

Propriétés colligatives des solutions

Colligatus en latin = ensemble : propriété d'un solvant lorsqu'il est associé à un soluté

I. MOLECULES EN SOLUTION: MODIFICATION DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU SOLVANT

Tout solvant a des propriétés physiques. Mais ces propriétés physiques vont être **modifiées** à partir du moment où à la place d'avoir un solvant pur comme de l'eau pure, on rajoute un **soluté**. L'ajout de ce soluté va modifier les caractéristiques physiques du solvant qui le contient. (lois de Raoult)

Les modifications seront en fonction de la **concentration en osmoles** (C^o = concentration osmolaire) qui sera présente dans la nouvelle solution, c'est-à-dire de l'osmolalité en **osmole.kg⁻¹**

La première modification est l'augmentation de la température d'ébullition.

A. AUGMENTATION DE LA TEMPERATURE D'EBULLITION

En effet, l'eau se met à **bouillir à partir de 100°C**, pour l'eau pure. Mais, si on ajoute des osmoles (soluté), le mélange va bouillir à 100 + quelques C°, c'est le $\Delta\theta$.

$$\Delta\theta = K_{eb} \times C^o \quad K_{eb} = \text{constante ébullioscopique}$$

$$[K_{eb}] = \frac{\text{degré}}{\text{osm.kg}^{-1}} = ^\circ.\text{osmol}^{-1}.\text{kg}$$

$\Delta\theta$ s'exprime en fonction de la **constante ébullioscopique** K_{eb} et de l'osmolalité.

A titre d'information : K_{eb} pour l'eau $\cong 0,51 ^\circ.\text{osmol}^{-1}.\text{kg}$



C'est ce qui se passe, quand vous voulez faire bouillir 1L d'eau avec 10g de sel, elle ne va pas bouillir exactement à 100°C mais approximativement à 100,2°C.

B. ABAISSEMENT DE LA TEMPERATURE DE CONGELATION

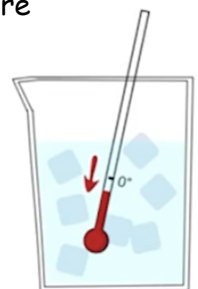
L'eau pure **gèle à partir de 0°C**, alors que pour une solution avec un certain nombre d'osmoles, sa température de congélation va être abaissée de $\Delta\theta$.

$$\Delta\theta = -K_c \times C^o \quad K_c = \text{constante cryoscopique}$$

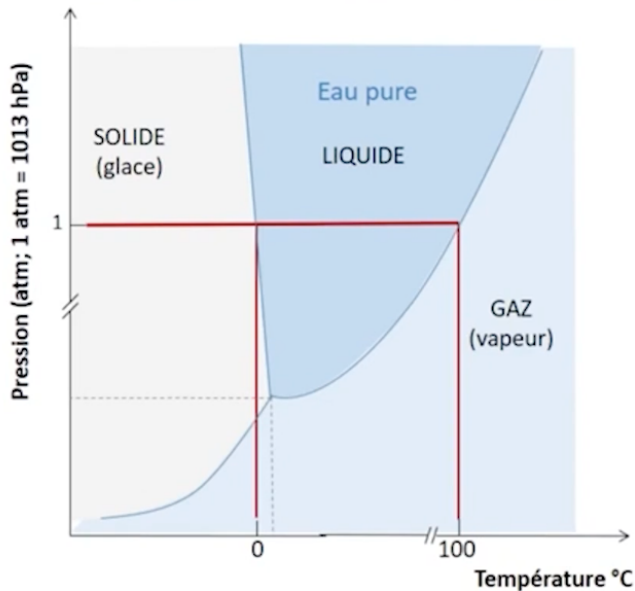
$$[K_c] = \frac{\text{degré}}{\text{osm.L}^{-1}} = ^\circ.\text{osmol}^{-1}.\text{kg}$$

Ici, le $\Delta\theta$ s'exprime en fonction de la **constante cryoscopique** K_c et de l'osmolalité.

