

# Biophysique des solutions – Partie 2

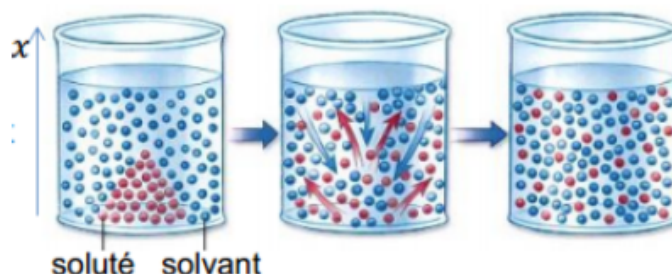
## I. La diffusion dans les solutions

### 1. la diffusion libre

#### a) Mise en évidence expérimentale :

Il va y avoir un **phénomène de diffusion**, de manière à aboutir à une **homogénéisation de leur concentration dans le récipient**. Ceci est vrai pour les molécules de soluté, mais **également pour les molécules de solvant**.

Tout cela est permis par l'énergie cinétique = agitation thermique



#### b) Loi de Fick :

Elle exprime le **flux de diffusion molaire JD** = le nombre de moles qui va être mobilisé par unité de temps à travers une section :

$$J_d = -D \times S \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$D$  = coefficient de diffusion [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]  
 $S$  = surface de diffusion  
 $\frac{\Delta C}{\Delta x}$  = gradient de concentration

La diffusion du soluté se fait dans le sens opposé au gradient de concentration, ce qui explique le signe « - »

#### c) Interprétation moléculaire :

La diffusion  $D$  dépend de l'énergie cinétique  $E_c$  (agitation thermique  $E_c \propto k_B \cdot T$ ) mais aussi des énergies de liaison  $E_l$  (qui vont tendre à la restreindre)

Les différentes formules :

$$D = \frac{k_B \cdot T}{f} \quad \text{avec } f = \text{coefficient de friction } (\propto E_L)$$

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi\eta r} \quad \text{avec } \eta = \text{viscosité et } r = \text{rayon moléculaire}$$

$$D = \frac{K_T}{M^{1/3}} \quad \text{avec } K_T = \text{constante qui dépend de la } t^\circ \text{ et } M = \text{masse molaire}$$

**Donc le coefficient de diffusion  $D$   $\nearrow$  quand la température  $\nearrow$**

**ET  $\searrow$  quand la taille de la molécule  $\nearrow$**

#### d) Interprétation thermodynamique :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln[C] \quad \cdot \quad \mu = \text{potentiel chimique ET } \mu_0 = \text{potentiel chimique de l'eau pure}$$

La diffusion résulte d'une différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  :

$$\Delta\mu = nRT \ln \frac{C_2}{C_1}$$

**Donc  $\Delta\mu$  est proportionnel à  $\ln[C]$ .**

## e) Importance de la diffusion :

- **D ne dépend pas de la concentration si la solution est idéale.**
- La diffusion est un mécanisme en action **permanente** (même à l'équilibre) ce qui explique le mouvement incessant des molécules dans notre organisme.
- Elle favorise les échanges nécessaires à la vie biologique (échanges purs ou réactions métaboliques.)

NB : dans l'organisme il faut tenir compte des membranes qui **s'opposent à cette diffusion** mais qui permettent aussi tous les échanges nécessaires

## 2. Diffusion à travers les membranes artificielles : la dialyse

Figure 1

Figure 2

Solution contenue dans la membrane avec solutés couleur vert + amas couleur bleu

Solution principale avec soluté couleur rouge

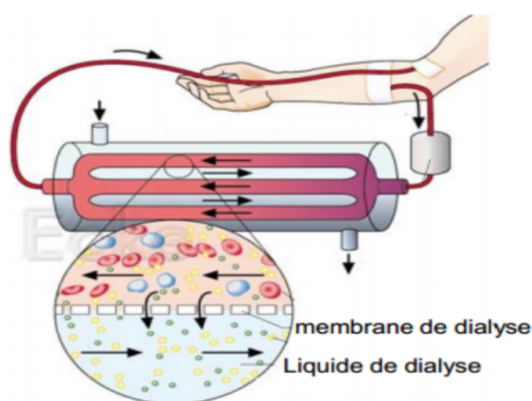
Ici la membrane est perméable aux molécules vertes et rouges mais imperméable aux molécules bleues.

