

1. Solutions aqueuses et leur conductivité électrique
2. Etats de la matière et propriétés colligatives des solutions
3. Fondements de la thermodynamique
4. Phénomènes de diffusion
5. Electrophorèse

---

## 0. Biophysique

Interface scientifique entre la biologie et la physique. Elle est basée sur les lois de la physique et leurs techniques d'observations dont l'objectif d'étudier la structure de la matière vivante ainsi que les fonctions des organismes vivants, depuis le niveau moléculaire jusqu'à à celui de l'organisme entier.

---

### 1. Solutions aqueuses et leur conductivité électrique

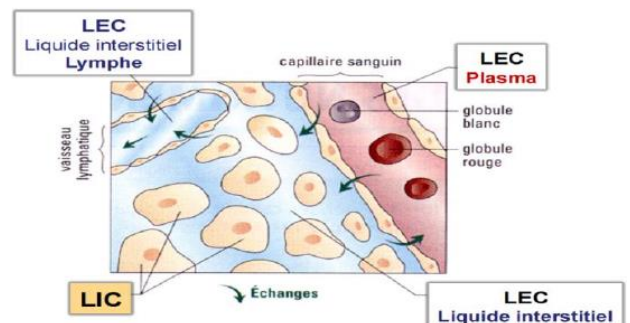
**1.1. Définition** : une solution est un mélange contenant un ou plusieurs solutés dissous dans un solvant.

⇒ Une solution = des solutés + un solvant.

- Solvant : un liquide en abondance (généralement l'eau : H<sub>2</sub>O)
- Solutés : substances solides, liquides ou gaz en faible quantité

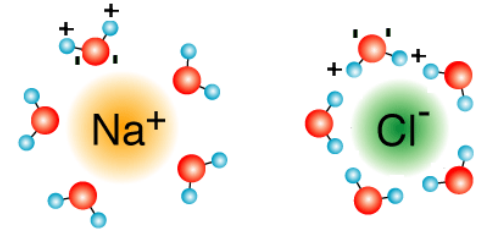
### 1.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau (H<sub>2</sub>O)

- Être vivant : l'eau totale représente environ 60 à 70 % du poids corporel ; elle est répartie dans deux grands compartiments liquidiens :
  - Le Liquide IntraCellulaire (LIC) : constitué de l'ensemble de l'eau libre contenue dans toutes les cellules de l'organisme.
  - Le Liquide ExtraCellulaire (LEC) : composé des compartiments liquidiens suivants : le plasma, la lymphe, le liquide interstitiel et les liquides transcellulaires.
- Température de fusion ou de congélation (solide ↔ liquide) :  $T_0 = 0\text{ °C}$
- Température d'ébullition (Liquide → gaz) :  $T'_0 = 100\text{ °C}$
- Pression de vapeur (Liquide → gaz) :  $P_0 = 1\text{ atm}$
- H<sub>2</sub>O possède un moment dipolaire électrique important  $\approx 1,84$  Debye
- Liaison chimique covalente entre H et O
- H<sub>2</sub>O est caractérisée par une constante diélectrique relative élevée :  $\epsilon_r \approx 80$ 
  - ⇒ Forte polarité
  - ⇒ Dissociation des composés ioniques



Exemple : en présence de l'eau, le composé ionique NaCl se dissocie en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  attirent les dipôles de l'eau comme indiqué sur la figure ci-contre.



- Masse volumique de l'eau :  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ Kg/L} = 1 \text{ g/cm}^3$

- Densité d'un liquide :  $d_{\text{espèce chimique}} = \rho_{\text{espèce chimique}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$

Exemples :  $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  et  $d_{\text{éthanol}} \approx 0,79$  (sans unité)

- L'eau est très peu dissociée ( $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ), donc est très peu conductrice du courant électrique

### 1.3. Types des solutions aqueuses (selon la charge électrique) et calcul des concentrations

#### a) Solutions Neutres « SN »

- **SN** : Une solution contenant des molécules non dissociables ni partiellement ni totalement.

Exemples : Urée, Glucose, Saccharose  $\Rightarrow$  ce sont des particules neutres

- **La mole** : est l'unité de la quantité de matière «  $n$  » ; est utilisée pour spécifier un nombre d'Avogadro  $N_A$  d'entités élémentaires (généralement de même type : atomes, molécules, cations, anions, ...)

- $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  : est le nombre d'entités élémentaires qui se trouvent dans une mole de matière

- **Calcul des concentrations** :

- Concentration pondérale (ou massique) :  $C_p = m / V$  (Kg/L)

- Concentration molaire (molarité) :  $C = n / V$  (mol/L)

$m$  : masse du soluté dissous dans le solvant ;  $V$  : volume de la solution ;  $n$  : le nombre de moles du soluté.

- Relation entre C et  $C_p$  :  $n = \frac{m}{M} \Rightarrow C_p = \frac{m}{V} = \frac{n}{V} M \Rightarrow C_p = C \cdot M$  ;  $M$  : masse molaire du soluté.

- Concentration molale (molalité) :  $C_m = \frac{n}{m_{\text{solv}}} = \frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{masse du solvant (eau)}} \text{ (mol/kg)}$

$C_m = C$ , si la concentration de la solution est faible  $\Rightarrow$  pour 1L ( $\equiv$  1Kg) de solution :  $m_{\text{solv}} \approx 1\text{Kg}$

$C_m \neq C$ , si la concentration de la solution est forte  $\Rightarrow$  pour 1L de solution :  $m_{\text{solv}} < 1\text{Kg}$

- Fraction molaire :  $F_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

$n_i$  : le nombre de moles du soluté ( $i$ ) ;  $\sum n_i$  : le nombre total des moles ( $= n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{solutés}}$ )

Si la solution est diluée :  $n_{\text{H}_2\text{O}} \gg n_{\text{soluté}} \Rightarrow F_{\text{soluté}} \approx \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}}$

- Fraction massique :  $F_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$  (s'appelle également le Titre de la solution)

$m_i$  : la masse du soluté ( $i$ ) ;  $\sum m_i$  : la masse totale de la solution ( $= m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{solutés}}$ )

#### b) Solutions Electrolytiques « SE » (ou ioniques)

- **SE** : Une solution aqueuse contenant des molécules neutres et particules chargées (anions et cations) résultant de la dissociation partielle ou totale des solutés dans le solvant.

- Les molécules neutres et particules chargées sont appelées unités cinétiques.

- **L'osmole** : c'est le nombre d'Avogadro  $N_A$  des unités cinétiques

C-à-d., toute particule présente dans la solution ; neutre ou chargée

- **Osmolarité** : elle est définie par la relation :  $\omega = \frac{n}{V}$

$n$  : est le nombre d'osmoles dans la solution de volume  $V$ . L'unité de  $\omega$  est : Osm /L

➤ Coefficient d'ionisation :  $i = \frac{\text{Nombre d'unités cinétiques obtenues}}{\text{Nombre de molécules introduites}} = \frac{\text{Concentration osmolaire } (\omega)}{\text{Concentration molaire } (C)} \Rightarrow \omega = i \cdot C$

➤ Degré de dissociation :  $\alpha = \frac{\text{Nombre de molécules dissociées}}{\text{Nombre de molécules introduites}}$  ; Avec :  $0 \leq \alpha \leq 1$

Soit  $\beta$  le nombre total des ions créés (cations et anions) par la dissociation :

On peut démontrer que :  $i = [1 + \alpha(\beta - 1)] \Rightarrow \omega = i \cdot C = [1 + \alpha(\beta - 1)]C$

• Pour SN ( $\alpha = 0$ ) : Chaque molécule (urée ; glucose)  $\Rightarrow$  donne une seule particule neutre  $\Rightarrow \beta = 0$

$\alpha = 0 ; i = 1 \rightarrow \omega = C$

• Pour SE (solution dissociable) : Chaque molécule  $\Rightarrow$  donne naissance à plusieurs particules  $\Rightarrow \beta \neq 0$

- Si  $\alpha = 1$  : la dissociation est totale ( $\rightarrow$ ) : l'électrolyte est classé fort

$\alpha = 1 \Rightarrow i = \beta = N_{\text{ions}} = N_{\text{anions}} + N_{\text{cations}}$



- Si  $0 < \alpha < 1$  : la dissociation est partielle ( $\rightleftharpoons$ ) : l'électrolyte est classé faible



➤ **Concentration ionique  $C_i$**  : C'est le nombre d'ions ( $\beta^+ = N_{\text{cations}}$  et  $\beta^- = N_{\text{anions}}$ ) par unité de volume de la solution dû à la dissociation des molécules de solutés :

$C_i^{\text{Tot}} = C_i^+ + C_i^- = \beta^+ \cdot \alpha \cdot C + \beta^- \cdot \alpha \cdot C = \beta \cdot \alpha \cdot C$  (Unité : mol/L)

➤ **Concentration équivalente  $C_{eq}$**

L'équivalent gramme représente la quantité d'ions en grammes transportant un Faraday

$1F = e \cdot N_A = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,023 \cdot 10^{23} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$C_{eq} = \frac{\text{Nombre d'équivalent grammes}}{\text{Volume de la solution}} = \frac{\text{Nombre des charges électriques}}{\text{Volume de la solution}}$  (Unité :  $\frac{\text{Eq}}{\text{L}}$ )

$C_{eq}^{\text{Tot}} = C_{eq}^+ + C_{eq}^- = \sum C_i^+ Z_i^+ + \sum C_i^- Z_i^-$

Avec :  $Z_i$  est la valence de l'ion considéré (cation ou anion).

L'électroneutralité impose :  $\sum C_i^+ Z_i^+ = \sum C_i^- Z_i^- \Rightarrow C_{eq}^{\text{Tot}} = 2 \sum C_i^+ Z_i^+ = 2 \sum C_i^- Z_i^-$

**Exemple** : Soit une solution de  $\text{CaCl}_2$  ;  $\alpha = 1$  ;  $C = 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $\text{CaCl}_2 \rightarrow 1\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

- Concentration ionique :

$C_i(\text{Ca}^{2+}) = \beta^+ \cdot \alpha \cdot C = 1 \times 1 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)} = 1 \text{ mmol/L}$

$C_i(\text{Cl}^-) = \beta^- \cdot \alpha \cdot C = 2 \times 1 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)} = 2 \text{ mmol/L}$

$C_i^{\text{Tot}} = C_i^+ + C_i^- = \beta \cdot \alpha \cdot C = 3 \text{ mmol/L}$

- Concentration équivalente :

$C_{eq}^+ = \beta^+ \cdot \alpha \cdot C \cdot Z^+ \Rightarrow C_{eq}(\text{Ca}^{2+}) = 1 \times 1 \times 10^{-3} \times 2 \text{ (Eq/L)} = 2 \text{ mEq/L}$

$C_{eq}^- = \beta^- \cdot \alpha \cdot C \cdot |Z^-| \Rightarrow C_{eq}(\text{Cl}^-) = 2 \times 1 \times 10^{-3} \times |-1| \text{ (Eq/L)} = 2 \text{ mEq/L}$

$C_{eq}^{\text{Tot}} = C_{eq}^+ + C_{eq}^- = 4 \text{ mEq/L}$

## Exercice

Soit un litre d'une solution aqueuse de 11,70 g/l de NaCl ( $M = 58,5 \text{ g/mol}$ ) et 15 g/l d'urée ( $M = 60 \text{ g/mol}$ ).

- Calculer les différentes concentrations possibles.

- Calculer les fractions molaires des solutés et celle du solvant.

