

Cours N°2 et 3 : Échanges membranaires.

Introduction

La vie dépend d'un transport permanent de molécules : du milieu extérieur vers les cellules du milieu intérieur, entre les tissus, entre les cellules...

Les mécanismes de fonctionnement obéissent à des règles communes, notamment par l'intermédiaire des **membranes** qui permettent un **transfert sélectif**. Il existe des transports **passifs** et **actifs**. Les transports passifs ont pour origine une « force » physique extérieure qui peut-être :

- Une différence de **concentration**.
- Une différence de **pression hydrostatique**.
- Une différence de **potentiel électrique**.

Solutions

Une solution est un **mélange dispersé en phase liquide de différentes molécules** :

- Un **solvant**, qui constitue les molécules les plus nombreuses.
- Un ou plusieurs **solutés**, qui est une substance dissoute.

Il existe entre ceux-ci (solvant-solvant, solvant-soluté, soluté-soluté) des forces intermoléculaires conduisant à des interactions, ce qui donne des énergies de liaisons (ce qui est un peu différent pour les gaz).

Une solution idéale est une solution dans laquelle les forces intermoléculaires sont égales, ce qui est vrai pour les solutions diluées [ce qu'on étudie nous].

Une solution est caractérisée par la nature de ses constituants, et c'est pourquoi nous étudions les proportions, par l'intermédiaire des concentrations.

I. Les concentrations

A. Concentration pondérale

La **concentration pondérale**, notée C_p , est donnée par la relation :

$$C_p = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

Avec :

- C_p : concentration pondérale généralement donnée en g.L^{-1} .
- $m_{\text{soluté}}$: **masse du soluté** en **g** ou **kg** dans l'unité internationale.
- V_{solution} : **volume de la solution** (ou du solvant pour simplification) en **L** ou en m^3 dans l'unité internationale.

[Par chance, le gramme par litre, unité utilisée pour vos calculs, est équivalent au kilogramme par mètre cube, l'unité internationale, obligatoire pour une bonne homogénéisation.]

$$1 \text{ g.L}^{-1} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$$

B. Concentration molaire ou molarité

La **concentration molaire**, ou **molarité**, notée C_m , est donnée par la relation :

$$C_m = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

Avec :

- C_m : concentration molaire généralement donnée en **mol.L⁻¹** [pas une unité SI attention !].
- $n_{\text{soluté}}$: **nombre de moles du soluté en mol** dans l'unité internationale.
- V_{solution} : **volume de la solution en L** ou **m³** dans l'unité internationale.

En partant de $n = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}}$, avec $M_{\text{soluté}}$ la masse molaire du soluté généralement donnée en g.mol⁻¹,

on trouve $C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} V_{\text{solution}}}$, d'où, en introduisant la concentration pondérale :

$$C_m = \frac{C_p}{M_{\text{soluté}}}$$

Un litre d'eau pèse un kilo. Elle a donc une concentration pondérale de 1000 g.L⁻¹. De plus, sa masse molaire est de 18 g.mol⁻¹ (O : 16 g.mol⁻¹ et H : 1 g.mol⁻¹). On peut donc calculer sa concentration molaire :

$$C_{m_{\text{eau}}} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol.L}^{-1}$$

[La concentration molaire de l'eau est à connaître par cœur !]

C. Concentration molale ou molalité

La **concentration molale**, ou **molalité**, notée C_{molale} , est donnée par la relation :

$$C_{\text{molale}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}}$$

Avec :

- C_{molale} : concentration molale, généralement donnée en **mol.kg⁻¹ [de solvant]** [pas une unité SI, attention !].
- $n_{\text{soluté}}$: **nombre de moles de soluté en mol** dans l'unité internationale.
- m_{solvant} : **masse de solvant en kg** dans l'unité internationale.

Il y a des situations où le volume de la solution est quasiment égal au volume du solvant, notamment quand les solutés sont de petits, et d'autres situations où le volume de la solution est bien différent du volume du solvant, quand les solutés sont de taille non-négligeable.

A titre indicatif, confondre concentration molaire et concentration molale pour le plasma conduit à une erreur d'environ 7% [à cause de la taille des protéines].

D. Osmolarité

L'**osmolarité**, notée C_{osm} ou ω , est le nombre **total** de moles de tous les **solutés** par litre de solution.

Par exemple, pour le CaCl_2 .

