

Chapitre 3

Phénomène de diffusion et propriétés colligatives des solutions

3.1 Définition de la diffusion

La diffusion est un phénomène de transport passif (*) d'ion ou de molécules d'un milieu à un autre à cause du gradient de concentration. Le gradient de concentration est la variation de la concentration en fonction de la distance. La diffusion se fait du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré.

3.2 Mise en évidence du phénomène de diffusion

3.2.1 Diffusion libre

La diffusion qui se fait dans le même compartiment est dite la diffusion libre. Lorsque on verse un colorant sur un liquide transparent, à l'état initial ($t=0$ s) on remarque la formation d'un film mince séparant les deux liquides (**Figure 3.1(a)**). A l'état final, nous remarquons la disparition totale de ce film et l'obtention d'une solution de couleur homogène (**Figure 3.1(b)**).

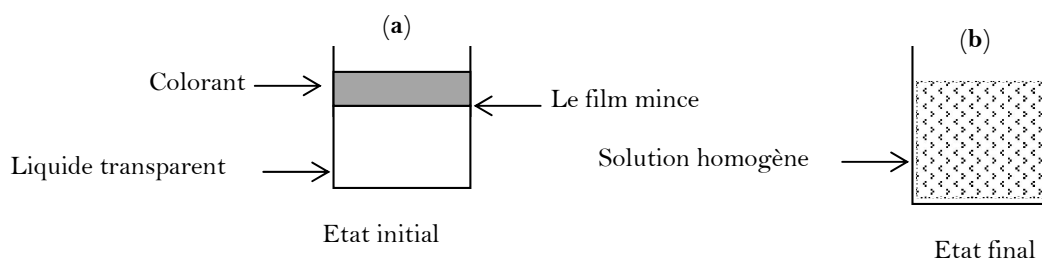


Figure 3.1: Diffusion libre, (a) : Etat initial, (b) : Etat final.

3.2.2 Diffusion à travers une membrane

Soit une cuve séparée en deux compartiments C_{pt}^A et C_{pt}^B de volumes égaux par une membrane perméable aux molécules d'eau et de saccharose.

A l'état initial, le C_{pt}^A contient une solution aqueuse de saccharose à une concentration C_0 , et le C_{pt}^B contient que de l'eau pure (**Figure 3.2(a)**). Initialement les molécules de saccharose diffusent du C_{pt}^A vers le C_{pt}^B , et les molécules d'eau se déplacent du C_{pt}^B vers le C_{pt}^A .

(*)Le transport passif est un transport qui se fait sans consommation d'énergie.

A l'état final, les concentrations de saccharose dans les deux compartiments sont égales (**Figure 3.2(b)**). On dit que le soluté a diffusé du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, jusqu'à égalité des concentrations de part et d'autre de la membrane (voir **Figure 3.3**).

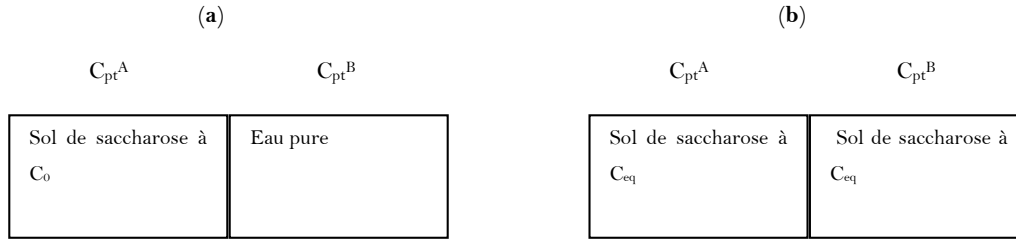


Figure 3.2: Diffusion à travers une membrane, (a) : Etat initial, (b) : Etat final.

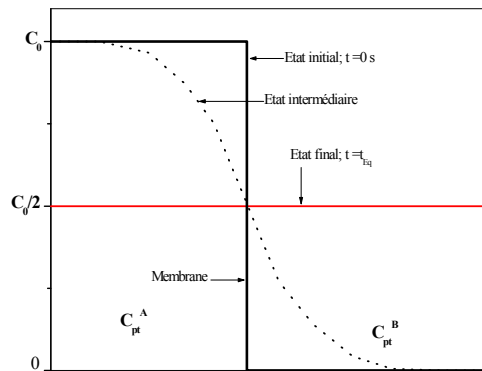


Figure 3.3 : Evolution de la concentration du soluté dans les deux compartiments C_{pt}^A et C_{pt}^B en fonction du temps, (a) : Etat initial ($t=0$ s), (b) : Etat intermédiaire et (c) : Etat d'équilibre ($t=t_{eq}$). Les volumes des compartiments sont égaux.

3.3 Aspect quantitatif de la diffusion des solutions

Soit une cuve séparée en deux compartiments 1 et 2 de volumes V_1 et V_2 , par une membrane perméable aux molécules du soluté S_1 . Les deux compartiments contiennent des solutions de S_1 respectivement à C_1 et C_2 . La concentration du soluté S_1 à l'état d'équilibre C_{eq} est donnée par la relation suivante :

$$C_{Eq} = \frac{C_1V_1+C_2V_2}{V_1+V_2} \tag{3.1}$$

i. Si les volumes des compartiments sont égaux ($V_1 = V_2$), alors $C_{Eq} = \frac{C_1+C_2}{2}$.

ii. Si les volumes des compartiments sont égaux et que $C_2 = 0$, alors $C_{Eq} = \frac{C_1}{2}$

3.4 La première loi de Fick

Un récipient est divisé en deux compartiments de volumes égaux par une membrane perméable aux molécules d'un soluté S_1 . Les compartiments contiennent des solutions non électrolytiques de S_1 à C_1 et à C_2 respectivement. La première loi de Fick permet de calculer le flux molaire ou massique, plutôt le débit molaire ou massique des molécules neutres déplacées d'un milieu à un autre en fonction du gradient de concentration et du coefficient de diffusion.

