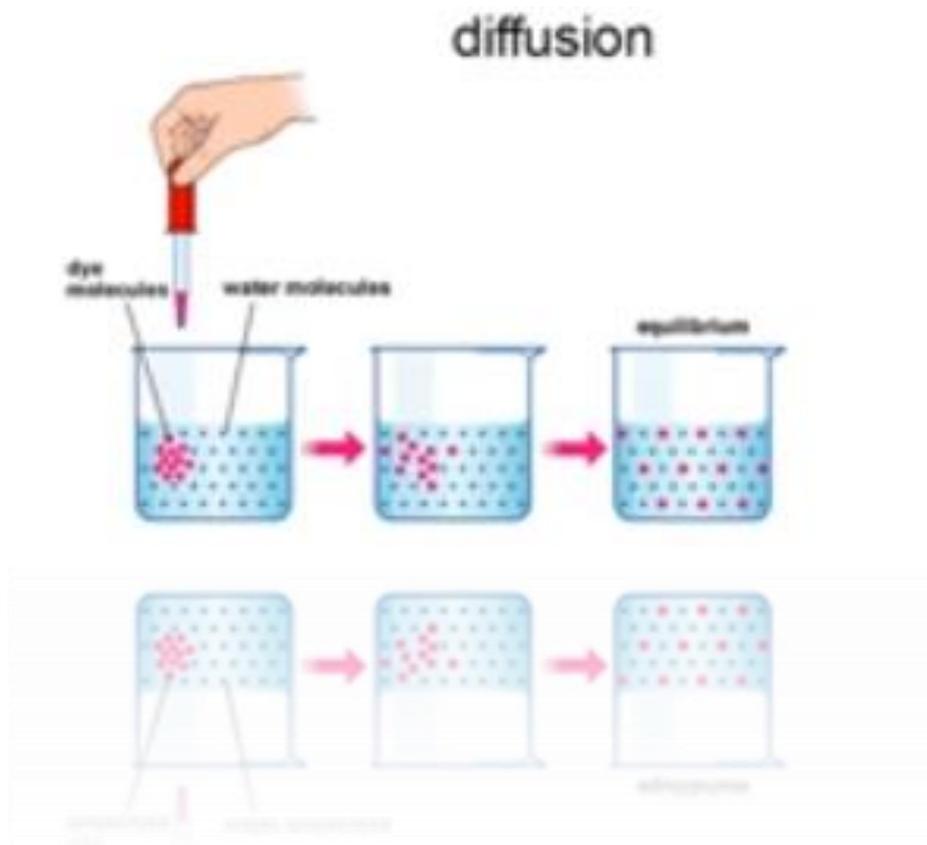


Chapitre II

Phénomène de diffusion



I. Introduction

La diffusion est connue comme un moyen d'échange des molécules de soluté d'un compartiment à l'autre à travers une membrane. Elle tend à uniformiser la distribution des particules (des ions ou des molécules non dissociables), donc s'effectuant dans le sens des concentrations décroissantes et alors les particules se déplacent d'une région de forte concentration vers une région de faible concentration [1,3].

II.1. Définition

Le phénomène de diffusion à travers une membrane semi-perméable, sous l'action d'un gradient de concentration, donc diffusion du soluté de milieu le plus concentré vers le milieu moins concentré en soluté [1]. La diffusion est un mouvement de particules de soluté.

Conséquences: La diffusion est un phénomène irréversible.

II.2. Diffusion libre en l'absence de membrane**II.2.1. Débit massique (1^{ère} loi de Fick)**

Cette loi exprime, à un instant donné, le flux de soluté qui passe d'un point où la concentration est $C+dC$ à un point où elle vaut C [1].

$$J_m = \left(\frac{dm}{dt} \right)_{t,x} = -D \cdot S \left(\frac{dC_p}{dx} \right)_{t,x}$$

$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{t,x}$: Débit massique à t et à l'abscisse x (en g/s).

$\left(\frac{dC_p}{dx} \right)_{t,x}$: Gradient de concentration pondérale à t suivant x .

$$dC_p = (C_{p_1} - C_{p_2}) \text{ en } g/m^3.$$

$$dx = (x_1 - x_2) \text{ en m.}$$

D: coefficient de diffusion en m^2/s .

S: surface de diffusion en m^2 .

II.2.2. Débit Molaire (ou Débit Matière)

$$J_M = \frac{dn}{dt} = -D S \frac{dC_M}{dx}$$

J_M : Débit de matière en mole/s.

D : coefficient de diffusion libre en m^2/s .

S : surface d'échange en m^2 .

$\frac{dC_M}{dt}$: Gradient de concentration du soluté.

$dC_M = (C_{M_1} - C_{M_2})$ en mole / m^3

Signe – pour traduire le gradient négatif (diffusion de soluté dans le sens opposé du gradient de concentration) mais attention, un débit est **positif** !

II.3. La mobilité mécanique molaire

$$b = \frac{1}{N_A f} = \frac{1}{6 N_A \pi \eta r}$$

La mobilité mécanique molaire caractérise la facilité d'une molécule à se déplacer.

La mobilité mécanique molaire :

- ❖ Augmente avec la température
- ❖ Diminue avec la taille de la molécule.

II.4. Coefficient de diffusion (Relation d'Einstein)

$$D = RTb$$

$$D = RT \frac{1}{6 N_A \pi \eta r} = RT \frac{1}{N_A f} = \frac{K_B T}{f}$$

La loi de stokes :

$$f = 6 \pi \eta r$$

η : Coefficient de viscosité en Pa.s (1Pa.s = 1N/m²).

r : rayon de la molécule qui diffuse en m.

K_B : Constante de boltzmann, $K_B = R/N_A = 1.38.10^{-23}$ J/K.

R : Constante des gaz rares ; $R = 8.31$ J/l.

