

*UE3-1 : Biophysique – Biophysique des membranes*

Chapitre 1 :  
**Propriétés des membranes  
et des milieux aqueux**

Pr. François ESTEVE, Pr. Alessandro VILLA

# **1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX**

## **1.1. Fluidité de la membrane**

1.1.1. Lipides

1.1.2. Protéines

1.1.3. Régulation

## **1.2. Solutions et solutés**

1.2.1. L'eau, solvant biologique

1.2.2. Solutions

1.2.3. Concentrations

1.2.4. Osmolarité

## **1.3. Rappel de thermodynamique**

1.3.1. I. Principe: conservation de l'énergie

1.3.2. II. Principe: le désordre augmente spontanément

1.3.3. Energie libre: indicateur des réactions spontanées

1.3.4. Mouvement Brownien

1.3.5. Potentiel chimique

## **1.4. Diffusion**

1.4.1. Diffusion passive non ionique

1.4.2. Diffusion osmotique

1.4.3. Diffusion ionique

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Fluidité de la membrane

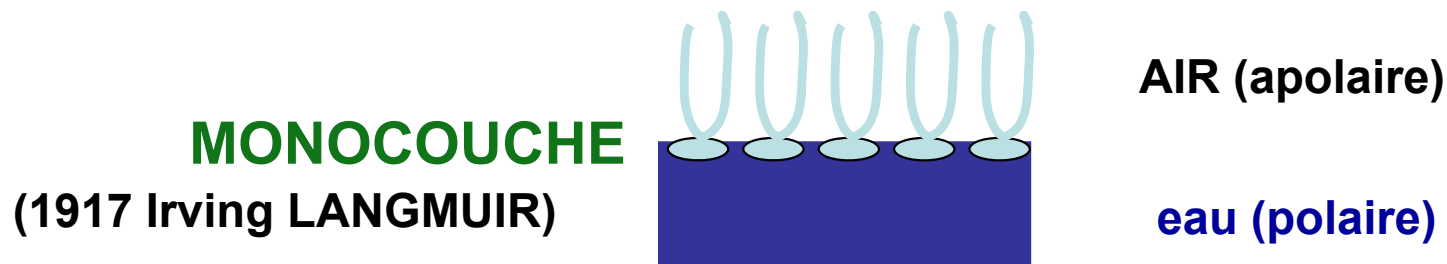
### 1.1.1. Lipides

#### 1.1.1.1. Polymorphisme lipidique

1774 Benjamin FRANKLIN: huile autour des bateaux en tempête

Groupe ment apolaire (lipide) dans milieu polaire (eau)  $\Rightarrow$  **PERTURBATION**

- les régions **HYDRO-solubles** (=hydrophiles) tendent à se rapprocher (*liaison hydrogène*)
- les régions **LIPO-solubles** (=hydrophobes) tendent à se rapprocher (*liaison hydrophobe*)



### Polymorphisme lipidique

Tendance naturelle des lipides à adopter plusieurs types de phase en milieu aqueux

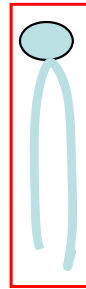
# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Fluidité de la membrane

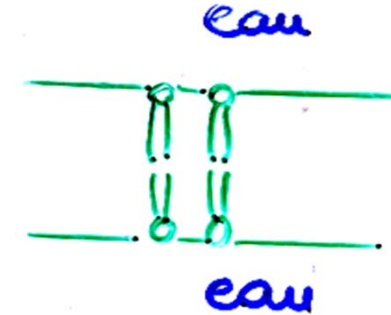
### 1.1.1. Lipides

#### 1.1.1.1. Polymorphisme lipidique

Equilibre  
parties hydrophile et hydrophobe  
**forme cylindrique**



#### Phase lamellaire (L)



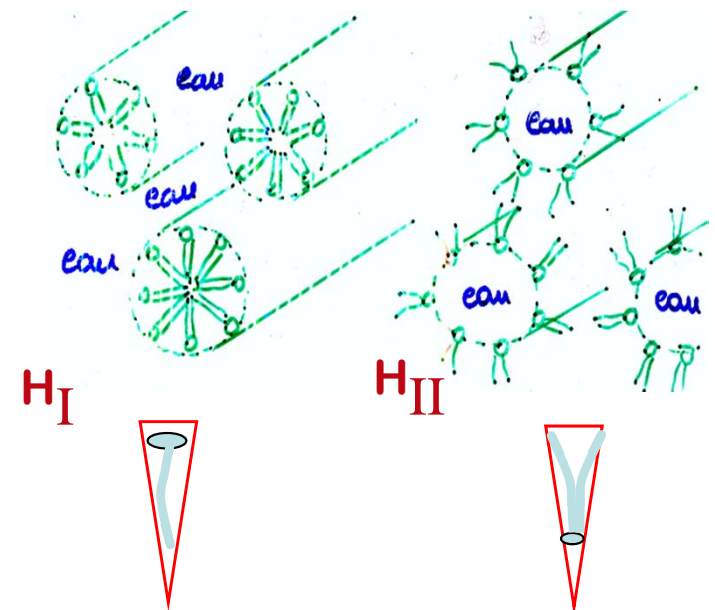
ex: PhosphatidylCholine (PC), SphingoMyéline (SM)  
PhosphatidylSérine (PS)

Deséquilibre  
parties hydrophile et hydrophobe  
**forme conique**

ex: PhosphatidylEthanolamine (PE)



#### Phase hexagonale (H)



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Fluidité de la membrane

### 1.1.1. Lipides

#### 1.1.1.2. Transition conformationnelle

**La fluidité de la bicouche lipidique dépend de la température**

Il existe une température de transition [10-40°C]  $\Rightarrow$  transition ordre-désordre

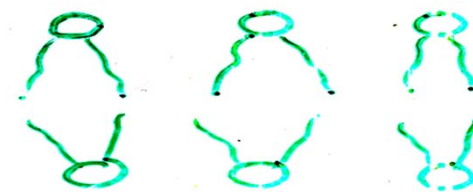
$T^\circ < T_{\text{transition}}$   
Structure ordonnée,  
feuillet  $\beta$  ou  $\beta'$ , à basse température



tout-trans

visqueux  
GEL ( $L_\beta$ )

$T_{\text{transition}} < T^\circ$   
Structure désordonnée à température élevée



gauche-trans-gauche

fluide  
CRISTAL LIQUIDE ( $L_\alpha$ )

$T^\circ \uparrow \Rightarrow \uparrow$  forces collisions moléculaires

$\uparrow$  énergie de vibration devient  $>$  énergie de liaison {hydrogène & hydrophobe}

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

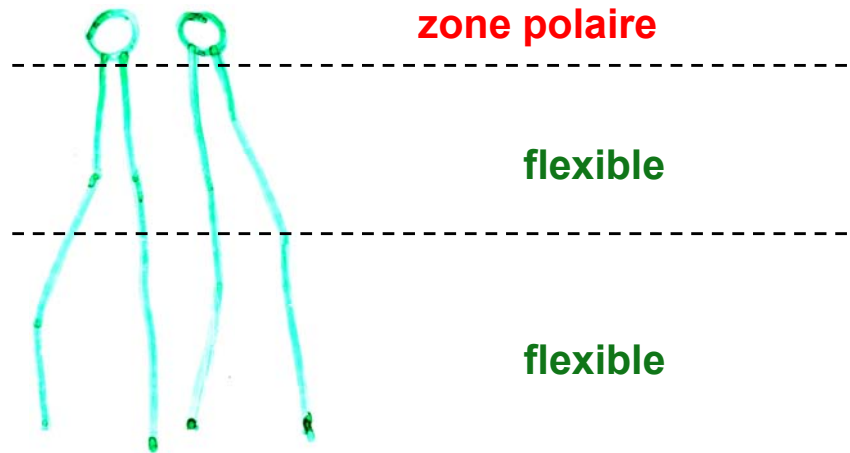
## 1.1. Fluidité de la membrane

### 1.1.1. Lipides

#### 1.1.1.3. Composition lipidique

La température de transition dépend de la composition lipidique

- Phospholipides formés par des Acides Gras saturés (chaines ordonnées)

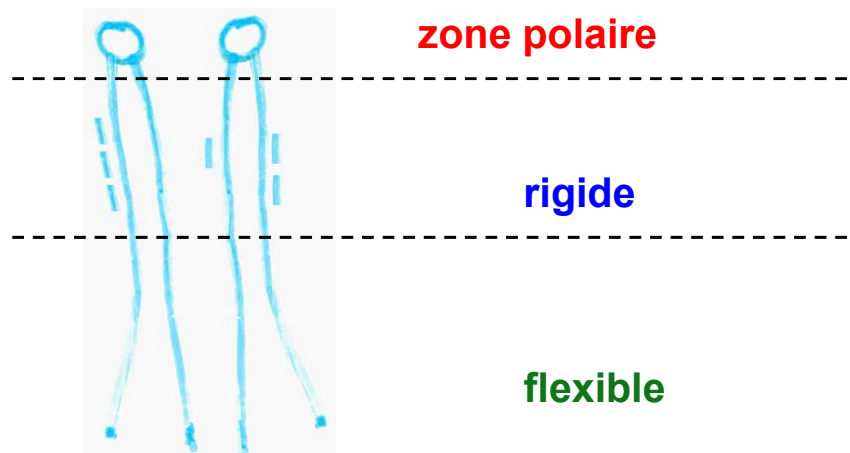


saturation  $\Rightarrow$   $\uparrow$  interactions hydrophobes

saturation  $\Rightarrow$   $\uparrow$  T° transition

longueur des chaines  
 $\Rightarrow$   $\uparrow$  T° transition

- Phospholipides formés par des Acides Gras insaturés (chaines desordonnées)



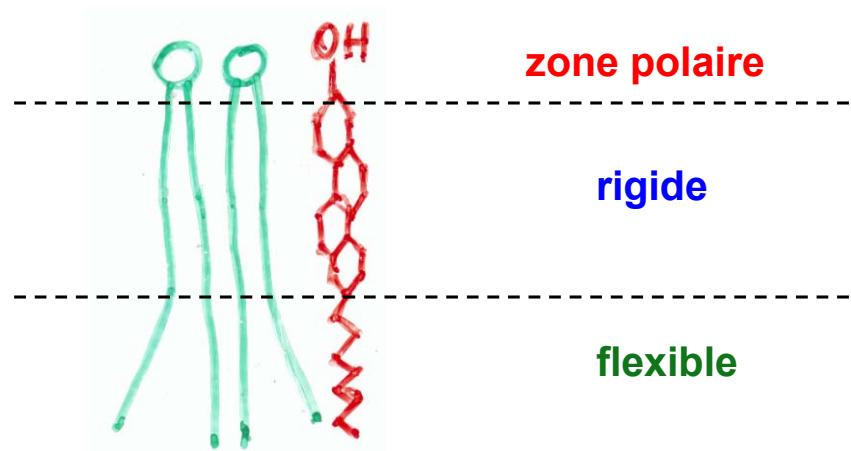
les doubles liaisons  $\Rightarrow$   $\downarrow$  T° transition