On donne la masse volumique de l'eau  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3$  (Remarque :  $\rho_{\text{solution}} \approx \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ )

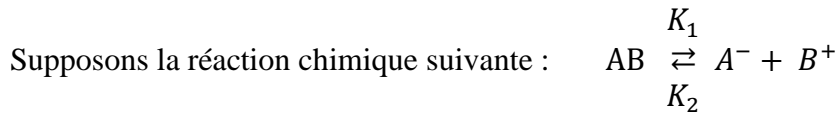
## Corrigé

Solution = Solutés + Solvant

Volume de la solution :  $V = 1\text{L}$

Soluté (1) : NaCl	Soluté (2) : Urée	Solvant : H <sub>2</sub> O
$C_p = 11.70 \text{ g/l}$	$C_p = 15 \text{ g/l}$	
$C = C_p/M = 11.7/58.5 = 0.2 \text{ mol/l}$	$C = C_p/M = 15/60 = 0.25 \text{ mol/l}$	
Molarité : Solution $\Rightarrow C = C_{\text{NaCl}} + C_{\text{Urée}} = 0.2 + 0.25 = 0.45 \text{ mol/l}$		
$n = C.V$ $= 0.2 \times 1$ $= 0.2 \text{ mol}$	$n = C.V$ $= 0.25 \times 1$ $= 0.25 \text{ mol}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3 = 10^3 \text{ g/l}$ $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = m/V \Rightarrow m = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times V$ $n = m/M = (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times V)/M$ $= (10^3 \text{ g/l} \times 1\text{l})/(18 \text{ g/mol})$ $= 55.55 \text{ mol}$
$F_{\text{NaCl}} = n_{\text{NaCl}}/(n_{\text{NaCl}} + n_{\text{Urée}} + n_{\text{H}_2\text{O}})$ $= 0.2/(0.2 + 0.25 + 55.55)$ $= 0.36\%$	$F_{\text{Urée}} = n_{\text{Urée}}/(n_{\text{Urée}} + n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}})$ $= 0.25/(0.25 + 0.2 + 55.55)$ $= 0.45\%$	$F_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}/(n_{\text{Urée}} + n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}})$ $= 100 - (0.36 + 0.45)$ $= 99.19\%$
Molalité : Solution $\Rightarrow m_{\text{Solvant}} = 1\text{kg} \Rightarrow C_m = C$		
$\text{NaCl} \rightarrow 1.\text{Na}^+ + 1.\text{Cl}^-$ $C \quad \quad 0 \quad 0 \quad \text{à } t=0$ $(1-\alpha)C \quad \quad \alpha C \quad \alpha C \quad \text{à } t$  $\alpha = 1 \Rightarrow (1-\alpha)C = 0$ $N_i = 2 \Rightarrow i = [1 + \alpha(N_i - 1)] = 2$  $\omega = i.C = 2.C = 2 \times 0.2 = 0.4 \text{ Osm/l}$	$\alpha = 0 \Rightarrow N_i = 0 \Rightarrow i = 1$  $\omega = C = 0.25 \text{ Osm/l}$	
Osmolarité : Solution $\Rightarrow \omega = \omega_{\text{NaCl}} + \omega_{\text{Urée}} = 0.4 + 0.25 = 0.65 \text{ Osm/l}$		
$C_{\text{eq}} = C_i \cdot  Z  = N_i \alpha C  Z $ $C_{\text{eq}}(\text{Na}^+) = 1 \times 1 \times 0.2 = 0.2 \text{ Eq/l}$ $C_{\text{eq}}(\text{Cl}^-) = 1 \times 1 \times 0.2 = 0.2 \text{ Eq/l}$ $C_{\text{eq}}(\text{NaCl}) = 0.4 \text{ Eq/l}$	$C_{\text{eq}}(\text{Urée}) = 0 \text{ Eq/l} \quad (Z = 0)$	
Concentration équivalente : Solution $\Rightarrow C_{\text{eq}} = C_{\text{eq}}(\text{NaCl}) + C_{\text{eq}}(\text{Urée}) = 0.4 + 0.0 = 0.4 \text{ Eq/l}$		

## 1.4. Constante d'équilibre d'Ostwald (K) des solutions ioniques

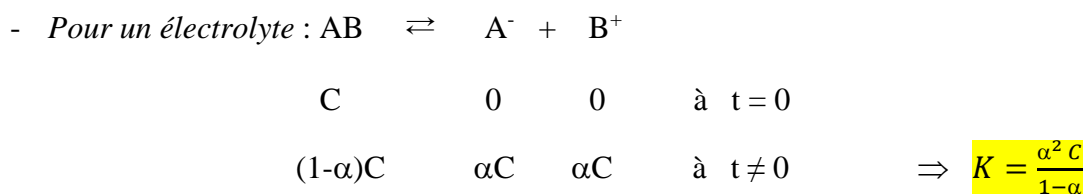


La vitesse de décomposition est :  $v_1 = K_1 \cdot [AB]$

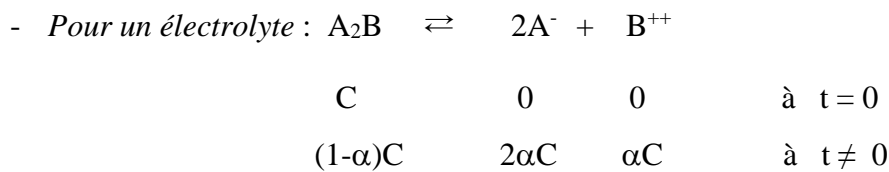
La vitesse de formation est :  $v_2 = K_2 \cdot [A^-][B^+]$

A l'équilibre :  $v_1 = v_2 \Rightarrow K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]}$

Relation entre  $\alpha$  et K :

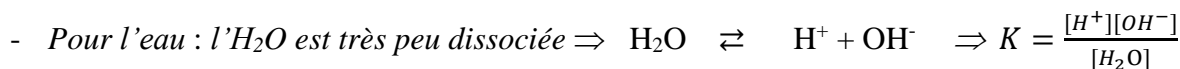


Remarque :  $\alpha C$  représente la concentration ionique de  $A^-$  ou  $B^+$



$$K = \frac{[A^-]^2[B^{++}]}{[A_2B]} = \frac{(2\alpha C)^2(\alpha C)}{(1-\alpha)C} = \frac{4\alpha^3 C^2}{1-\alpha}$$

Remarque :  $2\alpha C \Rightarrow$  représente la concentration ionique totale de  $A^-$



Comme :  $[H_2O] = \frac{n_{H_2O}}{V_{H_2O}} = \frac{\left(\frac{m_{H_2O}}{M}\right)}{1L} = \frac{\left(\frac{1Kg}{18}\right)}{1L} = \frac{\left(\frac{1000g}{18g/mol}\right)}{1L} \approx 55,55 \text{ mol/L}$

$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = \text{Constante} = K_e$  (produit ionique). A 23 C° :  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \Rightarrow K_e = 10^{-14}$

## 1.5. Conductivité électrique des solutions ioniques

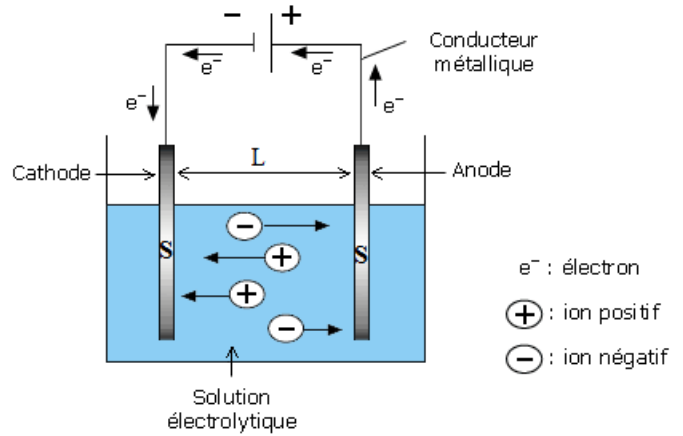
Il est connu que le courant électrique résulte du mouvement des porteurs de charges.

Les porteurs de charges sont :

(i) les électrons dans les métaux (par exemple : les fils en cuivre dans un circuit électrique...);

(ii) les ions dans les solutions électrolytiques (par exemple : les ions de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  et sulfate  $(\text{SO}_4)^{-2}$  dans la solution aqueuse de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$ ).

Prenons 2 électrodes plongeant dans une solution électrolytique et appliquons une différence de potentiel  $U \Rightarrow$  Les ions et électrons vont déplacer comme indiqué sur la figure ci-dessous.



L'intensité du courant  $I$  est donné par la loi d'Ohm :

$$U = RI$$

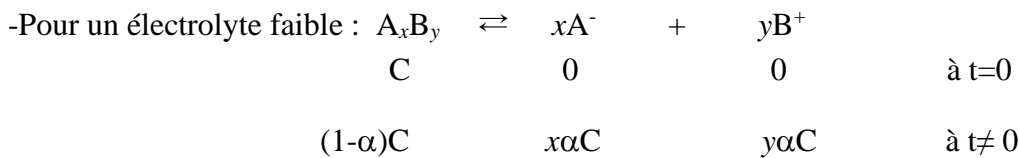
D'autre part :  $R = \rho \frac{L}{S}$  et  $U = E \cdot L$  ; avec  $E$  représente le champ électrique

La conductivité électrique est :  $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RS} = \frac{I}{ES}$  ; en unité :  $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$

• **Conductivité équivalente** ( $\sigma_{eq}$ ) :  $\sigma_{eq} = \frac{\sigma}{C_{eq}}$

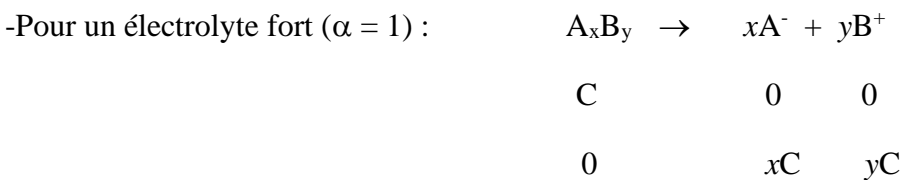
Où :  $C_{eq}$  est la concentration équivalente. L'unité de  $\sigma_{eq}$  est :  $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{Eq}^{-1}$

• **Conductivité équivalente limite** :  $\sigma_{eq\infty}$



Le degré de dissociation  $\alpha$  est donné par :  $\alpha = \frac{\sigma_{eq}}{\sigma_{eq\infty}}$

$\sigma_{eq\infty}$  : est la conductivité équivalente limite extrapolée à dilution infini (c-à-d.,  $C_{eq} \rightarrow 0$ )



$$\alpha = 1 \Rightarrow \sigma_{eq} = \sigma_{eq\infty}$$

• **Relation entre  $\sigma$  et mobilité électrique  $\mu_e$**

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) d'une solution électrolytique est donnée par la relation :

$$\sigma = \sum n^+ q^+ \mu_e^+ + \sum n^- |q^-| |\mu_e^-|$$

$n^+$  : le nombre des cations de charge  $q^+$  par unité de volume

$n^-$  : le nombre des anions de charge  $q^-$  par unité de volume

$\mu_e^+$  : mobilité cationique =  $v^+/E$  ; et :  $\mu_e^-$  : mobilité anionique =  $v^-/E$

$v$  : vitesse de l'ion (+ ou -) en régime permanent

Donc  $\sigma$  peut s'écrire sous la forme suivante :  $\sigma = F.C.(\mu_e^+ + \mu_e^-)$

Avec : C : représente la concentration de la solution ; F : est le Faraday = **96500** C.mol<sup>-1</sup>

## 2. Etats de la matière et propriétés colligatives des solutions

Selon les variables d'état « T, P, V, ... », la matière présente trois états : solide, liquide ou gazeux. Les constituants sont les mêmes pour les 3 états et la différence entre eux dépend de la nature des interactions entre les molécules (interactions intermoléculaires). L'existence d'un tel état est la conséquence d'une compétition entre les forces répulsives qui tendent à éloigner les particules et celles attractives qui tendent à les rapprocher.

