

52 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

1-3- EQUILIBRE DE DONNAN

Rappels

↪ Le Faraday (F) : charge d'une mole de e .

$$1F = N_A e = 96500C$$

↪ 1 Equivalent (Eq) : quantité de matière qui transporte 1 Faraday.

↪ C_e : concentration équivalente d'un ion " i " de valence z_i et de concentration C_i .

$$C_e = |z_i|C_i \quad [C_e] = Eq/l$$

Exemple:

Dans une solution, $[Al^{3+}] = 1mole/l$

1 mole de Al^{3+} transporte 3 moles de $e \Rightarrow$ on a 3 équivalents.

$$\Rightarrow C_e(Al^{3+}) = 3Eq/l$$

53 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

↪ $C_e = C_e^+ + C_e^-$: concentration équivalente totale d'une solution.

$$C_e^+ = \sum_i |z_i^+|C_i^+ \quad C_e^- = \sum_i |z_i^-|C_i^-$$

↪ La condition d'électroneutralité dans une solution s'écrit: $C_e^+ = C_e^-$

$$\Rightarrow C_e = 2C_e^+ = 2C_e^-$$

Exercice 18:

Il une solution contient 2moles de $CaCl_2$ et 1mole de $NaOH$. Calculer la concentration équivalente de cette solution.

Réponses:

$$[CaCl_2] = 2moles/l; [NaOH] = 1mole/l$$

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^- \Rightarrow [Ca^{2+}] = 2moles/l; [Cl^-] = 4moles/l$$

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \Rightarrow [Na^+] = 1mole/l; [OH^-] = 1mole/l$$

$$C_e^+ = z_{Ca^{2+}}[Ca^{2+}] + z_{Na^+}[Na^+] = 2 \times 2 + 1 \times 1 = 5Eq/l$$

$$C_e^- = |z_{Cl^-}|[Cl^-] + |z_{OH^-}|[OH^-] = 1 \times 4 + 1 \times 1 = 5Eq/l$$

$$C_e = 2C_e^+ = 10Eq/l$$

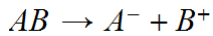
54 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

La membrane est dialysante.

$$V_1 = V_2 \equiv V$$

↪ Dans (1) : sel AB .

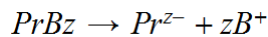
$$[AB]_1 = C$$



A^- et B^+ diffusibles.

↪ Dans (2) : AB + protéine $PrBz$

$$[AB]_2 = C \quad [PrBz] = C'$$



Pr^{z-} non diffusible.

<i>Initialement</i>	
(1)	(2)
$[A^-]_1 = C$	$[A^-]_2 = C$
$[B^+]_1 = C$	$[B^+]_2 = C + zC'$
	$[Pr^{z-}]_2 = C'$
<i>A l'équilibre</i>	
$[A^-]_1 = C + x$	$[A^-]_2 = C - x$
$[B^+]_1 = C + x$	$[B^+]_2 = C + zC' - x$
	$[Pr^{z-}]_2 = C'$

$[B^+]_2 > [B^+]_1 \Rightarrow n$ moles de B^+ de concentration $x = \frac{n}{V}$ diffusent de (2) \rightarrow (1). Ils seront accompagnés de n moles de A^- pour assurer l'électroneutralité.

A l'équilibre, on remarque que $[A^-]_1 > [A^-]_2$, et on vérifie que $[B^+]_2 > [B^+]_1$.

55 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

1-4- EQUATION DE NERNST

A l'équilibre: $[A^-]_1 > [A^-]_2$ et $[B^+]_2 > [B^+]_1$

En fait, tout se passe comme si les macro-ions Pr^{z-} retenus dans (2):

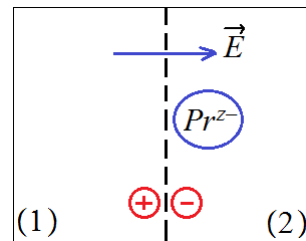
\rightarrow attireraient les B^+ grâce à une force $\vec{F}_+ = q_{B^+} \vec{E}$

\rightarrow repousseraient les A^- grâce à une force $\vec{F}_- = q_{A^-} \vec{E}$

\vec{E} : champ électrique **transmembranaire**.