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Fluidité de la membrane

### 1.1.1. Lipides

#### 1.1.1.4. Influence du cholestérol



**CHOLESTEROL** 25-50 % des Lipides

- Cholestérol :**
- maintient fluidité à basse  $T^\circ$
  - inhibe la cristallisation des AG par interférence stérique
  - espacer les PL en phase gel ( $L\beta$ )
  - empêche transition conformationnelle

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Fluidité de la membrane

### 1.1.1. Lipides

#### 1.1.1.5. Mouvements des lipides en phase lamellaire fluide ( $L\alpha$ )

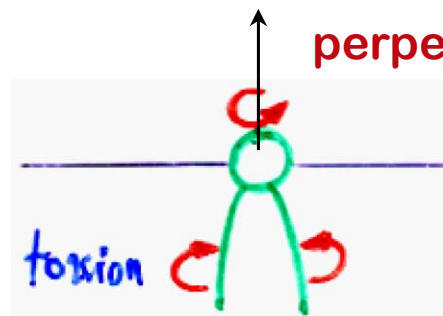
Les mouvements sont mesurés par le **temps de corrélation** ( $\tau$ )  
= le temps moyen pris par une molécule pour tourner de 1 radian

#### A. Mouvements intramoléculaires

- isomérisation trans/gauche:  $\rightarrow \tau_i 10^{-10} \text{ s}$
- rotation des liaisons carbone-carbone:  $\rightarrow \tau_l 10^{-11} \text{ s}$

#### B. Mouvements moléculaires au sein de la membrane

- diffusion rotationnelle



perpendiculaire au plan de la bicouche:  $\rightarrow \tau_{//} 10^{-9} \text{ s}$

oscillation de l'axe rotationnel:  $\rightarrow \tau_L 10^{-11} \text{ s}$



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Fluidité de la membrane

### 1.1.1. Lipides

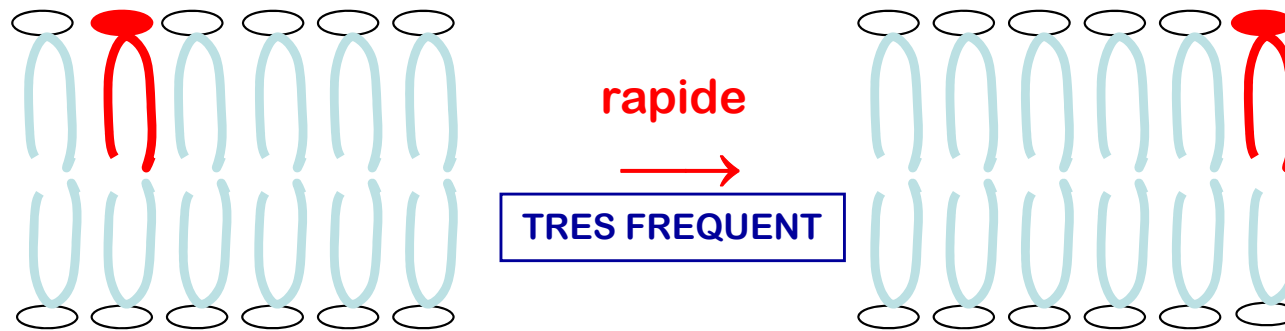
#### 1.1.1.5. Mouvements des lipides en phase lamellaire fluide ( $L\alpha$ )

### B. Mouvements moléculaires au sein de la membrane (suite)

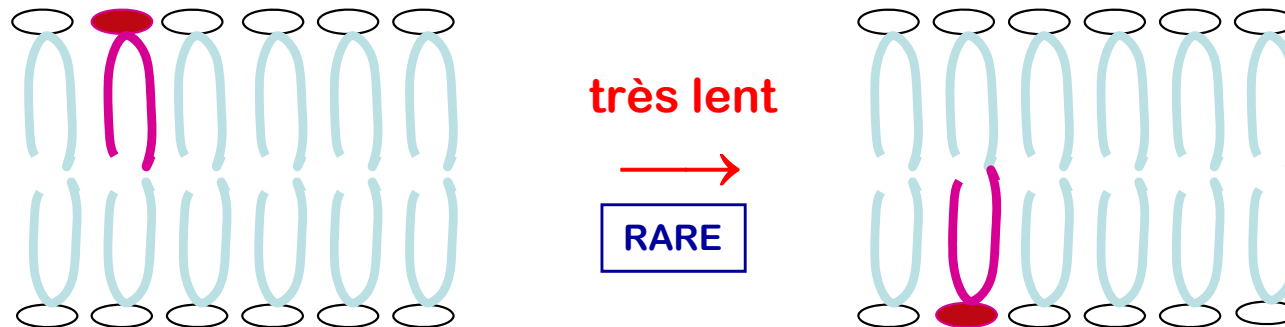
- diffusion latérale

→  $\tau_{\text{diff}}$   $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  s

$1\mu\text{m}^2/\text{s}$  ( $=10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$ ), vitesse de plusieurs  $\mu\text{m}/\text{s}$



- diffusion transversale (flip-flop) →  $\tau_{\text{flip-flop}}$  heures ou même jours



### C. Ondulations de la surface membranaire

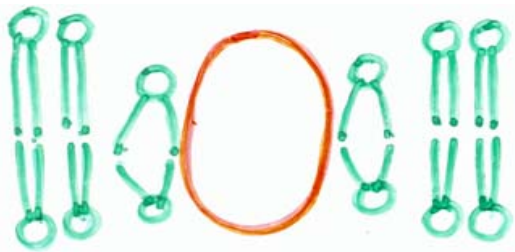
mouvements collectifs (vibration spontanée) →  $\tau_{\text{vib}}$   $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  s

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Fluidité de la membrane

### 1.1.2. Protéines

- Exclues des régions contenant des lipides à chaînes ordonnées
- Entourées de chaînes désordonnées (surtout **sphingolipides** et **cholestérol**)
- PR agrégées empêchent la transition conformationnelle (**gel**  $\longleftrightarrow$  **cristal liquide**)
- formation de **microdomaines** (segrégation latérale des PR «radeaux» «icebergs»)



⇒ "creux de fluidité"

microdomaines • 70-350 nm

- zones d'ancrage de PR
- zones de transduction

- diffusion latérale rapide (30-80% des PR)  
f(T°): - 37°C un ordre de grandeur de moins que lipides (10-60 min pour 20 µm)  
- 15°C immobiles

ne dépend pas du métabolisme

T° ↑ ⇒ **dénaturation des PROTEINES** (et de ADN double brin)

- pour les autres PR diffusion latérale **nulle**,  $\ll 1 \mu\text{m}^2/\text{s}$  ( $10^{-12}$  -  $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ )
  - Résonance Paramagnétique Electronique RPE (sondes de spin)
  - Résonance Magnétique Nucléaire (  $\text{C}^{13}$  sur  $\text{CH}_2$ )
- PAS de flip-flop

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Fluidité de la membrane

### 1.1.3. Régulation

La membrane cellulaire est 100 à 1000 fois plus visqueuse que l'eau

désordre  $\Rightarrow$  fluidité  $\Rightarrow$  fonctionnement optimal des membranes

Ex. permet la réunion de 2 sous-unités d'un même ENZYME  $\rightarrow$  ACTIVATION

RECEPTEUR  $\rightarrow$  COOPERATIVITE

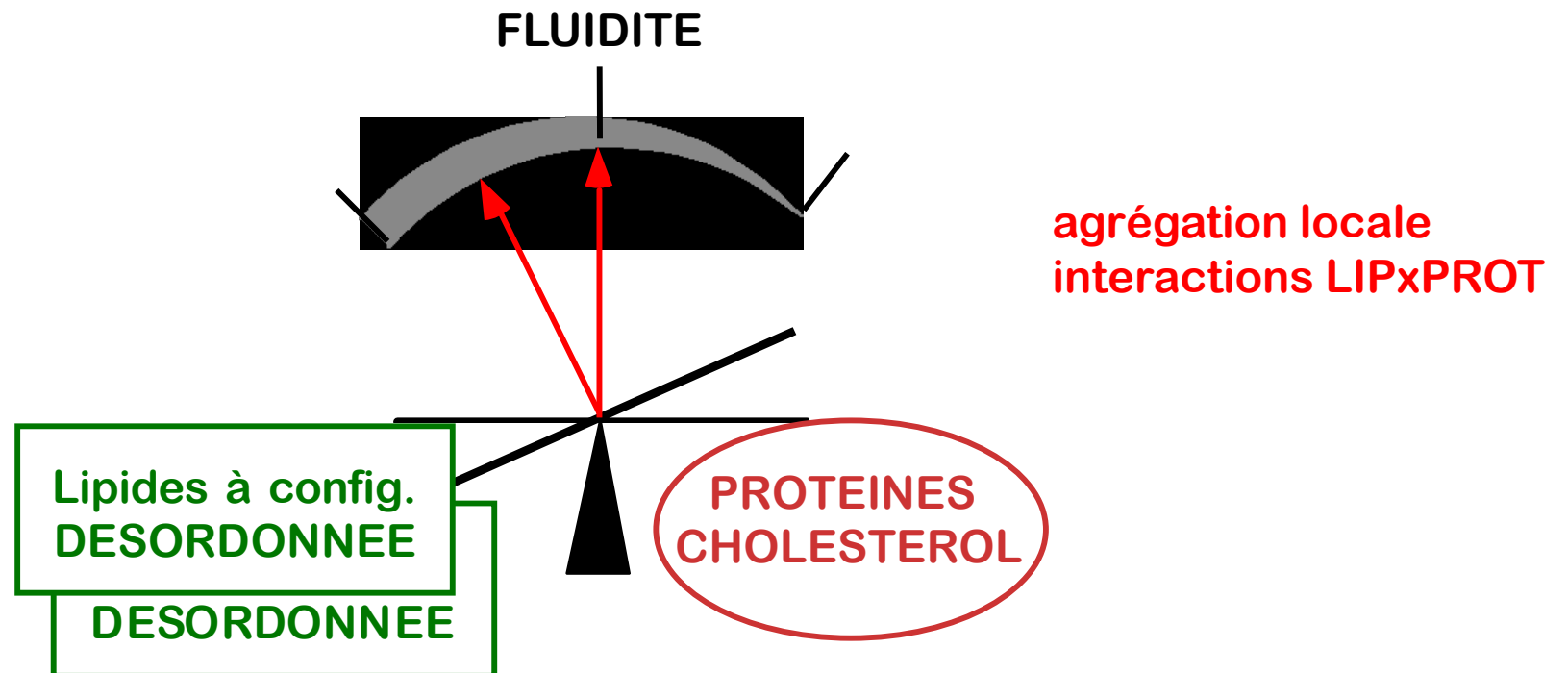
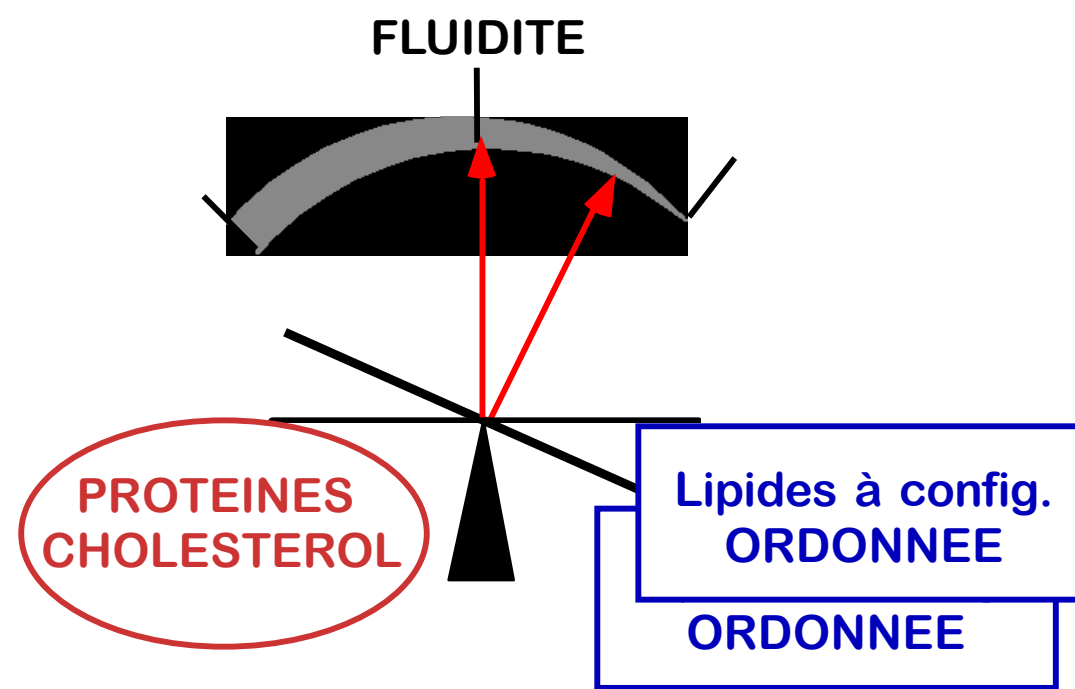
Chaînes désordonnées en conditions physiologiques