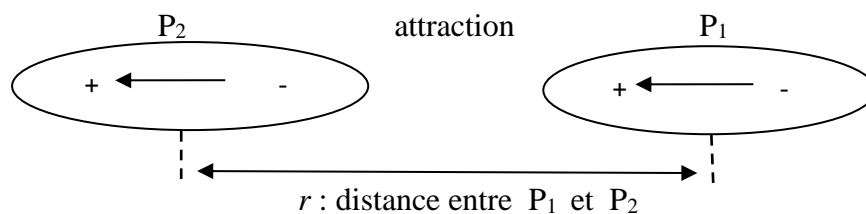
### 2.1. Forces intermoléculaires

#### a) Forces attractives

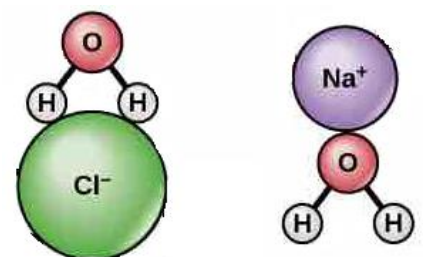
- Force entre ions (anions et cations) : c'est une force décrite par la loi de Coulomb

$$F = \frac{K q q'}{r^2}, \text{ ou } q \text{ et } q' \text{ sont deux charges de signe opposé.}$$

- Force entre molécules neutres : est décrite par Van Der Waals ( $F \propto \frac{K}{r^7}$ ) ; elle est due à l'inégalité de répartition des charges électriques à l'intérieur de la molécule, celle-ci, se comporte comme un dipôle électrique qui produit un champ électrique capable d'attirer d'autres dipôles.



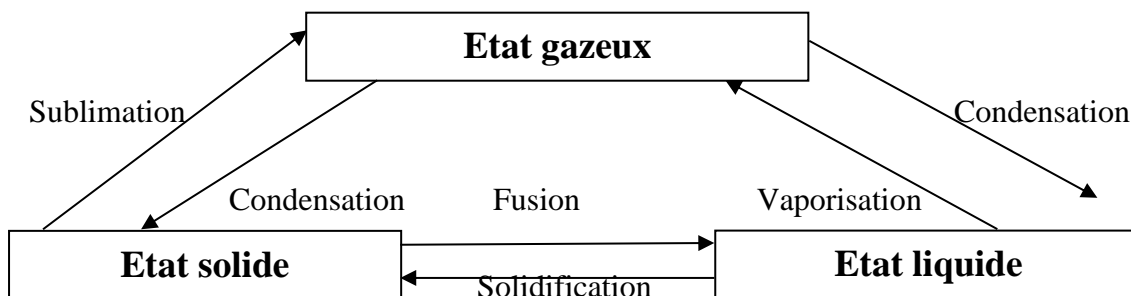
- Force entre ion et dipôle moléculaire (ou entre une charge et un dipôle) : dans ce cas les ions chargés attirent la partie du dipôle qui porte une charge opposée à la leur.



## b) Forces répulsives

- Force intermoléculaire ( $F \propto \frac{K}{r^{13}}$ ) : elle n'intervient que lorsque les molécules sont très rapprochées ; cette force est due à l'impossibilité de deux nuages électroniques de même signe de s'interpénétrer : c'est la règle d'exclusion de Pauli.
- Agitation thermique ( $T > 0$ ) : ce sont des forces de collision entre particules dont le mouvement est aléatoire (mouvement Brownien); elles sont les principales causes d'éloignement entre les molécules. Toute particule (atome, molécule, ion, ...) est spontanément soumise à une agitation désordonnée, dont l'intensité augmente avec la température.

**2.2. Transitions des phases** : une transition de phase est le passage d'un état de matière à un autre. Elle a lieu lorsque P, T, V, ... changent. La figure ci-dessous montrent les transitions des phases de l'eau.



Fusion : transition de l'état solide à l'état liquide ;

Congélation (ou solidification) : transition de l'état liquide à l'état solide ;

Ebullition : phénomène brutal et rapide durant lequel coexiste le liquide, et à l'intérieur de celui-ci des bulles de vapeur ;

## 2.3. Diagramme des phases des solutions et leurs propriétés colligatives

Solution = Solvant (eau) + Solutés

- Température de fusion d'H<sub>2</sub>O :

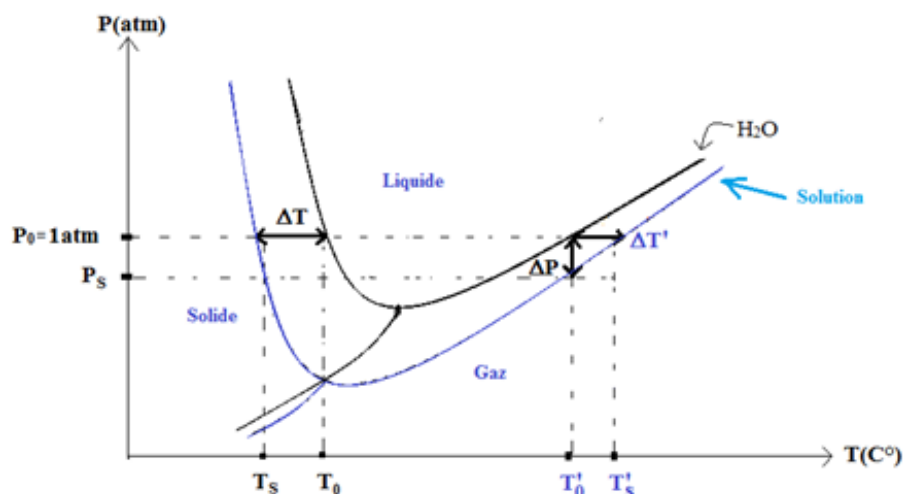
$T_0 = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$  (ou temp. de congélation)

- Température d'Ébullition d'H<sub>2</sub>O :

$T'_0 = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$

- Pression de vapeur du solvant H<sub>2</sub>O :

$P_0 = 1 \text{ atm}$



⇒ La présence des molécules de solutés dans la solution va limiter le degré de liberté de déplacement des molécules du solvant, et par conséquent, engendre des changements des propriétés de la solution. Certaines de ces propriétés ne dépendent que de l'osmolarité de la solution. Par rapport au solvant pur on observe les phénomènes suivants (ou propriétés colligatives des solutions) :



a) **La cryoscopie**  $\Rightarrow$  une diminution de la température de congélation de la solution.

$$\Delta T = T_S - T_0 = -K_c \omega < 0 ; \text{ avec : } T_S < T_0 \Rightarrow \Delta T < 0$$

$T_0$  : temp. de congélation du solvant pur ;  $T_S$  : temp. de congélation de la solution

$K_c$  : constante cryoscopique du solvant = 1,86 °C.L.Osm<sup>-1</sup> pour l'H<sub>2</sub>O

$\Delta T$  : Abaissement cryoscopique ; et  $\omega$  : osmolarité

Remarques :

- $\omega$  du plasma normal = 300 mOsm = 0,3 Osm  $\Rightarrow \Delta T_{\text{plasma}} = -0,56$  °C
- $C_p$  normale uréique sanguine est de 0,25 à 0,3 g/L ;  $C_p$  normale du glucose dans le sang est  $\approx$  1g/L
- 1 atm = 1,013.10<sup>5</sup> Pa = 76 cmHg = 10<sup>3</sup> cmH<sub>2</sub>O

b) **Ebullioscopie**  $\Rightarrow$  Elévation de la température d'ébullition de la solution (ou diminution de la pression de vapeur de la solution)  $\Rightarrow \Delta T' = T'_S - T'_0 = K_e \omega > 0$  ; avec :  $T'_S > T'_0 \Rightarrow \Delta T' > 0$

$T'_S$  : température d'ébullition de la solution ;  $T'_0$  : température d'ébullition du solvant ;

$K_e$  : constante d'ébullioscopie du solvant  $\Rightarrow K_e$  (H<sub>2</sub>O)  $\approx$  0,51 °C.L.Osm<sup>-1</sup>

c) **Tonométrie**  $\Rightarrow$  Abaissement de la pression de vapeur de la solution

$$\Delta P = P_S - P_0 = -P_0 F_s ; \text{ avec : } P_S < P_0 \Rightarrow \Delta P < 0$$

$P_0$  : pression de vapeur du solvant pur ;  $P_S$  : pression de vapeur de la solution

$F_s$  : fraction molaire du soluté (s) ;  $F_{\text{soluté (s)}} + F_{\text{solvant}} = 1$  ;  $P_0$  (H<sub>2</sub>O) = 1 atm

d) **Pression osmotique** (voir la 4<sup>ème</sup> partie du cours)

**Exercice** : Calculer l'abaissement cryoscopique des solutions déci-molaires de glucose, de saccharose, de chlorure de sodium, de phosphate trisodique et de chlorure de calcium ( $\alpha = 0,6$ ), respectivement.

**Réponse** :  $\Delta T = -K_c \omega < 0$  ;  $K_c = 1,86$  °C.L.Osm<sup>-1</sup>

Glucose (SN;  $\alpha = 0$ )  $\Rightarrow C = 0,1M \Rightarrow \omega = 0,1$  OSM  $\Rightarrow \Delta T = -0,186$  °C

Saccharose (SN;  $\alpha = 0$ )  $\Rightarrow C = 0,1M \Rightarrow \omega = 0,1$  OSM  $\Rightarrow \Delta T = -0,186$  °C

NaCl (SE ;  $\alpha = 1$ )  $\Rightarrow$  (2 ions : 1.Na<sup>+</sup> et 1.Cl<sup>-</sup>)  $\Rightarrow C = 0,1M \Rightarrow \omega = 0,2$  OSM  $\Rightarrow \Delta T = -0,372$  °C

PO<sub>4</sub>Na<sub>3</sub> (SE;  $\alpha = 1$ )  $\Rightarrow$  (4 ions : 3.Na<sup>+</sup> et 1.PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>)  $\Rightarrow C = 0,1M \Rightarrow \omega = 0,4$  OSM  $\Rightarrow \Delta T = -0,74$  °C

CaCl<sub>2</sub> (SE ;  $\alpha = 0,6$ )  $\Rightarrow$  3 ions  $\Rightarrow C = 0,1$  M ;  $\omega = 0,22$  Osm  $\Rightarrow \Delta T = -0,409$  °C



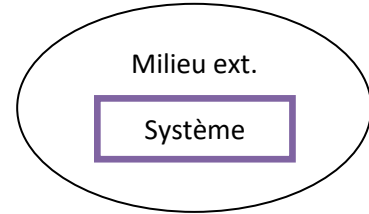
### 3. Fondements de la Thermodynamique

#### 3.1. Généralités

- Thermo  $\equiv$  chaleur ( $Q$ ) ; Dynamique  $\equiv$  mouvement  $\Rightarrow$  travail ( $W$ )  
 $\Rightarrow$  La thermodynamique étudie les transformations de l'énergie (ou échanges) entre un tel système physique et l'extérieur (l'espace entourant le système).

- à  $T = 0 \text{ K}$  ; les particules constituant le système sont figées.