	CaCl_2	\rightarrow	Ca^{2+}	2Cl^-	TOTAL
État initial	$n_i = 1 \text{ mol}$	\rightarrow	0	0	
État final	$n_i - x_{\text{max}} = 0$	\rightarrow	$x_{\text{max}} = 1 \text{ mol}$	$2 x_{\text{max}} = 2 \text{ mol}$	$1 + 2 = 3 \text{ osmol}$

Pour le protéinate de sodium $\text{P}(\text{Na})_{45}$.

	$\text{P}(\text{Na})_{45}$	\rightarrow	P^{45-}	45Na^+	TOTAL
État initial	$n_i = 1 \text{ mol}$	\rightarrow	0	0	
État final	$n_i - x_{\text{max}} = 0$	\rightarrow	$x_{\text{max}} = 1 \text{ mol}$	$45 x_{\text{max}} = 45 \text{ mol}$	$1 + 45 = 46 \text{ osmol}$

L'osmolarité est donnée par la relation :

$$\omega = \frac{n_{\text{solutés}}}{V_{\text{solution}}}$$

On compte le **nombre total de moles** pour $n_{\text{solutés}}$, donc **après dissociation** pour les électrolytes. Pour les molécules non-électrolytes (non-dissociées ou solides), l'osmolarité est la molarité.

Pour un cas général, la relation pratique suivante est utilisée :

$$\omega = C_m [1 + (v - 1) \alpha]$$

Avec :

- ω : **osmolarité** généralement donnée en **osmol.L⁻¹**.
- C_m : concentration molaire du **soluté à l'état non-dissocié** généralement en **mol.L⁻¹**.
- v : nombre de **particules dissociées**. [Pour CaCl_2 , on a, après dissociation 1 Ca^{2+} et 2 Cl^- , soit 3 particules dissociées. Pour $\text{P}(\text{Na})_{45}$, on a, après dissociation, 1 P^{45-} et 45 Na^+ , soit 46 particules dissociées.]
- α : **coefficient de dissociation** de la particule.

[Le coefficient de dissociation est en quelque sorte le pourcentage de particules dissociées par rapport à la molécule de départ. Il est forcément compris entre 0 et 1. S'il est de 0, aucune dissociation n'est observée (électrolyte faible). S'il est de 1, la molécule se dissocie totalement (électrolyte fort).

Par exemple, pour la molécule CaCl_2 , caractérisé par un coefficient de dissociation α quelconque, on aura le tableau suivant :

	CaCl_2	\rightarrow	Ca^{2+}	2Cl^-
État initial	$n_i = 1 \text{ mol}$	\rightarrow	0	0
État final	$n_{\text{final}} = n_i (1 - \alpha)$	\rightarrow	$n_{\text{final}} = n_i \times \alpha$	$n_{\text{final}} = n_i \times \alpha$

Au pire, un petit coup d'œil sur les cours de chimie G du premier semestre...]

E. Concentration équivalente

La concentration équivalente d'un ion donné est le nombre d'équivalents (de cet ion) libérés **si la dissociation de l'électrolyte était totale** [Pas de coefficient de dissociation dans un calcul de concentration équivalente !!!].

Un équivalent est un ensemble d'ions identiques portant une charge de 1 Faraday, soit 96500 coulombs.

La concentration équivalente permet de connaître la quantité (en équivalents) de charges électriques présentes dans la solution. Elle ne concerne que les électrolytes (la concentration équivalente d'une molécule non chargée est nulle). Elle dépend de la valence de l'ion.

On peut la trouver facilement :

$$C_{eq} = |z| \cdot C_{m(ion)}$$

Avec :

- C_{eq} : concentration équivalente généralement donnée en eq.L^{-1} .
- z : **valence** de l'ion.
- $C_{m(ion)}$: concentration molaire de l'ion, **après dissociation totale** !

La règle de l'**électroneutralité** fait qu'il y aura systématiquement **autant de charges négatives que positives**. Ainsi, la concentration équivalente des charges négatives sera forcément la même que la concentration équivalente des charges positives.

Par exemple, si on prend une solution de NaCl, on aura en solution du Na^+ et du Cl^- , et on aura $C_{eq}(\text{Na}^+) = C_{eq}(\text{Cl}^-)$.

