l'état initial (1) vers l'état final (2):

$$\int_1^2 dP = \frac{R T}{\bar{v}} \int_1^2 \frac{dC_{H_2O}}{C_{H_2O}}$$
$$P_2 - P_1 = \frac{R T}{\bar{v}} \text{Log} \frac{C_{2H_2O}}{C_{1H_2O}}$$

• Liquide idéal: Concentration = fraction molaire / Volume

• volume constant  $\Rightarrow C_2 / C_1 = f_2 / f_1$

$$P_2 - P_1 = \frac{R T}{\bar{v}} \text{Log} \frac{f_{2H_2O}}{f_{1H_2O}} \quad (26)$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.1. Pression osmotique

$$\text{Log} ( a / b ) = \text{Log}(a) - \text{Log}(b) \quad \Rightarrow \quad P_2 - P_1 = \frac{R T}{\bar{V}} \left( \text{Log} ( f_{2\text{H}_2\text{O}} ) - \text{Log} ( f_{1\text{H}_2\text{O}} ) \right) \quad (27)$$

A quoi correspondent les fractions molaires ?

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_s}$$

$$f_s = \frac{n_s}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_s}$$

$n_{\text{H}_2\text{O}}$  = nombre de molécules d'eau

$n_s$  = nombre de molécules de soluté

$$\text{si } a \gg b \rightarrow \text{Log} \frac{a}{a+b} \approx - \frac{b}{a+b} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \text{Log} ( f_{1\text{H}_2\text{O}} ) \approx - f_{1s} \\ \text{Log} ( f_{2\text{H}_2\text{O}} ) \approx - f_{2s} \end{cases}$$

$$P_2 = P_1 - \Delta P \quad \Rightarrow \quad -\Delta P \approx \frac{R T}{\bar{V}} ( f_{1s} - f_{2s} )$$

$$\frac{f_s}{\bar{V}} = C_s \quad \Rightarrow \quad -\Delta P \approx R T ( C_{1s} - C_{2s} )$$

La **pression osmotique**  $\pi$  est définie comme étant la pression égale et opposée à la pression hydrostatique  $\Delta P$  exercée sur la membrane

Loi de **VAN'T HOFF**

$$-\Delta P = \pi = R T \sum_i ( C_{1i} - C_{2i} ) \quad (28)$$

$R$  = Cte. des gaz parfaits

$T$  = température absolue

$C_i$  = concentration molaire du soluté (i)

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.2. Osmolalité et coefficient osmotique

Cas d'une **solution non idéale**: il y a des interactions entre les molécules de soluté et les molécules de solvant.

$\alpha$  = nb. de molécules de solvant liées à 1 particule de soluté

⇒ ces molécules de solvant doivent être retirées de la fraction molaire de solvant

⇒ le nb. total de molécules de solvant devient  $(n_{H_2O} - \alpha n_s)$  au lieu de  $n_{H_2O}$

$$f_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} - \alpha n_s}{n_{H_2O} - \alpha n_s + n_s} = \frac{n_{H_2O} - \alpha n_s}{n_{H_2O} + n_s(1-\alpha)}$$

$n_{H_2O}$  = nombre de molécules d'eau

$n_s$  = nombre de molécules de soluté

$$\Rightarrow \pi = - \frac{R T}{V} \text{Log} \left[ \frac{n_{H_2O} - \alpha n_s}{n_{H_2O} + n_s(1-\alpha)} \right] \Rightarrow$$

cette formule est pratiquement inutilisable car dépend de  $\alpha$

**pression OSMOTIQUE = f(nb. de PARTICULES de SOLUTE)**

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.2. Osmolalité et coefficient osmotique

En pratique:

$$\pi = \phi R T m$$

(29)

$\pi$  = pression osmotique [Pa] [N.m<sup>-2</sup>] [J.m<sup>-3</sup>]

$\phi$  = coefficient osmotique

R = Cte. des gaz parfaits = 8.314 [J.°K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>]

T = température absolue [°K]

m = osmolalité [Osm.Kg<sup>-1</sup>]

**OSMOLALITE = nb. de osmoles de soluté / masse de solvant (eau)**

**osmolalité > osmolarité**

(osmolalité ≈ osmolarité si solution très diluée)

**OSMOLARITE = nb. de particules soluté / litre de solution**

**ATTENTION !!  
NE PAS CONFONDRE  
OSMOLALITE AVEC :**

$\alpha$  : degré de dissociation (en %), nombre relatif de molécules dissociées  
 $\beta$  : nombre d'ions créés par la dissociation