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273 ; \text{ Avec : } 0 \text{ K} = -273 \text{ } ^{\circ}\text{C}$$



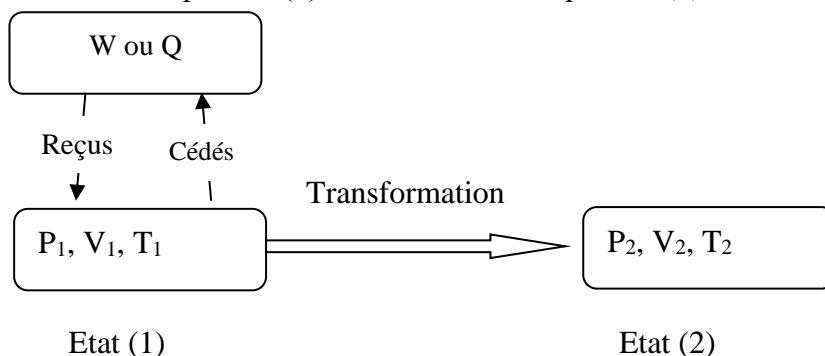
- Système thermodynamique :

Une partie de matière, de masse donnée ( $m$ ), entourée par le milieu extérieur

- Types des systèmes thermodynamiques :

Système	Echange de matière	Echange d'énergie	Exemple
Isolé	Non	Non	Calorimètre
Fermé	Non	Oui	Pile électrique
Ouvert	Oui	Oui	Être vivant

- Un calorimètre : par exemple, une bouteille thermos (un thermos) peut garder le café chaud pour une longue durée de temps.
- Les grandeurs qui définissent l'état d'un système thermodynamique sont : Température ( $T$  en  $^{\circ}\text{K}$ ) ; Pression ( $P$  en  $\text{Pa}$ ) ; Volume ( $V$  en  $\text{m}^3$ ) ; l'énergie interne ( $U$  en  $\text{J}$ ) ; l'enthalpie ( $H$  en  $\text{J}$ ) ; l'entropie ( $S$  en  $\text{J/K}$ ) ; le travail ( $W$  en  $\text{J}$ ) ; et la quantité de chaleur ( $Q$  en Calorie).
- Sous l'effet d'un échange énergétique (transfert) entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état «  $P$  ;  $T$  ;  $V$  » du système sont modifiées. On dit que le système se transforme en passant d'un état d'équilibre (1) à un autre état d'équilibre (2).



- Equation d'état d'un système thermodynamique : c'est la relation mathématique entre les variables d'état :  $f(P, V, T) = 0$ . Pour les gaz parfaits :  $PV = nRT$
- Remarque : généralement la variable d'état  $n$  (ou masse  $m$ ) est constante

### 3.2. Principes de la thermodynamique

a) **Le premier principe** : est un principe de conservation de l'énergie; il permet aussi de faire un bilan énergétique entre le système et le milieu extérieur.

$$\Delta U = U_f - U_i = \Delta W + \Delta Q \quad (1 \text{ Calorie} = 4,18 \text{ J})$$

$$H = U - PV \quad (U : \text{La somme totale des énergies cinétiques et potentielles})$$

- Pour la matière vivante (en biophysique), souvent T et P des constantes et V variable

- On distingue deux types de travail :  $W = W_1 + W_2 = -P\Delta V + \mu \cdot \Delta n$

$W_1 = -P \cdot \Delta V$  : travail effectué par le système et résulte d'un changement de volume  $\Delta V$

$W_2 = \mu \cdot \Delta n$  : travail résultant d'un changement de matière  $\Delta n$ .

( $\mu$  : potentiel chimique ;  $n$  : nombre de moles)

b) **Le deuxième principe** : Le deuxième principe précise le sens de transfert de l'énergie (le 1<sup>er</sup> principe ne précise pas le sens de l'échange) et introduit la notion d'irréversibilité de la transformation thermodynamique. Cette irréversibilité est définie par l'entropie (S en J/K) :

$$\Delta S = S_f - S_i \geq \frac{\Delta Q}{T} \Rightarrow T\Delta S \geq \Delta Q \Rightarrow \text{Le désordre augmente spontanément.}$$

**3.3. Energie en thermodynamique** : ce sont les indicateurs des réactions spontanées

- Energie libre de Helmholtz :  $F = U - TS$
- Energie libre de Gibbs :  $G = H - TS \Rightarrow$  Si :  $\Delta G \leq 0 \Rightarrow$  on dit que le processus est spontané.

**3.4. Mouvement Brownien** : Il décrit le déplacement aléatoire d'une particule dans un fluide ; il est attribué aux forces de collision (résultant de l'agitation thermique :  $T > 0$ ) qu'exercent toutes les molécules du fluide sur la particule considérée. Exemple : pour l'eau à  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , le nombre de collisions sur une molécule  $\text{H}_2\text{O}$  dépasse  $10^{14}$ /seconde.

**3.5. Théorie cinétique** : elle permet de calculer l'énergie cinétique moyenne du système considéré (un gaz)

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} K_B T ; \text{ O\grave{u} : } T \text{ en K ; } K_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}}{6.10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,38.10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Avec :  $K_B$  : constante de Boltzmann ; R : constante des gaz parfaits

- Pour une solution diluée, la concentration des particules des solutés est très faible  $\Rightarrow$  interaction entre les particules est faible  $\Rightarrow$  la solution se comporte comme un gaz parfait

- La théorie cinétique permet aussi de calculer la pression (P en Pa) exercée par des particules identiques en fonction de leur concentration (C)  $\Rightarrow P = \frac{2}{3} \langle E_c \rangle \frac{N}{V} = K_B T C$   
Avec N : le nombre de molécules ; V : volume (en m<sup>3</sup>) occupé par N molécules.
- On ne peut jamais connaître d'avance la direction du mouvement Brownien (il est aléatoire), mais on peut calculer le carré de la distance moyenne parcourue :  $\langle x^2 \rangle = 2 \frac{K_B T}{f} \cdot t$   
Où : f est le coefficient de friction moléculaire soluté/solvant ; t est le temps

**3.6. Potentiel chimique ( $\mu$ )** : c'est l'énergie libre molaire partielle, c.-à-d., la contribution de chaque mole de soluté à l'énergie libre de Gibbs du système :  $\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$

- En thermodynamique, le transfert d'énergie et de matière est décrit par l'équation de **Gibbs-Duhem** :

$$\Delta G = \mu \Delta n + V \Delta P - S \Delta T \quad \dots (*)$$

Où :  $\mu \Delta n$  représente le transfert de matière ;  $V \Delta P$  représente le transfert d'énergie sous forme de travail ; et  $S \Delta T$  représente le transfert d'énergie sous forme de chaleur.

- Si : P et T des constantes  $\Rightarrow \Delta G = \mu \Delta n \quad \dots (**)$

Calculons le gradient de l'équation (\*) par rapport à  $\partial n$  :

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

Comme :  $\mu = \frac{\partial G}{\partial n} \Rightarrow \Delta \mu = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} \Rightarrow \Delta \mu = \frac{\partial(\mu \Delta n)}{\partial n} + \frac{\partial(V \Delta P)}{\partial n} - \frac{\partial(S \Delta T)}{\partial n} \quad \dots (***)$

$\frac{\partial(\mu \Delta n)}{\partial n} = \Delta \mu^C \Rightarrow C$ 'est la variation de  $\mu$  dépendant de la concentration C

$\frac{\partial(V \Delta P)}{\partial n} = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right) \Delta P = \bar{V} \Delta P$ , Avec :  $\bar{V}$  est le volume moléculaire moyen

Donc l'équation (\*\*\*) s'écrit :  $\Delta \mu = \Delta \mu^C + \bar{V} \Delta P - \frac{\partial(S \Delta T)}{\partial n}$

$\Delta \mu$  : le potentiel chimique total (transfert total de matière et énergie)

**Equilibre thermodynamique** : Il se réalise quand il n'y a pas de transfert ni de matière (sous forme de particules) ni d'énergie  $\rightarrow \Delta \mu = 0$

Exemple : le système thermodynamique isolé est en équilibre thermodynamique

## 4. Phénomènes de diffusion

### 4.1. Définition

- La diffusion est un phénomène de déplacement de particules neutres ou chargées d'un milieu à un autre sous l'effet d'un **gradient de concentration** ; un **gradient de pression** ; ou un **gradient de potentiel électrique**.
- En biophysique des solutions on s'intéresse à la diffusion des solutés neutres ou chargés et du solvant (H<sub>2</sub>O) à travers une membrane biologique (interface) séparant deux phases aqueuses.
- En fonction des constituants de la solution, on distingue trois types de diffusion :
  - a) **diffusion des solutés neutres (diffusion passive)**
  - b) **diffusion des molécules du solvant (diffusion inverse ou osmose)**
  - c) **diffusion des solutés chargés (diffusion ionique)**

### 4.2. Types des membranes

- a) **Membrane dialysante** : elle laisse passer les particules plus petites que les pores de la membrane.
- b) **Membrane semi-perméable parfaite** : elle ne laisse passer que de l'eau pure.
- c) **Membrane semi- perméable imparfaite** (ou hémiperméable) : elle est sélective, perméable à l'eau et à d'autres particules (ions et molécules)

### 4.3. Forces responsables de la diffusion

- a) **Force thermodynamique** : elle représente la force de déplacement des particules (neutres ou chargées) sous l'effet d'un gradient de concentration à condition :  $T > 0$  K.

Suivant une direction de déplacement ( $x$ ), cette force est donnée par la relation suivante :

$$F_{th} = -K_B T \frac{dC}{C dx}$$

$K_B$  : Cte de Boltzmann ;  $T$  : température ;  $dC/dx$  : gradient de concentration.

Remarque : cette force intervient dans les trois types de diffusion.

- b) **Force électrostatique** : Pour les particules chargées, il faut ajouter au  $F_{th}$ , une force électrostatique  $F_{el}$  résultante d'un effet de gradient de potentiel électrique :

$$F_{el} = QE = ZqE$$

Avec :  $Z$  : valence de l'ion ;  $Q = Zq$  : charge totale de l'ion ;  $E$  : champ électrique ;  $|q| = 1,6 \cdot 10^{-19}$  : charge élémentaire.

- c) **Force de friction** : Dès qu'il y a un déplacement suivant une direction ( $x$ ), il existe une force de frottement  $F_f$  en sens opposé exercée sur les particules neutres ou chargées de solutés (ou du solvant H<sub>2</sub>O) :

$$F_f = f \cdot v$$

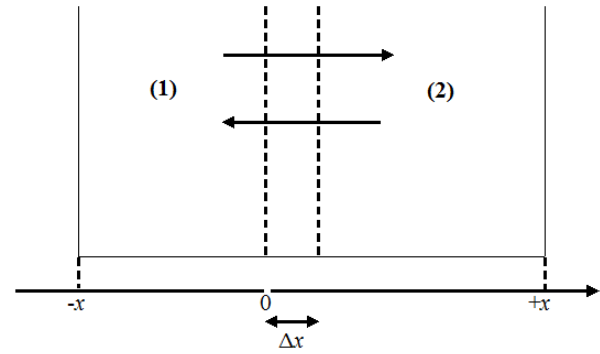
Avec :  $f$  est le coefficient de friction moléculaire soluté/solvant,

$v$  représente la vitesse de la particule.