A titre d'information : K_c pour l'eau $\cong 1,86 ^\circ.\text{osmol}^{-1}.\text{kg}$



C'est une justification au salage des routes en hiver pour éviter la formation prématurée de verglas. Pour nous ce qui est important, c'est de se rendre compte que les osmoles mises en solution vont **stabiliser le solvant dans sa phase liquide**.

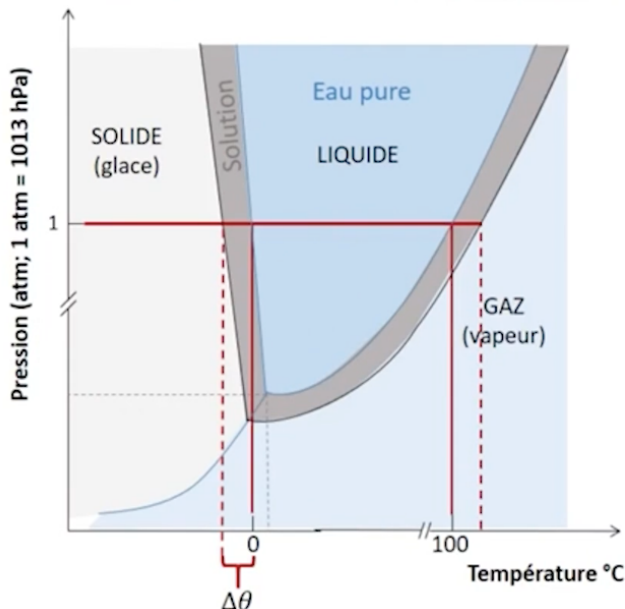


On peut le voir sur le schéma en exprimant les **différentes phases de l'eau pure** en fonction de la température (abscisse) et de la pression (ordonnées).

On a la phase **solide** de glace à gauche, la phase **liquide** au milieu, la phase **gazeuse** à droite. Les lignes montrent les limites entre chaque phase, déterminées par les changements de pression et de température.

Cas particulier de basse pression : **le point triple** où les 3 phases se rejoignent.

Que se passe-t-il quand l'eau contient un certain nombre d'osmoles dissoutes ?



La **plage en phase liquide s'élargit** (gris foncé) à la fois vers les basses températures avec l'abaissement cryoscopique et vers les hautes températures avec l'augmentation de la température d'ébullition. (c'est un fait intéressant)

Biologiquement, le plus intéressant est l'abaissement cryoscopique car il permet de mesurer la concentration en osmole d'une solution biologique.

En effet, on a vu que si on voulait mesurer la pression osmotique d'un mélange avec un **Osmomètre de Dutrochet**, on devait utiliser une colonne de plus de 70m ce qui est donc impraticable dans la vie courante (on ne peut pas la mesurer ainsi). On la mesure donc via cet **abaissement cryoscopique** car l'osmolalité d'une solution est directement liée à l'abaissement cryoscopique.

Exemple du **plasma** : On souhaite mesurer son osmolalité.

On va donc mesurer l'abaissement cryoscopique et on va s'apercevoir que cet abaissement cryoscopique est de $-0,56^{\circ}\text{C}$.

Le calcul est :

$$\Delta\theta = -K_c \times C^0$$
$$C^0 = -\frac{\Delta\theta}{K_c} = \frac{0,56}{1,86} = 0,3 \text{ osmol.kg}^{-1}$$

On utilise le K_c de l'eau qui est de 1,86. On obtient ainsi pour l'osmolalité du plasma une valeur de $0,3 \text{ osmol.kg}^{-1}$. C'est une méthode pratique pour **mesurer l'osmolalité** qui est difficile à calculer.

II. MOLECULES EN SUSPENSION : PRESSION ONCOTIQUE

A. PRESSION ONCOTIQUE

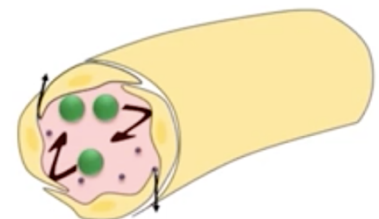
Dans les suspensions on a des grosses molécules, en particulier des protéines en suspension dans le plasma.