**OSMOLARITE = MOLARITE (1 +  $\alpha$  ( $\beta$ -1) )**



# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.2. Osmolalité et coefficient osmotique

$$\pi = \phi R T m$$

- Pour des solutés non électrolytes (par ex. Glucose)  $\phi \approx 1$
- Pour des macromolécules (par ex. Hémoglobine)  $\phi = 2.57$

• Electrolytes  $\phi < 1$  à cause des interactions entre les ions !

ex. NaCl en solution physiologique:  $\phi = 0.93$

NaCl 9 g/l:  $\Rightarrow$  [NaCl] = 0.15M

dissociation totale  $\Rightarrow \alpha = 1 \quad \beta = 2$

$0.15 \text{ M Na}^+ + 0.15 \text{ M Cl}^- \Rightarrow 0.30 \text{ M} = 300 \text{ mOsm}$

*densité de l'eau=1* *hauteur colonne d'eau*

$$P_{\text{hydrostatique}} = \eta \cdot g \cdot h$$

*accélération gravit.=9.81m.s<sup>-2</sup>*

$T = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K} \Rightarrow \pi = 679 \text{ Pa}$

$h = 69 \text{ m} \text{ !!!}$

**Osmolalité** des liquides de l'organisme (plasma)  $\approx 287 \pm 7 \text{ mOsm/kg H}_2\text{O}$

96 % ← électrolytes

4 % ← glucose et substances dépourvues de N protéique

(urée, acides aminés, créatine, acide urique, ammoniacque, créatinine)

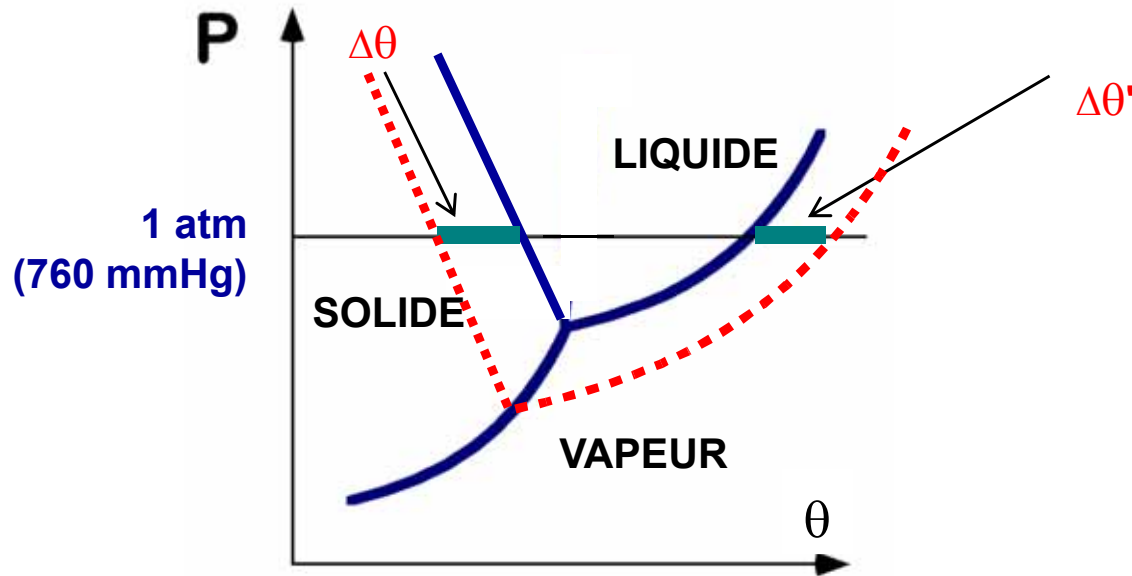
**!!! la masse des électrolytes est moins de 10% de la masse du plasma !!!**

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.3. Mesure de l'osmolalité



**P=1 atm:**  $T_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 0^\circ\text{C}$   
 $T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$

à 1000m  $P=0.89$  atm:  $T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 97^\circ\text{C}$   
à 2000m  $P=0.78$  atm:  $T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 93^\circ\text{C}$   
à 4800m  $P=0.55$  atm:  $T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 84^\circ\text{C}$

### Lois de **RAOULT**

- **CRYOSCOPIE**

$\theta_1$ :  $T^\circ$  congélation du solvant pur  
 $\theta_1 > \theta_2$ :  $T^\circ$  congélation du solvant + soluté

**K=Cte m=osmolalité**

$$|\theta_1 - \theta_2| = \Delta\theta = K m \quad (30)$$

- **EBULLIOMETRIE**

$$\Delta\theta' = K' m \quad (31)$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.3. Mesure de l'osmolalité