La quantité de matière dn traversant, suivant un l'axe \vec{ox} , une surfacé S durant une unité de temps dt est définie par la première loi de Fick comme suit :

$$D_n = \left(\frac{dn}{dt}\right) = -DS \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.2)$$

Avec $D_n = \left(\frac{dn}{dt}\right)$ est le débit molaire, exprimé en $mol s^{-1}$. Il représente le nombre de moles traversant la membrane durant une unité de temps (1s).

D : est le coefficient de diffusion spécifique de chaque soluté, exprimé en $cm^2 s^{-1}$.

S : est la surface de diffusion en cm^2 .

$\frac{\partial C}{\partial x}$: est le gradient de concentration, ou C représente la concentration molaire en $mol cm^{-3}$ et x est une distance en cm .

Notons que le signe moins apparait dans la loi de Fick signifie que la diffusion se fait du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré.

Le flux molaire Φ_n représente le débit molaire par unité de surface, il est donné par la formule suivante :

$$\Phi_n = \frac{1}{S} D_n = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.3)$$

Φ_n est exprimé en $mol cm^{-2} s^{-1}$.

A trois dimensions la première loi Fick prend la forme suivante :

$$\vec{D}_n = \left(\frac{d\vec{n}}{dt}\right) = -DS \left(\frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \vec{k}\right) = -DS \overrightarrow{grad} C \quad (3.4)$$

3.4.1 Expression pondérale

D'une part $n = \frac{m}{M}$, ou m et M sont respectivement la masse et la masse molaire du soluté alors :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{M} \frac{dm}{dt} \quad (3.5)$$

D'autre part : $C = \frac{C_m}{M}$, ou C_m est la concentration massique du soluté, alors :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{M} \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (3.6)$$

En injectant ces deux dernières équations dans la loi de Fick nous obtenons :

$$D_m = \frac{dm}{dt} = -DS \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (3.7)$$

Et

$$\Phi_m = \frac{1}{S} D_m = -D \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (3.8)$$

Remarque

A l'équilibre, il existe toujours un phénomène de diffusion entre les deux compartiments mais le flux net est nul.

3.4.2 Coefficient de diffusion D

Le coefficient de diffusion D est une caractéristique propre de la molécule, il traduit sa simplicité de déplacement au sein d'une solution. Selon la première loi de Fick, il représente la quantité de matière du soluté passant par l'unité de surface S pour un gradient de concentration. La dimension du coefficient de diffusion est $L^2 T^{-1}$ et a comme unité le $m^2 s^{-1}$. Dans le **Tableau 3.1** nous reportons les valeurs du coefficient de diffusion de quelques molécules dissoutes dans l'eau à une température de 300 K.

La molécule	Masse molaire M (g mol ⁻¹)	Coefficient D ($\times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
L'hydrogène H ₂	1.01	4.50
L'oxygène O ₂	15.99	2.10
Azote N ₂	14.00	1.88
Chlore Cl	35.45	1.25
Ethanol C ₂ H ₆ O	46.07	0.84
Lactose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.29	0.48
Hémoglobine	Non identifiée	0.063

D'après ces valeurs, nous constatons que le coefficient de diffusion diminue avec l'augmentation de la masse molaire M, plutôt avec l'augmentation de la taille des molécules. D'autre part le coefficient de diffusion est proportionnel à la température T et inversement proportionnel au coefficient de friction f . Il est donné par la relation d'Einstein comme suit :

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad (3.9)$$

Avec $K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Le module de la force de viscosité est donné par la loi de Stokes :

$$|\overrightarrow{F_f}| = 6\pi \eta r v = f v \quad (3.10)$$

Alors le facteur de friction $f = 6\pi \eta r$. Avec r le rayon de la molécule en m, η est le coefficient de viscosité dynamique de la solution en Pa s et v est la vitesse de la molécule. Ce qui implique que le coefficient D est inversement proportionnel au rayon des molécules et à la viscosité de la solution.

Pour une molécule de forme sphérique

Le volume d'une molécule de forme sphérique et de rayon r est : $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ et sa masse

$m = \frac{M}{N}$ avec N le nombre d'Avogadro et M la masse molaire de la molécule.

En injectant cette dernière équation et l'Eq. (3.10) dans l'Eq. (3.9), le coefficient de diffusion d'une molécule de forme sphérique prend la forme suivante:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi \eta \left(\frac{3M}{4\pi N \rho}\right)^{\frac{1}{3}}} = \frac{AT}{\sqrt[3]{M}} \quad (3.11)$$

Dont

$$A = \frac{K_B}{6\pi\eta} \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi\rho N} \quad (3.12)$$

Dans les mêmes conditions de température, de viscosité et de masse volumique ($A_1 = A_2$), cette formule peut être utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion d'une autre molécule.