Petite différence dans la loi de Fick :

$$J_d = -DS' \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$S'$  = aire des pores de la membrane

- Application de cette dialyse : **l'épuration extra-rénale** (appelée dialyse dans le jargon commun)



Le sang est juxtaposé à une membrane qui possède des pores d'une certaine taille qui ne laisse passer qu'un type de molécule (Urée). Les molécules diffusibles vont pouvoir s'équilibrer avec le liquide de dialyse. Ainsi, on pourra épurer le sang de ce type de soluté et remplacer la fonction rénale défaillante.

## 3. Diffusion à travers les membranes biologiques

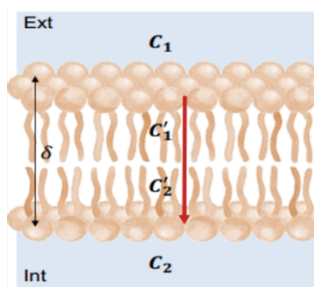
On peut classer les différents types de transport transmembranaires en fonction du **site de passage** (bicouche lipidique ou via une protéine de transport), ou de l'aspect énergétique.

Aspect énergétique	Site de passage des molécules	
	Partie lipidique	Via une protéine
Transport passif sans apport d'énergie	Diffusion passive	Diffusion facilitée (canaux)
Transport actif énergie-dépendant	Endocytose et exocytose	Transport actif

NB : celui qui nous intéresse c'est le transport passif car on peut y associer des formules, ce que l'on ne peut pas faire avec le transport actif (et nous on aime bien les formules :') )

## a) Diffusion transmembranaire passive :

La diffusion transmembranaire passive dépend quasiment exclusivement des caractéristiques des molécules qui veulent passer : **leur caractère polaire, hydraté ou non.**



Les molécules qui peuvent passer vont le faire avec plus ou moins de difficulté, difficulté qui sera exprimée par le **coefficient de partage β** égal au rapport entre la **concentration en soluté intra-lipidique C1'** et en **solution aqueuse (extracellulaire) C1**, qui est d'ailleurs le même que le rapport qui existera sur le pôle intracellulaire entre la **concentration intra-lipidique C2'** et la **concentration intracellulaire C2**.

Changement de phase selon un coefficient de partage

$$\beta = \frac{C_1'}{C_1} = \frac{C_2'}{C_2}$$

La formule de la diffusion molaire adaptée à la membrane biologique devient :

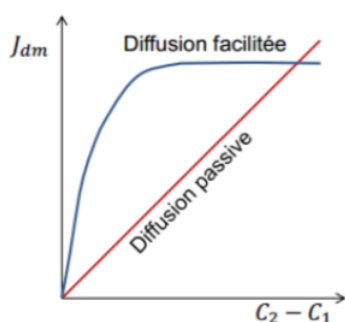
$$J_{dm} = -D_m S \frac{(C_2' - C_1')}{\delta} \quad D_m \text{ coefficient de diffusion membranaire}$$

Où

$$J_{dm} = -\frac{D_m S \beta}{\delta} (C_2 - C_1)$$

## b) Diffusion facilitée :

Elle se fait **dans le sens du gradient de concentration**. Elle **ne consomme pas d'énergie** (passive) mais se fait via une protéine de transport, contrairement à la diffusion passive simple. Elle concerne le **glucose** ou les **acides aminés** par exemple.



Cette différence s'explique par la saturation des protéines de transport NB : pour la diffusion passive et facilitée, on se rend compte que le flux de diffusion augmente avec le gradient de concentration. Et que pour la diffusion passive, la diffusion augmente de façon proportionnelle au gradient de concentration.

## II. Propriétés colligatives des solutions

Les propriétés colligatives concernent les **modifications de comportement des molécules de solvant** en solution. Les solutés entraînent des **modifications des caractéristiques physiques du solvant** mais également le **transfert de solvant au travers de membranes** : c'est **l'osmose**.