*Exemples:*

	$K(\text{cryo})$	$K'(\text{ebull})$
Eau	1.85	0.51
Benzène	5.12	2.55
Ethanol	1.99	1.19

$$\Delta\theta_{\text{SANG}} = K m = 1.85 \times 0.297 = 0.55^\circ\text{C}$$

$$\Delta\theta = K m \Rightarrow \text{abaisser de } 4^\circ\text{C le point de congélation} \Rightarrow 4 = 1.85 \times m \Rightarrow \text{osmolalité } m = 2.16 \text{ Osm}$$

$\alpha$  : degré de dissociation (en %)

$\beta$  : nombre d'ions créés par la dissociation

$$\text{PM}(\text{CaCl}_2) = 40 + 2 \times 35.5 = 111$$

$$\alpha = 1 \quad \beta = 3 \Rightarrow \text{g/l} = ( (2.16 / 3) \times 111 ) = 80\text{g/l}$$

$$\text{PM}(\text{NaCl}) = 23 + 35.5 = 58.5$$

$$\alpha = 1 \quad \beta = 2 \Rightarrow \text{g/l} = ( (2.16 / 2) \times 58.5 ) = 63\text{g/l}$$

- **TONOMETRIE**

$P_1$  : pression de vapeur du solvant pur

$P_2$  : pression de vapeur de la solution (solvant + soluté)

$$\Delta P = \kappa m$$

(32)

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.4. Signification biologique de l'osmolalité

#### A. COMPARTIMENTS BIOLOGIQUES

extérieur

**LEC**

1/3 solutés

1/3 H<sub>2</sub>O

membrane

impermeable

perméable

intérieur

**LIC**

2/3 solutés

2/3 H<sub>2</sub>O

A l'EQUILIBRE: flux net d'eau est NUL  $\Rightarrow$  **OSMOLALITE égale**

Deux solutions sont

**ISO-OSMOTIQUES** si même [ ] solutés dissous (p/r [ ]solutés)

**ISO-TONIQUES** si flux net H<sub>2</sub>O est nul (p/r membrane)

# 2. Propriétés des milieux aqueux

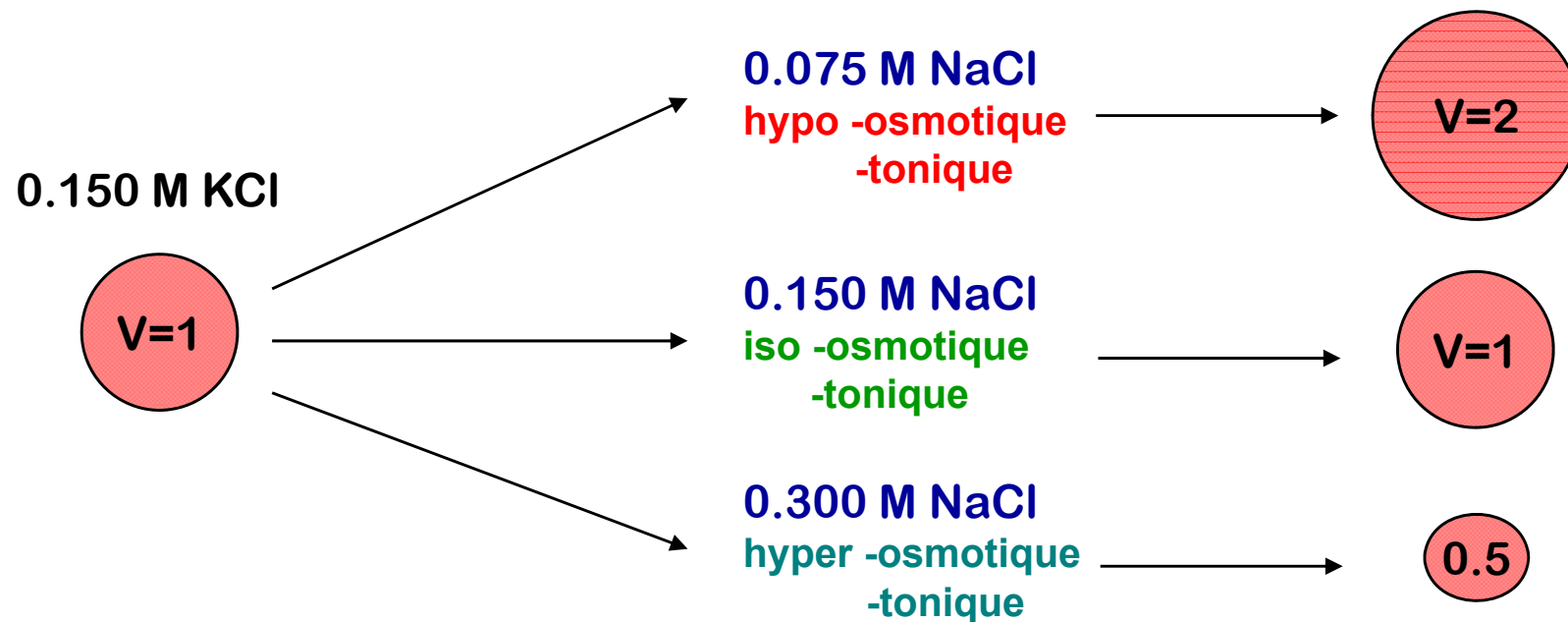
## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.4. Signification biologique de l'osmolalité