\vec{E} : (1) \rightarrow (2) $\Rightarrow V_1 > V_2$

\vec{E} : (+) \rightarrow (-) \Rightarrow la face de la membrane en face de Pr^{z-} est chargée **négativement**, et l'autre face est chargée **positivement**.



$$E = -\frac{dV}{dx} \Rightarrow \int_1^2 dV = -E \int_1^2 dx \Rightarrow V_2 - V_1 = -E\Delta x \equiv -El \Rightarrow E = -\frac{V_2 - V_1}{l}$$

$V_2 - V_1$: **potentiel de la membrane**. $(V_2 - V_1) < 0$

V_1 et V_2 : potentiels **électrochimiques**.

55 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

On démontre que:

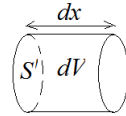
$$V_2 - V_1 = -\frac{kT}{ze} \ln \frac{C_2}{C_1} : \text{relation de Nernst pour les ions diffusibles.}$$

En effet:

Loi de Fick: $\frac{dn}{dt} = -DS' \frac{dC}{dx}$

$$\Rightarrow CS' \frac{dx}{dt} = -DS' \frac{dC}{dx}$$

$$\Rightarrow Cv = -D \frac{dC}{dx} \Rightarrow v = -\frac{D}{C} \frac{dC}{dx}$$

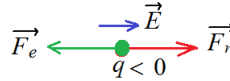


$$dV = S'dx$$

$$dn = CdV = CS'dx$$

Equilibre $\Rightarrow \vec{F}_e + \vec{F}_r = 0$

$$\Rightarrow F_e = F_r$$



$$q < 0$$

$$q = ze$$

$$E = -\frac{dV}{dx}$$

$$f = \frac{kT}{D}$$

$$\vec{F}_e = ze\vec{E} \Rightarrow F_e = |z|eE = -zeE = ze \frac{dV}{dx}$$

$$\vec{F}_r = -f\vec{v} \Rightarrow F_r = fv = \frac{kT}{D} v$$

$$F_e = F_r \Rightarrow ze \frac{dV}{dx} = \frac{kT}{D} v = \frac{kT}{D} \left(-\frac{D}{C} \frac{dC}{dx} \right)$$

$$\Rightarrow ze \frac{dV}{dx} = -\frac{kT}{C} \frac{dC}{dx} \Rightarrow dV = -\frac{kT}{ze} \frac{dC}{C}$$

$$\Rightarrow \int_1^2 dV = -\frac{kT}{ze} \int_1^2 \frac{dC}{C} \Rightarrow V_2 - V_1 = -\frac{kT}{ze} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

57 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

Remarques

$$\left. \begin{array}{l} \hookrightarrow F = N_A e \\ R = N_A k \end{array} \right\} \Rightarrow V_2 - V_1 = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad \frac{RT}{F} = \begin{cases} 23,5mV \text{ à } 0^\circ C \\ 26,7mV \text{ à } 37^\circ C \end{cases}$$

De manière générale:

Ion I de valence $z \rightsquigarrow V_2 - V_1 = -\frac{kT}{ze} \ln \frac{[I]_2}{[I]_1}$

Ion I' de valence $z' \rightsquigarrow V_2 - V_1 = -\frac{kT}{z'e} \ln \frac{[I']_2}{[I']_1}$

$$\Rightarrow \frac{1}{z} \ln \frac{[I]_2}{[I]_1} = \frac{1}{z'} \ln \frac{[I']_2}{[I']_1} : \text{équation d'équilibre de Donnan ou de Gibbs-Donnan}$$

$$\hookrightarrow C_e(I) = |z|[I] \Rightarrow [I] = \frac{C_e(I)}{|z|} \Rightarrow \frac{[I]_2}{[I]_1} = \frac{C_{e2}(I)}{C_{e1}(I)}$$