Ces suspensions de grosses molécules à la différence des solutions vraies **ne modifient pas les constantes physiques** que nous venons de voir. (*propriétés ébullioscopique ou cryoscopiques du solvant*)

Cependant ces grosses molécules :

- Ne traversent pas la **membrane plasmique** (*sauf dans des cas très particulier comme l'endocytose ou l'exocytose, puisqu'elles n'ont pas les moyens de le faire à contrario des ions par exemple*)
- Ne traversent pas non plus la **membrane capillaire** ou paroi capillaire (*capillaires standards et en conditions physiologiques*) qui est schématisé ici :

La paroi capillaire du vaisseau est formée **d'endocytes** qui sont partiellement jointifs permettant de préserver des espaces de passage pour les **micromolécules** qui vont donc pouvoir diffuser librement à travers cette paroi. Pour **les grosses molécules**, leurs tailles sont bien supérieures aux interstices et ne peuvent pas quitter le vaisseau. Donc leurs agitations thermiques vont créer des **chocs** contre cette paroi ce qui va **créer une pression**.



Cette pression a la forme d'une pression osmotique en fonction de la concentration. Car on a une **différence de concentration** importante entre le plasma et le liquide interstitiel (ou elle est très faible). Elle est spécifique aux macromolécules et à la membrane capillaire.

En conclusion : c'est une pression de diffusion liée aux protéines vis-à-vis de la membrane capillaire, on l'appelle la **pression oncotique**.

Cette pression oncotique s'écrit :

$$\pi_{\text{onc}} = RTC^O = RTC^M$$

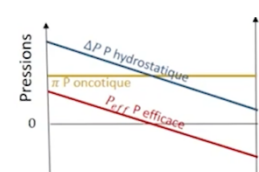
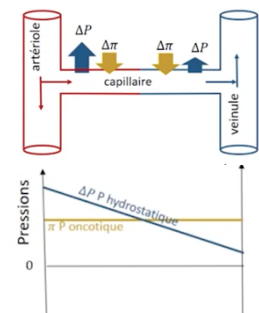
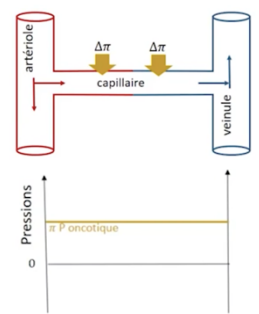
On peut simplifier la formule avec $RTC^O = RTC^M$ car les macromolécules sont non dissociées.

Cette pression oncotique est importante physiquement mais aussi *physiologiquement* car elle est à l'origine du **PHÉNOMÈNE DE STARLING** :

Il se produit au niveau des **capillaires**.

Les capillaires sont des vaisseaux qui rejoignent une artériole (sang chargé en nutriments et O₂) et qui relie cette artériole à une veinule (sang pauvre en nutriments). Les capillaires sont chargés de nourrir les tissus qu'ils traversent.

- **PRESSION ONCOTIQUE ($\Delta\pi$)** : Dans les capillaires, il y a des protéines (macromolécules) qui ne peuvent pas diffuser à l'extérieur et qui créent une pression oncotique. La différence de pression oncotique entre le tissu interstitiel et le capillaire crée **un flux de solvant** (eau) depuis l'extérieur vers l'intérieur du capillaire. Si on regarde tout le long du capillaire cette pression oncotique reste **stable** car les protéines restent prisonnières dans le capillaire et ne passent à aucun moment dans le tissu interstitiel.
- **PRESSION HYDROSTATIQUE (ΔP)** : Cette pression **varie** dans le capillaire, elle est plus élevée au début qu'à la fin et elle diminue progressivement le long du capillaire. (*cette pression diminue avec le parcours du sang le long des capillaires*)
- **PRESSION EFFICACE (P_{eff})** : Ce qui nous intéresse, c'est la résultante de ces deux pressions contradictoires, la pression hydrostatique qui tend à faire sortir les solutions diffusibles du capillaire vers le tissu interstitiel, alors que la pression oncotique c'est l'inverse. La résultante s'appelle la pression efficace. Au début du capillaire, elle pousse la diffusion des solutions du capillaire vers le liquide interstitiel, ensuite elle passe par 0 au milieu, puis devient négative donc le flux de diffusion va se faire du tissu interstitiel vers le capillaire.