$\Rightarrow$  maintien du désordre par variations de composition lipidique:

- bactéries (ex. E. Coli fluidité cte entre 15 et 43 °C)
- poïkilothermes (poissons, reptiles)

**BIOSYNTHESE des lipides membranaires:**

- a lieu essentiellement dans la m. cellulaire !!
- certaines PR membr. sont les enzymes



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Solutions et solutés

### 1.2.1. L'eau, solvant biologique

La vie est apparue dans l'eau liquide

**60 à 70% du poids de l'organisme**

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

→ chaleur de vaporisation élevée

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

rôle dans THERMOREGULATION (évaporation sueur)

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

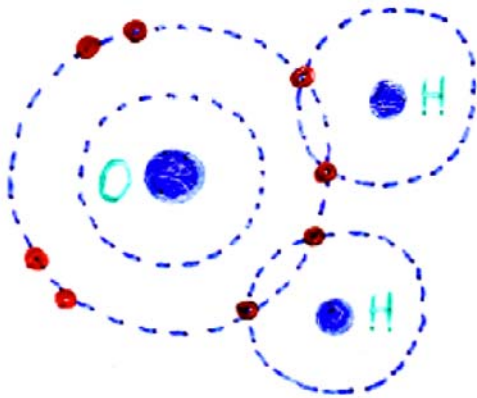
## 1.2. Solutions et solutés

### 1.2.1. L'eau, solvant biologique

#### 2.1.1.1. Géométrie particulière

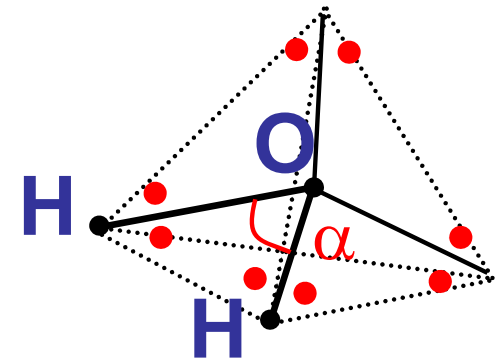
#### Structure électronique externe de l'atome O

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



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

**symétrie tétrahédrique**



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

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Solutions et solutés

### 1.2.1. L'eau, solvant biologique

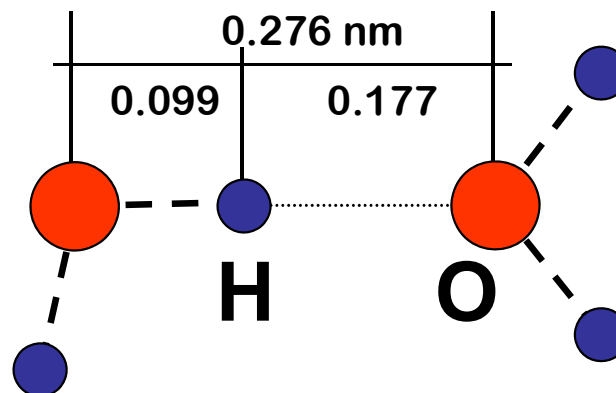
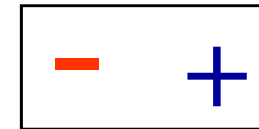
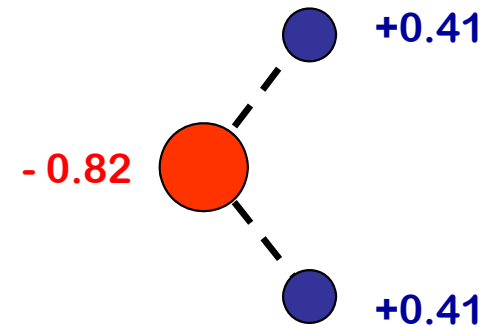
#### 1.2.1.2. L'eau est un dipole

Oxygène électronégatif → asymétrie

→ Moment dipolaire  $\mu = 1.84$  Debye

→ perméabilité de la double couche PL à l'EAU

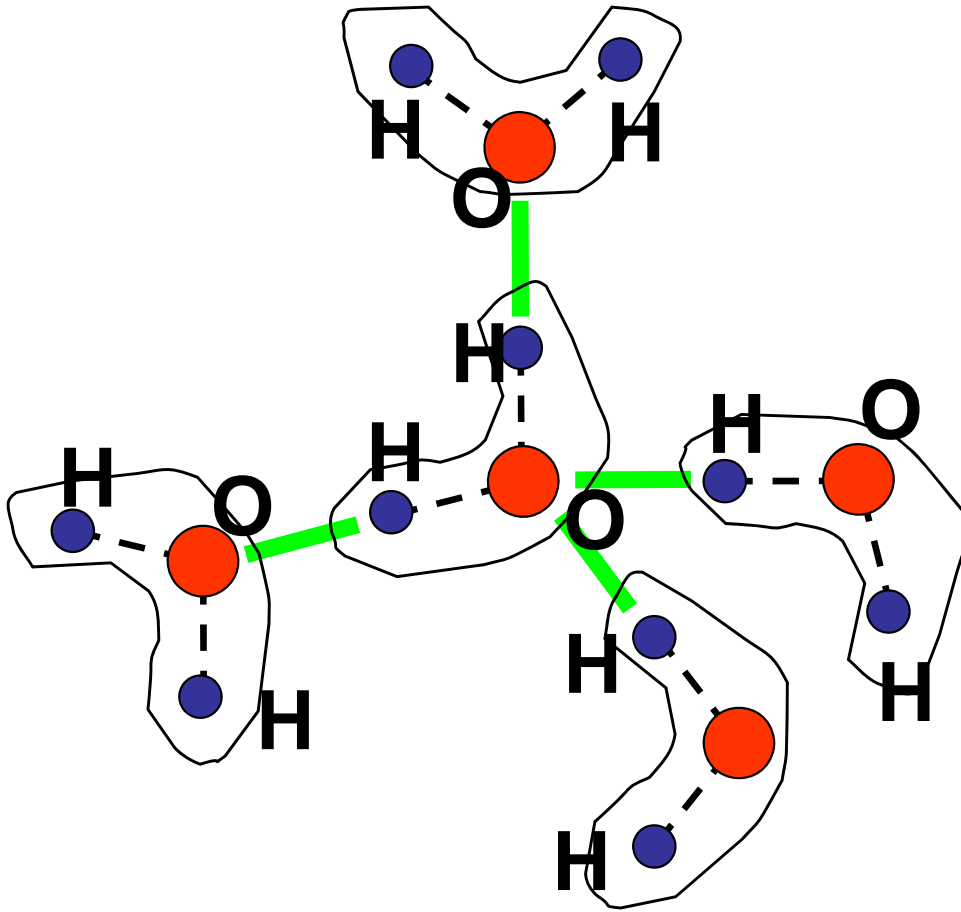
→ formation des liaisons H: interaction de type électrostatique entre H et O



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Solutions et solutés

### 1.2.1. L'eau, solvant biologique



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

Eau liquide: pseudo Cristal Fluide  
≈ 3.4 liaisons hydrogène

⇒ structure plus compacte

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



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Solutions et solutés

### 1.2.1. L'eau, solvant biologique

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

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

→ dissociation des composés ioniques

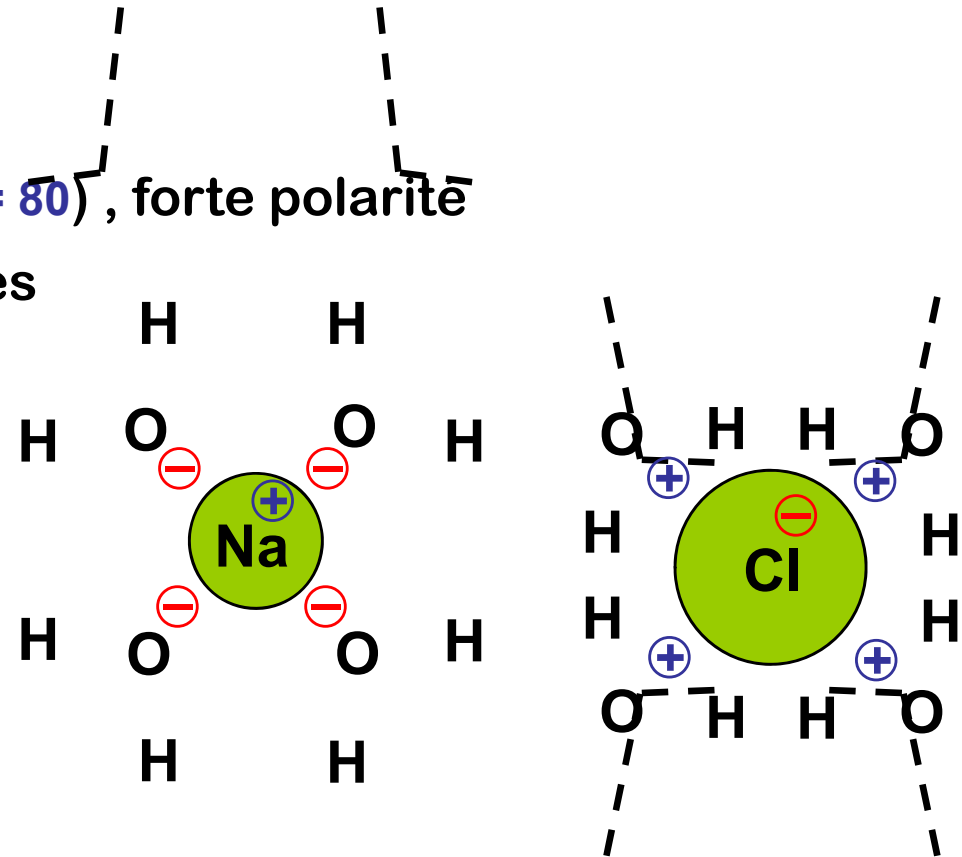
Les IONS attirent les dipôles de l'eau

→ SOLVATATION

$\propto$  charge

$1/\propto$  rayon

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



• **TAILLE des ions** : les + petits = les + encombrants  
car le réseau d'eau est mieux organisé (liaisons H entre les molécules d'eau)