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\left(\frac{AT}{\sqrt[3]{M_2}}\right)}{\left(\frac{AT}{\sqrt[3]{M_1}}\right)} = \sqrt[3]{\frac{M_1}{M_2}} \quad (3.13)$$

3.5 Diffusion des particules chargées

Pour la diffusion des particules chargées on ajoute à la première loi de Fick le phénomène de diffusion due au gradient de potentiel créé par la charge électrique des particules.

A une dimension, le flux produit par la charge électrique des particules :

$$\Phi_E = -\frac{DZF}{RT} C \frac{\partial V}{\partial x} \quad (3.14)$$

Ou : F : est la constante de Faraday, Z : est la charge de la particule, R : est la constante des gaz parfaits et V : est le potentiel.

Le flux total est la somme du flux due au gradient de concentration et celui due au gradient de potentiel. A une dimension il est donné par :

$$\phi = -DS \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{DSZF}{RT} C \frac{\partial V}{\partial x} \quad (3.15)$$

3. 6 Applications biologiques de la diffusion: Dialyse (le rein artificiel)

La dialyse est la technique d'épuration du sang à travers une membrane. Les reins ont un rôle d'épuration et de filtration dans notre corps. Ils éliminent dans les urines les déchets azotés; l'excès d'eau et certains sels. Ils régulent donc le volume, la composition et le pH du sang. Le principe de base de la dialyse consiste à faire passer les déchets du sang à travers une membrane, vers un liquide appelé le dialysat.

Il existe deux types de dialyse, l'hémodialyse (filtration extra corporelle) et la dialyse péritonéale (filtration intra corporelle).

3.6.1 Dialyse péritonéale

La dialyse péritonéale a recours à un processus de filtration similaire à l'hémodialyse, à la différence que le sang est purifié à l'intérieur du corps plutôt que dans un appareil.

3.6.2 L'hémodialyse

Lors du traitement, le sang circule à travers un appareil qui comprend un dialyseur. Le dialyseur possède deux compartiments séparés par une mince membrane (généralement en cellulose ou polyamide). Cette membrane possède de multiples pores permettant le passage des molécules de petites tailles (les molécules d'eau et de l'urée) et elle arrête les solutés de grande taille à savoir les protéines (voir **Figure 3. 4**).

Le sang passe d'un côté de la membrane alors que le dialysat passe de l'autre côté. Les déchets et le surplus d'eau passent à travers la membrane, du sang au dialysat. Le sang épuré est ensuite réintroduit dans le système circulatoire veineux tandis que le dialysat usagé est évacué. Les patients reçoivent leurs traitements d'hémodialyse à raison de trois séances par semaine. Chaque séance dure de trois à cinq heures.

Si on considère que C_0 est la concentration initial de l'urée dans le sang du patient (à $t_0 = 0$ s), alors le nombre de mol total de l'urée dans le volume V_0 du sang est $n_0 = C_0 V_0$, à cette instant t_0 la concentration de l'urée dans la dialysat est égale à zéro.

On calcul la concentration de l'urée dans le sang à l'instant t :

D'après la première loi de Fick :

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3. 16)$$

Sachant que la concentration C est indépendante de x donc : $\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c}{\Delta x}$ (3. 17)

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{c}{\Delta x}$$
 (3. 18)

$n = CV_0$ ceci implique que $\frac{V_0 dc}{dt} = -DS \frac{c}{\Delta x}$ (3. 19)

$$\frac{dc}{c} = -\frac{DS}{V_0 \Delta x} dt$$
 (3. 20)

$$\int_{C_0}^C \frac{dc}{c} = -\frac{DS}{V_0 \Delta x} \int_0^t dt$$
 (3. 21)

$$C(t) = C_0 e^{-\frac{DS}{V_0 \Delta x} t} = C_0 e^{-kt}$$
 (3. 22)

Avec $k = \frac{DS}{V_0 \Delta x}$ est appelée la constante d'épuration.

Le temps nécessaire pour diminuer l'urémie C_0 d'un patient à la valeur normale (0.3 g/l) est

$$t = \frac{\ln\left(\frac{c(t)}{c_0}\right)}{-\left(\frac{DS}{V_0 \Delta x}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{c(t)}{c_0}\right)}{-k}$$
 (3. 23)