#### B. VARIATIONS DE VOLUMES CELLULAIRES

#### B1. Changement de concentration hydrique extracellulaire (M. imperméable au soluté)



# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

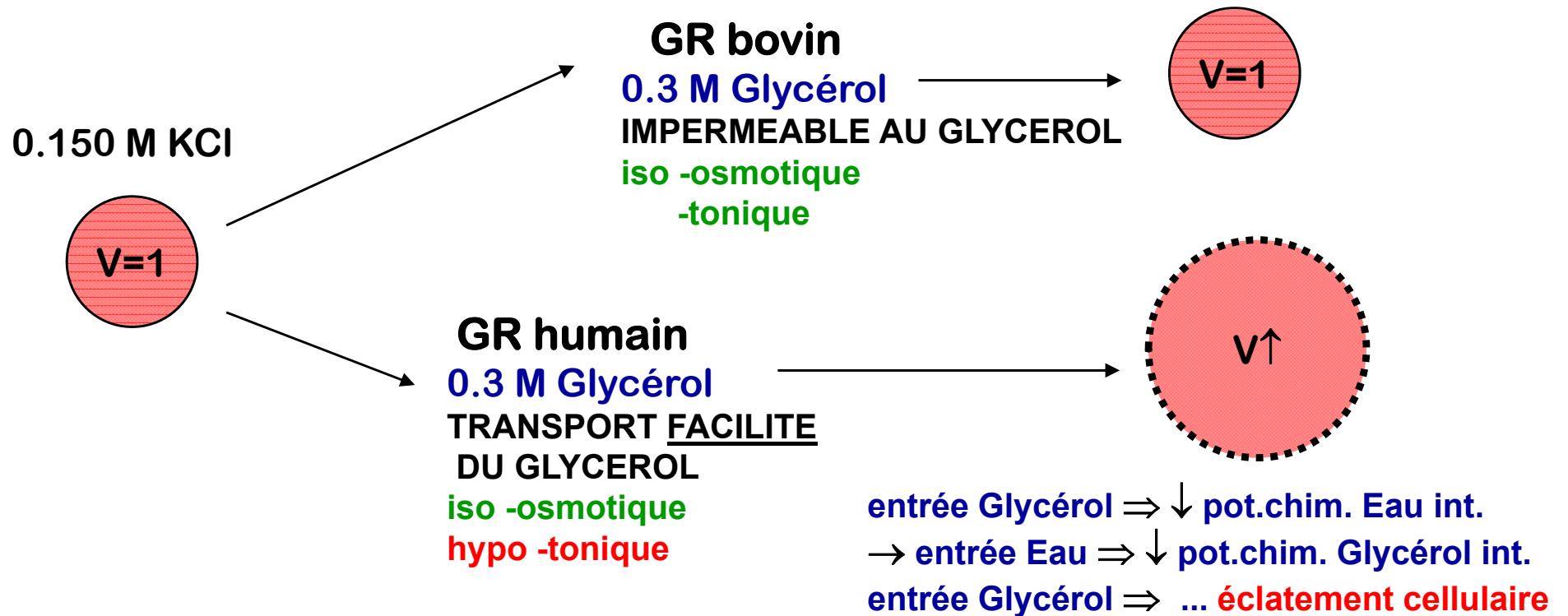
#### 2.3.2.4. Signification biologique de l'osmolalité

#### B. VARIATIONS DE VOLUMES CELLULAIRES

#### B2. Changement de concentration hydrique extracellulaire (M. perméable au soluté)

milieu externe      0.15 M Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>       $\longleftrightarrow$       0.30 M Glycérol  
                         dissocié      même osmolarité      non dissocié

iso-osmotique au milieu interne



# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.4. Signification biologique de l'osmolalité

### C. EXEMPLES DE REGULATIONS PHYSIOLOGIQUES

- osmolalité [solutés EC]  $\uparrow \Rightarrow$  rétention hydrique  $\Rightarrow \downarrow$  urine (10-20 x)  $\Rightarrow \uparrow$  soif
- osmolalité [urée, ethanol]  $\uparrow \Rightarrow$  osmolalité LIC  $\uparrow$ , car ils sont **diffusibles**