## 4.4. Diffusion des solutés neutres (ou diffusion passive)

### 4.4.1. Lois de Fick

Soient deux compartiments (1) et (2) de volumes égaux, pris à la même température  $T$ , de concentrations pondérales respectives  $C_{1,p}^{(0)}$  et  $C_{2,p}^{(0)}$  à l'instant  $t = 0$ , et séparés par une membrane poreuse d'épaisseur  $h = \Delta x$ .



$$\text{à } t = 0 : C_{1,p}^{(0)} > C_{2,p}^{(0)} \Rightarrow n_{1,\text{solutés}}^{(0)} > n_{2,\text{solutés}}^{(0)} \text{ et } n_{1,\text{H}_2\text{O}}^{(0)} < n_{2,\text{H}_2\text{O}}^{(0)}$$

Donc : à  $t > 0$  :

- Le soluté diffuse de (1) vers (2) jusqu'à égalité des concentrations de part et d'autre de la membrane
- Le solvant diffuse de (2) vers (1)

Le débit massique du soluté diffusant de (1) vers (2) est donné par la 1<sup>er</sup> loi de Fick :  $\left(\frac{dm}{dt}\right) = -D \cdot S \cdot \frac{\partial C_p}{\partial x}$

Dans le système des unités « cgs » :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) : \text{débit massique en g/s ; } D : \text{coefficient de diffusion en cm}^2/\text{s}$$

$S$  : surface utile de la membrane en  $\text{cm}^2$

$$\frac{\partial C_p}{\partial x} : \text{gradient de concentration pondérale en } \frac{\text{g/cm}^3}{\text{cm}} = \text{g/cm}^4$$

Le flux massique est égal au débit massique par unité de surface :  $\phi_p = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)}{S} = -D \frac{\partial C_p}{\partial x}$

Le débit massique initial (à  $t = 0$  et  $x = h$ ) est :  $\left(\frac{dm}{dt}\right)_0 = -D \cdot S \cdot \frac{C_{2,p}^{(0)} - C_{1,p}^{(0)}}{h}$

La perméabilité membranaire ( $P_m$  en  $\text{m/s}$ ) est :  $P_m = \frac{D}{h}$  où  $h$  : est l'épaisseur de la membrane.

$$\text{Expression molaire : } m = M \cdot n \Rightarrow dm = Mdn \quad \text{et} \quad C_p = M \cdot C \Rightarrow \partial C_p = M \cdot \partial C$$

Donc le débit molaire est :  $\left(\frac{dn}{dt}\right) = -D \cdot S \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$

$\left(\frac{dn}{dt}\right)$  : débit molaire en  $\text{mol/s}$  ;  $C$  : molarité en  $\text{mol/cm}^3$  ;  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$  : gradient de concentration molaire en  $\text{mol/cm}^4$

Le débit molaire initial est :  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_0 = -D \cdot S \cdot \frac{C_2^{(0)} - C_1^{(0)}}{h}$

Le flux molaire est :  $\phi = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Rightarrow$  Cette équation représente une autre forme de la 1<sup>ère</sup> loi de Fick

Le coefficient de diffusion  $D$  est donné par la relation d'Einstein :  $D = \frac{k_B \cdot T}{f} = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot f}$

- Si la particule diffusante est sphérique et de diamètre nettement supérieur à celui du solvant :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \quad \text{Avec : } f = 6\pi\eta r \quad (\text{coefficient de Stokes})$$

- Pour les macromolécules à température ordinaire :  $D = 3,21 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\sqrt{M}}$

$M$  : masse moléculaire de la substance diffusante.

- Si la particule diffusante à un diamètre du même ordre de grandeur que celui du solvant :  $D = Cte \frac{1}{\sqrt{M}}$

### Exemples de coefficients de diffusion en milieu aqueux:

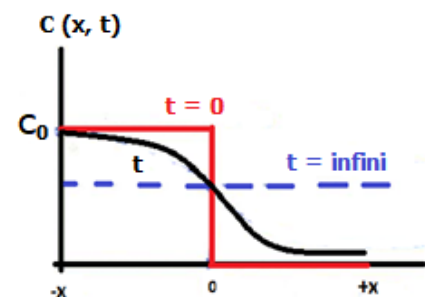
	M.M.	D x 10 <sup>-5</sup> [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
H <sub>2</sub>	2	5.2
O <sub>2</sub>	32	2.0
NaCl	58.5	1.4
Lactose	342	0.5

La 2<sup>ème</sup> loi de Fick s'obtient à partir de la 1<sup>ère</sup> loi de Fick et l'équation de continuité :  $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$

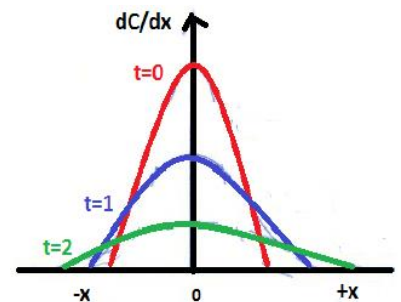
$$\phi = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Rightarrow C \text{ est la 2<sup>ème</sup> loi de Fick.}$$

C'est une équation aux dérivés partielles de second ordre. Sa résolution permet de connaître **les profils de concentration  $C(t, x)$**  en fonction de  $t$  et  $x$ .

Le soluté diffuse du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, jusqu'à égalité des concentrations de part et d'autre de la membrane.



Les courbes ci-contre représentent le gradient de concentration en fonction de  $x$  à divers instants  $t$ . Le gradient de concentration ( $dC/dx$ ), d'abord localisé en  $x = 0$ , est représenté par une famille de courbes quasi gaussiennes, qui s'aplatissent progressivement jusqu'à atteindre zéro lorsque la densité est uniforme.



**Remarque importante** : Variation de la concentration à l'intérieur de la membrane.

L'épaisseur de la membrane ( $e$ ) est très petite % aux dimensions des compartiments, donc il est possible de considérer que la concentration  $C(x, t)$  est indépendante du temps. C-à-d :  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \Rightarrow D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow C(x, t) = C(x) = ax + b \Rightarrow \text{c'est l'état stationnaire}$$

Avec :  $a$  et  $b$  des constantes à déterminer à partir des conditions initiales

#### 4.4.2. Applications de la diffusion

a) **Épuration extrarénale** : le rôle d'un rein est l'échange des molécules solubles avec l'extérieur : certains ions sont réabsorbés tels que  $\text{Na}^+$  et d'autres molécules comme l'urée, la créatinine sont éliminées. Lors d'insuffisance rénale grave, cette fonction devient insuffisante et il faut la remplacer par un rein artificiel. L'une des techniques d'épuration sanguine, c-à-d., **élimination des substances toxiques, est la dialyse**. Celle-ci est basée sur la diffusion du sang à travers une membrane vers un liquide extérieur. La diffusion ne peut avoir lieu que si la concentration interne des déchets à éliminer (urée) est supérieure à la concentration externe du dialysat ou liquide de substitution. Une telle séance de dialyse est assurée par un appareil de dialyse (voir la figure ci-dessous). Le moniteur-générateur d'hémodialyse a des fonctions multiples : il produit de façon continue le liquide de substitution (dialysat) ; il assure la circulation sanguine extracorporelle ; et il contrôle le bon déroulement de la séance de dialyse.

La performance d'un hémodialyseur est mesurée par le volume théorique complètement épuré en une seconde et appelé **clairance K** :

Remarque : l'unité le plus utilisée de **K** est : **ml/min**

$$\mathbf{K} \text{ (m}^3/\text{s)} = \text{masse de la substance éliminée par unité de temps (kg/s)} / \text{sa concentration dans le sang (kg/m}^3\text{)}$$

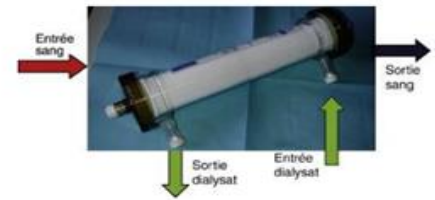
**Discussion** : En épuration extrarénale, le soluté étudié est l'urée de concentration  $C_u$  dans le sang

➤ **à l'intérieur des pores de la membrane dialysante :**

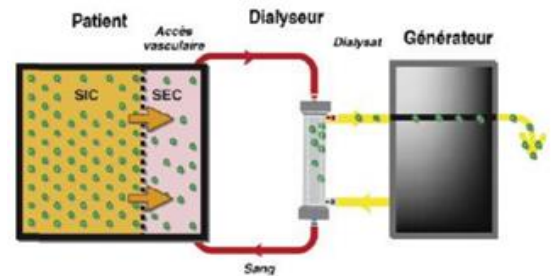
Entre  $x = 0$  et  $x = h$  (l'épaisseur  $h$  de la membrane), l'écoulement des particules est quasiment en régime stationnaire. Dans ce cas  $C(x)$  est une fonction linéaire, passant de  $C(0) = C_1$  à  $C(h) = C_2$ :

$$C(0) = C_1 \Rightarrow b = C_1 ; \quad \text{et} : C(h) = C_2 \Rightarrow a = \frac{C_2 - C_1}{h}$$

$$\rightarrow C(x) = \left( \frac{C_2 - C_1}{h} \right) x + C_1 ; \quad \text{et} \quad x \in [0, h]$$



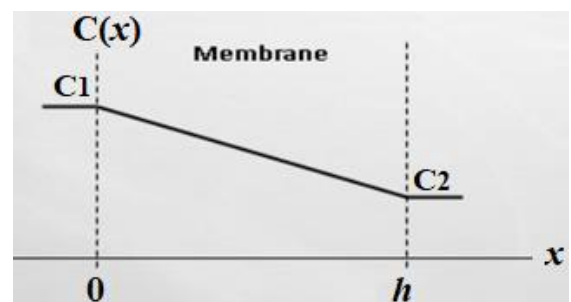
a) Membrane dialysante



b) Hémodialyseur



c) Moniteur-Générateur d'hémodialyse





➤ **De part et d'autre de la membrane dialysante :**

D'un côté, le sang du patient a une concentration uréique  $C_1 = C_u$ , et de l'autre part, de l'eau exempte d'urée (ou le dialysat) :  $C_2 = 0$ .

Le gradient de concentration uréique étant uniforme sur l'épaisseur  $h$  de la membrane :

On a :  $C(x) = \left(\frac{C_2 - C_1}{h}\right)x + C_1 \Rightarrow \frac{\partial C(x)}{\partial x} = \frac{C_2 - C_1}{h} = \frac{-C_1}{h} = \frac{-C_u}{h}$  Et :  $n_u = C_u \cdot V_e$

$n_u$ : est le nombre de moles d'urée présents dans le volume d'eau totale  $V_e$  du patient

$V_e$  est supposé constant lors de l'opération de dialyse

D'après la 1<sup>ère</sup> loi de Fick :  $\frac{dn}{dt} = -DS \frac{\partial C}{\partial x} \Rightarrow \frac{dn_u}{dt} = -V_e \frac{dC_u}{dt}$ ; et :  $-D \cdot S \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = DS \frac{C_u}{h}$

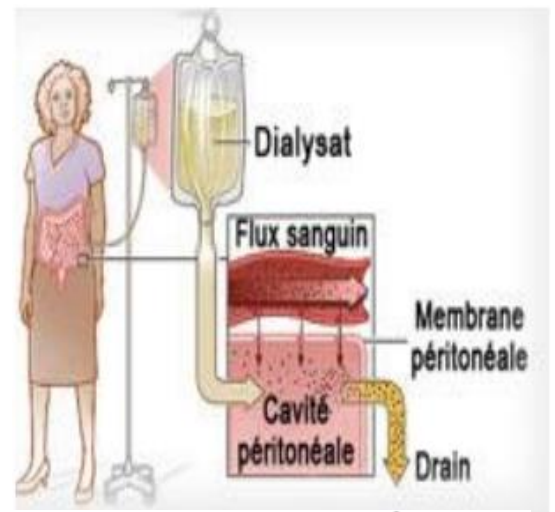
D'où :  $\frac{dC_u}{dt} = -\frac{DS}{V_e h} C_u \Rightarrow$  par intégration  $\Rightarrow C_u(t) = C_u(0) \cdot e^{-\left(\frac{DS}{V_e h}\right) \cdot t}$

⇒ C'est la concentration d'urée dans le sang du patient en fonction du temps  $t$

⇒ La constante d'épuration est définie par :  $\frac{1}{\tau} = \frac{DS}{V_e h}$

**b) Dialyse péritonéale**

L'abdomen d'un être vivant est constitué d'une cavité péritonéale tapissée d'une fine membrane, le péritoine. Cette membrane recouvre aussi les intestins et d'autres organes internes. En dialyse péritonéale, on fait pénétrer en permanence un dialysat dans la cavité péritonéale. L'excès d'eau et les déchets passent du sang au dialysat à travers le péritoine. Le dialysat est ensuite drainé hors de l'organisme pour être jeté.