non solvatés :  $K^+ > Na^+ > Li^+$

solvatés :  $Li^+ > Na^+ > K^+$

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Solutions et solutés

### 1.2.2. Solutions

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

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

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

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

### 2.1.3. Concentrations

**CONCENTRATION** → proportion relatives

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Solutions et solutés

### 1.2.3. Concentrations

• C. molaire (molarité) →  $\text{moles} / \text{volume de solution}$  = C. pondérale / masse molaire

Urée (PM = 60)

6g/l urée →

$6/60 = 0,1 \text{ mole/l} = 100 \text{ mmole/l}$

Hémoglobine (PM = 60 000)

6g/l Hb →

$6/60000 = 0,1 \text{ mmole/l}$

• C. molale (molalité) →  $\text{nb de moles de soluté} / \text{masse de solvant}$  solvant=gén. eau

= molarité qd [ ] faible

dans 1 litre solution : masse solvant  $\approx 1 \text{ kg.}$

$\neq$  molarité qd [ ] forte

dans 1 litre solution : masse solvant  $< 1 \text{ kg.}$

• Fraction molaire →  $\text{nb de moles de soluté} / \text{total du nb de moles de solution}$

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

$n_s$  = nombre de molécules de soluté

$n_{\text{H}_2\text{O}}$  = nombre de molécules de solvant (eau)

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

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

⇒

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

$f_i$  fraction molaire du composé (i)

• Concentration équivalente →  $\text{nb. de charges électriques} / \text{volume de solution}$

ion avec valence  $Z$



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

Exemple:  $\text{CaCl}_2$   $10^{-3} \text{ mole/l}$  →  $1 \times \text{Ca}^{2+}$  et  $2 \times \text{Cl}^-$

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Solutions et solutés

### 1.2.4. OSMOLARITE

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

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

#### A. MOLECULES NON DISSOCIABLES

**1 molécule → 1 particule  
osmolarité = molarité**

**Exemple: Glucose (Glu) PM=180**

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

#### B. MOLECULES DISSOCIABLES

**1 molécule → plusieurs particules**

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

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Solutions et solutés

### 1.2.4. OSMOLARITE

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

#### B1. TOTALEMENT dissociés

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

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

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

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

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

Combien de particules?

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



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

#### B2. PARTIELLEMENT dissociés

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

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Rappel de Thermodynamique

### 1.3.1. Premier Principe: Conservation de l'énergie

#### ENERGIE

U = énergie interne du système

q = chaleur ajoutée au système

w = travail effectué par le système

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

#### ENTHALPIE

H = enthalpie

P = pression

V = volume

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

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

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

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

$q_p = q$  à P cte. !!

en substituant avec l'(eq. 1)

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

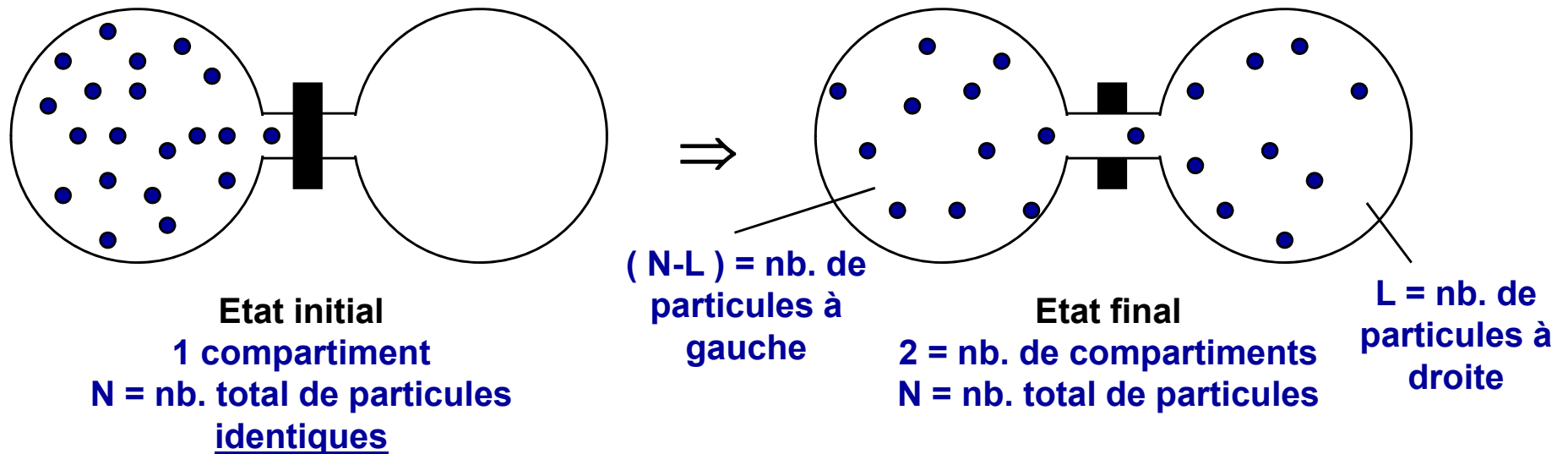
en substituant avec l'(eq. 3)

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Rappel de Thermodynamique

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



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

La probabilité d'avoir un état particulier avec  $L$  particules:  $\text{Prob}(W_L) = W_L / W_{TOT}$

→ Chercher Prob max. d'un état proche de  $L=N/2$ :  
 $N=10 \rightarrow \text{Prob}(L=[4,5,6]) = 66\%$   
 $N=50 \rightarrow \text{Prob}(L=[20...30]) = 88\%$   
 $N=10^{23} \rightarrow \text{Prob} \approx 100\%$

## ENTROPIE

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

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Rappel de Thermodynamique

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

G = énergie libre de GIBBS  
ou enthalpie libre  
A = énergie libre

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

$$A = U - TS$$

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

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

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

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

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

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

$\Rightarrow$  couplage possible avec d'autres réactions

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
-	+	$\Delta H < 0$ favorisé ( <u>ex</u> othermique) $\Delta S > 0$ favorisé $\Rightarrow$ spontané ( <u>EX</u> ERGONIQUE) à toute $T^\circ$
-	-	$\Delta H < 0$ favorisé ( <u>ex</u> othermique) $\Delta S < 0$ défavorisé $\Rightarrow$ seulement pour $T^\circ < \Delta H / \Delta S$
+	+	$\Delta H > 0$ défavorisé ( <u>en</u> dothermique) $\Delta S > 0$ favorisé $\Rightarrow$ seulement pour $T^\circ > \Delta H / \Delta S$
+	-	$\Delta H > 0$ défavorisé ( <u>en</u> dothermique) $\Delta S < 0$ défavorisé $\Rightarrow$ NON spontané ( <u>EN</u> DERGONIQUE) à toute $T^\circ$



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Rappel de Thermodynamique

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



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

$$\Delta G = ?$$

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

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



$$\Delta G_1$$

$$\Delta G_1 \geq 0 \Rightarrow \text{endergonique}$$



$$\Delta G_2$$



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

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

MEMBRANE HYDROPHOBE

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



PROTEINES

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

TRANSPORTS x TRANSFORMATION ENERGETIQUE

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

TRANSPORT ACTIF

TRANSPORT SOLUTE VERS POTENTIEL  
ELECTROCHIMIQUE + ELEVE (endergonique)

x

HYDROLYSE D'ATP  
(exergonique)

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Rappel de Thermodynamique

### 1.3.4. Mouvement Brownien

#### 1.3.4.1. Introduction

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

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

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

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

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

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

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

Mais .....

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Rappel de Thermodynamique

### 1.3.4. Mouvement Brownien

#### 1.3.4.2. Théorie cinétique

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

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

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

$k_B$  = Cte. de BOLTZMANN

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

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

#### Cas d'une solution diluée

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

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

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

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

$P$  = pression [Pascal] [ $\text{Pa}$ ] = [ $\text{N.m}^{-2}$ ]

$N$  = nombre de molécules

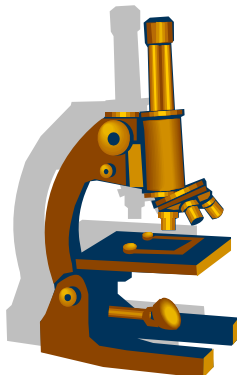
$V$  = volume occupé par  $N$  molécules [ $\text{m}^3$ ]

$C$  = concentration moléculaire [ $\text{m}^{-3}$ ]

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

$k_B$  = Cte. de BOLTZMANN [ $\text{J.}^{\circ}\text{K}^{-1}$ ]

[J] = [N.m]



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Rappel de Thermodynamique

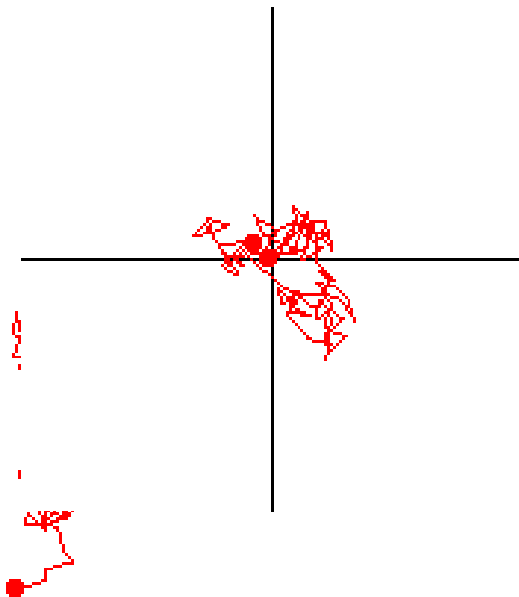
### 1.3.4. Mouvement Brownien

#### 1.3.4.3. Distance parcourue par une particule

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

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

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



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

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

T = température absolue [°K]