**normal:** [Glu] EC  $\uparrow \Rightarrow$  ~~insuline~~  $\uparrow \Rightarrow$  [Glu] IC  $\uparrow$  : [Glu] égales

- **DIABETE**

**pathologie:** [Glu] EC  $\uparrow \Rightarrow$  **insuline**  $\Rightarrow$  [Glu]sang  $\uparrow \Rightarrow$  élimination urinaire [Glu] + H<sub>2</sub>O  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  osmolalité EC  $\uparrow \Rightarrow$  infusion I.V. de insuline + H<sub>2</sub>O  $\Rightarrow$  correction

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.2. Diffusion osmotique

#### 2.3.2.5. Pression oncotique

**Pression ONCOTIQUE** (=pression colloïdo-osmotique) :

part de la P osmotique due aux **PROTEINES** (85% albumine, globuline, ...)

$$P_{\text{onc}} \approx 25 \text{ mmHg} = 3.3 \text{ kPa}$$

1atm=760mmHg=1013 hPa; 1 kPa=7.50 mmHg; 1 cm H<sub>2</sub>O≈0.1 kPa; 1 mmHg (Torr)=0.133 kPa



# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.3. Diffusion ionique

#### 2.3.3.1. Flux de diffusion

La force exercée par un champ électrique  $E$  sur une particule dont la charge  $Q = z q$  permet le déplacement du soluté dans la direction  $X$

$F_x$  : Force de traction  $\Rightarrow$  déplacement:



Loi de Coulomb: $F = Q E$
---------------------------

$$F_x = z q E$$

$z$  = valence de la molécule

( + pour CATION, - pour ANION)

$q$  = charge de l'électron =  $1.6 \cdot 10^{-19}$  [C]

$E$  = champ électrique [ $V \cdot m^{-1}$ ]

Dès qu'il y a traction dans une direction il existe une force de friction (frottement) en sens opposé:

$F_f$  : Force de friction



$$F_f = f v$$

$v$  = vitesse

$f$  = coefficient de friction moléculaire soluté/solvant  
(inverse de mobilité)

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.3. Diffusion ionique

#### 2.3.3.1. Flux de diffusion

EQUILIBRE: la somme des forces de traction  $F_x$  et de friction  $F_f$  est nulle:

$$F_x + F_f = 0 \Rightarrow$$

$$F_f = -F_x$$

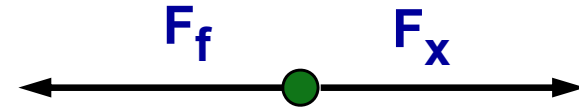
$$\Rightarrow f v = -z q E$$

$$\Rightarrow v = - \frac{z q}{f} E = -u E$$

$u$  = mobilité électrique de l'ion  $\Rightarrow$

$$v = -u E$$

(33)



Loi de Fick:  $J = -Cv$  (15)

$$\Rightarrow J = Cu E$$

Electrostatique :  $E = -dV / dx$

**Flux de diffusion électrique**

$$J = -u \cdot C \cdot \frac{dV}{dx} \quad (34)$$

$J$  = flux [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]  
 $u$  = mobilité électrique [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ]  
 $C$  = concentration molaire [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]  
 $V$  = d.d.p. [V]  
 $x$  = longueur [m]

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.3. Diffusion ionique

#### 2.3.3.1. Flux de diffusion

mobilité électrique  $u$

$$u = \frac{z q}{f}$$

coefficient de diffusion  $D$

Relation de EINSTEIN

$$D = \frac{k_B T}{f}$$

$$D = u \frac{k_B T}{z q}$$

$k_B$  = Cte. de Boltzmann =  $R / N_A \Rightarrow$

$$D = u \frac{RT}{N_A z q}$$

$F$  = Cte. de Faraday =  $N_A \cdot q \Rightarrow$

$$D = u \frac{RT}{z F}$$

(35)

$R$  = Cte. des gaz parfaits =  $8.314 \text{ [J} \cdot \text{°K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$

$q$  = charge de l'électron =  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ [C]}$

$N_A$  = nombre d'AVOGADRO =  $6 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}]$

$F$  = Cte. de Faraday =  $N_A \cdot q = 9.652 \cdot 10^4 \text{ [C} \cdot \text{mol}^{-1}]$

$[C] = [A \cdot s]$

$D$  = coeff. de diffusion du soluté  $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$