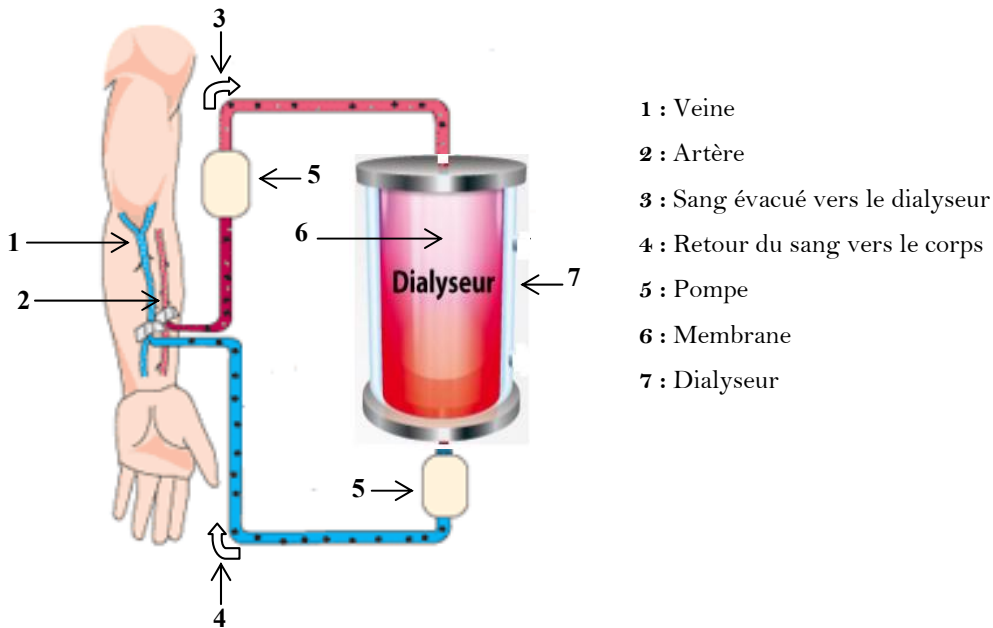


Figure 3.4 : Schéma représentatif du dispositif de la dialyse (rein artificiel)

3.7 Equilibre de Donnan

L'effet Donnan s'observe entre deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable lorsqu'on introduit une macromolécule non diffusible dans un des compartiments.

Soit une cuve séparée en deux compartiments I et II de volume égaux, par une membrane dialysante perméable aux petits ions (Na^+ , Cl^-) et imperméable aux macromolécules. Dans le compartiment A, on place une solution macromoléculaire de protéinate de sodium PNa_z totalement dissocié ($PNa_z \rightarrow P^{-z} + zNa^+$) à une concentration C_1 . Le compartiment B dispose d'une solution aussi totalement dissociée de chlorure de sodium ($NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$) à une concentration C_2 . Dans ce cas, la diffusion des ions est due au gradient de concentration et au gradient de potentiel créé par le non déplacement de la protéine.

A l'état d'équilibre (fin de diffusion), le flux total est nul, alors:

$$\emptyset = -DS \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{DzF}{RT} C \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \quad (3.24)$$

$$\int_{C_I}^{C_{II}} \frac{dC}{C} = -\frac{zF}{RT} \int_{V_I}^{V_{II}} dV \quad (3.25)$$

$$V_{II} - V_I = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{II}}{C_I} \quad (3.26)$$

Cette différence de potentiel (potentiel de Donnan) est n'ont pas nulle ($V_{II} - V_I \neq 0$) car les concentrations des ions dans les deux compartiments I et II, à l'état d'équilibre, ne sont pas égales.

A cette état, chacun des deux ions Na^+ et Cl^- vérifie l'équation d'équilibre de Donnan, donc :

Pour l'ion Na^+ :

$$(V_{II} - V_I)_{Na^+} = -\frac{RT}{z_{Na^+} F} \ln \frac{[Na^+]_{II}^{Eq}}{[Na^+]_I^{Eq}} \quad (3.27)$$

Avec $[Na^+]_{II}^{Eq}$ et $[Na^+]_I^{Eq}$ sont respectivement, les concentrations de Na^+ dans les compartiments II et I à l'état d'équilibre.

Pour l'ion Cl^- :

$$(V_{II} - V_I)_{Cl^-} = -\frac{RT}{z_{Cl^-} F} \ln \frac{[Cl^-]_{II}^{Eq}}{[Cl^-]_I^{Eq}} \quad (3.28)$$

Avec $[Cl^-]_{II}^{Eq}$ et $[Cl^-]_I^{Eq}$ sont respectivement, les concentrations de Cl^- dans les compartiments II et I à l'état d'équilibre. Et comme

$$(V_{II} - V_I)_{Na^+} = (V_{II} - V_I)_{Cl^-} \quad (3.29)$$

Alors les deux équations (3.27) et (3.28) sont égales et le rapport de Donnan s'écrit comme suit:

$$\frac{[Na^+]_{II}^{Eq}}{[Na^+]_I^{Eq}} = \frac{[Cl^-]_I^{Eq}}{[Cl^-]_{II}^{Eq}} \quad (3.30)$$

A partir de ce rapport nous définissons la condition d'équilibre comme suit :

$$[Na^+]_I^{Eq} \times [Cl^-]_I^{Eq} = [Na^+]_{II}^{Eq} \times [Cl^-]_{II}^{Eq} \quad (3.31)$$

3.7.1 Détermination du sens de diffusion

La condition d'équilibre est $[Na^+]_I^{Eq} \times [Cl^-]_I^{Eq} = [Na^+]_{II}^{Eq} \times [Cl^-]_{II}^{Eq}$, et pour déterminer le sens de diffusion, il suffit de calculer ce produit mais à l'état initial ($t_0 = 0$ s) :

- i. Si $[Na^+]_I^{t_0} \times [Cl^-]_I^{t_0} > [Na^+]_{II}^{t_0} \times [Cl^-]_{II}^{t_0}$ la diffusion des ions se fait du C_{pt}^I vers le C_{pt}^{II} .
- ii. Si $[Na^+]_I^{t_0} \times [Cl^-]_I^{t_0} < [Na^+]_{II}^{t_0} \times [Cl^-]_{II}^{t_0}$ la diffusion des ions se fait du C_{pt}^{II} vers le C_{pt}^I .
- iii. Si $[Na^+]_I^{t_0} \times [Cl^-]_I^{t_0} = [Na^+]_{II}^{t_0} \times [Cl^-]_{II}^{t_0}$ pas de diffusion (on est à l'équilibre).