T : Température absolue en Kelvin.

f : Coefficient de friction (frottement) en Kg/s.

b : mobilité mécanique en $s.Kg^{-1}$.

Avec $N_A = 6,023.10^{23}$ est le nombre d'Avogadro.

Remarques :

1. Considérons deux solutés de rayons r_1 et r_2 qui diffusent dans deux milieux de viscosité η_1 et η_2 et deux températures T_1 et T_2 respectivement. Nous avons :

$$D_1 = \frac{k T_1}{6 \pi \eta_1 r_1}, \quad D_2 = \frac{k T_2}{6 \pi \eta_2 r_2} \quad \text{donc} \quad \frac{D_2}{D_1} = \frac{T_2 \eta_1 r_1}{T_1 \eta_2 r_2}$$

$$D_2 = \frac{T_2 \eta_1 r_1}{T_1 \eta_2 r_2} D_1$$

2. On prend le cas de deux soluté 1 et 2 qui sont différents mais diffusent dans les mêmes conditions expérimentales ($\eta_1 = \eta_2, T_1 = T_2$) donc :

$$D_2 = \frac{r_1}{r_2} D_1$$

3. Considérons dans ce cas particulier que la densité volumique des molécules de soluté 1 est égale à celle du 2ème soluté ($\rho_1 \approx \rho_2$).

On a $\rho = \frac{m}{V}$ avec $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ (V : volume d'une molécule sphérique)

$$\text{Avec } M = N m \implies \rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{4}{3} \pi r^3} \implies r = \sqrt[3]{\frac{M}{\frac{4}{3} \pi N \rho}}$$

Nous obtenons alors pour les deux solutés $\frac{r_1}{r_2} = \sqrt[3]{\frac{M_1}{M_2}}$ car ($\rho_1 \approx \rho_2$).

Nous avons alors pour deux solutés de masses molaires M_1 et M_2 diffusant dans les mêmes conditions expérimentales, le coefficient de diffusion D_2 est donné par cette formule :

$$D_2 = \sqrt[3]{\frac{M_1}{M_2}} D_1$$

- D'après la théorie cinétique de diffusion on a :

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

Dans le cas d'une particule sphérique :

$$D = A \cdot \frac{T}{\eta} \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}}$$

A: constante empirique, T : température en Kelvin. ρ et M sont, respectivement, la masse volumique et la masse molaire du soluté.

η : la viscosité dynamique du solvant.

$$D = \frac{A T}{\sqrt[3]{M}}$$

A: constante empirique, T : température en Kelvin et M est la masse molaire du soluté.

Exemple 1 :

Démontrer que le coefficient de diffusion d'une molécule sphérique est inversement proportionnel à la racine cubique de sa masse moléculaire.

Le coefficient de diffusion D est :

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

Pour une particule sphérique :

$$m = \rho \cdot V = \frac{M}{N_A} \quad \text{et} \quad V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\text{Donc : } \frac{M}{N_A} = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow r = \left(\frac{3 M}{4 \pi \rho N_A} \right)^{1/3}$$

Donc :

$$D \cdot M^{1/3} = A = cte \quad \text{avec} \quad A = \frac{K_B T}{6 \pi \eta} \left(\frac{4 \pi \rho N_A}{3} \right)^{1/3}$$

Où :

M: masse molaire du soluté.

D : coefficient de diffusion.

Exemple 2 :

- 1- Quels sont les facteurs dont dépend le coefficient de diffusion D?
- 2- Une mesure du coefficient de diffusion de l'insuline en solution aqueuse à 27 ° C donne la valeur $D = 8,2 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$. Calculer le rayon de cette molécule en la supposant sphérique.
- 3-Déduire la masse molaire de l'insuline. On prendra la masse spécifique de la protéine égale à $1,3 \text{ g/cm}^3$, $\eta = 10^{-3} \text{N/m}^2$, $K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$.

Réponse :

1. Les facteurs est la température, la viscosité et le rayon de molécule.
2. Calcul le rayon de l'insuline à 27°C :

On a:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r} \Rightarrow r = \frac{K_B T}{6\pi\eta D} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{6\pi \cdot 10^{-3} \cdot 8,2 \cdot 10^{-11}} = 2,67 \cdot 10^{-9} \text{m}.$$

3. La masse molaire de l'insuline :

Pour une particule sphérique :

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \text{et} \quad m = \frac{M}{N_A}$$

$$\Rightarrow M = \frac{4}{3}\pi r^3 N_A \rho = \frac{4}{3}\pi (2,67 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 1,3 \cdot 10^6 = 6417,98 \text{g/mol}$$

II.5. Deuxième loi de Fick

Comme les mouvements du soluté prélèvent la matière d'un endroit pour la transporter vers un autre endroit, la concentration évolue alors dans le temps. La seconde loi de Fick nous fournit une relation entre la variation temporelle et la variation spatiale [7] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

La résolution du système (les 2 lois de Fick) nous donne C (x, t).

Cas d'un régime stationnaire :

Un régime est dit stationnaire lorsque les grandeurs (paramètres) qui le définissent

ne dépendent pas du temps. Donc : $\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \Rightarrow C(x, t) = C(x)$

$$\text{Si } \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$$

$$\Rightarrow D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} = 0 \Rightarrow D \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) = 0 \Rightarrow D \cdot \frac{dc}{dx} = A \text{ (A: une constante)}$$

$$\Rightarrow \frac{dc}{dx} = \frac{A}{D} = a \text{ (a une constante)} \Rightarrow dc = a dx$$

$$\Rightarrow \oint dc = a \int dx \Rightarrow C(x) = ax + b \text{ (équation d'une droite)}$$