F. Fraction molaire

La fraction molaire d'un soluté, notée X_e , est donnée par la relation :

$$X_e = \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{total}}}$$

Avec :

- X_e : fraction molaire du soluté, compris entre 0 et 1.
- $n_{\text{soluté}}$: nombre de moles du soluté.
- n_{total} : nombre de moles total [solvant(s) + soluté(s)].

La fraction molaire de l'eau, notée $X_{\text{H}_2\text{O}}$, est donnée par la relation :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{total}}}$$

On peut donc relier la concentration molale à la fraction molaire.

$$C_{\text{molale}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{X_e \cdot n_{\text{total}}}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{total}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{X_e}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

[$n_{\text{soluté}} = X_e \cdot n_{\text{total}}$ et $n_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{total}}$, d'après les relations des fractions molaires]

On pose $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, d'où :

$$C_{\text{molale}} = \frac{X_e}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

On a également :

$$C_{\text{molale}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{total}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Car on a $n_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{total}}$.

De plus, on a $n_{\text{total}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \approx n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{pH}_2\text{O}} \cdot V_{\text{solution}}$

$$C_{\text{molale}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{total}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{pH}_2\text{O}} \cdot V_{\text{solution}}}$$

[On pourrait passer directement de m_{solvant} à $C_{\text{pH}_2\text{O}} \cdot V_{\text{solution}}$ mais on n'aurait pas introduit la fraction aqueuse.]

On a ensuite $C_m = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$ pour arriver enfin à :

$$C_{\text{molale}} = \frac{C_m}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{pH}_2\text{O}}}$$

Avec :

- C_{molale} : concentration molale, généralement donnée en **mol.kg⁻¹**.
- C_m : concentration molaire généralement donnée en **mol.L⁻¹**.
- $X_{\text{H}_2\text{O}}$: fraction molaire de l'eau, proche de 1.
- $C_{\text{pH}_2\text{O}}$: concentration pondérale de l'eau, équivalente à **1000 kg.L⁻¹**.

[c'est pas exactement la formule qui nous a été donnée dans le cours l'année dernière mais après des recherches de ma part, je me rend bien compte que ce qu'elle avait écrit dans son poly n'était pas correct, ou alors que l'explication rationnelle conduisant à son résultat m'a échappé...]

Pour les curieux qui ne me font pas confiance et qui veulent absolument apprendre ce que donne le prof, avec les erreurs que ça peut contenir, voici ce qu'elle avait écrit :

$$C_{\text{molale}} = \frac{C_{\text{molaire}}}{\Phi}$$

*Avec Φ la fraction aqueuse = $1 - [10^{-3} \cdot \text{cccn prot (g.L}^{-1}\text{)]}$
peu différente de 0,93 car normalement, il y a 70 g.L⁻¹ de protéines dans le plasma]*

II. Déplacements moléculaires dans les solutions

Avant d'étudier les différentes formes de déplacements moléculaires dans les solutions, il est bon de revenir sur quelques propriétés des membranes dont ils dépendent.

Il existe plusieurs types de membranes :

- La **membrane dialysante** laisse passer le **solvant** (généralement l'eau) et les **petites molécules** (comme les ions).
- La **membrane hémiperméable** ne laisse passer **que le solvant** (généralement l'eau).

Les membranes biologiques sont le plus souvent plus compliquées, on dit qu'elles sont sélectives.

- La **paroi capillaire** (représentée par le rein artificiel) est une **membrane dialysante**.
- La **paroi cellulaire** est une **membrane hémiperméable**.

A. Diffusion

Une **différence de concentration** entre deux points de l'espace provoque un mouvement des molécules. Ce **mouvement aléatoire et incessant** est dû à une **agitation thermique** d'origine brownienne. Il est fonction des **interactions** entre les solutés et le solvant, entre les particules de solvant entre elles et de la **température**.

Les molécules rebondissent en fait les unes contre les autres et finissent par « occuper » tout le volume utile disponible, et donc, lorsque l'**équilibre** est atteint, la concentration est égale en tout point de la solution.

Pour caractériser la diffusion, on considère le débit de matière $\frac{dn}{dt}$ qui traverse la section de surface S par unité de temps.

Le débit est fonction de la surface, de la différence de concentration par unité de longueur (gradient de concentration), d'un coefficient de diffusion D caractéristique du système soluté/solvant et dépendant de la température [si besoin revoir le premier cours]. Son expression est donnée par la loi de FICK.