### 1. Modifications des caractéristiques physiques du solvant : Lois de Raoult

#### a) De la température de congélation :

La dissolution d'une faible quantité de soluté dans un solvant entraîne la diminution de sa température de congélation (à pression constante). Cela est dû à la présence de soluté, qui va s'interposer entre les molécules d'eau, et gêner la cristallisation.

$$\Delta\theta = -K_c \times C^o$$

$K_c$  = constante cryoscopique

$$[K_c] = \frac{\text{degré}}{\text{Osm. L}^{-1}} = ^\circ \text{.osmol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$K_c$  pour l'eau  $\cong 1,86 ^\circ \text{.osmol}^{-1} \cdot \text{kg}$

$C^o$  = concentration osmolaire; osmolalité  $\text{osmol}^{-1} \cdot \text{kg}$

Donc à partir de  $\Delta\theta$  et de la constante cryoscopique  $K_c$  on peut déterminer la concentration d'une solution, on appelle cela la technique de l'abaissement cryoscopique :

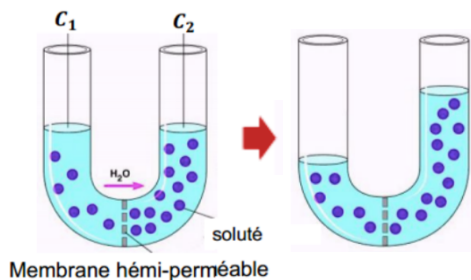
$$C^o = -\frac{\Delta\theta}{K_c}$$

Pour les solutions non-dissociées:  $C^o = C^m$ ; diluées:  $C^m \cong C^M$  et  $C^o \cong C^o = C^M$

Pour les solutions d'électrolytes diluées:  $C^o = iC^M$   $i$  coefficient d'ionisation de Van't Hoff

## 2. L'osmose

### a) Mise en évidence et définitions :

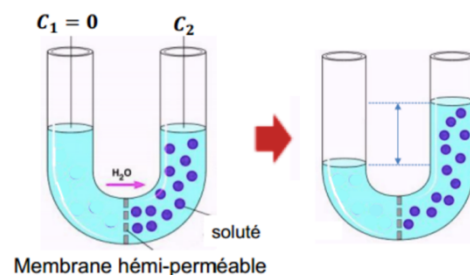


Membrane héli-perméable = membrane semi perméable = membrane ne laissant passer que le solvant.

NB : Le solvant (l'eau) diffuse de la solution **la moins concentrée vers la plus concentrée** pour uniformiser les concentrations.

### b) Loi de Pfeffer-Van't Hoff :

Si une solution est opposée à son solvant pur, séparés par une membrane ne laissant passer que le solvant (héli ou semi-perméable). Le solvant (l'eau) diffuse vers la solution jusqu'à ce que la **surpression hydrostatique** équilibre la **pression osmotique  $\pi$** .



$$\pi = RTC^o$$

$R$  = constante des gaz parfaits

$T$  = température absolue

$C^o$  = osmolalité  $\text{osmol. kg}^{-1}$

Pour les solution aqueuses diluées (1 kg d'eau  $\cong$  1 L de solution), on écrit la loi:

$$\pi = RTC^o$$

$C^o$  = osmolarité  $\text{mol. L}^{-1}$

**Analogie avec la loi des gaz parfaits :**

$R = N$  (nombre d'Avogadro)  $\times K_B$  (constante de Boltzmann)  $= 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

**NB :  $C^o$  en  $\text{osm.m}^{-3}$**

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ P &= \frac{n}{V} RT \\ \pi &= \frac{n}{V} RT = C^o RT \end{aligned}$$

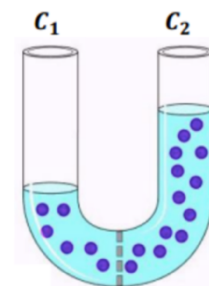
## c) Généralisation de la loi de Pfeffer-Van't Hoff :

Si l'on a plusieurs solutés en solution, la pression osmotique prend en compte la totalité des osmoles. Ainsi, on a :

$$\pi = \sum_{i=1}^{i=n} RT C_i^o$$

Si l'on a 2 solutions non-dissociées du même soluté différant par leurs concentrations, la pression osmotique est égale à :

$$\pi = RT(C_2^o - C_1^o) \text{ avec } C_2^o > C_1^o$$



## 3. Mesure de la pression osmotique

On sait qu'à l'équilibre, la pression osmotique  $\pi$  s'équilibre avec la **surpression hydrostatique** (pression assurée par le "poids" de la colonne d'eau). On pourrait donc déterminer  $\pi$  grâce à la mesure de la hauteur d'eau permettant cet équilibre.