On voit bien que la variation de la concentration $c(x)$ à l'intérieur du pore est linéaire. Les constantes **a** et **b** ont déterminées à partir des conditions aux limites

$$\text{A } x = x_0 \text{ on a } c(x_0) = a \cdot x_0 + b$$

$$x = x_1 \text{ on a } c(x_1) = a \cdot x_1 + b$$

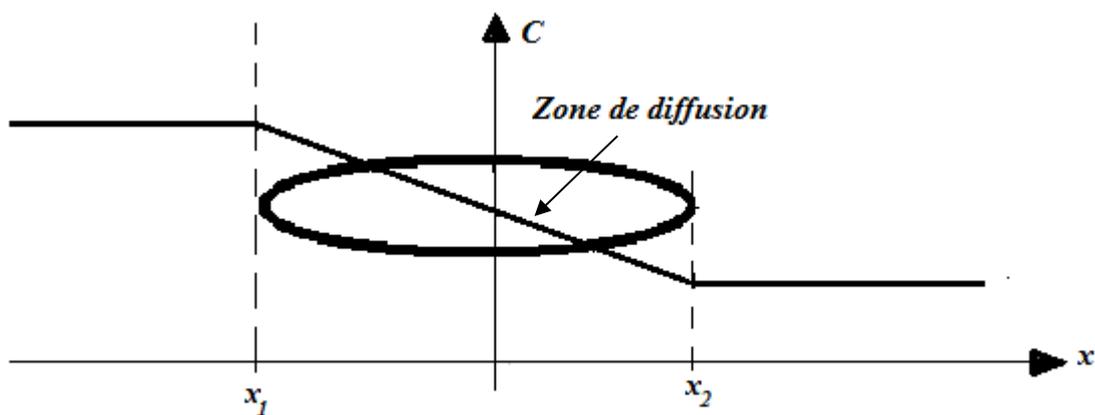
Ce qui nous donne la valeur de a comme suit :

$$a = \frac{c(x_1) - c(x_0)}{x_1 - x_0} < 0 \text{ car } c(x_1) < c(x_0)$$

La valeur de b est obtenue en remplaçant a dans l'une des deux équations précédentes :

$$b = c(x_0) - \left(\frac{c(x_1) - c(x_0)}{x_1 - x_0} \right) x_0 = c(x_0) \left(\frac{x_1}{x_1 - x_0} \right) - c(x_1) \left(\frac{x_0}{x_1 - x_0} \right)$$

Comme : $\phi = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x} = -D \cdot S \frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1}$ dans la zone de diffusion



II.6. Une membrane

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare [7, 8].

II.7. Types de membranes

II.7.1. Membrane hémiperméable (semi-perméable): c'est une membrane qui laisse passer l'eau mais arrête le soluté [7].

II.7.2. Membrane dialysante : c'est une membrane qui laisse passer l'eau et les micromolécules et arrête les macromolécules (molécules de masses molaires supérieures à 10000 g/mol) [8].

II.8. La diffusion à travers les membranes artificielles

Les membranes artificielles telles que la cellophane et certains plastiques, ne sont pas parfaitement imperméables, elles ont des pores de taille dépendant du mode de fabrication. Ainsi donc, les molécules de taille supérieure à celle des pores peuvent passer à travers ces membranes. On définit alors un coefficient de perméabilité de la membrane qui est proportionnel au rapport de diamètre des pores et de la molécule [7,8].

A l'équilibre, les concentrations de soluté dans les deux compartiments sont égales. Le débit est donc nul.

II.8.1. Le débit de la matière

$$J_M = \frac{dn}{dt} = -D S \frac{dC_M}{e}$$

D'où

D: coefficient de diffusion de soluté dans la membrane (en m²/s).

dC_M: différence de concentration entre les deux compartiments en mol. m⁻³.

h= e : épaisseur de la membrane en m.

S: représente la surface totale des pores perméables au soluté (m²), qui peut être donnée par l'expression suivante:

$$S = N\pi a^2$$

Où

N : est le nombre total de pores.

a : le rayon des pores (en m).

II.8.2. Flux de diffusion

Le flux est le débit par unité de surface

$$\phi = \frac{J}{S} = \frac{dn}{S \cdot dt} = -D \cdot \frac{dC_M}{e}$$

Avec : ϕ exprime en mol/m².s (le flux).

S : la surface exprime en m².

II.8.3. Le débit molaire initial

$$J_M|_0 = \left. \frac{dn}{dt} \right|_0 = -D S \left. \frac{dC_M}{e} \right|_0$$

$\left. \frac{dn}{dt} \right|_0$: Débit molaire initial

Compartiment 1 : $dC_M = (C_{M_2} - C_{M_1}) = (0 - C_{M_1}) = -C_{M_1}$

Compartiment 2 : $dC_M = (C_{M_1} - C_{M_2}) = (0 - C_{M_2}) = -C_{M_2}$

II.8.4. Le flux molaire initial

$$\phi_M|_0 = \frac{J_M|_0}{S}$$

II.8.5. Un coefficient de perméabilité de la membrane

La perméabilité P dépend de la diffusibilité d'un soluté particulier, de l'épaisseur de la membrane et de la surface utile des pores rapportée à la surface S de la membrane [7, 8]

$$P = \frac{D}{e}$$

P : coefficient de perméabilité (m/s) ou (cm/min).

e : épaisseur de la membrane (taille des pores) en m.

Avec D en m²/s est le coefficient de diffusion des molécules du soluté dans la solution.

Remarque :

Diffusion à travers une membrane dialysante, le flux net de diffusion entre deux compartiments à concentrations C_{M1} , C_{M2} ($C_{M2} > C_{M1}$) à travers une membrane poreuse est donné par,

$$\phi = \frac{J_M}{S} = -D \cdot \frac{dC_M}{e} = -P \cdot dC$$

$$\Phi = P (C_{M2} - C_{M1}) \text{ avec } P = D/e$$

J_M : débit de matière.

dC_M : différence de concentration entre les deux compartiments en mol. m^{-3} .