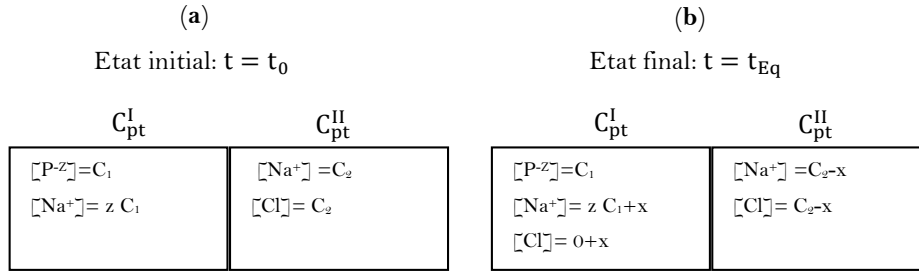


Figure 3.5: Représentation des deux compartiments, (a) : Etat initial et (b) : Etat final.

Dans notre cas $[Na^+]_I^{t_0} \times [Cl^-]_I^{t_0} = 0 < [Na^+]_{II}^{t_0} \times [Cl^-]_{II}^{t_0} = C_2^2$ ce qui implique que les ions de Na^+ et Cl^- se déplacent du C_{pt}^{II} vers C_{pt}^I .

3.7.2 Calcul de la quantité des ions déplacés du C_{pt}^{II} vers C_{pt}^I

On suppose que x est la quantité des ions déplacés du C_{pt}^{II} vers C_{pt}^I , donc les concentrations de Na^+ et Cl^- dans C_{pt}^I deviennent respectivement $z C_1 + x$ et x et elles sont égales à $C_2 - x$ dans le C_{pt}^{II} .

A l'état d'équilibre on a :

$$(z C_1 + x)x = (C_2 - x)(C_2 - x) \quad (3.32)$$

La résolution de cette équation donne

$$x = \frac{C_2^2}{zC_1 + 2C_2} \quad (3.33)$$

Le potentiel de Donnan dans ce cas

$$(V_{II} - V_I) = -\frac{RT}{z_{Cl^-} F} \ln \frac{(zC_1 C_2 - 3C_2^2)}{C_2^2} \quad (3.34)$$

3.7.3 Calcul de la pression osmotique

La pression osmotique exercée sur la membrane est donnée par la formule suivante :

$$\pi = RT\Delta C \quad (3.35)$$

Avec $\Delta C = |C_{II}^{Eq} - C_I^{Eq}|$ est la différence de concentration entre les deux compartiments C_{pt}^{II} et C_{pt}^I à l'état d'équilibre. Ce qui implique que:

$$\pi = RT\Delta C = RT|(C_1 + zC_1 + x + x) - 2(C_2 - x)| \quad (3.36)$$

Application

On dispose d'une cuve séparée en deux compartiments C_{pt}^A et C_{pt}^B de 1l chacun par une membrane dialysante. Dans le C_{pt}^A on place une solution de de PNa_5 totalement dissociée ($PNa_5 \xrightarrow{\alpha_A=1} P^{-5} + 5Na^+$) à $C_1 = 4$ mM. Dans le C_{pt}^B on place une deuxième solution totalement dissociée de NaCl ($NaCl \xrightarrow{\alpha_B=1} Na^+ + Cl^-$) à $C_2 = 8$ mM.

1. Déterminer le sens de diffusion des ions Na^+ et Cl^- .
2. A l'équilibre, calculer la concentration des espèces dans les compartiments A et B.
3. Calculer la différence de pression entre les deux compartiments.
4. Calculer la différence de potentiel en mV de part et d'autre de la membrane.

Solution

1. A l'état initial : $[Na^+]_A^{t_0} \times [Cl^-]_A^{t_0} = 0$ et $[Na^+]_B^{t_0} \times [Cl^-]_B^{t_0} = 64 \text{ mM}^2$ ceci indique que les ions se déplacent du C_{pt}^B vers C_{pt}^A .

2. Supposant que la quantité des ions déplacent entre les deux compartiments est x , les concentrations de Na^+ et Cl^- dans C_{pt}^A deviennent respectivement $z C_1 + x$ et x , et elles sont égales à $C_2 - x$ dans le C_{pt}^B . D'autre part, à cet état, la condition d'équilibre est vérifiée, c'est-à-dire

$$(z C_1 + x)x = (C_2 - x)^2 \text{ alors } x = \frac{C_2^2}{zC_1 + 2C_2} = 1.77 \times 10^{-3} \text{ M} = 1.77 \text{ mM}$$

3. Calcul du potentiel de Donnan

$$V_A - V_B = -\frac{RT}{z_{Na^+} F} \ln \frac{[Na^+]_A^{Eq}}{[Na^+]_B^{Eq}} = -\frac{8.32 \times 300}{1 \times 96500} \ln \frac{21.7}{6.5} = -0.032 V = -32 mV$$

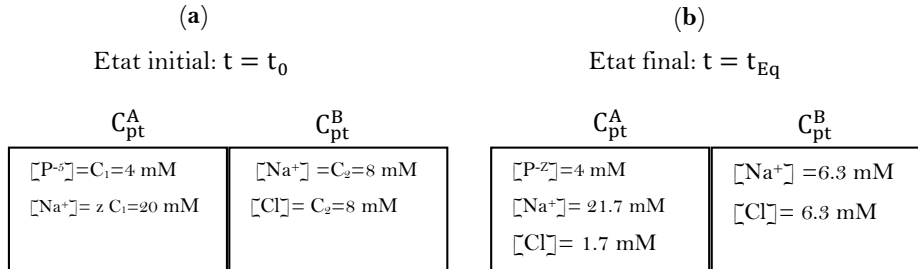


Figure 3.6: Représentation des deux compartiments, (a) : Etat initial et (b) : Etat final.