**Discussion :**

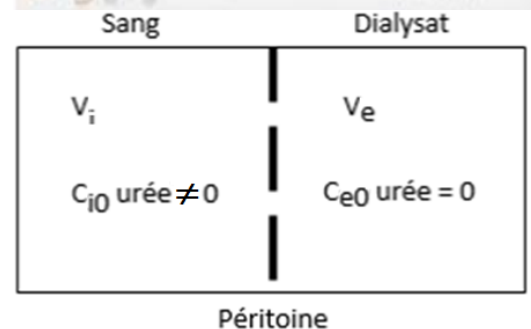
*Volume corporel* :  $V_i$  de la concentration initiale d'urée :  $C_{i0} \neq 0$

*Dialysat de volume*  $V_e$  injecté dans la cavité péritonéale de concentration initiale d'urée :  $C_{e0} = 0$

à l'instant  $t = 0$  :  $C_{i0} > C_{e0} \Rightarrow$  l'urée diffuse de  $V_i$  vers  $V_e$

à  $t \neq 0$  :  $N$  moles d'urée ont traversé le péritoine  $\Rightarrow$  Les concentrations de l'urée  $C_i$  et  $C_e$  changent au cours du temps :

Dans le sang :  $C_i(t) = C_{i0} - \left(\frac{N}{V_i}\right) = C_{i0} - C(t)$



Dans le dialysat :  $C_e(t) = \left(\frac{N}{V_e}\right) = \left(\frac{C(t).V_i}{V_e}\right)$

$C(t)$  : est la concentration d'urée diffusée du sang au dialysat.

**Remarque** :  $C_e > C$  car  $V_e < V_i$  ; mais :  $C_i > C_e$

La quantité molaire d'urée dans le sang égale à :  $n_u = C_i.V_i$

$$\frac{dn_u}{dt} = \frac{dC_i.V_i}{dt} = -V_i \frac{dC_i}{dt} = -V_i \frac{d}{dt}(C_{i0} - C) = V_i \frac{dC}{dt} \quad \rightarrow \frac{dn_u}{dt} = V_i \frac{dC}{dt} > 0 \quad \dots (*)$$

- Attention le signe (-) : car  $C < C_{i0}$
- $V_i$  reste constant car seule l'urée qui diffuse

Le gradient de concentration uréique :  $\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_i - C_e}{\Delta x} = \frac{(C_{i0} - C) - \left(C \frac{V_i}{V_e}\right)}{\Delta x} = \frac{C_{i0} - C \left(\frac{V_i + V_e}{V_e}\right)}{\Delta x} > 0$

$$\rightarrow \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_{i0} - C \left(\frac{V_i + V_e}{V_e}\right)}{\Delta x} > 0 \quad \dots (**)$$

**Pendant une variation de temps dt :**

On remplace (\*) et (\*\*) dans la 1<sup>ère</sup> loi de Fick  $\left(\frac{dn}{dt} = -D.S.\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ , on trouve :

$$V_i \frac{dC}{dt} = D.S. \frac{C_{i0} - C \left(\frac{V_i + V_e}{V_e}\right)}{dx} \quad \rightarrow \frac{dC}{C_{i0} - C \left(\frac{V_i + V_e}{V_e}\right)} = \frac{D.S}{V_i dx} dt$$

On a :  $\int \frac{1}{1-ax} dx = -\frac{1}{a} \ln(1 - ax)$  ; Où :  $a = Cte$

$$\rightarrow \int_0^C \frac{1}{C_{i0} - C \left(\frac{V_i + V_e}{V_e}\right)} dC = \frac{D.S}{V_i dx} \int_0^t dt$$

$$\rightarrow -\frac{V_e}{V_i + V_e} \ln \left( \frac{C_{i0} - C \left(\frac{V_i + V_e}{V_e}\right)}{C_{i0}} \right) = \frac{D.S}{V_i dx} t$$

$$\rightarrow C_{i0} - C \left(\frac{V_i + V_e}{V_e}\right) = C_{i0} e^{-\frac{D.S.t}{V_i dx} \left(\frac{V_i + V_e}{V_e}\right)}$$

D'où : La concentration d'urée diffusée

$$\rightarrow C(t) = \left(C_{i0} \frac{V_e}{V_i + V_e}\right) (1 - e^{-\alpha t}), \text{ et : } \alpha = \frac{D.S}{V_i dx} \left(\frac{V_i + V_e}{V_e}\right)$$

La concentration d'urée dans le sang

$$\rightarrow C_i(t) = C_{i0} - C = C_{i0} - \left(C_{i0} \frac{V_e}{V_i + V_e}\right) (1 - e^{-\alpha t})$$

La concentration d'urée dans le dialysat

$$\rightarrow C_e(t) = C \frac{V_i}{V_e} = \left(C_{i0} \frac{V_i}{V_i + V_e}\right) (1 - e^{-\alpha t})$$

à  $t = \infty$  (état d'équilibre)

$$\rightarrow C_i = C_e = \left(C_{i0} \frac{V_i}{V_i + V_e}\right) = C_f \quad \dots (***)$$

➤ à  $t = 0$  :  $C_i = C_{i0}$   $\Rightarrow$  La quantité d'urée dans le sang est :  $C_{i0}V_i$

➤ à  $t = \infty$  :  $C_i = C_f = C_{te}$   $\Rightarrow$  La quantité d'urée conservée est :  $C_f(V_i + V_e)$

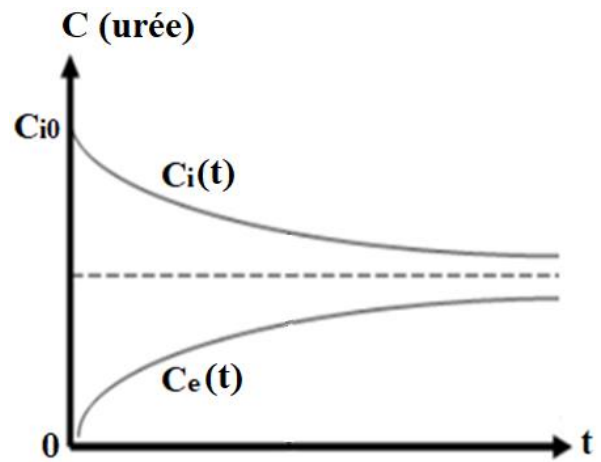
$$\text{à } t = \infty : \text{Eq. (***)} \Rightarrow C_{i0}V_i = C_f(V_i + V_e) \rightarrow C_f = C_{i0} \frac{V_i}{V_i + V_e}$$

➤ Par analogie :

$$1^{\text{ère}} \text{ séance de dialyse} \rightarrow C_1 = C_{i0} \frac{V_i}{V_i + V_e}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ séance de dialyse} \rightarrow C_2 = C_1 \frac{V_i}{V_i + V_e} = C_{i0} \left( \frac{V_i}{V_i + V_e} \right)^2$$

Pour un nombre des séances infini  $\rightarrow C_{\infty} = C_{i0} \left( \frac{V_i}{V_i + V_e} \right)^{\infty}$



### Exercice

Un sujet a une défaillance rénale présente une urémie initiale  $C_p^{(0)} = 1,2 \text{ g/l}$  est soumis à une séance de dialyse péritonéale qui consiste à injecter dans la cavité péritonéale un volume  $V_e = 3 \text{ l}$  d'une solution dépourvue d'urée et isotonique au plasma.

1) Quelle serait l'urémie  $C_p^{\infty(15)}$  après la quinzième dialyse, lorsqu'un équilibre s'établit entre le sang circulant dans les vaisseaux péritonéaux et le liquide injecté dans la cavité péritonéale, sachant que le volume aqueux de l'organisme du sujet est  $V_i = 42 \text{ l}$ .

2) La durée de chaque cycle est fixée à  $20 \text{ min}$ . Si l'équilibre de diffusion est atteint au bout de cette durée, calculer la clairance  $K$  de l'urée en  $\text{ml/min}$ .

### Réponse

$$1) C_p^{\infty(15)} = C_p^{(0)} \left( \frac{V_i}{V_i + V_e} \right)^{15} = 1,2 \left( \frac{42}{42+3} \right)^{15} = 0,42 \text{ g/l}$$

2) La clairance est le volume total épuré par unité de temps :

$$\Delta C_p = C_p^{(0)} - C_p^{(f)} = C_p^{(0)} - \left( C_p^{(0)} \frac{V_i}{V_i + V_e} \right) = C_p^{(0)} \left( \frac{V_e}{V_i + V_e} \right)$$

$$\Delta C_p = \frac{\Delta m}{V_i} \Rightarrow \Delta m = \Delta C_p \times V_i \quad (\text{la masse d'urée éliminée \% au volume du patient } V_i)$$

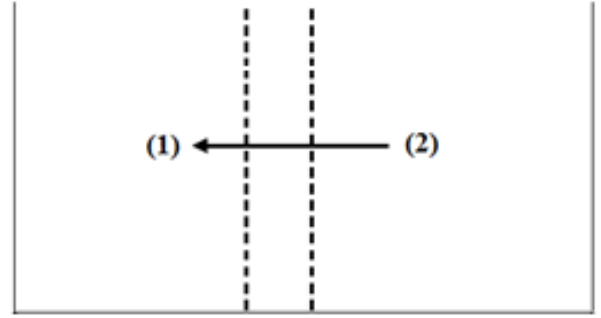
$$K = \frac{\Delta m / \Delta t}{C_p^{(0)}} = \frac{C_p^{(0)} \left( \frac{V_e}{V_i + V_e} \right) \times V_i / \Delta t}{C_p^{(0)}} = \frac{\left( \frac{V_e}{V_i + V_e} \right) \times V_i}{\Delta t} = \left( \frac{V_e}{V_i + V_e} \right) \frac{V_i}{\Delta t}$$

$$K = \left( \frac{3}{42+3} \right) \frac{42}{20} = 140 \text{ ml/min}$$

#### 4.5. Osmose (diffusion inverse ou diffusion du solvant)

Considérons deux compartiment (1) et (2) pris à la même température T, de volumes égaux et contenant respectivement des solutions de concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .

$$\text{Avec : } C_1^{(0)} > C_2^{(0)} \Rightarrow n_{1,H_2O}^{(0)} < n_{2,H_2O}^{(0)}$$



Les 2 compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable parfaite (ne laisse passer que  $H_2O$ ) : L'eau diffuse du milieu le moins concentré (2) vers le plus concentré (1)  $\Rightarrow$  **C'est le phénomène d'osmose.**

Le compartiment (2) exerce une pression hydrostatique sur le compartiment (1) ; et à l'équilibre la résultante de toutes les pressions exercées sur la membrane étant nulle ; on dit que le compartiment (1) exerce sur le compartiment (2) une **pression osmotique (ou contre pression hydrostatique).**

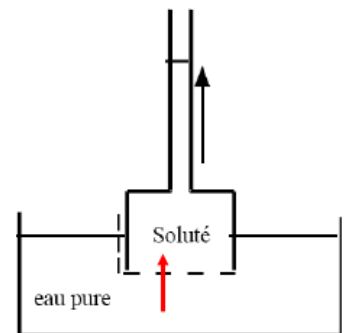
La pression osmotique d'une solution opposée à son solvant par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable parfaite est mesurée par la pression mécanique qu'il faut exercer sur cette solution pour empêcher la diffusion du solvant.