P : le coefficient de perméabilité en m/s, dépend de la membrane et du soluté.

Exemple :

Un réservoir est séparé en deux compartiments par une membrane poreuse de 3 cm^2 de surface et de $0,1 \text{ mm}$ d'épaisseur. Dans l'un des compartiments, on place une solution aqueuse de 2 mmole/l et dans l'autre de l'eau pure. Le débit initial de diffusion moléculaire du soluté est de $4,2 \cdot 10^{-12} \text{ mole/s}$.

1. Calculer le coefficient de perméabilité P de la membrane vis-avis de la molécule.
2. En déduire le coefficient de diffusion moléculaire.

Réponse :

1. Le coefficient de perméabilité P

$$P = \frac{D}{e} \quad \text{et} \quad J_M = \frac{dn}{dt} = -D S \frac{dC_M}{e}$$

$$P = -\frac{J_M}{S \cdot dC_M} = \frac{4,2 \cdot 10^{-12}}{(3 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 2} = 7 \cdot 10^{-9} = 7 \text{ nm/s}$$

2. Le coefficient de diffusion moléculaire :

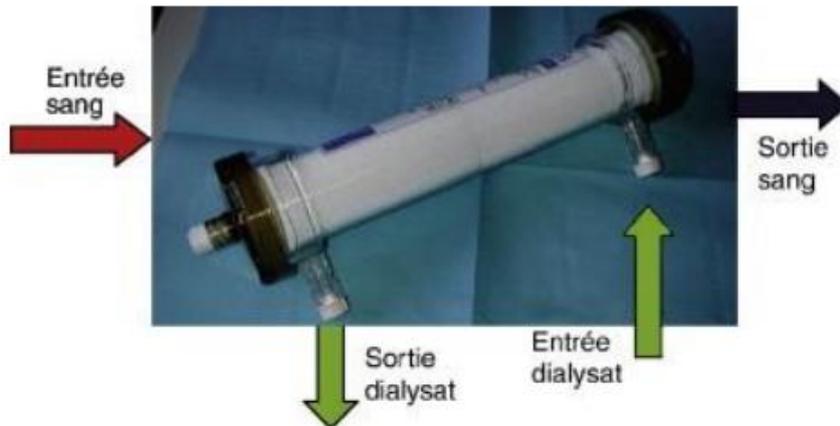
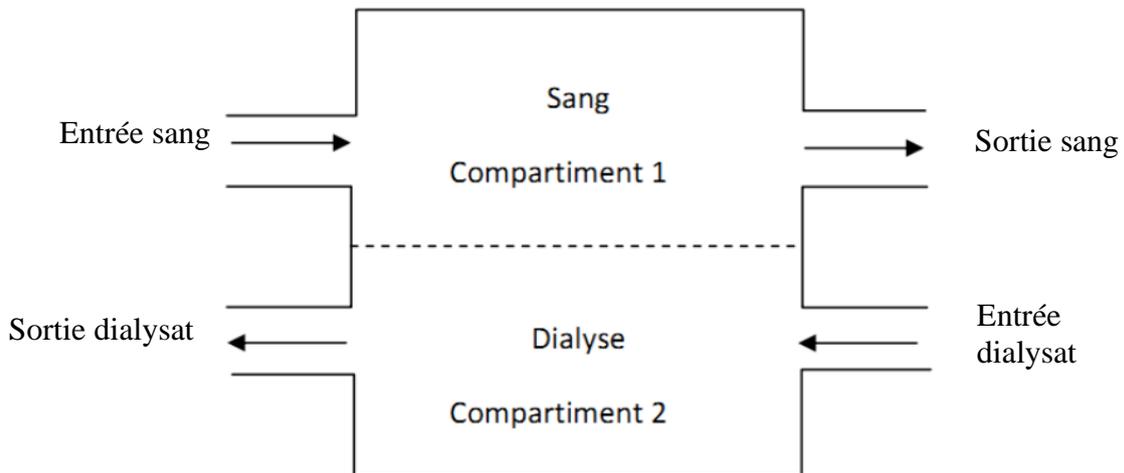
$$P = \frac{D}{e} \Rightarrow D = P \cdot e = 7 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} = 7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}.$$

II.9. Application de la diffusion : le rein artificiel

Le rôle d'un rein est l'échange des molécules solubles avec l'extérieur : certains ions sont réabsorbés ou excrétés (Na), d'autres molécules (produits de catabolisme comme l'urée, la créatinine) sont éliminées. Lors d'une insuffisance rénale grave, cette fonction devient insuffisante et il faut la remplacer. On utilise un rein artificiel dont le principe repose sur la dialyse. Du sang est prélevé en continu à un patient pour être purifié et réinjecté immédiatement (pendant 3 à 4 h environs).

Le rein artificiel fonctionne sur le principe suivant :

Deux compartiments sont séparés par une membrane dialysante, dans l'un on fait circuler le sang qui contient de l'eau, des ions, des micromolécules (urée, glucose, ...), des macromolécules (protéines) et cellules (GR, GB, plaquettes) ; et dans l'autre circule le liquide de dialyse dont la concentration en ions et en micromolécules est fixée (par renouvellement ou par utilisation d'un très grand volume liquidien). Ils ne peuvent être échangés que les micromolécules et les ions.



La composition du compartiment de dialyse est ajustée à 3 types de valeurs :

- Idéale de façon à maintenir une concentration correcte.
- En excès pour compenser les pertes (absence de réabsorption).
- En défaut pour compenser les accumulations (absence d'élimination).

Le but du rein artificiel est d'éliminer les produits toxiques présents dans le sang (urée et créatine) et de corriger sélectivement la concentration anormale d'autres éléments (Na, Cl, ...) [1].