\Rightarrow L'équation d'équilibre de Donnan s'écrit aussi:

$$\frac{1}{z} \ln \frac{C_{e2}(I)}{C_{e1}(I)} = \frac{1}{z'} \ln \frac{C_{e2}(I')}{C_{e1}(I')}$$

58 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

↪ Application aux ions A^- ($z_{A^-} = -1$) et B^+ ($z_{B^+} = +1$) :

$$\frac{1}{z} \ln \frac{[I]_2}{[I]_1} = \frac{1}{z'} \ln \frac{[I']_2}{[I']_1}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{z_{A^-}} \ln \frac{[A^-]_2}{[A^-]_1} = \frac{1}{z_{B^+}} \ln \frac{[B^+]_2}{[B^+]_1} \Rightarrow \ln \frac{[A^-]_2}{[A^-]_1} = -\ln \frac{[B^+]_2}{[B^+]_1}$$

$$[A^-]_1 > [A^-]_2 \Rightarrow \ln \frac{[B^+]_2}{[B^+]_1} > 0 \Rightarrow [B^+]_2 > [B^+]_1$$

Aussi

$$\ln \frac{[A^-]_2}{[A^-]_1} = -\ln \frac{[B^+]_2}{[B^+]_1} = \ln \frac{[B^+]_1}{[B^+]_2}$$

$$\Rightarrow \frac{[A^-]_2}{[A^-]_1} = \frac{[B^+]_1}{[B^+]_2} \Rightarrow \frac{C-x}{C+x} = \frac{C+x}{C-x+zC'}$$

$$\Rightarrow x = \frac{zCC'}{4C+zC'}$$

A l'équilibre	
$[A^-]_1 = C + x$	$[A^-]_2 = C - x$
$[B^+]_1 = C + x$	$[B^+]_2 = C + zC' - x$
	$[Pr^{z-}]_2 = C'$

1-5- PRESSION ONCOTIQUE

A l'équilibre entre (1) et (2), on a : $\omega_2 > \omega_1 \Rightarrow H_2O : (1) \rightarrow (2)$

59 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

⇒ pression osmotique:

$$\Delta\pi = (\omega_2 - \omega_1)RT$$

$$\begin{aligned} \omega_2 - \omega_1 &= [(\omega_i)_2 + \omega_p] - (\omega_i)_1 \\ &= [(\omega_i)_2 - (\omega_i)_1] + \omega_p \\ &\equiv \Delta\omega_i + \omega_p \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta\pi = \Delta\omega_i RT + \omega_p RT$$

$\omega_p RT$: pression **oncotique**.

: c'est la pression osmotique due aux protéines. Elle exprime le degré de facilité avec lequel **les protéines attirent l'eau**.

60

BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS

Pr B. Boutabia-Chéraitia

Exercice 19:

Une membrane dialysante sépare une cuve en deux compartiments (1) et (2) de même volume. Toutes les expériences sont réalisées à la même température.

Q 1

Dans une première expérience, on verse dans (1) une solution de $NaCl$ de concentration C , et dans (2) une autre solution de $NaCl$ de concentration C' . Quelles sont à l'équilibre, les concentrations de sodium et de chlorure dans chaque compartiment ?

Rép 1

Initialement	(1)	(2)	$[NaCl]_1 = C$
	$[Na^+]_1 = C$ $[Cl^-]_1 = C$	$[Na^+]_2 = C'$ $[Cl^-]_2 = C'$	$[NaCl]_2 = C'$ $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

61

BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS

Pr B. Boutabia-Chéraitia

A l'équilibre	(1)	(2)	$C_\infty = \frac{C_1 + C_2}{2}$
	$[Na^+]_1 = \frac{C+C'}{2}$ $[Cl^-]_1 = \frac{C+C'}{2}$	$[Na^+]_2 = \frac{C+C'}{2}$ $[Cl^-]_2 = \frac{C+C'}{2}$	

Q 2

Dans une deuxième expérience, on verse dans (1) une protéine non dissociée de concentration C , et dans (2) une solution de $NaCl$ de concentration C' .