$T$  = température absolue  $[\text{°K}]$

$z$  = valence de l'ion

$u$  = mobilité électrique  $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}]$

$[V] = [\text{J} \cdot \text{C}^{-1}]$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

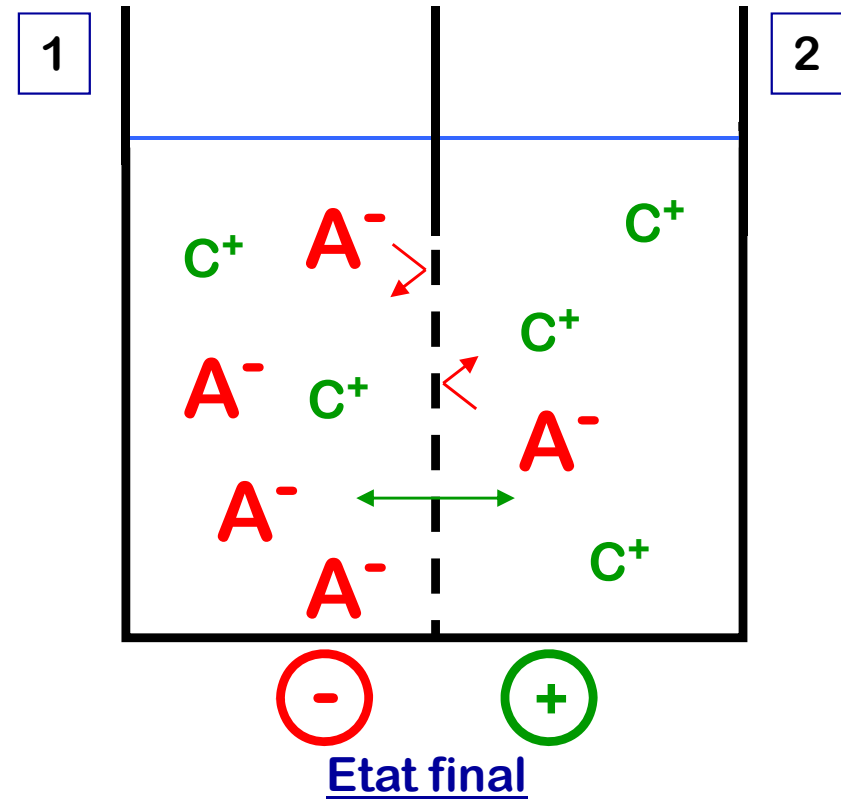
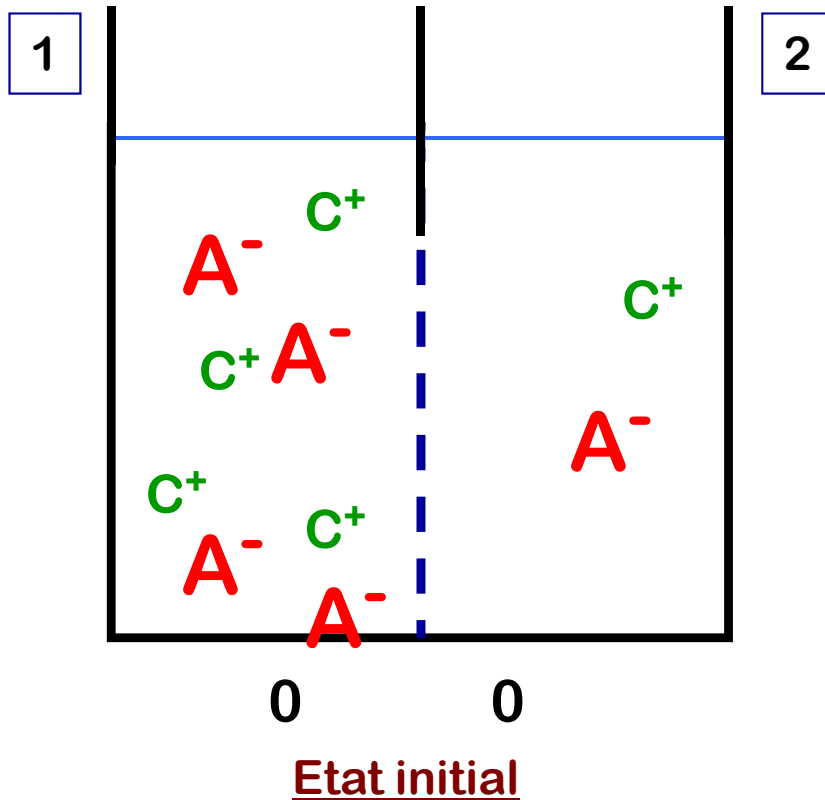
## 2.3. Diffusion