Considérons maintenant le cas d'une épuration extrarénale. Le soluté étudié est l'urée, de concentration C_u dans le sang.

a. A l'intérieur des pores de la membrane dialysante :

Entre $x=0$ et $x=h$, l'écoulement des particules est quasiment en régime stationnaire. Dans ce cas $C(x)$ est une fonction affine sur l'épaisseur h de la membrane, passant de $C(0) = C_1$ à $C(h) = C_2$.

$$C(x) = C_1 + \frac{x}{h}(C_2 - C_1) \quad \forall x \in [0, h]$$

b. De part et d'autre de la membrane dialysante :

D'un coté, le sang a une concentration uréique $C_1 = C_u$ et de l'autre passe de l'eau exempte d'urée, donc $C_2 = 0$.

Le gradient de concentration uréique étant uniforme sur l'épaisseur h de la membrane, on a :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_2 - C_1}{h} = -\frac{C_u}{h}$$

et

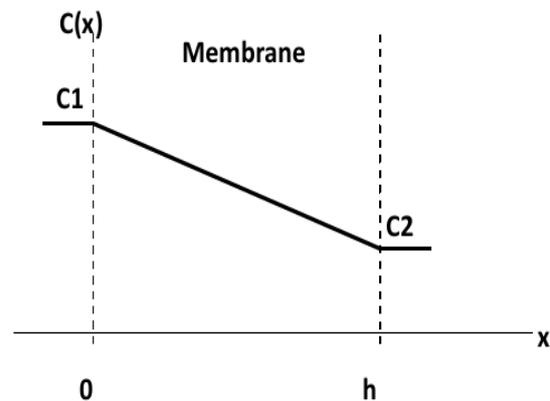
$$\frac{dn}{dt} = -V_e \frac{dC_u}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{C_u}{h}$$

Où $n_u = V_e \cdot C_u$ est le nombre de moles d'urée présentes dans le volume V_e d'eau totale du patient. V_e est supposé constant lors de l'opération. L'équation de diffusion entraîne alors une évolution exponentiellement décroissante de $C_u(t)$:

$$\frac{dC_u}{dt} = -\frac{D \cdot S}{h \cdot V_e} \cdot C_u$$

On définit la constante d'épuration par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{D \cdot S}{h \cdot V_e} \Rightarrow \tau = \frac{h \cdot V_e}{D \cdot S}$$



Exemple :

Un dispositif d'épuration extrarénale a une surface de pores de la membrane $S = 3\text{m}^2$ et d'épaisseur $0,125 \text{ mm}$. Le coefficient de diffusion de l'urée à la membrane est $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

- 1- Calculer la perméabilité de la membrane à l'urée (P).
- 2- Etablir la loi de variation de la concentration uréique sanguine en fonction de P, de S et du volume V de l'ensemble des compartiments liquidiens de l'organisme sachant que l'urémie initiale est C_0).

a) Calculer le débit massique initiale d'urée soustraite à un sujet atteint d'une urémie initiale $C_0 = 3g/l$.

b) Sachant que le volume des compartiments liquidiens est $V = 50l$, au bout de combien de temps l'urémie normale ($0,25 g/l$) est théoriquement atteinte ?

Réponse :

1. La perméabilité de la membrane à l'urée :

$$P = \frac{D}{e} = \frac{10^{-9}}{0,125 \cdot 10^{-3}} = 8 \cdot 10^{-6} = 8 \mu m/s.$$

2. La concentration uréique sanguine en fonction de P, S et V

Loi de fick : $\frac{dm}{dt} = -D \cdot S \frac{dC_p}{e}$ (1)

$$C_p = C = \frac{m}{V} \Rightarrow m = C \cdot V$$

$$dm = C \cdot dV + V \cdot dC$$

$$V = \text{constante} \Rightarrow dV = 0$$

$$dm = -V \cdot dC$$

$$\frac{dm}{dt} = -V \frac{dC}{dt} \dots\dots\dots(2)$$

$$-V \frac{dC}{dt} = -D \cdot S \frac{dC_p}{e}$$

$$dC = 0 - C = -C$$

$$\frac{dm}{dt} = V \frac{dC}{dt} = -D \cdot S \frac{C}{e}$$

$$\Rightarrow \frac{dC}{C} = -D \cdot S \frac{1}{e \cdot V} dt \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -\frac{D \cdot S}{e \cdot V} \int_0^t dt = -\frac{P \cdot S}{V} \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow C(t) = C_0 e^{-\frac{P \cdot S}{V} t} = C_0 e^{-kt} \text{ avec } k = \frac{P \cdot S}{V}$$

a) le débit massique initial d'urée :

$$J_M|_0 = \left. \frac{dn}{dt} \right|_0 = -D S \left. \frac{dC_M}{e} \right|_0 = -P \cdot S \cdot (0 - C_0)$$

$$J_M|_0 = -8 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 3 \cdot 10^3 = 72 \cdot 10^{-3} = 72 \text{ mg/s.}$$

b) $C(t) = C_0 e^{-kt} \Rightarrow \frac{C}{C_0} = e^{-kt}$

$$\Rightarrow -kt = \ln \frac{C}{C_0} = -\ln \frac{C_0}{C} \Rightarrow t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{V}{P \cdot S} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-6} \cdot 3} \ln \frac{3}{0,25} \cong 5177s.$$