1. Diffusion libre en l'absence de membrane

a. Débit de matière

Le débit se définit comme le nombre de moles traversant une surface S de l'espace par unité de temps. Il peut également s'agir d'un débit moléculaire (exprimé en molécules.s⁻¹), d'un débit massique (exprimé en kg.s⁻¹), d'un débit volumique (exprimé en m³.s⁻¹) etc...

La **première loi de FICK** s'écrit :

$$J_d = \frac{dn}{dt} = -D \times S \text{ grad } C = -D \times S \frac{dC}{dx}$$

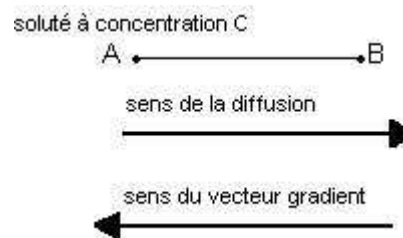
Avec :

- J_d : **débit diffusif** de matière en **mol.s⁻¹**.
- dn : quantité de matière qui a diffusé en **mol**.
- dt : temps qui s'est écoulé pendant la diffusion en **s**.
- D : **coefficient de diffusion libre** en **m².s⁻¹**.
- S : **surface d'échange** en **m²**.
- grad C = $\frac{dC}{dx}$: **gradient de concentration** du soluté en **mol.m⁻⁴**.

[Le gradient de concentration est en mol.m^{-4} car il faut exprimer la concentration C dans son unité internationale, soit en mol.m^{-3} , vu que l'unité internationale du volume est le mètre cube. Le terme dx représente une longueur, il s'exprime donc en mètre. On a bien un gradient de concentration en mol.m^{-4} .]

La loi de Fick a été démontrée pour une concentration molale et non pour une concentration molaire. Cependant, pour les solutions très diluées (le cas pour notre étude), la confusion molalité et molarité est possible.

[Il y a un « - » car le gradient est négatif. Or le débit est forcément positif, donc le « - » permet d'avoir ce débit positif. Pour vos calculs, prenez un gradient positif en faisant la plus grosse concentration moins la plus petite, et enlevez le « - », mais lors d'un QCM, si l'on vous propose des formules littérales, n'oubliez pas le « - ».]



Le débit de solvant n'est pas toujours négligeable, comme pour le phénomène de l'**osmose** (diffusion de solvant SANS diffusion de soluté [voir plus loin]). Il est donné par la relation :

$$J_{d\text{H}_2\text{O}} = +D_{\text{H}_2\text{O}} S \frac{dC_{\text{osm}}}{dx}$$

Avec $\frac{dC_{\text{osm}}}{dx}$ gradient de concentration osmolale (ou osmolaire après approximation).

[Le solvant diffuse **dans le sens du gradient**, donc celui-ci est positif, d'où le signe + dans la relation (ou l'absence de signe -).]

b. Flux

Le flux est le **débit par unité de surface**.

$$\phi = \frac{J}{S} = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dC}{dx}$$

Avec :

- Φ : le flux de diffusion libre, exprimé en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ dans l'unité internationale, ou bien en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

c. Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D tient compte de deux forces antagonistes, si l'on assimile les molécules à des sphères :

- Une force motrice due à l'agitation et proportionnelle à la température T .
- Une force résistante de frottement, dépendant de la **viscosité du milieu**.

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

Avec :

- D : coefficient de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.
 - k : constante de Boltzmann, équivalente à $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.
 - T : température absolue en **K**.
 - f : **coefficient de friction** en kg.s^{-1} dans l'unité internationale. [trouvée grâce aux équations de dimensions. Physique, quand tu nous tiens...]
- La loi de Stokes donne $f = 6 \times \pi \times \eta \times r$ avec η la viscosité du solvant et r le rayon de la molécule de soluté.

d. Conventions de notation

A partir de $k = \frac{R}{N_0}$ et de $D = \frac{kT}{f}$, on a :

$$D = \frac{RT}{N_0 \cdot f}$$

Avec N_0 le nombre d'Avogadro, équivalent à $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

On pose la **mobilité mécanique molaire b**, donnée par la relation $b = \frac{1}{N_0 \cdot f}$, qui **augmente avec la température** et **diminue avec la taille des molécules**.

(On peut aussi définir la **mobilité mécanique moléculaire b'**, inverse du coefficient de friction f.)