### 2.3.3. Diffusion ionique

#### 2.3.3.2. Pile de concentration

- une solution contenant des solutés ioniques avec des anions (**A<sup>-</sup>**) et des cations (**C<sup>+</sup>**)
- membrane partiellement perméable:

- perméable à l'**E**AU
- perméable au **C**ATIONS **C<sup>+</sup>**
- imperméable au **A**NIONS **A<sup>-</sup>**



- neutralité électrique:  $ddp_1 = ddp_2 = 0$
- [ ] inégales:  $[A^-C^+]_1 > [A^-C^+]_2$

- ddp:  $ddp_1 \neq ddp_2$
  - [ ] inégales
- } pile de concentration

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.3. Diffusion ionique

#### 2.3.3.3. Equilibre électrochimique - Equation de Nernst-Planck

##### EQUILIBRE ELECTROCHIMIQUE

flux net nul : J de migration électrique + J de diffusion passive = 0

1ère loi de Fick

$$\Rightarrow \left[ -u \cdot C \cdot \frac{dV}{dx} \right] + \left[ -D \cdot \frac{dC}{dx} \right] = 0$$

$$D = u \frac{RT}{zF} \Rightarrow -u \cdot C \cdot \frac{dV}{dx} = u \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \frac{dC}{dx}$$

$$\Rightarrow -C \cdot dV = \frac{RT}{zF} \cdot dC$$

$$\Rightarrow dV = - \frac{RT}{zF} \cdot \frac{dC}{C}$$

Analysons ce qui se passe lorsqu'on passe de l'état initial (1) vers l'état final (2):

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.3. Diffusion ionique

#### 2.3.3.3. Equilibre électrochimique - Equation de Nernst-Planck

En intégrant de l'état initial (1) vers l'état final (2):

$$\int_1^2 dV = -\frac{RT}{zF} \int_1^2 \frac{dC}{C}$$

**Loi de NERNST**

$$\Delta V = V_2 - V_1 = -\frac{RT}{zF} \text{Log} \frac{C_2}{C_1} \quad (36)$$

**Effet diff. de POTENTIEL = Effet diff. de CONCENTRATION**  
**EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE**

**R** = Cte. des gaz parfaits = 8.314 [J.°K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>]

**T** = température absolue [°K]

**z** = valence de l'ion

**F** = Cte. de Faraday = 9.652 · 10<sup>4</sup> [C. mol<sup>-1</sup>]

**ΔV** = ddp [V] = [J .C<sup>-1</sup>]

**C** = concentration molaire [mol ]

En pratique:

