Département de Médecine
Cours de Biophysique des solutions (12/04/2020)
Enseignant = Mr. Nacir GUECHI

4.4. Diffusion des particules chargées.

a) Flux total : le flux total ϕ_T résultant de la diffusion d'une particule chargée et : $\phi_T = \phi + \phi_E$

avec : $\begin{cases} \phi = -D \dfrac{\partial C}{\partial x} & \text{(effet de concentration)} \\ \phi_E = -D \dfrac{ZF}{RT} \cdot C \cdot \dfrac{\partial V}{\partial x} & \text{(flux électrique = effet de potentiel électrique)} \end{cases}$

F = Faraday, Z = Valence, V = pot. électrique.

b) Mobilité électrique : μ_{el}

- pour un ion chargé, la charge totale et = $Q = Z \cdot q$

$$\begin{cases} \mu_{el} = \dfrac{Zq}{f} \\ D = \dfrac{K_B T}{f} \end{cases} \Rightarrow D = \mu_{el} \cdot \frac{K_B T}{Zq}$$

$$K_B = \frac{R}{N_A} \rightarrow D = \mu_{el} \cdot \frac{RT}{N_A \cdot Zq}$$

$$F = cte = N_A \cdot q \Rightarrow D = \mu_{el} \cdot \frac{RT}{Z \cdot F}$$

unités : $R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mole^{-1}$; $q = 1{,}6 \times 10^{-19} C$; $N_A = 6{,}023 \times 10^{23}\ mole^{-1}$

$F = 9{,}652 \times 10^{4}\ C \cdot mole^{-1}$; D en $m^2 \cdot s^{-1}$; T = en °K.

Z = Valence de l'ion (sans unité).

μ_{el} : en $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$; colomb $C \Leftrightarrow A \cdot S$, volt $V \Leftrightarrow J \cdot C^{-1}$

c) Equation de Nernst_Planck :

L'équilibre électrochimique se réalise quand $\phi_T = 0$.

$\phi_T = \phi + \phi_E = 0 \Rightarrow$ cette équation conduit à l'équation de Nernst-Planck : $\Delta V = V_2 - V_1 = -\dfrac{RT}{ZF} \cdot Ln\left(\dfrac{C_2}{C_1}\right)$

elle signifiée que l'effet de différence de potentiel électrique ΔV et le même que l'effet de concentration ΔC.

→ En pratique : $\log_{10}(x) = \dfrac{\ln(x)}{\ln(10)} \Rightarrow \ln(x) \simeq 2,3 \log_{10}(x)$

on pose : $B = \left(\dfrac{RT}{F}\right) \ln(10) = 2,3 \left(\dfrac{RT}{F}\right)$

à $20°C = 293°K \Rightarrow B \simeq 58$ mV

à $37°C = 310°K \Rightarrow B \simeq 61,5$ mV

donc, on réécrit l'ép. de Nernst-Planck comme suit :

$$\boxed{\Delta E = E_1 - E_2 = -\left(\frac{B}{Z}\right) \log_{10}\left(\frac{C_1}{C_2}\right)} \text{ en mV.}$$

d) Équilibre de DONNAN : consiste que à l'équilibre électrochimique la ddp (ΔE) compense exactement tous les mouvements de diffusion passive dûs aux différences de concentrations des ions diffusibles ($\alpha, \beta, \gamma, \chi, \ldots$).

$$\Delta E = -\frac{RT}{Z_\alpha F} \ln \frac{[\alpha]_2}{[\alpha]_1} = -\frac{RT}{Z_\beta F} \ln \frac{[\beta]_2}{[\beta]_1} = \ldots\ldots = -\frac{RT}{Z_\chi F} \ln \frac{[\chi]_2}{[\chi]_1}$$

d'où :

$$\left(\frac{[\alpha]_1}{[\alpha]_2}\right)^{\frac{1}{Z_\alpha}} = \left(\frac{[\beta]_1}{[\beta]_2}\right)^{\frac{1}{Z_\beta}} = \ldots\ldots = \left(\frac{[\chi]_1}{[\chi]_2}\right)^{1/Z_\chi}$$

• Pour les ions diffusibles les plus courants :

K^+ ($Z = +1$) ; Na^+ ($Z = +1$) ; Cl^- ($Z = -1$) ; Ca^{2+} ($Z = 2$)

l'équilibre de Donnan s'écrit :

$$\boxed{\frac{[K^+]_1}{[K^+]_2} = \frac{[Na^+]_1}{[Na^+]_2} = \frac{[Cl^-]_2}{[Cl^-]_1} = \sqrt{\frac{[Ca^{2+}]_1}{[Ca^{2+}]_2}}}$$