Si en théorie, il est possible de retrouver la concentration osmolaire  $C^0$  grâce à un osmomètre à colonne, il est en réalité très difficile de la faire de par la valeur très élevée de la hauteur d'eau ( pour le plasma,  $C^0 = 300 \text{ mosmol.kg}^{-1}$ ,  $\pi_{\text{plasma}} = 7,7.10^5 \text{ Pa}$ , il nous faudrait une colonne d'eau de 78m). D'où l'intérêt des mesures indirectes utilisant les modifications du solvant comme **l'abaissement cryoscopique**

**Quelques ordres de grandeurs :**

- Les pressions **hydrostatiques** de part et d'autre des cloisons intercompartimentales (membranes cellulaires et parois capillaires) sont de l'ordre de  $P \approx 1.10^3 \text{ Pa}$  (1 cm Hg).
- La pression **osmotique** pour une  $C^0 = 1 \text{ mosmol.kg}^{-1}$  (concentration faible) vaut  $2,5.10^3 \text{ Pa}$
- La pression osmotique du plasma :  $\pi_{\text{plasma}} = 7,7.10^5 \text{ Pa}$
- Interprétation de ces résultats : Les variations de pressions hydrostatiques sont donc facilement compensées par des variations (minimes) de la pression osmotique.

## 4. Iso-osmoticité et isotonicité

- **Notion d'osmoticité** : 2 solutions qui ont la même concentration en osmoles sont dites iso-osmolaires.

- **Notion d'osmolarité efficace / non-efficace** :

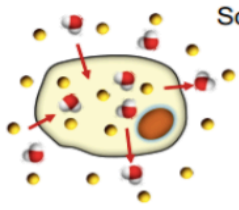
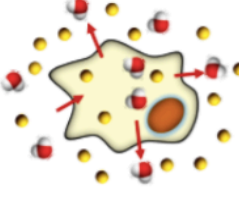
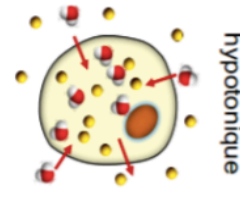
- Certaines substances ont le même comportement que les molécules de solvant, elles diffusent librement et sont donc considérées comme "non osmotiquement efficaces", c'est le cas de l'urée ou du glucose en présence d'insuline par exemple. Elles ne jouent aucun rôle dans la pression osmotique (et l'osmose).



- Au contraire, d'autres substances, ne diffusent pas à travers les membranes, elles sont dites **"osmoles efficaces"** et participent à l'établissement d'une pression osmotique, et donc à l'osmose. Le calcul de la pression osmotique dépend des osmoles efficaces.

**- Notion de tonicité :** 2 solutions qui ont la même pression osmotique sont isotoniques. Cela est le résultat des espèces **osmotiquement efficaces** (en effet, la pression osmotique est uniquement due à la concentration osmolaire efficace. 2 solutions isotoniques ont donc la même pression osmotique et par extension la même  $C^0$  efficace.) Le flux de substances qu'elles échangent sont égaux **Pour la répartition de l'eau dans l'organisme (l'hydratation), c'est la tonicité par rapport au milieu extracellulaire qui est importante.**

**- Intérêt de l'isotonie :**

 <p style="text-align: right;">Solution Isotonique</p>	 <p style="text-align: right;">hypertonique</p>	 <p style="text-align: right;">hypotonique</p>
<p><b>Cellule dans une solution isotonique :</b></p> <p>Osmolalité efficace intra et extra-cellulaire identique → l'hydratation cellulaire n'est pas modifiée.</p>	<p><b>Cellule dans une solution hypertonique :</b></p> <p>Osmolalité efficace extra-cellulaire &gt; intra-cellulaire → la pression osmotique pousse l'eau intra-cellulaire à sortir pour équilibrer les concentrations efficaces. Il y a déshydratation cellulaire. C'est le phénomène de <b>plasmolyse</b></p>	<p><b>Cellule dans une solution hypotonique :</b></p> <p>Osmolalité intra-cellulaire &gt; extra-cellulaire → la pression osmotique pousse l'eau extra-cellulaire à rentrer pour équilibrer les concentrations efficaces. C'est l'hyperhydratation. Cela peut provoquer l'hémolyse (éclatement)</p>

Alors ici dans la rénéo il y a des applications numériques sur les solutions idéales.