- $\text{Log}(C_1/C_2) = 2.3 \log_{10} (C_1/C_2)$

- $B = (RT/F) \text{Log}(10)$

$B = 58$  à 293°K = 20°C

$B = 61.5$  à 310°K = 37°C

$$E_1 - E_2 = - (B / z) \log_{10} (C_1/C_2) \quad [\text{mV}]$$

# 2. Propriétés des milieux aqueux

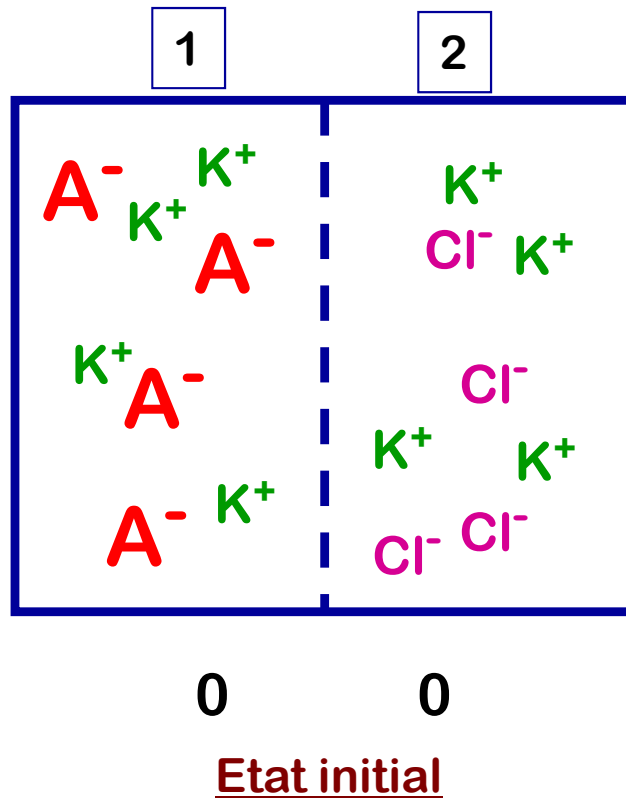
## 2.3. Diffusion

### 2.3.3. Diffusion ionique

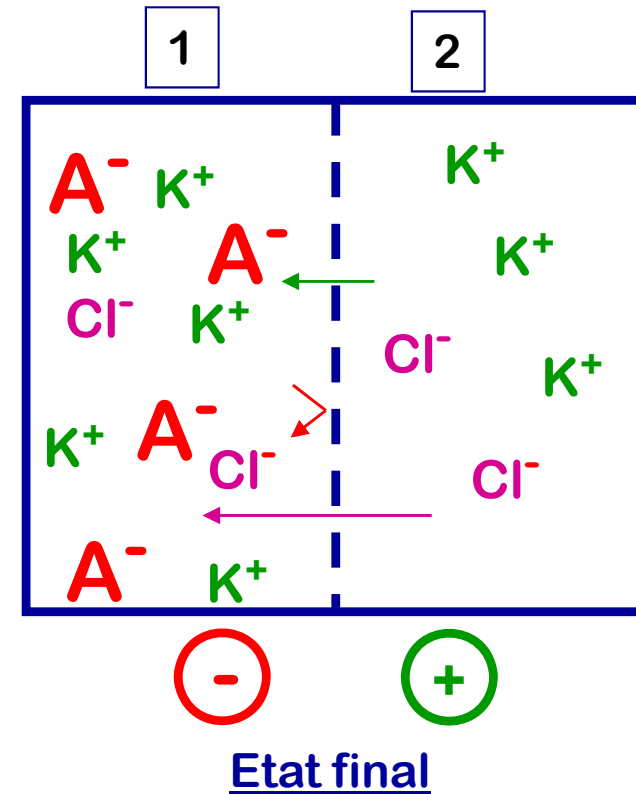
#### 2.3.3.4. Equilibre de DONNAN

Les conditions:

- une solution ionique avec des ions diffusibles, au moins **UN ION NON DIFFUSIBLE**
- une membrane partiellement perméable



- neutralité électrique:  $ddp_1 = ddp_2 = 0$
- [ ] égales:  $[K^+A^-] = [K^+Cl^-]$



- ddp:  $ddp_1 \neq ddp_2$
- [ ] inégales

# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.3. Diffusion ionique

#### 2.3.3.4. Equilibre de DONNAN

Etat final: tous les ions diffusibles sont à l'équilibre !!

EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE  $\Rightarrow$  Loi de NERNST valable pour  $K^+$  et  $Cl^-$

$$\left. \begin{array}{l} K^+ \quad z = +1 \quad \Delta E_K = -\frac{RT}{zF} \text{Log} \frac{[K]_2}{[K]_1} \\ Cl^- \quad z = -1 \quad \Delta E_{Cl} = -\frac{RT}{zF} \text{Log} \frac{[Cl]_2}{[Cl]_1} \end{array} \right\} \Delta E_K = \Delta E_{Cl}$$

$$\Rightarrow [K]_1 [Cl]_1 = [K]_2 [Cl]_2$$



# 2. Propriétés des milieux aqueux

## 2.3. Diffusion

### 2.3.3. Diffusion ionique

#### 2.3.3.4. Equilibre de DONNAN

A l'équilibre électrochimique la ddp ( $\Delta E$ ) compense exactement tous les mouvements de diffusion passive dus aux différences de concentration des ions diffusibles (a,b,..., i)

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &= -\frac{RT}{z_a F} \text{Log} \frac{[a]_2}{[a]_1} \\ &= -\frac{RT}{z_b F} \text{Log} \frac{[b]_2}{[b]_1} \\ &= \dots \\ &= -\frac{RT}{z_i F} \text{Log} \frac{[i]_2}{[i]_1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\left( \frac{[a]_1}{[a]_2} \right)^{1/z_a} = \left( \frac{[b]_1}{[b]_2} \right)^{1/z_b} = \dots = \left( \frac{[i]_1}{[i]_2} \right)^{1/z_i}} \quad (37)$$

Pour les ions diffusibles les plus courants:  $K^+$  ( $z= +1$ ),  $Na^+$  ( $z= +1$ ),  $Cl^-$  ( $z= -1$ ),  $Ca^{++}$  ( $z= +2$ )

$$\boxed{\frac{[K^+]_1}{[K^+]_2} = \frac{[Na^+]_1}{[Na^+]_2} = \frac{[Cl^-]_2}{[Cl^-]_1} = \sqrt{\frac{[Ca^{++}]_1}{[Ca^{++}]_2}}$$

**Equilibre de DONNAN**

# Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en 1<sup>ère</sup> année de Médecine ou de Pharmacie de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.