$$P_{\text{eff}} = \Delta P - \Delta \pi$$

P = pressions hydrostatiques
 π = pressions oncotiques

Cette réalité physique est très logique sur le plan biologique car au début du capillaire le sang est chargé en nutriments et oxygène qu'il va apporter aux tissus. Et en fin de capillaire, il va au contraire rassembler les produits du métabolisme pour les évacuer des tissus.

Résumé de la diapo du prof :

- Échanges de solutés entre le compartiment plasmatique et le compartiment interstitiel.
- Conditionnés par la pression efficace résultant du bilan des pressions hydrostatiques et oncotiques.
- Le flux net d'ultrafiltration entre le plasma et le secteur interstitiel (dépend du sens de la pression efficace)
- Ce flux se fait du capillaire vers le secteur interstitiel au début du capillaire, puis s'inverse.

III. MOLECULES CHARGÉES : EQUILIBRE DE DONNAN

Cet **équilibre de Donnan** peut partir d'une **constatation**. Sur le tableau ci-dessous, on a les concentrations des différents ions dans deux liquides différents : le plasma et le liquide interstitiel (LI). (Les chiffres du tableau ne sont pas à connaître)

<i>mmol. kg⁻¹</i>		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 (<i>mOsm. kg⁻¹</i>) d'eau		296	296

Observation : les protéines sont plus concentrées dans le plasma que dans le LI, c'est normal car ce sont des macromolécules qui ne diffusent pas ou peu à travers la paroi capillaire.

Cependant, il y a un déséquilibre entre le sodium et le chlore qui est plus difficile à comprendre puisque la paroi capillaire qui sépare le plasma du LI **laisse diffuser les ions**. Normalement la diffusion devrait aboutir à un équilibre de la concentration de ces ions de part et d'autre. Sauf s'il y a un **déséquilibre** lié à l'équilibre de Donnan.

A. DESCRIPTION IMAGÉE

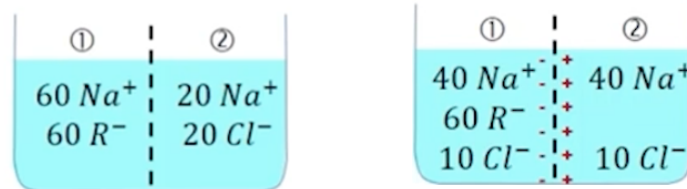
On va voir l'équilibre de Donnan en schématisant un récipient avec deux compartiments séparés par une membrane. Le (1) représente le **plasma**, le (2) représente le **liquide interstitiel** et la membrane représente la paroi des capillaires.

Ce phénomène est lié à la présence :

- Macromolécules dans le plasma, sous forme de protéinate de sodium : $NaR \rightarrow Na^+ + R^-$ (R^- reste une grosse molécule, incapable de diffuser à travers la paroi capillaire)
- Solution micromoléculaire de NaCl dans le liquide interstitiel : $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (Dans les deux cas le solvant est de l'eau)

Si on imagine une diffusion simple à partir du temps $t = 0$ **sans tenir compte des phénomènes électriques**, on va aboutir à la situation :