Et croyez moi, quand Mr Darcourt prend le temps de faire des applications numériques c'est

qu'il y a QCMs sous roche :D Concours ++ (Je sais le jeu de mots est pas terrible mais j'ai manqué

d'inspiration) donc je ne les met pas dans cette fiche car il s'agit d'une fiche de cour mais je vous conseil

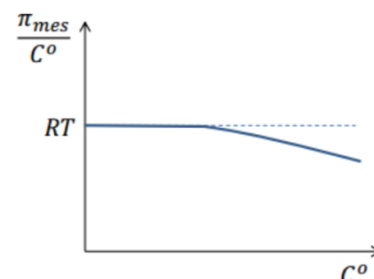
vivement de vous entraîner dessus <3

➤ **Cas des solutions réelles (non idéales) :**

Pour les solutions idéal on a dit que la pression osmotique  $\pi$  était proportionnelle à  $C^0$  via  $RT$ .

Pour les solutions réel ce rapport "pression osmotique mesurée" sur "osmolalité" reste **constant pour les faibles concentrations**, mais

jusqu'à un certain point. car pour des concentration concentrations importantes on ne peut plus négliger les énergies de liaison qui se développent entre les molécules de solutés (contrairement aux solutions idéales, très diluées, de faible concentration).



Et donc pour caractériser cette propriété en terme physique et biologique, on a recours non pas à la concentration directement mais à **l'activité** qui est dépendante de la concentration via un **coefficient**  $\gamma$  :

$$\gamma = \frac{\pi_{mes}}{\pi_{théo}}$$

Et

$$a = \gamma C^0$$

NB : activité en  $\text{osmol.L}^{-1}$  ou  $\text{mol.L}^{-1}$

## 5. Diffusion dans les suspensions et solutions macromoléculaires

On vient de considérer les différentes caractéristiques dynamiques des solvants, mais pour des solutions **vraies** ou "**micromoléculaires**". Maintenant on s'intéresse aux différentes caractéristiques dynamiques des solvants pour des solutions **macromoléculaires** aussi appelées "**colloïdales**".

### ➤ Caractéristiques des solutions vraies :

- Petites molécules ( $< 1000$  atomes et diamètre  $< 1\text{nm}$ )
- Ne sédimentent pas
- Peuvent dialyser (sauf à travers les membranes semi-perméables)

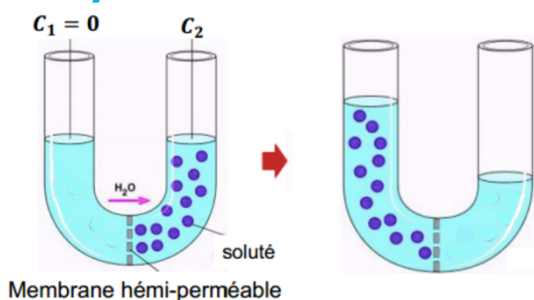
### ➤ Caractéristiques des solutions macromoléculaires ou colloïdales :

- Grosses molécules de soluté ( $> 1000$  atomes et  $1\text{nm} < \text{diamètre} < 500\text{ nm}$ )
- Sédimentent (lentement ou par ultracentrifugation)
- Ne dialysent pas

### ➤ Caractéristiques des suspensions :

- Amas moléculaires ( $> 500\text{ nm}$ ) non-homogènes dans un solvant
- Sédimentent
- Ne dialysent pas

## a) Macromolécules non-ionisées :



Les macromolécules non-ionisées ne dialysent pas. Lorsqu'elles sont opposées à un solvant pur (ou à une solution micromoléculaire) elles génèrent une pression **oncotique** qui induit un phénomène d'osmose, un peu à la manière des osmoles efficaces qui génèrent une pression osmotique.