$k_B$  = Cte. de BOLTZMANN

f = coefficient de friction moléculaire  
particule/fluide

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

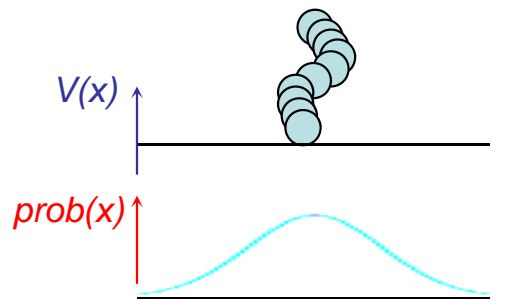
## 1.3. Rappel de Thermodynamique

### 1.3.4. Mouvement Brownien

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

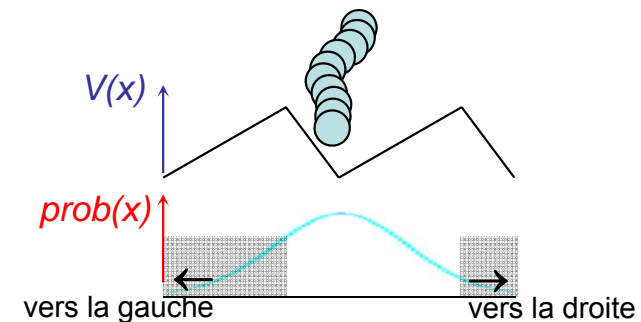
La particule qui diffuse est soumise à une énergie potentielle  $\Rightarrow$  mouvement en 2D

potentiel uniforme

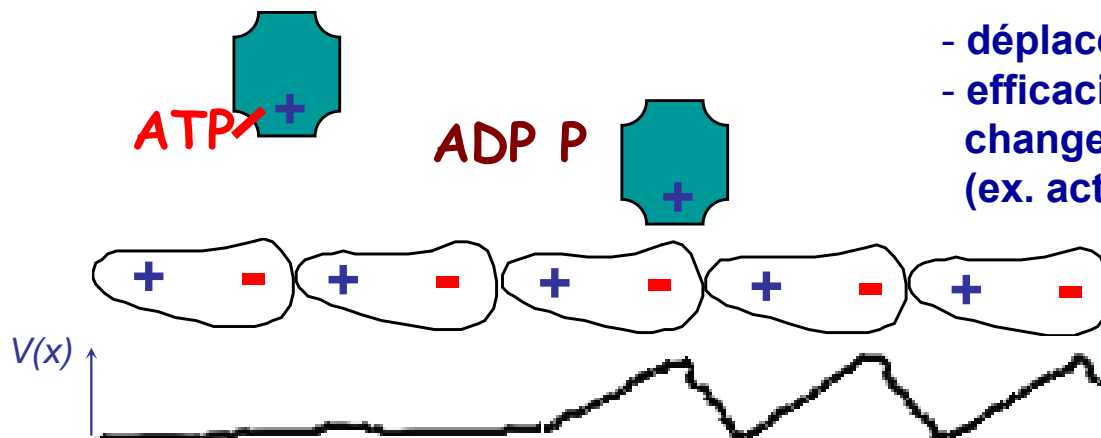


distribution de **Gauss**  
(distribution normale)

potentiel irrégulier



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



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



ex. filament composé de monomères polaires

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Rappel de Thermodynamique

### 1.3.5. Potentiel chimique

#### 1.3.5.1. Définition

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Rappel de Thermodynamique

### 1.3.5. Potentiel chimique

#### 1.3.5.2. Equation de Gibbs-Duhem

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

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

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

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

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

Equation de Gibbs-Duhem

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

(10)

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Rappel de Thermodynamique

### 1.3.5. Potentiel chimique

#### 1.3.5.2. Equation de Gibbs-Duhem

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

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

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

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

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

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

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



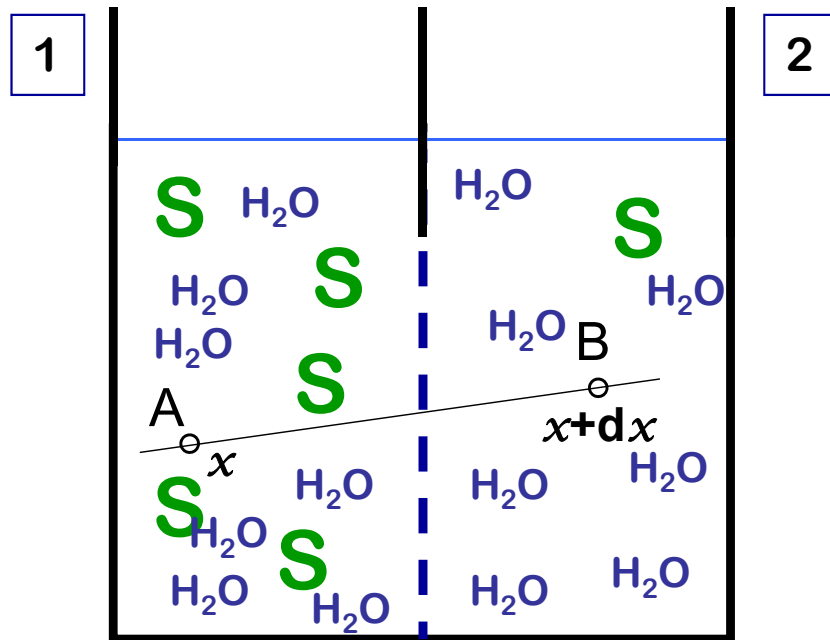
# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.4.1.1. Solution en équilibre

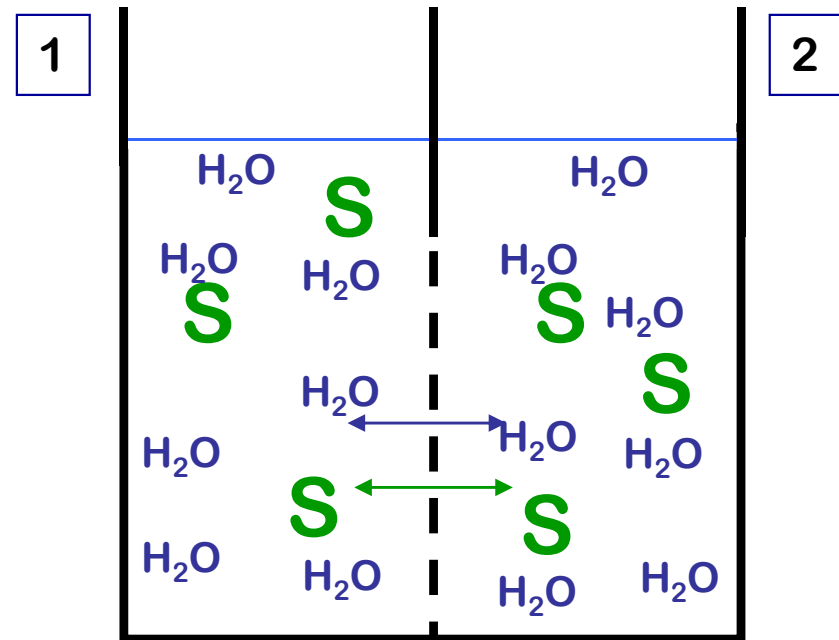
- solution contenant un soluté (**S**)
- membrane totalelement perméable:
  - perméable à l'EAU
  - perméable au SOLUTE



deux points A,B dans une solution

Etat initial

[ ] inégales:  $[S]_1 > [S]_2$



Etat final

[ ] égales:  $[S]_1 = [S]_2$

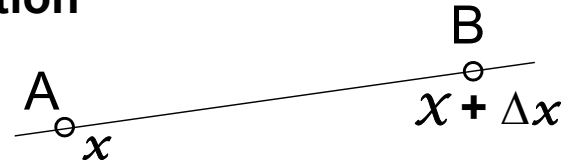
# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.4.1.1. Solution en équilibre

deux points A,B dans une solution



caractéristiques du soluté

$C$   
 $\mu$

$C + \Delta C$   
 $\mu + \Delta \mu$

$C$  = concentration molaire  
 $\mu$  = potentiel chimique

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

$$\frac{1}{\bar{v}} = C \quad : \text{conc. moléculaire}$$

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

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

T cte :  $\Delta T = 0$

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.4.1.1. Solution en équilibre

à l'équilibre:

$$\Delta\mu = \Delta\mu^C + \frac{k_B \cdot T \cdot \Delta C}{C} \quad \xrightarrow{\left. \begin{array}{l} \Delta\mu \rightarrow 0 \\ \Delta\mu^C \rightarrow d\mu \\ \Delta C \rightarrow dC \end{array} \right\}} \quad \boxed{d\mu = -k_B T \frac{dC}{C}} \quad (12)$$

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

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

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

Force thermodynamique dans la direction  $x$

$$\boxed{\frac{d\mu}{dx} = -k_B T \frac{dC}{C dx}} \quad (13)$$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

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

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

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



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

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

$F_f$  : Force de friction



$$F_f = f v$$

$v$  = vitesse

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

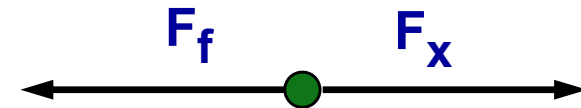
## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

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

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

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



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

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

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

$$\Rightarrow \underbrace{-C \square v}_J = - \underbrace{\frac{k_B T}{f} \square \frac{dC}{dx}}_D$$

(14)

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

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

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

$$J = -C \square v \quad (15)$$

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

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

**1ère loi de FICK**

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

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

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

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

**dx** = longueur [m]

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.4.1.3. Coefficient de diffusion

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

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

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

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

$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$

(16)

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

$f$  = coefficient de friction moléculaire soluté/solvant

$k_B$  = Cte. de BOLTZMANN

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

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

$N_A$  = nombre d'AVOGADRO

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.4.1.3. Coefficient de diffusion

La masse volumique est une caractéristique de chaque molécule  $k_{mVol} = \frac{\text{masse}}{\text{volume}}$

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

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

Exemples de coefficients de diffusion en milieu aqueux:

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

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



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

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

$$J = -C \square v$$

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

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

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

**Flux = concentration x force x mobilité**

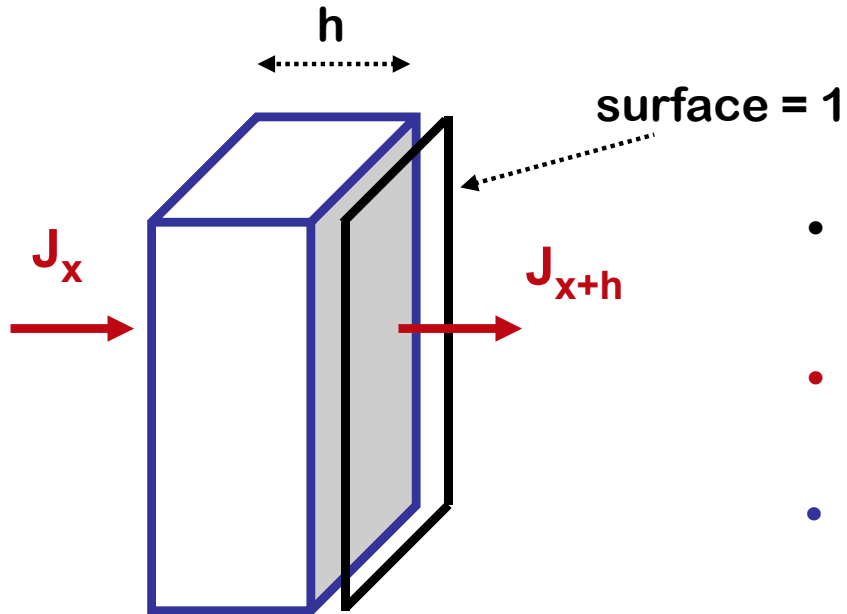
- non saturable  $\propto \Delta C$
- la diffusion non ionique tend à **annuler**  $\Delta C \rightarrow$  **EQUILIBRE** énergétique
- la diffusion non ionique est **PASSIVE** ( $\Delta G \leq 0$ )
  - $\Rightarrow$  les molécules se déplacent de manière aléatoire, c'est à dire selon un **mouvement Brownien**,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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

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



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

Calculons la quantité de soluté diffus:

Rappel: Flux = débit de matière par unité de surface

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.1. Diffusion passive non ionique

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

Calculons la quantité de soluté diffus par une deuxième méthode:

Rappel: concentration = quantité de substance par unité de volume

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

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

Concentration initiale =  $C_{x,t}$

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

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

**2ème loi de FICK**

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

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

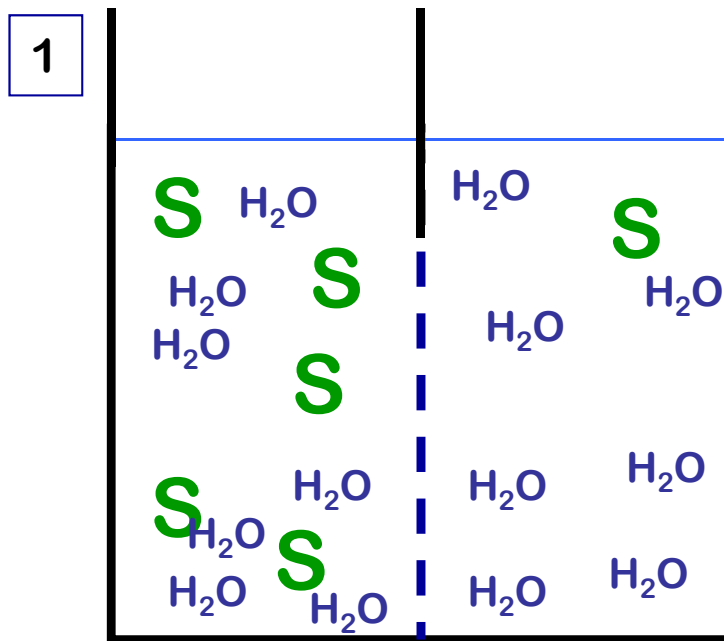
## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.1. Pression osmotique

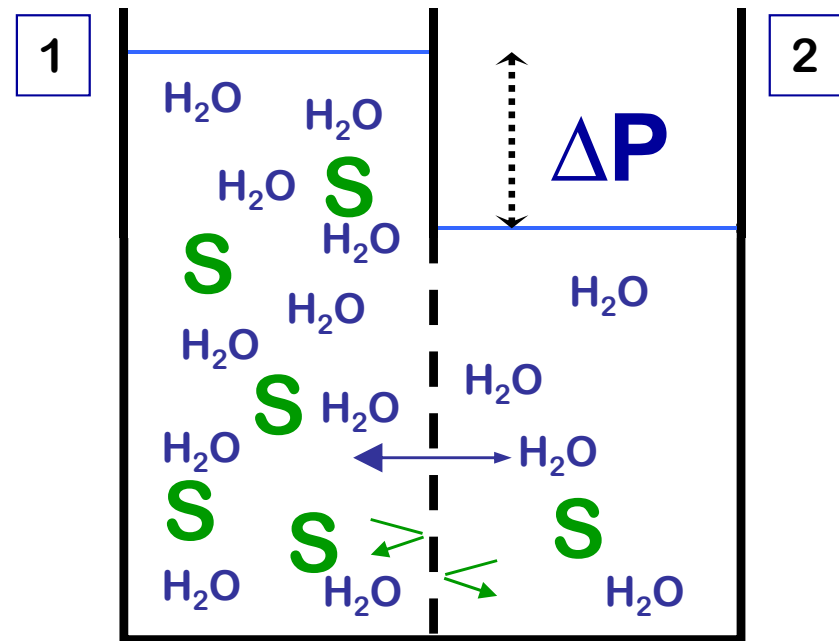
- solution contenant un soluté (**S**)
- membrane semiperméable:

- **totale**ment perméable à l'EAU
- **totale**ment imperméable au SOLUTE



Etat initial

[ ] inégales:  $[S]_1 > [S]_2$



Etat final

• Différence de pression:  $\Delta P$

• [ ] égales:  $[S]_1 = [S]_2$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.1. Pression osmotique

En fonction du potentiel chimique de l'eau  $\Rightarrow$  les molécules de  $H_2O$  se déplacent !

$F_x$  : Force de traction thermodynamique



$$(13) \Rightarrow F_x = -k_B T \frac{dC}{C \square dx} \quad C = \text{concentration de } H_2O \text{ dans le solvant (également } H_2O)$$



$\Rightarrow$  éviter la confusion on écrira explicitement  $C_{H_2O}$  = concentration de  $H_2O$  dans le solvant

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

$$\Rightarrow W_x = -k_B T \frac{dC_{H_2O}}{C_{H_2O} \square dx} \square dx \quad k_B = R / N_A$$

$$\Rightarrow W_x = - \frac{R \square T}{N_A} \square \frac{dC_{H_2O}}{C_{H_2O}} \quad (24)$$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

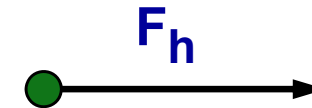
## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.1. Pression osmotique

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

$F_h$  : Force due à la pression hydrostatique



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

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

De quel volume s'agit-il ?

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

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

1 litre d'eau pure à 25°C = 1000 g  $\Rightarrow$  1000 g/l [H<sub>2</sub>O]  $\Rightarrow$  1000/18 = 55.55 mol/l

$\Rightarrow$  volume molaire partiel = 0.018 l/mol  $\Rightarrow$  volume 1 molécule eau = vol molaire partiel / N<sub>A</sub>

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.1. Pression osmotique

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

$$\begin{aligned} W_h + W_x &= 0 & \Rightarrow & \quad dP \square \frac{\bar{V}}{N_A} = \frac{R T}{N_A} \square \frac{dC_{H_2O}}{C_{H_2O}} \\ & & \Rightarrow & \quad dP = \frac{R T}{\bar{V}} \square \frac{dC_{H_2O}}{C_{H_2O}} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \int_1^2 dP &= \frac{R T}{\bar{V}} \square \int_1^2 \frac{dC_{H_2O}}{C_{H_2O}} \\ P_2 - P_1 &= \frac{R T}{\bar{V}} \square \text{Log} \frac{C_{2H_2O}}{C_{1H_2O}} \end{aligned}$$

- Liquide idéal: Concentration = fraction molaire x Volume
- volume constant  $\Rightarrow C_2 / C_1 = f_2 / f_1$

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.1. Pression osmotique

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

A quoi correspondent les fractions molaires ?

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

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

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

$n_s$  = nombre de molécules de soluté

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

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

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

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

Loi de **VAN'T HOFF**

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

$R$  = Cte. des gaz parfaits

$T$  = température absolue

$C_i$  = concentration molale du soluté (i)



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.2. Osmolalité et coefficient osmotique

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

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

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

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

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

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

$n_s$  = nombre de molécules de soluté

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

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.2. Osmolalité et coefficient osmotique

$$\begin{aligned} \text{mOsmol / kg} &= n_{\text{particules}} \times \text{mmol / l} \\ &= n_{\text{particules}} \times \text{mmol / m}^3 \end{aligned}$$

En pratique:

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

(29)

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

$\phi$  = coefficient osmotique

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

T = température absolue [°K]

m = osmolalité [mOsm.Kg<sup>-1</sup>]

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

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

**osmolalité > osmolarité**

(osmolalité ≈ osmolarité si solution très diluée)

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

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

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

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.2. Osmolalité et coefficient osmotique

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

• Pour des solutés non électrolytes (par ex. Glucose)  $\phi \approx 1$

• Pour des macromolécules (par ex. Hémoglobine)  $\phi = 2.57$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$h = 69 m !!!$$

**Osmolalité** des liquides de l'organisme (plasma)  $\approx 287 \pm 7 mOsm/kg H_2O$

96 % ← électrolytes

4 % ← glucose et substances dépourvues de N protéique

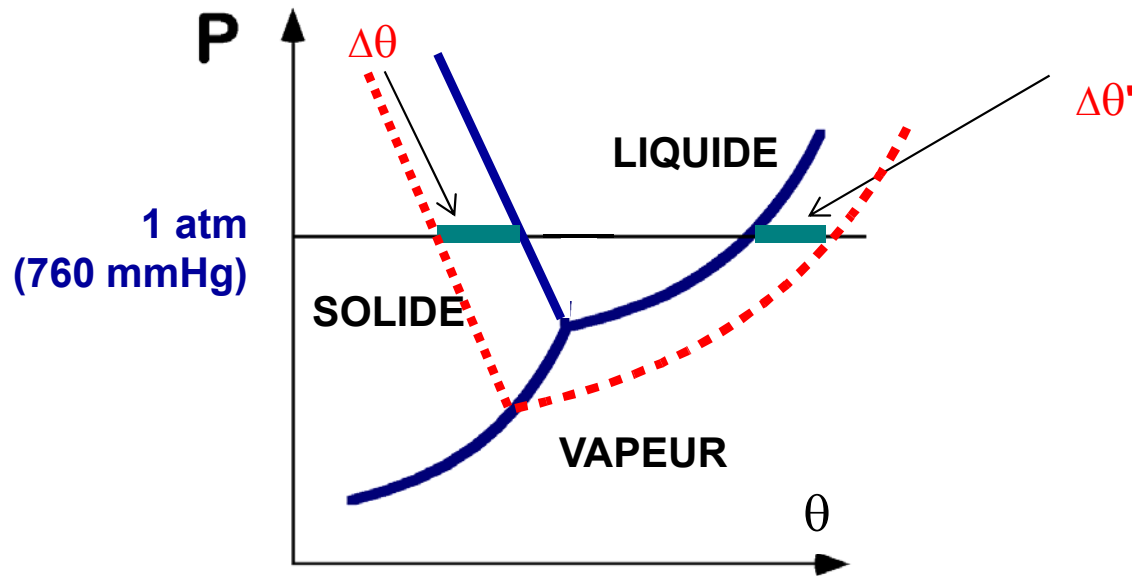
!!! la masse des électrolytes est moins de 10% de la masse du plasma !!!