II.10. Phénomène d'Osmose**II.10.1. Définition**

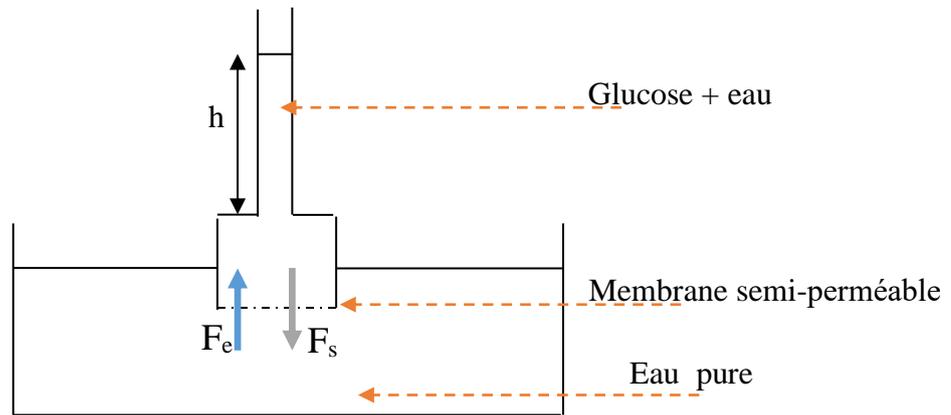
L'osmose est la diffusion du solvant du milieu le moins concentré (la solution **hypotonique**) vers le compartiment le plus concentré (la solution **hypertonique**) à travers une membrane semi-perméable [7-9].

II.10.2. Pressions osmotiques

La pression osmotique d'une solution est la pression qu'il faut exercer sur la solution pour empêcher le flux du solvant.

II.10.3. Mise en évidence expérimentale : Osmomètre de Dutrochet

C'est un cas particulier des transports membranaires, plus précisément c'est un phénomène de transfert de molécules de solvant d'un compartiment à l'autre à travers une membrane imperméable au soluté considéré dans la solution, c'est-à-dire à travers la membrane qui supprime le flux de diffusion du soluté. Deux solutions aqueuses de concentrations différentes et séparées par une membrane semi perméable. La membrane va laisser passer les molécules d'eau tout en retenant les substances dissoutes, l'eau va diffuser de la solution hypotonique, c'est-à-dire la moins concentrée, vers la solution hypertonique, c'est à dire la plus concentrée. Le phénomène s'arrête spontanément lorsque la pression de la solution hypotonique atteint sa valeur limite, dite pression osmotique. Le résultat final est une dilution du milieu le plus concentré. Physiquement, il faut bien comprendre la notion de la pression osmotique qui a été induite par Dutrochet (1826) en proposant un appareil (osmomètre) constitué d'un réservoir de verre rempli d'une solution (eau +soluté) colorée (sorte de cylindre vertical dont la base est obturée par une membrane hémiperméable, donc imperméable au soluté : seul le solvant peut diffuser dans les deux sens, et dont la partie supérieure est reliée à un long tube vertical de petit calibre) et plongé dans un cristalliseur contenant de l'eau [7].



Au départ, le flux de solvant entrant F_e est très supérieur au flux sortant F_s , puis on atteint l'équilibre. A ce moment la pression hydrostatique $p = h g \rho$ est égale à la pression osmotique. Donc la pression osmotique d'une solution est la pression hydrostatique qu'il faudrait exercer sur la solution pour empêcher le solvant pur de traverser la membrane. Elle est établie empiriquement à partir de nombreuses études expérimentales et finalement exprimées sous forme théorique par Van't Hoff [1, 7].

Donc la pression osmotique d'une solution est donnée par :

$$P = \pi = \rho g h = RTw_M = RT \cdot i \cdot C_M = RT \cdot i \cdot \frac{C_p}{M}$$

Où :

π : Pression Osmotique en atm ou Pa ou N/m^2 .

R : Constante des gaz parfaits, $R = 0,082 \text{ l.atm/mol.K}$.

T : la température absolue en Kelvin.

i est le coefficient d'ionisation (sans unité).

C_p : la concentration pondérale en g/l .

M : la masse molaire du soluté en g/mol .

- Pour une **solution neutre**: $i = 1 \Rightarrow w_M = C_M \Rightarrow \pi = R.T.C_M$
- Pour un **électrolyte fort** : $\beta = i \Rightarrow w_M = \beta C_M \Rightarrow \pi = R.T. \beta C_M$
- Pour un **électrolyte faible** : $i = 1 + \alpha (\beta - 1) \Rightarrow \pi = R.T.i.C_M$

Remarque :

Lorsque deux solutions d'osmolarité différentes w_{M_1} et w_{M_2} , séparées par une membrane semi-perméable, la pression osmotique de ce système obéit à la relation :

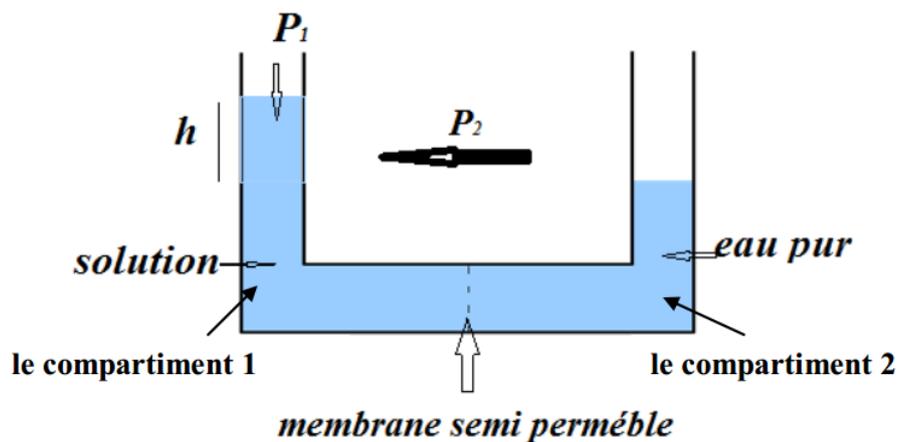
$$\Delta\pi = R.T \Delta w_M = R.T. (w_{M_2} - w_{M_1})$$

$$w_{M_2} > w_{M_1}$$

a. Cas d'une solution et une eau pure

La pression osmotique est la pression qu'il faut exercer sur une solution séparée de son solvant pur par une membrane sélective pour empêcher le solvant de franchir cette membrane.