4. Calcul de la pression osmotique

$$\begin{aligned} \pi &= RT\Delta C = RT|(C_1 + zC_1 + x + x) - 2(C_2 - x)| \\ &= 0.082 \times 300|(4 + 5 \times 4 + 1.77 + 1.77) - 2(8 - 1.77)| \times 10^{-3} \\ &= 0.2 \text{ atm} \end{aligned}$$

3. 8 Phénomène d'osmose et pression osmotique

L'osmose est un phénomène physique passif qui a lieu seulement si les solutions sont séparées par une membrane à perméabilité sélective. Il se fait contre le gradient de concentration.

Autrement dit, l'osmose est le déplacement d'eau à travers une membrane sélective, du compartiment le moins concentré vers le compartiment le plus concentré.

Une membrane semi-sélective est une membrane permettant certains transferts de matière entre deux milieux qu'elle sépare, en interdisant d'autres ou plus généralement en favorisant certains par rapport à d'autres.

3.8.1 Mise en évidence de la pression osmotique

La pression osmotique a été mise en évidence pour la première fois par Dutrochet au 19^{ème} siècle. Dans un récipient A il introduit l'eau pure ensuite il plonge dans ce récipient un compartiment B contenant une solution de saccharose. Ce compartiment est surmonté par un tube capillaire et à sa base il place une membrane semi perméable parfaite (laissant passer que les molécules d'eau).

a. Initialement, l'eau va se déplacer du C_{pt}^A vers le C_{pt}^B avec un flux $\phi_0^{A \rightarrow B}$ et du C_{pt}^B vers le C_{pt}^A avec un flux $\phi_0^{B \rightarrow A}$, mais le flux $\phi_0^{A \rightarrow B} > \phi_0^{B \rightarrow A}$, donc le flux résultant (net) est égal à :

$\Delta \mu = \mu_0^{A \rightarrow B} - \mu_0^{B \rightarrow A} > 0$. Et par conséquent l'eau monte dans le tube capillaire pour atteindre une hauteur h et cesse quand $\mu_0^{A \rightarrow B} = \mu_0^{B \rightarrow A}$, autrement dit quand $\Delta \mu = 0$.

Le système atteint l'équilibre, lorsque la pression hydrostatique défini par P doit être égale à une pression antagoniste qui est la pression osmotique π .

La pression hydrostatique $P = \rho gh$, telle que ρ est la masse volumique de la solution, g est l'intensité de la pesanteur et h est la dénivellation.

La pression osmotique π est donnée par la relation de Van'Thoff :

$$\pi = RTW \quad (3.29)$$

Avec R : est la constante des gaz parfaits, T : est la température et W est l'osmolarité des molécules qui ne traversent pas la membrane.

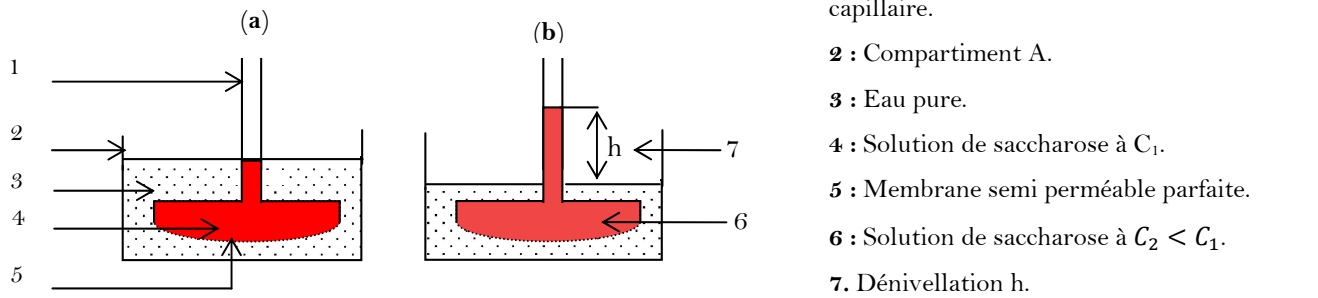


Figure 3. 7 : Schéma représentatif de l'osmomètre de Dutrochet, (a) : Etat initial et (b) : Etat final

3.8.2 Les unités de la pression osmotique

1. Dans le système international (SI), l'unité de la pression est le pascal Pa, mais on utilise aussi les correspondances suivantes : $1 \text{ bar} = 0.98 \text{ atm} = 750.06 \text{ Torr} = 750.06 \text{ mmHg} = 10^5 \text{ Pa}$.

2. Dans la loi de Van'Thoff :

a. La pression osmotique π est exprimée en Pa si $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T : est en K et l'osmolarité W est en osmol m^{-3} .

b. La pression osmotique π peut être exprimée en atm si $R = 0.082 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T : est en K et l'osmolarité W est en osmol l^{-1} .