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.3. Mesure de l'osmolalité



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

$T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$

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

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

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

## Lois de **RAOULT**

- **CRYOSCOPIE**

$\theta_1$ :  $T^\circ$  congélation du solvant pur

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

**K=Cte** **m=osmolalité**

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

- **EBULLIOMETRIE**

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.3. Mesure de l'osmolalité

*Exemples:*

	K(cryo)	K'(ebull)
Eau	1.85	0.51
Benzène	5.12	2.55
Ethanol	1.99	1.19

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

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

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

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

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

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

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

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

#### • TONOMETRIE

$P_1$  : pression de vapeur du solvant pur

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

$$\Delta P = K \square m$$

(32)

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

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

#### A. COMPARTIMENTS BIOLOGIQUES

extérieur

intérieur

LEC

membrane

LIC

1/3 solutés

impermeable

2/3 solutés

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

perméable

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

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

Deux solutions sont

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

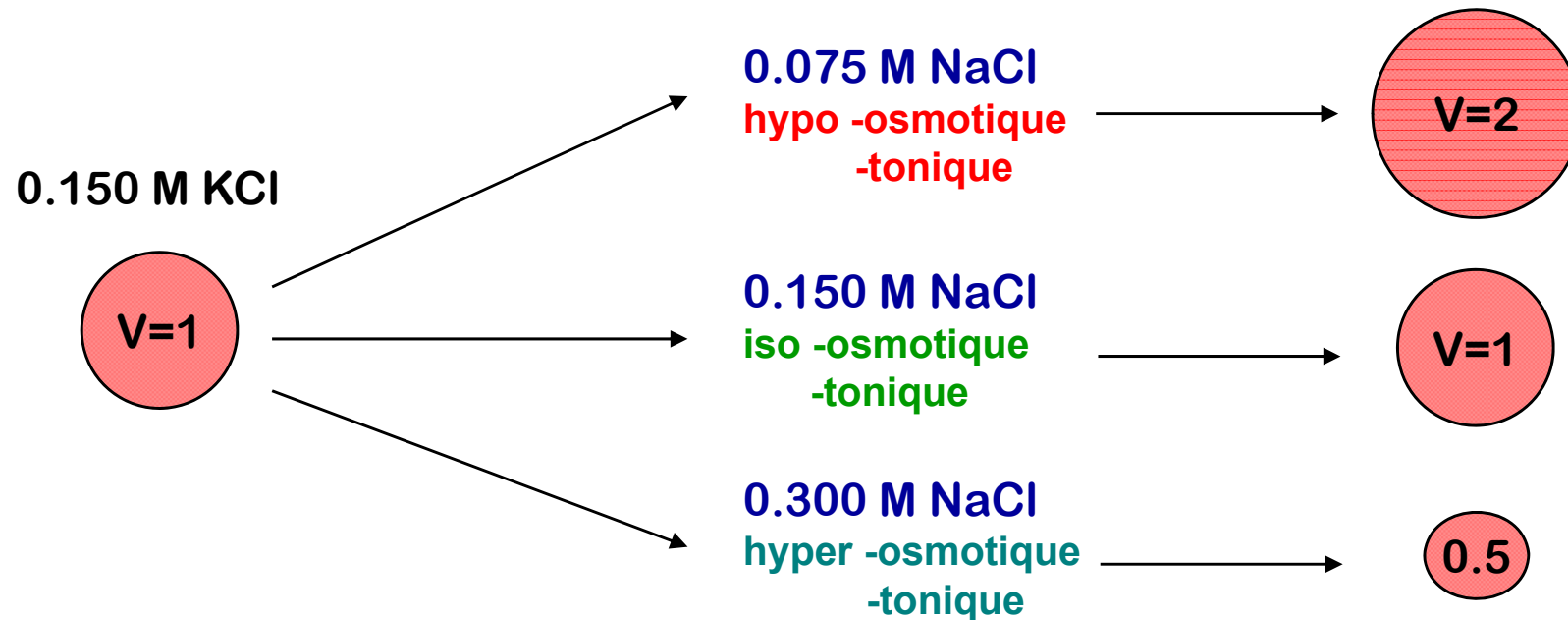
## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

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

## B. VARIATIONS DE VOLUMES CELLULAIRES

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



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

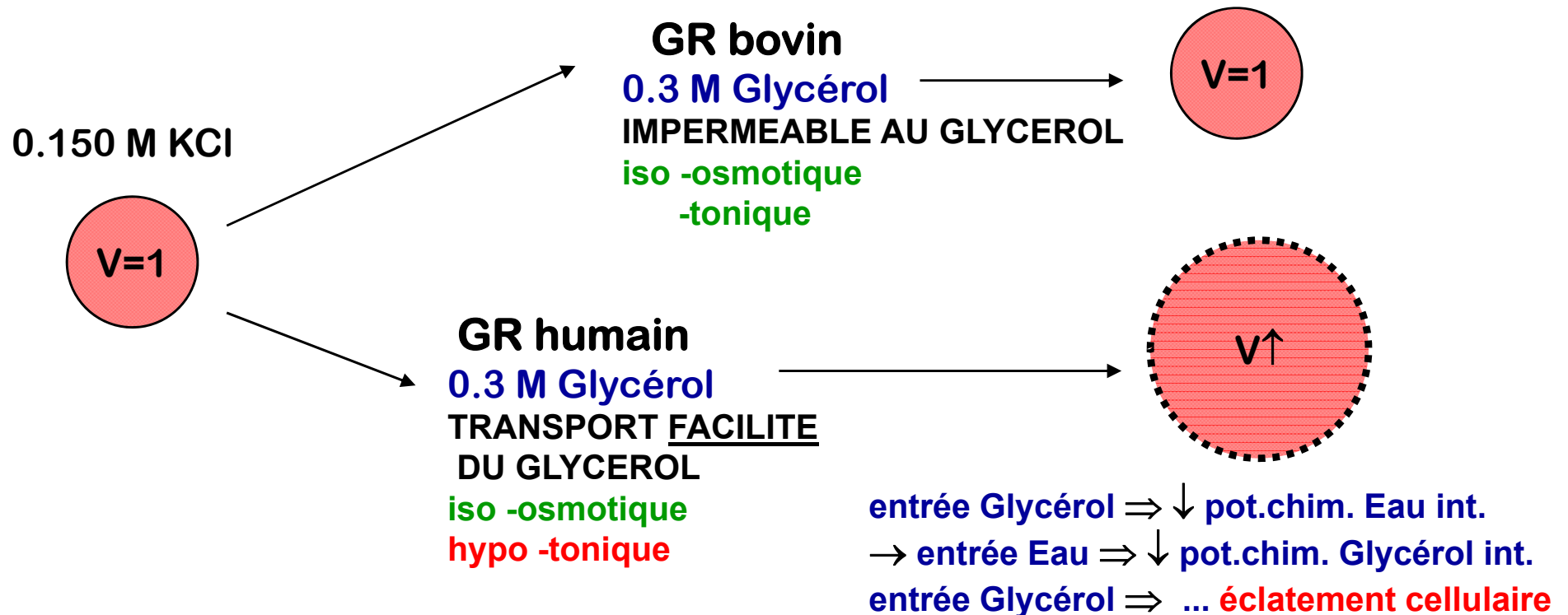
### 1.4.2. Diffusion osmotique

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

## B. VARIATIONS DE VOLUMES CELLULAIRES

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

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



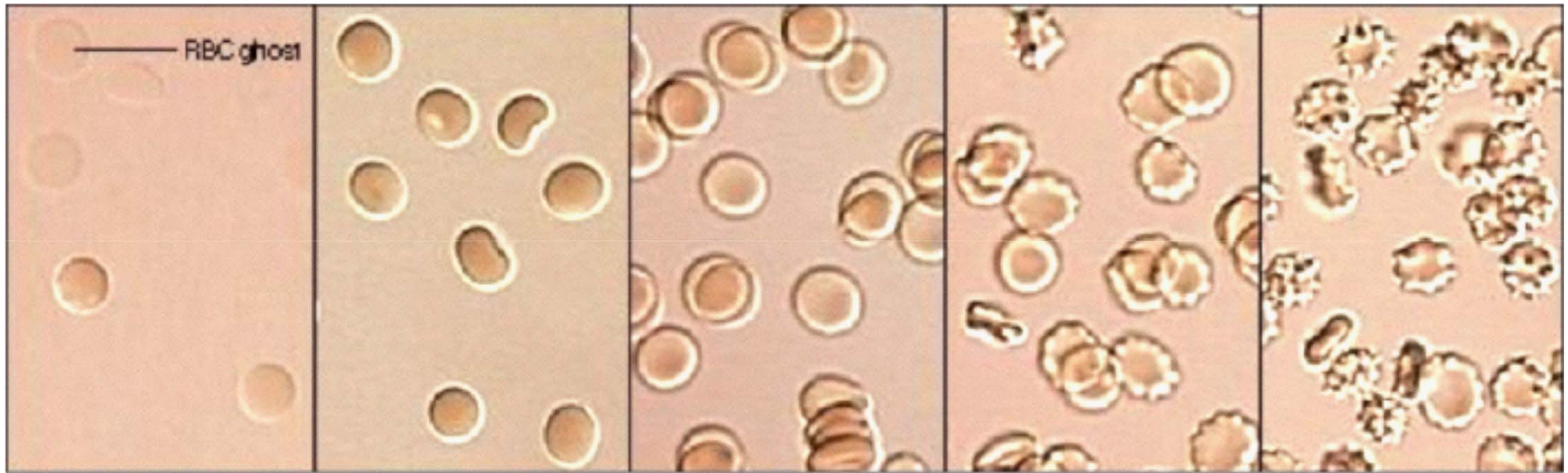


# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

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



QuickTime™ and a  
TIFF (LZW) decompressor  
are needed to see this picture.