Dans le cas de notre expérience, La pression osmotique π est égale à la pression exercée par la colonne d'eau ($P_1 = \rho g h$) et la pression exercée par le flux de diffusion de solvant ($P_2 = R.T \Delta w_M$), à l'équilibre. Il est à préciser que la loi van't Hoff n'est valable que pour une solution diluée.



Sur ce montage expérimental schématisé en sus, on observe un arrêt du flux de solvant quand la hauteur h est atteinte. L'eau se déplace du compartiment 2 vers le compartiment 1, soit du moins concentré (eau pure) vers le plus concentré. Il en résulte une augmentation du niveau de l'eau dans le compartiment 1.

- La colonne d'eau exerce ainsi une force de pression sur le compartiment 1.
- On comprend alors que deux forces sont en présence :

1- Une force de diffusion : elle correspond au flux de solvant expliqué par le phénomène d'osmose ($P_2 = \pi_2$).

2- Une force de pression hydrostatique : la pression qui est exercée par la colonne d'eau ($P_1 = \pi_1$).

Ces deux forces s'opposent et tendent ainsi vers un état d'équilibre, qui obéit à la loi de Van't Hoff :

$$\Delta\pi = \rho g h = R.T \Delta w_M = R.T. (w_{M_2} - w_{M_1})$$

$\Delta\pi$: la pression osmotique en Pascal (Pa).

ρ : masse volumique en Kg/m³.

h : l' hauteur d'eau dans la colonne lorsque l'équilibre est atteint, en m.

$g = 9.8 \text{ m/s}^2$.

T : Température en Kelvin.

$R = 8.32 \text{ J.osmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Δw_M : la différence d'osmolarité entre les compartiments 1 et 2.

Dans cet exemple $\Delta w_M = w_{M_1}$ car $w_{M_2} = 0$.

Δw_M S'exprime en osmol/m³.

Exemple :

Deux compartiments séparés par une membrane semi perméable parfaite contiennent :

- Compartiment 1 : une eau pure.
- Compartiment 2 : une solution aqueuse de glucose à 54 g/l .

Calculer la pression osmotique à 27°C.

On donne : 1atm = 10⁵Pa, R= 8,32 J.osmol⁻¹.°K⁻¹, T= 27°C, M= 180 g/mol.

Réponse :

La pression osmotique à 27 °C est :

$$\Delta\pi = R. T \Delta w_M = R. T. (w_{M_2} - w_{M_1})$$

$$\Delta w_M = w_{M_2} \quad \text{car} \quad w_{M_1} = 0 \Rightarrow \Delta\pi = R. T. w_{M_2}$$

$$\Delta\pi = 8,32.300. \frac{54}{180} = \mathbf{748.8 \text{ Pa.}}$$

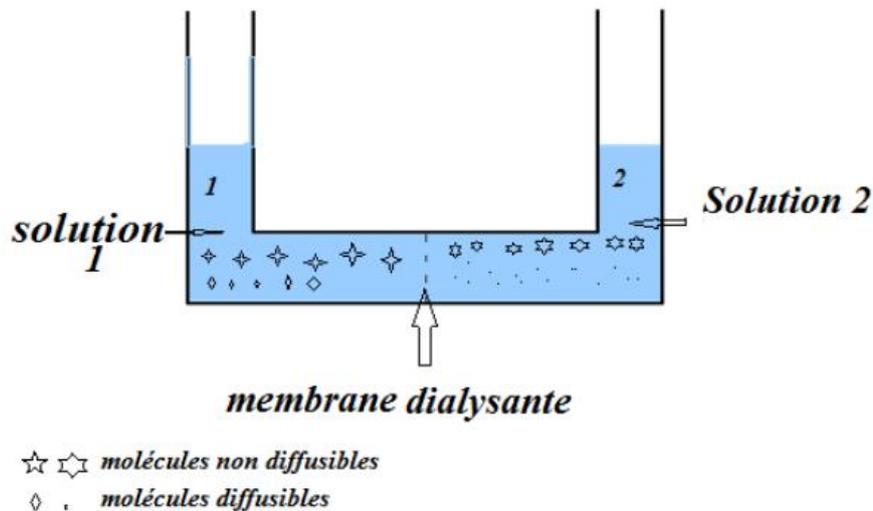
b. Cas de deux solutions (Notion d'osmolarité efficace ou tonicité)

Considérons deux compartiment 1 et 2 séparés par une membrane dialysante, laissant passer les petites molécules et ions et étant imperméable aux macromolécules (protéines).

Dans ce cas de figure, nous avons choisi l'osmolarité w_{M_1} supérieure à l'osmolarité w_{M_2} .

On observe :

1. un flux de petites molécules (diffusibles) du compartiment 1 vers le compartiment 2.
2. les macromolécules ne subissent pas ces phénomènes de diffusion : elles restent dans leur compartiment initial (ceci est dû à la perméabilité sélective de la membrane).
3. un flux de solvant du compartiment 2 vers le compartiment 1. Le flux d'eau et donc opposé au flux de soluté.



Envisageons chacun des phénomènes séparément :

- ❖ Initialement $w_{M_1} > w_{M_2}$: la différence va engendrer un flux de soluté, c'est-à-dire un déplacement de petites molécules vers le compartiment 2. Ce déplacement a tendance à rétablir les concentrations.
- ❖ Pour expliquer l'origine du flux de solvant, il est nécessaire de revenir sur la définition de l'osmose. Il est en effet d'usage de définir l'osmose comme un flux d'eau du milieu le moins concentré vers le milieu le plus concentré. Cependant, il faut bien comprendre qu'une solution se définit selon deux critères :

- a. **Son osmolarité totale (w_t)**, c'est-à-dire le nombre d'osmol du soluté présent dans la solution à un instant donné.