Le coefficient de diffusion s'écrit alors, selon la **loi d'Einstein** :

$$D = RTb$$

Avec :

- D : coefficient de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. [On peut aussi le trouver en $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$]
- R : constante des gaz parfaits.
- T : température absolue en **K**.
- b : mobilité mécanique molaire en $\text{m}^2.\text{mol}.\text{J}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ou en mol.s.kg^{-1} .

« Résistance » au déplacement des molécules.

La résistance au déplacement des molécules est liée aux forces de frottement et aux interactions. Plus une molécule est volumineuse (soluté) et plus le liquide (solvant) est visqueux, moins elle se déplace facilement.

Comme on considère habituellement les systèmes à l'échelle molaire, on a, si toutes les molécules se déplacent à la même vitesse v et si les molécules sont sphériques de rayon r et que la viscosité du solvant est η , on a un coefficient de frottement f, donné par la relation $f = 6 \times \pi \times \eta \times r$

On peut définir un coefficient de friction molaire, équivalent à $N_0 \cdot f$; d'où b, mobilité mécanique molaire et $b = \frac{1}{N_0 \cdot f}$

(b augmente avec la température et diminue avec la taille des molécules. On peut aussi définir la mobilité mécanique moléculaire b', inverse du coefficient de friction f.)

Le débit de matière, en cas d'absence de membrane, s'écrit alors :

$$J_d = -RTb S \text{ grad } C = -RTb S \frac{dC}{dx}$$

Comme $C_{\text{molaire}} = \frac{X_e}{M_{H_2O}}$, on peut écrire :

$$J_d = \frac{-RTb}{M_{H_2O}} S \text{ grad } X_e$$

Le solvant aussi diffuse, mais **dans le sens du gradient**.

$$J_{d H_2O} = \frac{+RTb_{H_2O}}{M_{H_2O}} S \text{ grad } X_{H_2O}$$

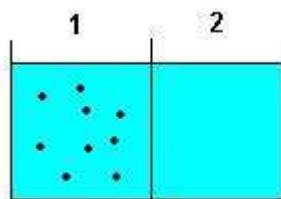
2. Diffusion à travers une membrane

Il existe **différents types de transports trans-membranaire** :

- Des transports **actifs**. L'énergie nécessaire pour ce transport est fournie par un **mécanisme membranaire**.
- Des transports **passifs**. L'énergie nécessaire pour ce transport est fournie par un **mécanisme non-membranaire**.

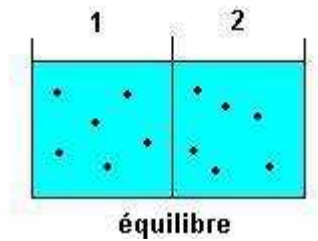
Il faut introduire la notion de **perméabilité sélective**, où interviennent les **pores** membranaires, la **taille** des molécules et leurs **masses** (point de coupure).

Prenons un récipient, contenant deux compartiments séparés par une membrane. On ajoute des molécules dans le compartiment 1 (à $t = 0$).



Si la membrane est **perméable**, elle laisse passer les molécules de soluté. C'est aussi qu'intervient le rôle du **diamètre des pores**. Si celui-ci est plus grand que la molécule, la membrane va être perméable et le coefficient de diffusion D sera maximal. Si celui-ci est plus petit que la molécule, la membrane ne va pas être perméable et le coefficient de diffusion D sera nul : on dit que la perméabilité est nulle. Si la situation est entre les deux (si les molécules n'ont pas toutes la même taille par exemple), la perméabilité est partielle.

A l'équilibre, pour une membrane perméable, la concentration de soluté en 1 est égale à la concentration de soluté en 2.

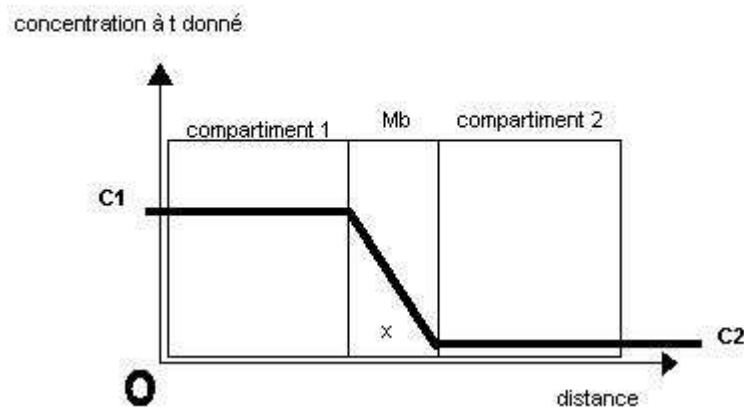


Le phénomène macroscopique observé est le **transport de matière par diffusion**, donné par la **loi de FICK**.