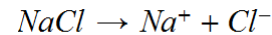
- a) Quelles sont à l'équilibre les concentrations de protéine, de sodium et de chlorure dans chaque compartiment ?
- b) Quelle pression faut-il exercer, et sur quel compartiment, afin d'annuler le flux d'eau ?

Rép 2

a) $[Pr]_1 = C$ $[NaCl]_2 = C'$

62 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

Initialement	(1)	(2)
	$[Pr]_1 = C$	$[Na^+]_2 = C'$ $[Cl^-]_2 = C'$



Na^+ et Cl^- diffusent de (2) \rightarrow (1) jusqu'à l'équilibre, càd jusqu'à ce que $[Na^+]_1 = [Na^+]_2$ et $[Cl^-]_1 = [Cl^-]_2$.

A l'équilibre	(1)	(2)
	$[Na^+]_1 = \frac{C'}{2}$	$[Na^+]_2 = \frac{C'}{2}$
	$[Cl^-]_1 = \frac{C'}{2}$ $[Pr]_1 = C$	$[Cl^-]_2 = \frac{C'}{2}$

$$C_\infty = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

b) $\omega_1 > \omega_2 \Rightarrow$ l'eau diffuse de (2) \rightarrow (1) $\Rightarrow \Delta\pi : (2) \rightarrow (1)$

$$\Delta\pi = (\Delta\omega_i + \omega_p)RT \Rightarrow \Delta\pi = \omega_p RT = CRT$$

$$(\omega_i)_1 = (\omega_{Na^+})_1 + (\omega_{Cl^-})_1 = C' = (\omega_i)_2 \Rightarrow \Delta\omega_i = 0$$

Pour empêcher le flux d'eau qui s'opère de (2) \rightarrow (1), il faut appliquer une pression de valeur CRT dans le sens inverse de $\Delta\pi$ càd de (1) \rightarrow (2).

63 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

Q 3

Dans une troisième expérience, on verse dans (1) une protéine $PrNa_z$, totalement dissociée, de concentration C , et dans (2) une solution de $NaCl$ de concentration C' .

a) Dans quels sens s'effectuent les flux de particules initiaux?

b) Quelle est la concentration ionique de chaque espèce à l'équilibre? En déduire la pression osmotique à l'équilibre.

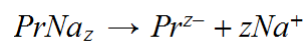
c) Quelle est la tension entre les faces de la membrane? Préciser son sens.

Rép 3

a)

Initialement	(1)	(2)
	$[Pr^{z-}]_1 = C$	$[Na^+]_2 = C'$
	$[Na^+]_1 = zC$	$[Cl^-]_2 = C'$

$$[PrNa_z]_1 = C$$



$$[NaCl]_2 = C'$$

n moles de Cl^- de concentration $x = \frac{n}{V}$ diffusent de (2) \rightarrow (1). Ils seront accompagnés de n moles de Na^+ de même concentration x .

64 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

b)

	(1)	(2)
A l'équilibre	$[Pr^{z-}]_1 = C$	
	$[Na^+]_1 = zC + x$	$[Na^+]_2 = C' - x$
	$[Cl^-]_1 = x$	$[Cl^-]_2 = C' - x$

$$\begin{aligned} \Delta\pi &= (\Delta\omega_i + \omega_p)RT = [((\omega_i)_1 - (\omega_i)_2) + \omega_p]RT \\ &= [(zC + x + x) - (2C' - 2x) + C]RT \\ &\Rightarrow \Delta\pi = (zC - 2C' + 4x + C)RT \end{aligned}$$

c) $\vec{E} : (2) \rightarrow (1) \Rightarrow V_2 > V_1$

\Rightarrow Le potentiel de la membrane est: $V_1 - V_2$

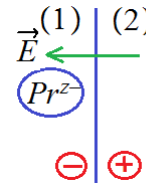
$$V_1 - V_2 = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