Par exemple une solution contient 0.2 osmol/l Urée et 0.3 osmol/l glucose.

$$w_t = w_{urée} + w_{glucose}$$

$$w_t = 0.2 + 0.3 = 0.5 \text{ osmol/l}$$

- b. **Sa Tonicité ou l'osmolarité efficace (w_{eff})**

L'osmolarité efficace : c'est l'osmolarité totale des solutés qui ne traversent pas la membrane.

Par exemple, les globules rouges, l'osmolarité GR est 300 mosm/l.

- ❖ Membrane semi-perméable : $w_{efficace} = w_{totale}$
- ❖ Membrane dialysante : imperméable aux grosses molécules donc :

$$w_{efficace} = w_{macromolécules}$$

- ❖ Membrane sélective : $w_{efficace} = w_{totale} - w_{espèces\ diffusibles}$

❖ Membrane du GR : $w_{\text{efficace}} = w_{\text{totale}} - w_{\text{urée}}$.

c. Pression osmotique efficace (π_{eff})

Dans ce cas $w_{\text{eff}_1} > w_{\text{eff}_2}$: implique un flux de solvant vers le milieu 1 (hypertonique par rapport au milieu 2). En effet, le nombre de macromolécules non diffusibles, est plus important en 1 qu'en 2.

Schématiquement : le phénomène de diffusion concerne les molécules diffusibles et le phénomène d'osmose concerne les molécules non diffusibles.

Soit la pression osmotique exercée du compartiment 2 vers le compartiment 1.

$$\pi_{\text{eff}} = R.T w_{\text{eff}}$$

À l'état d'équilibre : $w_{\text{eff}_1} = w_{\text{eff}_2}$, soit $\pi = 0 \Rightarrow$ les phénomènes d'osmose et de diffusion cessent.

Exemple :

Deux compartiments séparés par une membrane semi perméable parfaite contiennent :

- Compartiment 1 : une solution aqueuse de 2,9 g/l de $NaCl$.
- Compartiment 2 : une solution aqueuse de glucose à 9 g/l .

Calculer la pression osmotique à 27°C.

On donne : $R = 8,32 \text{ J.osmol}^{-1}.\text{°K}^{-1}$, $M_{\text{glucose}} = 180 \text{ g/mol}$, $M_{NaCl} = 58,5 \text{ g/mol}$.

Réponse :

La pression osmotique à 27 °C est :

$$\Delta\pi = R.T \Delta w_M$$

$$w_{M_1} = \beta C_M = \beta \cdot \frac{C_p}{M} = 2 \cdot \frac{2,9}{58,5} = 0,1 \text{ osmol/l}$$

$$w_{M_2} = C_M = \frac{C_p}{M} = \frac{9}{180} = 0,05 \text{ osmol/l}$$

$$\text{Donc : } \Delta\pi = R.T.(w_{M_1} - w_{M_2}) = 8,32.300.(0,1 - 0,05).10^3 = 124,8 \text{ kPa.}$$

Remarque :

- Deux solutions dont les pressions osmotiques sont égales sont dites " *isotoniques* "
- La solution la plus concentrée en soluté est dite hypertonique par rapport à l'autre.
- La solution la moins concentrée en soluté (solution diluée) est dite hypotonique par rapport à l'autre.

II.11. Abaissement cryoscopique

C'est à l'air libre, l'eau pure se solidifie à 0°C, on atteint alors l'égalité entre le flux liquéfaction et le flux de solidification. Pour une solution aqueuse à 0°C, le flux de solidification devient plus faible car les molécules du solvant sont devenues moins libres en présence du soluté. Il faut donc abaisser la température si l'on veut rétablir l'égalité des flux permettant d'atteindre la solidification. Lors de l'ajout d'un solvant dans un soluté, on observe un abaissement de la température de congélation de la solution : C'est l'abaissement cryoscopique, noté ΔT_c . Ce phénomène a été découvert par le chimiste Raoult qui a établi une loi de proportionnalité et il permet de déterminer la masse molaire d'un composé inconnu. Cette technique s'appelle la **cryoscopie**.

$$\Delta T_c = T_{\text{cong. Solution}} - T_{\text{cong. solvant}}$$

$$\Delta T_{\text{cryoscopique}} = \Delta T_c = k_c \cdot w_m$$

w_m est l'osmolale

k_c est appelé constante cryoscopique du solvant, elle ne dépend du solvant.

$k_c = -1.86^\circ\text{C} \cdot \text{Osmol}^{-1} \cdot \text{Kg}^{-1}$ pour l'eau.

Remarque :

La cryoscopie peut être utilisée pour :

- mesurer l'osmolalité d'une solution
- déterminer le taux de dissociation d'un électrolyte

Exemple :

Déterminer la salinité c.-à-d. la concentration pondérale massique, et la molarité NaCl dans l'eau dont l'abaissement cryoscopique $\Delta T_c = -3^\circ\text{C}$ et la densité $d=1,033$

On donne : la masse molaire $M=58,5\text{g/mol}$, $k_c = -1,86^\circ\text{C} \cdot \text{Osmol}^{-1} \cdot \text{Kg}^{-1}$ pour l'eau.

Réponse :

1. Calcul l'osmolale :

$$\Delta T_c = k_c \cdot w_m \Rightarrow w_m = \frac{\Delta T_c}{k_c} = \frac{3}{1,86} = 1,6 \text{ osmol/kg.}$$

2. Calcul la concentration molale :

$$w_m = i \cdot C_m \Rightarrow C_m = \frac{w_m}{i} = \frac{1,6}{2} = 0,8 \text{ mol/kg.}$$

3. Calcul la concentration molaire :

$$C_M = d \cdot C_m = 1,033 \cdot 0,8 = 0,83 \text{ mol/l.}$$

4. Calcul la concentration pondérale :

$$C_p = M \cdot C_M = 58,5 \cdot 0,83 = 48,55 \text{ g/l.}$$