On considère le débit de matière $\frac{dn}{dt}$ qui traverse la membrane S séparant deux milieux. Le débit est fonction de la surface, de la différence de concentration par unité de longueur (gradient de concentration) et d'un coefficient de diffusion D caractéristique du système soluté/solvant et dépendant de la température.

Pour étudier ce phénomène, il faut poser des hypothèses :

- La membrane est unidimensionnelle. Cela induit un débit conservatif dans la membrane, il n'y a pas d'accumulation de soluté dans celle-ci et $\frac{dJ}{dx} = 0$ (Attention ! $\frac{dJ}{dx}$ n'est pas nul dans le reste du système, du moins pas tant que l'équilibre n'est pas atteint. Il est maximal à $t = 0$. Il est la résultante de deux flux : celui de 1 à 2 et celui de 2 à 1).



- Les gradients sont unidirectionnels et perpendiculaires à la surface membranaire.

a. Débit de matière

Le débit de matière est donné par la première loi de Fick :

$$J_d = \frac{dn}{dt} = -D_{\text{libre}} \times S_{\text{pores}} \text{grad } C = -D_{\text{libre}} \times S_{\text{pores}} \frac{dC}{dx}$$

Avec :

- J_d : **débit diffusif** de matière en mol.s^{-1} .
- $\text{grad } C = \frac{dC}{dx}$: **gradient de concentration** du soluté en mol.m^{-4} .

Le débit de solvant n'est pas toujours négligeable, comme pour le phénomène de l'**osmose** (diffusion de solvant SANS diffusion de soluté [voir plus loin]). Il est donné par la relation :

$$J_{d\text{H}_2\text{O}} = +D_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{pores}} \frac{dC_{\text{osm}}}{dx}$$

Avec $\frac{dC_{\text{osm}}}{dx}$ gradient de concentration osmolale (ou osmolaire après approximation).

[Le solvant diffuse **dans le sens du gradient**, donc celui-ci est positif, d'où le signe + dans la relation (ou l'absence de signe -).]

b. Flux

Le flux est le **débit par unité de surface**.

$$\phi = \frac{J}{S_m} = \frac{1}{S_m} \frac{dn}{dt} = -D_{(\text{libre})} \frac{S_{\text{pores}}}{S_m} \frac{\Delta C}{\Delta x} = -P \Delta C$$

Avec :

- Φ : le flux de diffusion libre, exprimé en **mol.m².s⁻¹** dans l'unité internationale, ou bien en **kg.m².s⁻¹**.
- P : perméabilité du soluté à travers la membrane en **m.s⁻¹** (vitesse), dépendante de la diffusibilité dans la membrane et de l'épaisseur de celle-ci, équivalente à :

$$P = \frac{-D_{(\text{libre})} S_{\text{pores}}}{\Delta x S_m}$$

c. Conventions de notation

$$J_d = -D_{\text{libre}} S_{\text{pores}} \frac{dC}{dx} = -P S_m \Delta C$$

Avec :

- S_{pores} représentant la surface **utile** d'échange de la membrane, soit la surface totale des pores membranaires en **m²**.
- S_m représentant la surface membranaire totale en **m²**.
- $\frac{dC}{dx}$: gradient de concentration à **travers la membrane de surface d'échange utile** S_{pores} en **mol.m⁻⁴**.
- D : coefficient de diffusion **libre** molaire du soluté **à travers les pores membranaires** qui peut s'exprimer par $D = RTb$ où b est la mobilité mécanique molaire du soluté dans les pores de la membrane en **m².s⁻¹**.

Si le flux est conservatif ($\frac{d^2 C}{dx^2} = 0$), alors :

$$|J_d| = D_{\text{libre}} S_{\text{pores}} \frac{|\Delta C|}{e}$$

Avec e épaisseur de la membrane en m.