Pour une solution diluée ( $\approx$  gaz parfait), **Pfeffer** a établi la loi empirique suivante :  $\pi = RT\omega$

Où  $\pi$  : pression osmotique en Pa ;  $\omega$  : osmolarité en  $Osm/m^3$  ;  $R = 8,31 J.Osm^{-1}.K^{-1}$  ; T : en Kelvin (K)

##### Mise en évidence expérimentale : Osmomètre de Dutrochet

Quand on met des solutés en contact avec l'eau pure (solvant), on observe expérimentalement une montée du solvant dans le capillaire jusqu'à un niveau donné où un équilibre s'établit. **A l'équilibre, la pression hydrostatique équilibrant la diffusion de l'eau vers la solution est appelée Pression Osmotique.**



A l'équilibre, on écrit :  $\pi = \rho gh = RT\omega$

##### 4.5.1. Pression oncotique, tonicité et résistance globulaire

**a) Pression oncotique :** c'est la pression créée uniquement par des protéines (macromolécules). Elle est définie comme suit :  $\pi = RTC_p$

Avec :  $C_p$  : est la concentration en protéines (en  $mol/m^3$ )

**b) Tonicité :** Elle est basée sur le comportement d'une cellule, lorsqu'elle est immergée dans une solution.

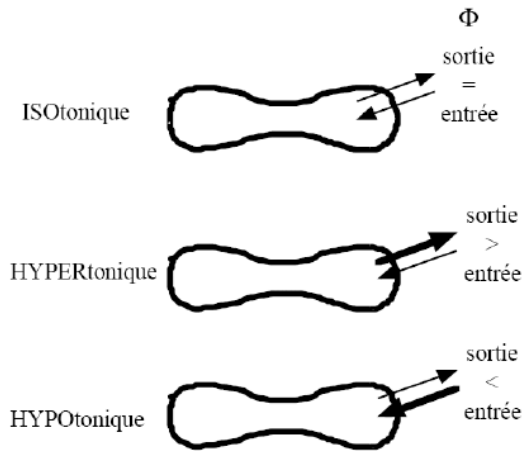
**Iso-tonicité :** Deux solutions A et B sont isotoniques si par rapport à une membrane quelconque et opposées à un solvant pur elles ont **même pression osmotique**. Au niveau cellulaire, pas de modification du volume de

la cellule : milieux intracellulaire et extracellulaire. Sinon hypertoniques (concentration en soluté plus forte =>  $\pi$  forte) ou hypotoniques (concentration en soluté plus faible =>  $\pi$  faible).

Les globules rouges (GR) d'osmolarité  $\omega_{GR}$  voisine à  $310 \text{ mOsm/L}$  ont une membrane supposée semi-perméable parfaite. Soient :  $\phi_{entrée}$  le flux osmotique d'eau entrée, et  $\phi_{sortie}$  le flux osmotique d'eau sortie.

Si les GR sont plongés dans une solution aqueuse d'osmolarité  $\omega$ , on observe :

- a. Si :  $\omega = \omega_{GR} : \phi_{entrée} = \phi_{sortie}$   
=> milieu isotonique => aucune modification du GR.
- b. Si :  $\omega > \omega_{GR} : \phi_{entrée} < \phi_{sortie}$   
=> milieu hypertonique => Le GR perd de l'eau et est crénelé
- c. Si :  $\omega < \omega_{GR} : \phi_{entrée} > \phi_{sortie}$   
=> milieu hypotonique => Le GR gagne de l'eau et est gonflé



En réalité, la membrane du GR est perméable à l'eau et à l'urée, elle est dite sélective. Donc, on doit corriger l'osmolarité de la solution  $\omega$ , ce qui introduit la notion d'osmolarité efficace :

$$\omega_e = \omega - \omega_{urée}$$

Remarque : L'urée diffusent librement à travers les membranes biologiques, donc on ne tiendra pas compte de la contribution de cette substance pour toute mesure ou calcul de la pression osmotique.

### 4.5.2. Travail osmotique

Par définition :  $dW = -\pi dV$

Avec :  $\pi = RT\omega = \frac{n}{V}RT$  ;  $n$  : le nombre d'osmoles ;  $V$  : volume ;  $T$  : température

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRTLn \frac{V_1}{V_2} = nRTLn \frac{\pi_2}{\pi_1} = nRTLn \frac{\omega_2}{\omega_1} = nRTLn \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \quad (\text{à } T = \text{Cte})$$

### 4.5.3. Applications de l'osmose

#### a) Travail Rénal

Lorsque le rein épure l'organisme de diverses substances dans les urines d'osmolarité  $\omega_u$ .

Le travail rénal est donné par la formule suivante :

$$W = nRTLn \frac{\omega_u}{\omega_s}$$

Avec :  $n$  est le nombre d'osmoles d'urée à éliminer ;  $\omega_s$  : est l'osmolarité du sang

## b) Ultrafiltration des solutions

Si on exerce une pression mécanique externe au moyen d'un piston sur la solution ; le solvant ne passe pas à travers la membrane (car la pression externe appliquée va récompenser la pression osmotique).

Si la pression mécanique externe appliquée dépasse la pression osmotique on débarrasse la solution du solvant → c'est

### l'Ultrafiltration

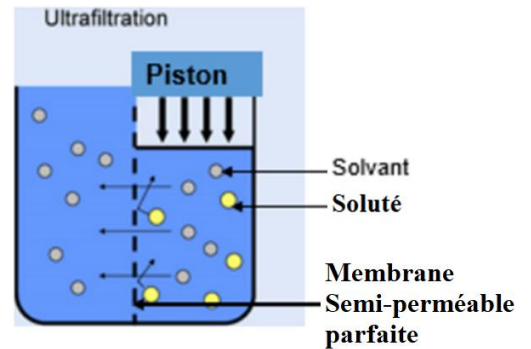
Les applications de l'osmose inverse concernent surtout le traitement des eaux et la concentration des solutions à savoir :

- (i) Dessalement des eaux saumâtres pour produire de l'eau potable
- (ii) Préparation d'eau ultrapure pour l'électronique et la pharmacie
- (iii) Concentrations de jus de fruits, antibiotiques, etc.

**Exercice** : Soit deux compartiments A et B séparés par une membrane de  $200 \text{ cm}^2$  de surface et dont l'épaisseur est de  $10^{-3} \text{ cm}$ . On verse dans le compartiment "A",  $250 \text{ ml}$  d'une solution aqueuse "A" qui renferme du Saccharose à la concentration de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  et de l'urée à la concentration de  $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . On verse en même temps dans le compartiment "B",  $250 \text{ ml}$  d'une solution aqueuse "B" qui renferme du Saccharose à la concentration de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  et de l'urée à la concentration de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . La membrane utilisée ne laisse passer que les molécules d'eau et d'urée ; elle est imperméable aux molécules de Saccharose. Noter que le saccharose et l'urée ne se sont pas dissociés en solution.

1. Calculer le débit molaire (mol/s) initial de l'urée à travers cette membrane sachant que le coefficient de diffusion de l'urée à travers cette membrane est égal à  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .
2. a) Calculer la pression osmotique qu'exerce la solution "A" sur la membrane.  
b) Calculer la pression osmotique qu'exerce la solution "B" sur la membrane.
3. Calculer les concentrations en mol/l de saccharose et de l'urée dans chaque compartiment et ceci à l'équilibre de diffusion.

**On donne** :  $R = 8,32 \text{ J/}^\circ\text{K/osmole}$  ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$



## Corrigé

On a deux compartiments A et B séparés par une membrane :  $S = 200 \text{ cm}^2$ ;  $h = \Delta x = 10^{-3} \text{ cm}$

Le coefficient de diffusion de l'urée  $D_u = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

A	B
$V_A = 250 \text{ ml}$	$V_B = 250 \text{ ml}$
$C_{u/A} = 6.10^{-3} \text{ mol/l} = 6.10^{-6} \text{ mol/cm}^3$	$C_{u/B} = 3.10^{-3} \text{ mol/l} = 3.10^{-6} \text{ mol/cm}^3$
$C_{s/A} = 2.10^{-3} \text{ mol/l} = 2.10^{-6} \text{ mol/cm}^3$	$C_{s/B} = 2.10^{-3} \text{ mol/l} = 2.10^{-6} \text{ mol/cm}^3$

### 1. Débit molaire initial de l'urée à travers cette membrane (en mol/s)

D'après la 1<sup>ère</sup> loi de Fick (expression molaire) on a :  $(\Delta n/\Delta t)_0 = -D \cdot S \cdot (\Delta C/\Delta x)$

$$\Delta C_u = C_{u"B"} - C_{u"A"} = -3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

$$(\Delta n/\Delta t)_u = -10^{-5} \cdot 200 \cdot (-3 \cdot 10^{-6}/10^{-3}) = 6 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$$

### 2. Calcul des pressions osmotiques sur la membrane : on a $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 273 + 20 = 293 \text{ K}$

L'urée diffuse librement à travers la membrane et sa concentration n'entre donc pas dans le calcul de la pression osmotique :  $\pi = R \cdot T \cdot \omega$

a) Pression osmotique de la solution « A »  $\pi_A$  :

$$\pi_A = R \cdot T \cdot \omega_A = R \cdot T \cdot \omega_{s/A} \quad \text{et} \quad \omega_{s/A} = 2.10^{-3} \text{ mol/l} = 2 \text{ mol/m}^3 = 2 \text{ osmol/m}^3$$

$$\pi_A = 8,32 \cdot 293 \cdot 2 = 4875,52 \text{ Pa (ou N/m}^2\text{)}$$

b) Pression osmotique de la solution « B »  $\pi_B$  :

$$\pi_B = R \cdot T \cdot \omega_B = R \cdot T \cdot \omega_{s/B} \quad \text{et} \quad \omega_{s/B} = 2.10^{-3} \text{ mol/l} = 2 \text{ mol/m}^3 = 2 \text{ osmol/m}^3$$

$$\pi_B = 8,32 \cdot 293 \cdot 2 = 4875,52 \text{ Pa (ou N/m}^2\text{)}$$

$\pi_A = \pi_B \Rightarrow$  Il s'exerce sur cette membrane la même pression osmotique; il n'y aura donc pas de modification de volume dans les deux compartiments.

### 3. Concentrations du saccharose et de l'urée dans chaque compartiment à l'équilibre de diffusion

a) Saccharose : Le saccharose ne diffuse pas à travers la membrane utilisée ; et les volumes des compartiments A et B ne changent pas.

La concentration du saccharose dans chaque compartiment restera inchangée soit :

$$C_{s/A} = C_{s/B} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

b) Urée : l'Urée diffuse librement à travers la membrane utilisée et à l'équilibre de diffusion l'urée se répartit de façon homogène dans les 2 compartiments, on obtient alors :

Quantité totale d'Urée :  $n_{u/Tot} = n_{u/A} + n_{u/B}$

$$C = n/V \rightarrow n = C \cdot V \quad \text{et} \quad V = 250\text{ml} = 0,25\text{L}$$

$$n_{u/Tot} = (6 \cdot 10^{-3} \times 0,25) + (3 \cdot 10^{-3} \times 0,25) = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Cette quantité d'urée se répartira dans les 500 ml des compartiments A et B :

$$C = n/V \quad \text{et} \quad V = 500\text{ml} = 0,5\text{l} \Rightarrow C_{u/A} = C_{u/B} = (2,25 \times 10^{-3})/0,5 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

#### 4.6. Diffusion ionique

a) Le flux total résultant de la diffusion des particules chargées est :  $\Phi_T = \Phi + \Phi_E$

$$\Phi = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \Rightarrow \text{Effet d'un gradient de concentration : } \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\Phi_E = -D \frac{ZF}{RT} C \frac{\partial V}{\partial x} \quad (\text{Flux électrique}) \Rightarrow \text{Effet d'un gradient de potentiel électrique : } \frac{\partial V}{\partial x}$$

Z : valence ; V : potentiel électrique ; R : constante des gaz parfaits ; T : température.