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

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

## C. EXEMPLES DE REGULATIONS PHYSIOLOGIQUES

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

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

- **DIABETE**

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.2. Diffusion osmotique

#### 1.4.2.5. Pression oncotique

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

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

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

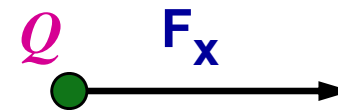
## 1.4. Diffusion

### 1.4.3. Diffusion ionique

#### 1.4.3.1. Flux de diffusion

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

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



Loi de Coulomb:  $F = Q \cdot E$

$$F_x = z \cdot q \cdot E$$

$z$  = valence de la molécule

( + pour CATION, - pour ANION)

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

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

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

$F_f$  : Force de friction



$$F_f = f \cdot v$$

$v$  = vitesse

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.3. Diffusion ionique

#### 1.4.3.1. Flux de diffusion

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

$$F_x + F_f = 0$$

$\Rightarrow$

$$F_f = -F_x$$

$\Rightarrow$

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

$\Rightarrow$

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

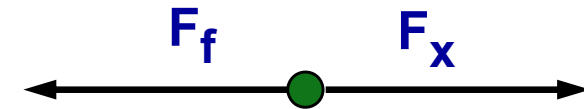
$= u$

$u$  = mobilité électrique de l'ion

$\Rightarrow$

$$v = -u \cdot E$$

(33)



Loi de Fick:  $J = -C \cdot v$  (15)

$\Rightarrow$

$$J = C \cdot u \cdot E$$

**Flux de diffusion électrique**

Electrostatique :  $E = -dV / dx$

$$J = -u \cdot C \cdot \frac{dV}{dx}$$

(34)

$J$  = flux [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

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

$C$  = concentration molaire [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

$V$  = d.d.p. [V]

$x$  = longueur [m]

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.3. Diffusion ionique

#### 1.4.3.1. Flux de diffusion

mobilité électrique  $u$

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

coefficient de diffusion  $D$

Relation de EINSTEIN

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

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

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

$$D = u \cdot \frac{R \cdot T}{N_A \cdot z \cdot q}$$

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

$$D = u \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot \mathcal{F}}$$

(35)

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

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

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

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

$[\text{C}] = [\text{A.s}]$

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

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

$z$  = valence de l'ion

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

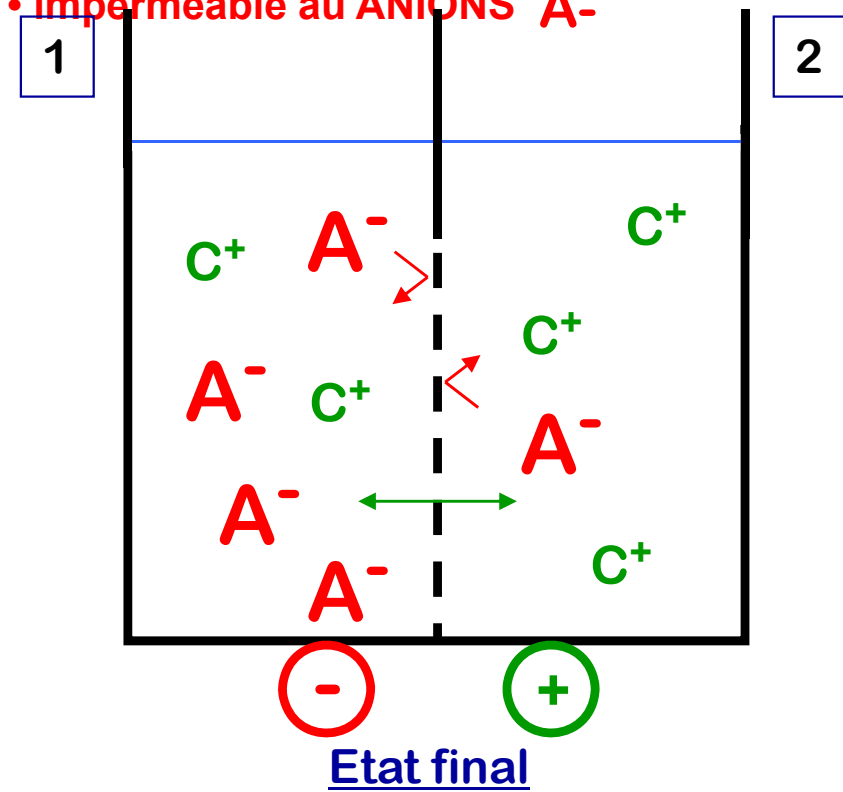
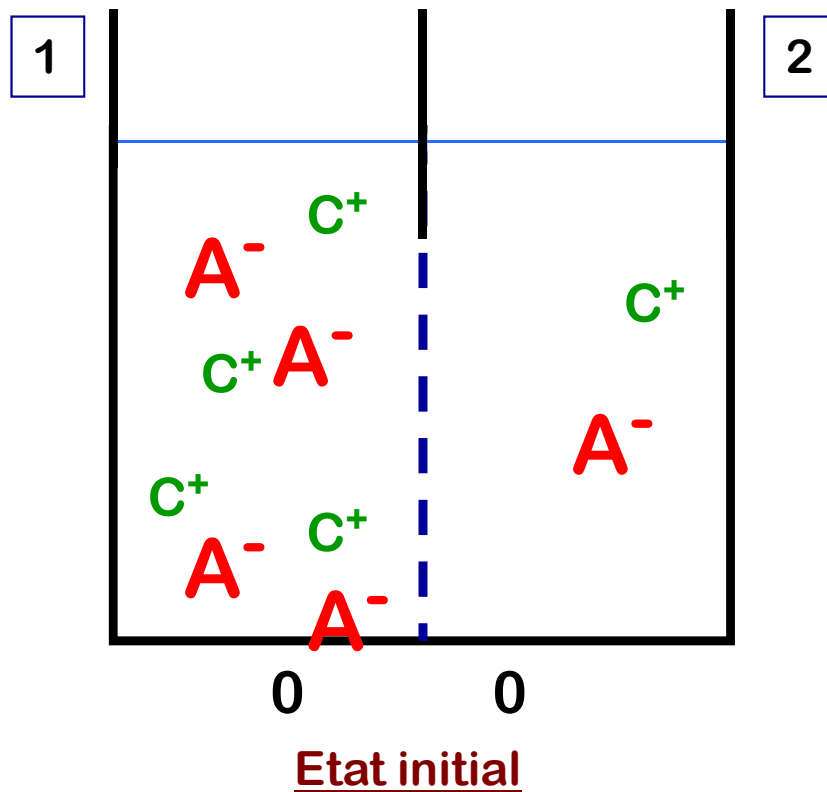
## 1.4. Diffusion

### 1.4.3. Diffusion ionique

#### 1.4.3.2. Pile de concentration

- une solution contenant des solutés ioniques avec des anions ( $A^-$ ) et des cations ( $C^+$ )
- membrane partiellement perméable:

- perméable à l'EAU
- perméable aux CATIONS  $C^+$
- imperméable aux ANIONS  $A^-$



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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.3. Diffusion ionique

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

##### EQUILIBRE ELECTROCHIMIQUE

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

1ère loi de Fick

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

$$D = u \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot \mathcal{F}} \Rightarrow -u \cdot C \cdot \frac{dV}{dx} = u \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot \mathcal{F}} \cdot \frac{dC}{dx}$$

$$\Rightarrow -C \cdot dV = \frac{R \cdot T}{z \cdot \mathcal{F}} \cdot dC$$

$$\Rightarrow dV = - \frac{R \cdot T}{z \cdot \mathcal{F}} \cdot \frac{dC}{C}$$

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



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.3. Diffusion ionique

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

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

$$\int_1^2 dV = - \frac{R T}{z F} \int_1^2 \frac{dC}{C}$$

**Loi de NERNST**

$$V_2 - V_1 = \Delta V = - \frac{R T}{z F} \text{Log} \frac{C_2}{C_1} \quad (36)$$

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

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

T = température absolue [°K]

z = valence de l'ion

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

ΔV = ddp [V] = [J .C<sup>-1</sup>]

C = concentration molaire [mol ]

En pratique:

- Log(C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>) = 2.3 log<sub>10</sub> (C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>)

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

B = 58 à 293°K = 20°C

B = 61.5 à 310°K = 37°C

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

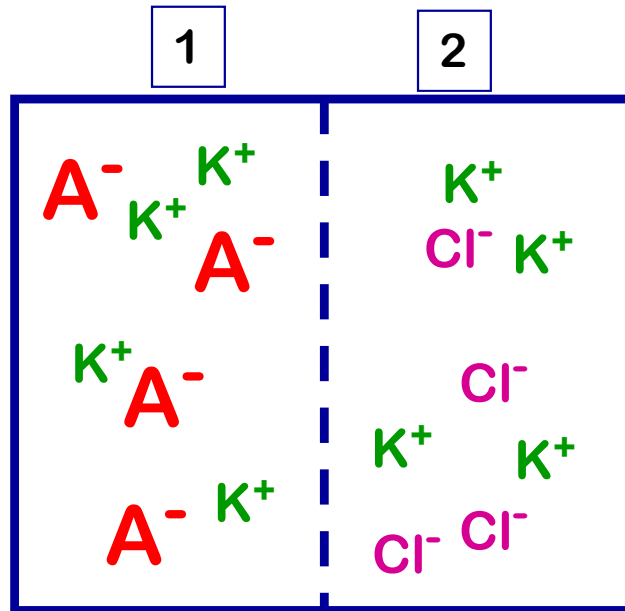
## 1.4. Diffusion

### 1.4.3. Diffusion ionique

#### 1.4.3.4. Equilibre de DONNAN

Les conditions:

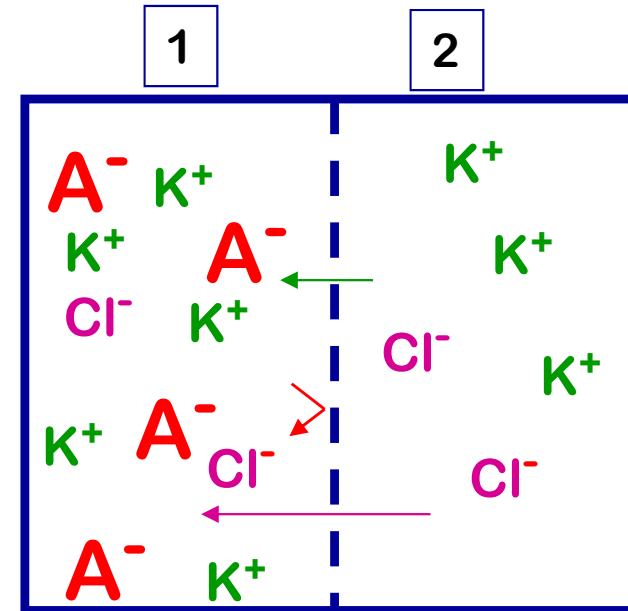
- une solution ionique avec des ions diffusibles, au moins **UN ION NON DIFFUSIBLE**
- une membrane partiellement perméable



0      0

Etat initial

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



-      +

Etat final

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.3. Diffusion ionique

#### 1.4.3.4. Equilibre de DONNAN

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

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

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

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

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.4. Diffusion

### 1.4.3. Diffusion ionique

#### 1.4.3.4. Equilibre de DONNAN

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

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

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

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

**Equilibre de DONNAN**

# Mentions légales

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

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

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune des Etudes de Santé (PACES) à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble I, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.