On applique pour Cl^-

$$V_1 - V_2 = -\frac{RT}{(-1)F} \ln \frac{x}{C'-x} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{C'-x}{x}$$

On applique pour Na^+

$$V_1 - V_2 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{zC+x}{C'-x}$$



65 BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS Pr B. Boutabia-Chéraitia

Q 4

Dans une quatrième expérience, on applique au système en équilibre résultant de la troisième expérience, une tension opposée au potentiel de membrane déjà calculé. Quelles sont les concentrations ioniques dans ce nouvel état d'équilibre?

Rép 4 Tension opposée $\Rightarrow V_1 - V_2 = 0$

$$\Rightarrow -\frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2} = 0 \Rightarrow C_1 = C_2 \qquad C_\infty = \frac{C_{1i} + C_{2i}}{2}$$

$$\Rightarrow [Cl^-]_1 = [Cl^-]_2 = \frac{C'-x+x}{2} = \frac{C'}{2} \text{ et } [Na^+]_1 = [Na^+]_2 = \frac{zC+x+C'-x}{2} = \frac{zC+C'}{2}$$

Q 5

Dans une cinquième expérience, on verse dans (1) une protéine $PrNa_z$, totalement dissociée, de concentration C , et dans (2) une solution contenant du $NaCl$ de concentration C' ainsi que la même protéine $PrNa_z$ à la même concentration C .

a) Quelles sont les concentrations à l'équilibre?

b) Quelle est la tension entre les faces de la membrane?

66

BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS

Pr B. Boutabia-Chéraitia

Rép 5

a)

Initialement	(1)	(2)	
	$[Pr^{z-}]_1 = C$	$[Pr^{z-}]_2 = C$	$[PrNa_z]_1 = C$
	$[Na^+]_1 = zC$	$[Cl^-]_2 = C'$	$[PrNa_z]_2 = C$
		$[Na^+]_2 = C' + zC$	$[NaCl]_2 = C'$

$[Pr^{z-}]_1 = [Pr^{z-}]_2 \Rightarrow$ Il n'y a pas d'effet Donnan.

A l'équilibre	(1)	(2)	
	$[Pr^{z-}]_1 = C$	$[Pr^{z-}]_2 = C$	$C_\infty = \frac{C_{1i} + C_{2i}}{2}$
	$[Na^+]_1 = \frac{C' + 2zC}{2}$	$[Na^+]_2 = \frac{C' + 2zC}{2}$	
$[Cl^-]_1 = \frac{C'}{2}$	$[Cl^-]_2 = \frac{C'}{2}$		

b) $C_1 = C_2 \Rightarrow V_1 - V_2 = 0$: la tension de la membrane est nulle.

67

BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS

Pr B. Boutabia-Chéraitia

Récapitulatif en ce qui concerne la pression osmotique

Pour la membrane **semi-perméable**

Les particules qui **ne diffusent pas** entraînent un déplacement d'eau et provoquent ainsi une **pression osmotique**. Elles sont dites **osmotiquement actives**.

Pour la membrane **dialysante** dans l'équilibre de **Donnan**

Initialement, les particules diffusibles, diffusent de part et d'autre de la membrane jusqu'à l'équilibre.

Initialement	
(1)	(2)
$[A^-]_1 = C$	$[A^-]_2 = C$
$[B^+]_1 = C$	$[B^+]_2 = C + zC'$
	$[Pr^{z-}]_2 = C'$

A l'équilibre, elles **ne diffusent plus**, et provoquent ainsi avec la protéine non diffusible, une pression osmotique.

A l'équilibre	
$[A^-]_1 = C + x$	$[A^-]_2 = C - x$
$[B^+]_1 = C + x$	$[B^+]_2 = C + zC' - x$
	$[Pr^{z-}]_2 = C'$