F : est le Faraday ;  $F = 9,652 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; représente la charge portée par une mole.

b) **Equation de Nernst** : elle permet de calculer la différence de potentiel (d.d.p) entre les deux faces d'une membrane dialysante séparant deux solutions ioniques.

Considérons deux compartiments (1) et (2) séparés par une membrane dialysante : (1) contient une solution ionique seulement, et (2) contient de l'eau pure. La diffusion se fait donc de (1) vers (2).

L'équilibre électrochimique se réalise quand le flux total (passif et électrique) est nul :  $\Phi_T = \Phi + \Phi_E = 0$ .

$$\Phi_T = 0 \Rightarrow -D \frac{\partial C}{\partial x} - D \frac{ZF}{RT} C \frac{\partial V}{\partial x} = 0$$

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

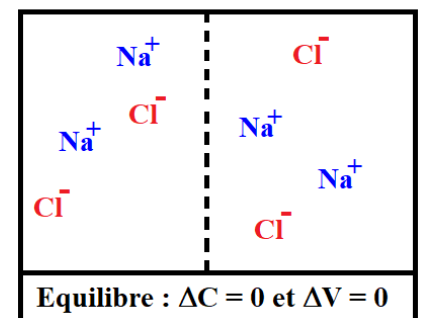
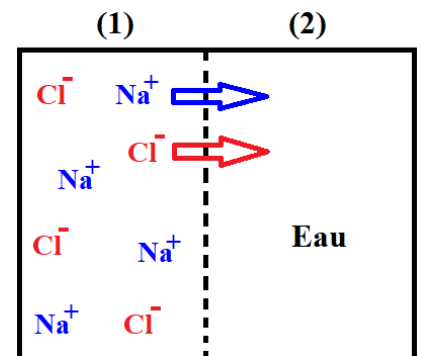
$$\Rightarrow \Delta V = V_1 - V_2 = -\frac{RT}{ZF} \text{Ln} \left( \frac{C_1}{C_2} \right) \quad \ll \text{c'est l'équation de Nernst} \gg$$

$\Rightarrow$  l'équation de Nernst indique que l'effet de la ddp ( $\Delta V$ ) compense l'effet de la concentration ( $\Delta C$ ).

C-à-d., à l'état l'équilibre de diffusion des ions diffusibles :

- Les ions sont repartis de part et d'autre de la membrane de façon homogène  $\Rightarrow C_2 = C_1 \Rightarrow \Delta C = 0$

- L'équation de Nernst  $\Rightarrow V_1 - V_2 = -\frac{RT}{ZF} \text{Ln}(1) = 0 \Rightarrow V_2 = V_1 \Rightarrow \Delta V = 0$



En pratique :  $\text{Log}_{10}(x) = \frac{\text{Ln}(x)}{\text{Ln}(10)} \Rightarrow \text{Ln}(x) = 2,3 \text{Log}_{10}(x)$

On pose :  $B = \left( \frac{RT}{F} \right) \text{Ln}(10) = 2,3 \left( \frac{RT}{F} \right)$



À T = 20 °C = 293 K ⇒ B ≈ 58 mV ; À T = 37 °C = 310 K ⇒ B ≈ 61.5 mV

$$\Delta V = V_1 - V_2 = -\left(\frac{B}{Z}\right) \log_{10} \left(\frac{C_1}{C_2}\right) \Rightarrow \Delta V \text{ (en mV)} \Rightarrow \text{est le Potentiel membranaire}$$

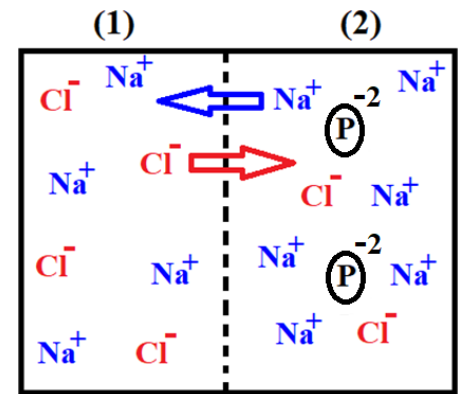
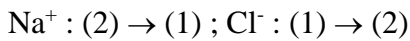
### c) Effet de Donnan

Considérons l'exemple de diffusion ionique suivant :

(1) : contient une solution ionique « 4.NaCl → 4.Na<sup>+</sup> + 4.Cl<sup>-</sup> »

(2) : contient une solution ionique « 2.NaCl → 2.Na<sup>+</sup> + 2.Cl<sup>-</sup> », et une protéine totalement dissociée (2.PNa<sub>2</sub> → 2.P<sup>-2</sup> + 4.Na<sup>+</sup>).

Les sens de diffusion des ions diffusibles (Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>) sont :



La protéine chargée ne traverse pas la membrane à cause de sa grande taille. Cet ion non diffusible a alors tendance à retenir les ions de signes opposés créant ainsi des **inégalités** des concentrations ioniques entre les deux compartiments :  $\Delta C \neq 0$ . Il en résulte un équilibre caractérisé par une différence de potentiel membranaire non nulle :  $\Delta V \neq 0$  (**potentiel de Donnan**) ⇒ C'est l'effet Donnan.

Equilibre de Donnan : A l'équilibre électrochimique, la différence de potentiel d.d.p ( $\Delta V \neq 0$  de Donnan) compense exactement tous les mouvements de diffusion passive dû aux différences des concentrations ( $\Delta C \neq 0$ ) des ions diffusibles ( $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ ) :

$$\Delta V = V_2 - V_1 = -\frac{RT}{Z_\alpha F} \ln \frac{[\alpha]_2}{[\alpha]_1} = -\frac{RT}{Z_\beta F} \ln \frac{[\beta]_2}{[\beta]_1} = \dots = -\frac{RT}{Z_\gamma F} \ln \frac{[\gamma]_2}{[\gamma]_1} \Rightarrow \left(\frac{[\alpha]_1}{[\alpha]_2}\right)^{\frac{1}{Z_\alpha}} = \left(\frac{[\beta]_1}{[\beta]_2}\right)^{\frac{1}{Z_\beta}} = \dots = \left(\frac{[\gamma]_1}{[\gamma]_2}\right)^{\frac{1}{Z_\gamma}}$$

Caractéristiques de l'effet Donnan :

- ❖ La membrane doit être dialysante
- ❖ Les petits ions en présence sont soumis à un transport passif
- ❖ Chacun des petits ions en présence vérifie l'équilibre de Donnan à travers son potentiel : pour les ions diffusibles les plus courants tels que : K<sup>+</sup> (Z = +1) ; Na<sup>+</sup> (Z = +1) ; Cl<sup>-</sup> (Z = -1) ; Ca<sup>++</sup> (Z = +2), l'équilibre

de Donnan s'écrit :  $\frac{[K^+]_1}{[K^+]_2} = \frac{[Na^+]_1}{[Na^+]_2} = \frac{[Cl^-]_2}{[Cl^-]_1} = \sqrt{\frac{[Ca^{++}]_1}{[Ca^{++}]_2}}$

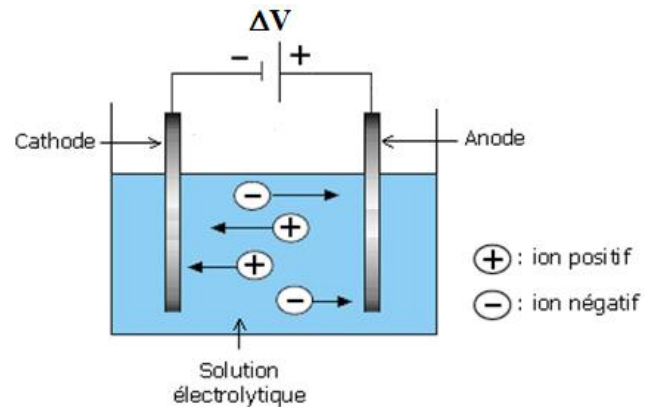
**Remarque** : pour la diffusion ionique, les 2 principes suivants doivent être respectés et vérifiés (voir TD) :

- ✓ Electroneutralité de chaque compartiment en tenant compte tous les ions en présence :  $\sum C_i^+ Z_i^+ = \sum C_i^- Z_i^-$
- ✓ Conservation de matière pour chaque ion avant et après diffusion :  $n_{initial} = n_{final}$

C-à-d : pour chaque ion (X) :  $([X]_1 \cdot V_1 + [X]_2 \cdot V_2)_{initial} = ([X]_1 \cdot V_1 + [X]_2 \cdot V_2)_{final}$

## 5. Electrophorèse

a) **Electrophorèse** : est un phénomène de déplacement de macromolécules chargées en solution sous l'effet d'un champ électrique (ou d.d.p électrique). L'électrophorèse est utilisée en biologie et en sciences médicales comme technique d'analyse et de séparation.



**L'anaphorèse** : C'est la migration des ions vers l'anode

**La cataphorèse** : C'est la migration des ions vers la cathode

b) **Mobilité électrique** : Une solution électrolytique est une solution contenant des ions, et sous l'effet d'une d.d.p, les ions entre en mouvement et génèrent un courant électrique.

La charge totale d'un ion chargé est :  $Q = Zq$  ( $q$  : est la charge élémentaire de l'électron). A l'équilibre : la force électrostatique  $F_e = QE$  est égale à la force de frottement  $F_f = fv$ .

$$\text{Donc : } QE = fv \Rightarrow \frac{v}{E} = \frac{Zq}{f}$$

Ce rapport représente la **mobilité électrique de l'ion chargé** (de forme sphérique) :  $\mu_e = \frac{v}{E} = \frac{Zq}{f} = \frac{Zq}{6\pi\eta r}$

c) **Relation entre mobilité  $\mu_e$  et coefficient de diffusion  $D$**

$$\text{On a : } D = \frac{k_B T}{f} \Rightarrow D = \mu_e \frac{k_B T}{Zq}$$

$$k_B = \frac{R}{N_A} \Rightarrow D = \mu_e \frac{R T}{N_A Zq}$$

$$F = q \cdot N_A \Rightarrow D = \mu_e \frac{R T}{ZF} \Rightarrow \mu_e = D \cdot \frac{ZF}{R T}$$

Unités :  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ;  $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ;  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  $F = 9,652 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$D : \text{m}^2\text{s}^{-1}$  ;  $T$  en K ;  $Z$  : valence de l'ion ;  $\mu_e : \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

d) **Electrophorèse en phase liquide** : Elle est basée sur le déplacement des macromolécules chargées en phase liquide sous l'effet d'un champ électrique. Cette technique permet de mesurer les mobilités des différents constituants en présence, séparation des substances (plus lentes, plus rapides), et identification et détermination des concentrations des substances. A noter pour cette technique que le phénomène de diffusion est inévitable et l'électrophorèse ne peut être applicable que pour des grosses molécules.

e) **Electrophorèse sur support** : Pour éliminer le phénomène de diffusion observé dans l'électrophorèse libre, on utilise l'électrophorèse sur support soit sur papier, sur lame, ou sur gel. Ces supports vont permettre une bonne observation des substances séparées.