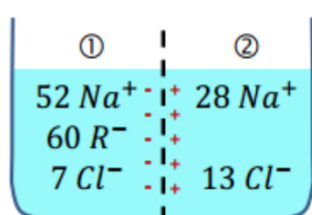
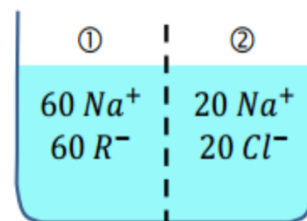
$$\pi_{onc} = RTC^0 = RTC^M$$

## b) Macromolécules ionisées : l'équilibre de Donnan

Soit :

- Une macromolécule capable de s'ioniser, type protéinate de sodium :  $\text{NaR} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{R}^-$
- Un solvant (eau) + solution micromoléculaire :  $\text{NaCl} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Imaginons un récipient séparé en 2 secteurs. A  $t=0$ , on verse 60 moles de protéinate de sodium NaR dans le secteur 1, et 20 moles de NaCl dans le secteur 2. Ces 2 secteurs sont délimités par une membrane qui apparaît hémi-perméable à R (gros radical du protéinate de sodium, **ne dialyse pas**) mais perméable à  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .



A cause de R, qui ne dialyse pas et est chargé négativement un peu plus de  $\text{Na}^+$  vont diffuser dans le secteur 1, et un peu moins d'ions  $\text{Cl}^-$ . On remarque que le rapport des concentrations entre le compartiment 1 et 2 est le même pour les ions diffusibles  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  :

$$\text{Equilibre: } \frac{[\text{Na}^+]_2}{[\text{Na}^+]_1} = \frac{[\text{Cl}^-]_1}{[\text{Cl}^-]_2}$$

### ➤ Formalisation :

L'équilibre de Donnan cherche à **minimiser** deux différences de potentiel contradictoires :

- La **différence de potentiel chimique** (qui favorise la diffusion du soluté selon le rapport des ln des concentrations et tend à obtenir un équilibre des concentrations par diffusion du + concentré vers le – concentré)
- La **différence de potentiel électrique**

. La relation de Nernst représente l'équilibre de ces 2 potentiels. (à mon avis ces formules est inutilisables en QCM mais je vous les mets quand même)

$$\left. \begin{array}{l} \bullet \text{ Différence de potentiel chimique: } \Delta P_c = n_i RT \ln \frac{c_{2i}}{c_{1i}} \\ \bullet \text{ Différence de potentiel électrique: } \Delta P_e = n_i z F (V_1 - V_2) \\ \text{Relation de Nernst: } V_1 - V_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1} \end{array} \right\} \text{Equilibre: } \frac{[\text{Na}^+]_2}{[\text{Na}^+]_1} = \frac{[\text{Cl}^-]_1}{[\text{Cl}^-]_2}$$

### L'équilibre de Donnan est le résultat de l'association : ++

- D'une osmose des espèces diffusible
- D'un potentiel de membrane (créé par le macro-ion négatif)



**NB :** Dans l'effet Donan la pression oncotique porte sur plus d'osmoles, Elle prend en compte les macromolécules non diffusibles ( $R^-$ ) + la part d'osmoles théoriquement diffusibles, mais qui n'ont pas diffusés en raison de ce **phénomène électrique**

$$\pi_{onc1} = RTC_1^o + RTC_{nd}$$

➤ **Conséquence sur la composition électrolytique du milieu interstitiel :**

La paroi capillaire = membrane dialysante imperméable aux protéines

$mmol. kg^{-1}$		Plasma	Liquide interstitiel
Cations	$Na^+$	150	144
	$K^+$	4	4
	$Ca^{+}$ ionisé	1,5	2
	$Mg^{+}$ ionisé	1	1
Anions	$Cl^-$	109	114
	$HCO_3^-$	28	29
	Phosphates	1,25	1,25
	Protéines	1	0,25
	Autres	3	3
Total ( $mOsm. kg^{-1}$ ) d'eau		296	296

*FIN*

*Courage*