3.8.3 Osmose inverse

L'osmose inverse est obtenue en exerçant une pression mécanique, supérieure à la pression osmotique, sur le compartiment contenant la solution la plus concentrée (le C_{pt}^A sur la **Figure 3.8**). Dans ce cas le solvant de la solution se déplace du compartiment le plus concentré vers le compartiment le moins concentré (C_{pt}^B).

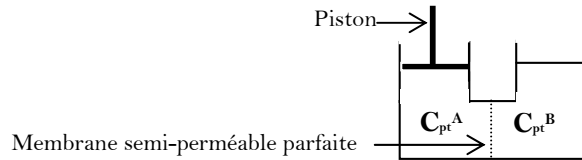


Figure 3.8 : Mise en évidence de l'osmose inverse

Pratiquement, cette technique est utilisée pour la purification des solvants de leurs polluants, par exemple le dessalement d'eau de mer, et elle peut être utilisée aussi dans le domaine d'agroalimentaire pour concentrer les solutions en diminuant la quantité de leurs solvant (concentré les jus).

Remarques importantes

1. La pression oncotique est la pression osmotique qui est due uniquement aux protéines. Pour les protéines du sang sur la membrane des capillaires, cette pression est égale à 28 mmHg.
2. Deux solutions S_1 et S_2 d'osmolarité W_1 et W_2 respectivement, sont séparées par une membrane hémiperméable (elle laisse passer que les molécules d'eau).
 - a. Si $W_1 = W_2$ on dit que les solutions S_1 et S_2 sont isotonique.
 - b. Si $W_1 > W_2$ on dit que la solution S_1 est hypertonique par rapport à la solution S_2 .
 - c. Si $W_1 < W_2$ on dit que la solution S_1 est hypotonique par rapport à la solution S_2 .

3.8.4 Teste de résistance d'une hématie (globule rouge)

Dans cette partie, on souhaite étudier le comportement d'un globule rouge (Gr) selon l'osmolarité du milieu dans lequel il est placé. Pour cela des globules rouges sont placés: premier cas : dans une solution de NaCl hypertonique, deuxième cas : dans une solution de NaCl isotonique et troisième cas : dans une solution de NaCl hypotonique par rapport au globule rouge. Sachant que les globules rouges sont en équilibre osmotique avec le plasma sanguin et que l'osmolarité d'un plasma est égale à 0.3 osmol/l.

1. On place le globule rouge dans une solution de NaCl préparée à $C_p > 9 \text{ g/l}$, donc $W_{GR} < W_{NaCl}$, le globule rouge est hypotonique par rapport à la solution. Dans ce cas le flux d'eau

sortant du GR est supérieur au flux entrant. Le GR se déshydrate et devient crénelé (voir **Figure 3.9 (a)**).

2. On place le globule rouge dans une solution de NaCl préparée à 9 g/l , donc $W_{NaCl} = W_{GR} = 0.3 \text{ osmol/l}$. Dans ce cas on n'observe aucun changement dans la forme du globule rouge car le flux d'eau entrant égal au flux d'eau sortant, autrement dit le flux net égal à zéro (voir **Figure 3.9 (b)**).

3. On place le globule rouge dans une solution de NaCl préparée à $C_p < 9 \text{ g/l}$, donc $W_{GR} > W_{NaCl}$, le globule rouge est hypertonique par rapport à la solution. Dans ce cas le flux d'eau entrant au GR est supérieur au flux d'eau sortant. Le GR devient turgescent et finisse par éclater (phénomène d'hémolyse) (voir **Figure 3.9 (c)**).

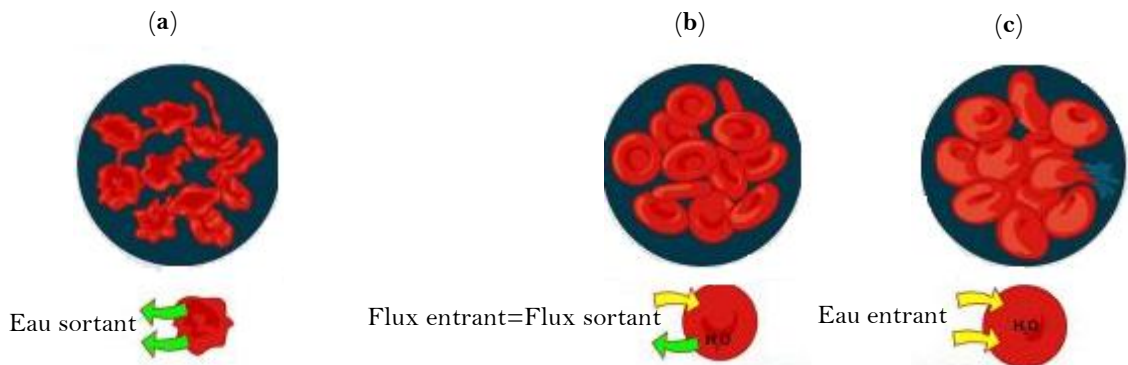


Figure 3.9: Variation du volume d'un globule rouge placé dans une solution hypertonique (a), isotonique (b) et hypotonique (c) par rapport au globule rouge.

3.9 Abaissement cryoscopique

L'abaissement cryoscopique c'est la diminution de la température de congélation d'une solution vis-à-vis de son solvant à l'état pure.