Exemple: $t = 0$

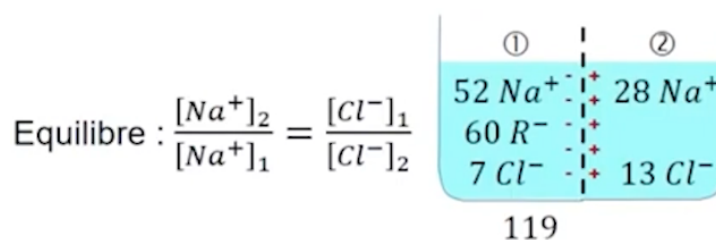


Les ions sodium Na^+ vont se répartir équitablement, il y en avait 80 au total, il va donc en avoir 40 de chaque côté du récipient. De même pour les ions chlore Cl^- , au total il y en avait 20, ils se sont repartis 10/10.

Cette diffusion ne tient pas compte des phénomènes électriques que cela va engendrer car il va y avoir **un excès de charges (+)** du côté 2 et **un excès de charges (-)** du côté 1.

Il y a donc des **phénomènes électrostatiques** qui vont forcément intervenir. C'est justement l'origine de cet équilibre de Donnan, c'est l'ajout de ce phénomène électrique au phénomène de simple diffusion.

L'équilibre de Donnan permet d'avoir la **répartition** suivante : Les rapports entre le Na^+ dans le compartiment 2 sur le compartiment 1 et le rapport entre le Cl^- dans le compartiment 1 sur le compartiment 2 sont **égaux**.



B. FORMALISATION

On peut formaliser cet équilibre de manière scientifique rigoureuse à partir de différentes équations (*qui ne sont ni à apprendre ni à comprendre*). Ce résultat est donc bien issu de données physiques concrètes solide.

Il faut prendre en compte que cet équilibre part de l'écriture du **potentiel chimique** (de la diffusion avec les différences de concentration) et du **potentiel électrique**. (avec la relation de Nernst)

Quand on prend en considération ces différentes formulations, on arrive à montrer que l'équilibre est atteint lorsque le rapport des concentrations de Na⁺ dans le compartiment (1) sur le compartiment (2) est égale au rapport des concentrations de Cl⁻

<ul style="list-style-type: none"> • Différence de potentiel chimique : $\Delta P_c = n_i RT \ln \frac{C_{2i}}{C_{1i}}$ • Différence de potentiel électrique : $\Delta P_e = n_i z F (V_1 - V_2)$ Relation de Nernst $V_1 - V_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_2}{C_1}$ 	}	Equilibre : $\frac{[Na^+]_2}{[Na^+]_1} = \frac{[Cl^-]_1}{[Cl^-]_2}$
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---	---------------------------------------------------------------------

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

- D'un **potentiel de membrane** (créé par le macro-ion négatif)
- D'une **diffusion « contrariée »**

Le résultat : la diffusion spontanée des ions diffusibles ne se passe pas comme d'habitude. Elle se passe comme si un certain nombre d'ions étaient devenus non diffusibles. S'ils sont non diffusibles, il va y avoir plus d'osmoles donc la pression **osmotique et oncotique seront différentes**. (plus élevées)

$$\pi_{onc1} = RTC^{\circ}_1 + RTC_{nd}$$

RTC°_1 = espèces non diffusibles habituelles + RTC_{nd} = nouveaux ions non diffusibles
 avec les contraintes électriques.

Cet équilibre de Donnan permet de comprendre la répartition qui n'est **pas complètement symétrique** des ions, bien qu'ils soient parfaitement diffusibles. Les concentrations plasmatiques et interstitielles sont la conséquence de *l'imperméabilité de la membrane capillaire* et de *l'équilibre de Donnan*.

CONCLUSION ++

- ▷ Les osmoles dissoutes tendent à stabiliser le solvant dans sa phase liquide –
Application : l'abaissement cryoscopique permet de mesurer l'osmolalité d'une solution
- ▷ Les protéines (suspensions dans le sang) exercent une pression oncotique vis à vis de la paroi des vaisseaux : phénomène de Starling au niveau des capillaires
- ▷ Les protéines chargées contrarient la diffusion des solutés chargés : équilibre de Donnan