L'eau pure se congèle à $T_0 = 0 \text{ °C}$ pour une pression de 1 atm , quand on ajoute à cette eau une certaine quantité d'un soluté non volatil (NaCl par exemple), la solution obtenue se solidifie à $T_0 < 0 \text{ °C}$. La différence $\Delta T = T_0 - T_1$ est appelée l'abaissement cryoscopique.

AB : Diminution de la température d'eau dans sa phase liquide.

Le point B : $T=0 \text{ °C}$, formation du premier germe solide.

Le palier BC : $T=0 \text{ °C}$, présence de la phase liquide et solide en équilibre thermique.

Le point C : $T= 0 \text{ °C}$, disparition de la dernière goutte liquide d'eau.

CD : Diminution de la température d'eau dans sa phase solide (cristaux de glace).

Pour une solution aqueuse, la courbe de refroidissement suit la même allure que celle d'eau pure sauf que sa température de congélation T_s est inférieure à celle d'eau pure T_0 . La température de congélation d'une solution est toujours inférieure à celle de son solvant.

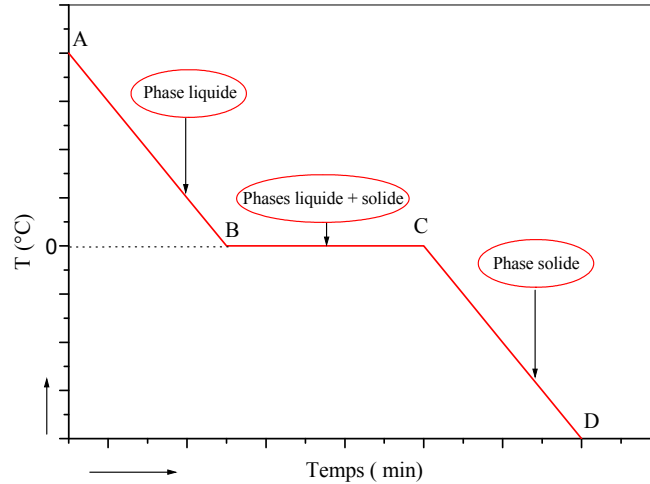


Figure 3.10 : Courbe de refroidissement d'eau pure.

Le chimiste Raoult a démontré que l'abaissement cryoscopique d'une solution est proportionnel à son osmolarité suivant sa loi suivante :

$$\Delta T = K_c \frac{n_{st}}{m_{slv}} \quad (3.38)$$

Avec : K_c est la constante cryoscopique du solvant, elle est égale à 1.85, 5.12 et 3.11 °C kg osmol⁻¹, respectivement pour l'eau, le benzène et le glycol.

n_{st} est le nombre de mole du soluté et m_{slv} est la masse du solvant.

Notons que $\frac{n_{st}}{m_{slv}}$ est la molalité de la solution.

Pratiquement cette relation peut être utilisée pour déterminer l'osmolarité des solutions :

$$W = \frac{\Delta T}{K_c} \quad (3.39)$$

Par conséquent la détermination du coefficient d'ionisation total i et le coefficient de dissociation α .

3.10 Travail osmotique W

Le travail résultant de la pression osmotique est :

$$dW = F dl \quad (3.40)$$

Avec F est une force et dl est l'unité de déplacement. D'autre part :

$$F = PS \quad (3.41)$$

Ceci implique que :

$$dW = PS dl = PdV = \pi dV \quad (3.42)$$

$$\text{Donc } W = \int_{V_i}^{V_f} \pi dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{W_f}{W_i} \quad (3.43)$$

3.11 Le travail rénal

Pour que le rein puisse fabriquer un volume V des urines, le corps doit fournir de l'énergie. Le travail rénal fourni pour fabriquer un volume V des urines est donné par la relation suivante :

$$W_{\text{Rénal}} = nRT \ln \frac{W_u}{W_s} \quad (3.44)$$

Avec n est le nombre d'osmole des urines, R est la constante des gaz parfaits, T est la température corporelle (elle est égale à 310 K), W_u et W_s sont respectivement l'osmolarité des urines et du sang.

b. Exemple d'application

Un sujet élimine 1l d'urine chaque 24 h, l'osmolarité de ses urines est $W_u = 1.2 \text{ osmol/l}$.

1. Calculer le travail rénal de ce sujet.
2. On fait boire d'avantage ce sujet, dans ce cas il va éliminer 2l d'urine chaque 24h, l'osmolarité de ces urines est $W_u = 0.6 \text{ osmol/l}$.

Calculer le travail rénal dans ce deuxième cas.

On donne l'osmolarité du sang $W_s = 0.3 \text{ osmol/l}$.

Solution

$$W_{\text{Rénal}} = nRT \ln \frac{W_u}{W_s}$$

1. $W_u = 1.2 \text{ osmol/l}$, donc $n = 1.2 \times 1 = 1.2 \text{ osmol}$, $W_{\text{Rénal}} = 1.2 \times 8.32 \times 310 \ln \frac{1.2}{0.3} = 4290 \text{ J}$.

2. $W'_u = 0.6 \text{ osmol/l}$, donc $n = 0.6 \times 2 = 1.2 \text{ osmol}$, on remarque que le nombre d'osmole éliminé avant et après le traitement sont égaux.

$$W_{\text{Rénal}} = 1.2 \times 8.32 \times 310 \ln \frac{0.6}{0.3} = 2154 \text{ J.}$$

Nous constatons que le travail rénal après le traitement est égal à la moitié de celui avant traitement.