On peut introduire la notion de débit volumique diffusif pour le solvant :

$$Q_{dH_2O} = + D_{H_2O} V_{H_2O} S_{pores} \frac{dC_{osm}}{dx}$$

Avec :

- Q_{dH_2O} : débit **volumique** diffusif de solvant en $m^3.s^{-1}$.
- V_{H_2O} volume molaire de l'eau en $m^3.mol^{-1}$.

Cela illustre bien le fait que l'équilibre de diffusion de l'eau (lorsque $Q_{dH_2O} = 0$) se traduit par l'**égalité des osmolalités dans chaque compartiment**.

B. Convection (ou filtration)

Dans ce type de déplacement, les molécules sont entraînées par une **force extérieure** au système **dans une direction et un sens bien déterminés**.

Les molécules ne dépensent donc pas d'énergie, mais **il faut fournir de l'énergie au système pour que le déplacement ait lieu**.

Des molécules de **solvant ET** de **soluté** sont **identiquement entraînées** (exemple pour le sang : plasma, ions et protéines...).

Le déplacement des molécules est induit par un gradient de pression hydrostatique.

1. Débit convectif en l'absence de membrane

Le **débit convectif de solvant J_F** , souvent appelé débit de filtration, s'écrit :

$$J_F = -b_{H_2O} S \text{ grad } P$$

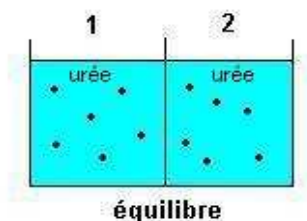
Avec :

- J_F : débit convectif de solvant, ou débit de filtration, en $mol.s^{-1}$.
- b_{H_2O} : mobilité mécanique molaire de l'eau en $m^2.mol.J^{-1}.s^{-1}$ ou en $mol.s.kg^{-1}$.
- S : surface d'échange de la membrane en m^2 .
- $\text{grad } P$: gradient de pression en $Pa.m^{-1}$.

Le **débit convectif de soluté J_S** est égal au produit du débit de filtration J_F par la concentration molaire du soluté C :

$$J_S = J_F \times C$$

2. Transfert convectif en présence d'une membrane



On considère le système suivant. Le solvant est l'eau. La concentration d'urée en 1 est équivalente à celle en 2.

Si l'on applique une pression ΔP sur le compartiment 2, il va y avoir passage de solution (**eau + urée**) de 2 vers 1 : c'est ce qu'on appelle la **filtration**.

a. Débit convectif de solvant en présence de membrane

La filtration est induite par une différence de pression de part et d'autre de la membrane de **surface d'échange S** [surface des pores].

$$J_F = -b_{H_2O} S \text{ grad } P = -b_{H_2O} S \frac{dP}{dx} = -b_{H_2O} S \frac{\Delta P}{e}$$

Avec :

- J_F : débit convectif de solvant en **mol.s⁻¹**.
- b_{H_2O} : mobilité mécanique molaire de l'eau en **m².mol.J⁻¹.s⁻¹** ou en **mol.s.kg⁻¹**.
- S : surface d'échange de la membrane en **m²**.
- e : épaisseur de la membrane en **m**.

On peut poser le débit volumique de solvant $Q_F = J_F \cdot V_{H_2O}$ où V_{H_2O} est le volume molaire de l'eau en **m³.mol⁻¹**.

$$|Q_F| = -b_{H_2O} V_{H_2O} S \frac{|\Delta P|}{e}$$

Avec :

- Q_F : débit volumique de solvant en **m³.s⁻¹**.
- b_{H_2O} : mobilité mécanique molaire de l'eau en **m².mol.J⁻¹.s⁻¹** ou en **mol.s.kg⁻¹**.
- V_{H_2O} : le volume molaire de l'eau en **m³.mol⁻¹**.
- S : surface d'échange de la membrane en **m²**.
- e : épaisseur de la membrane en **m**.

On pose

$$L_H = \frac{b_{H_2O} V_{H_2O}}{e}$$

D'où :

$$Q_F = -L_H S \Delta P$$

Avec :

- Q_F : débit volumique de solvant en **m³.s⁻¹**.
- L_H : **perméabilité hydraulique** en **m.s⁻¹.Pa⁻¹** dans l'unité internationale ou en **m³.N⁻¹.s⁻¹**.
- S : surface d'échange de la membrane en **m²**.

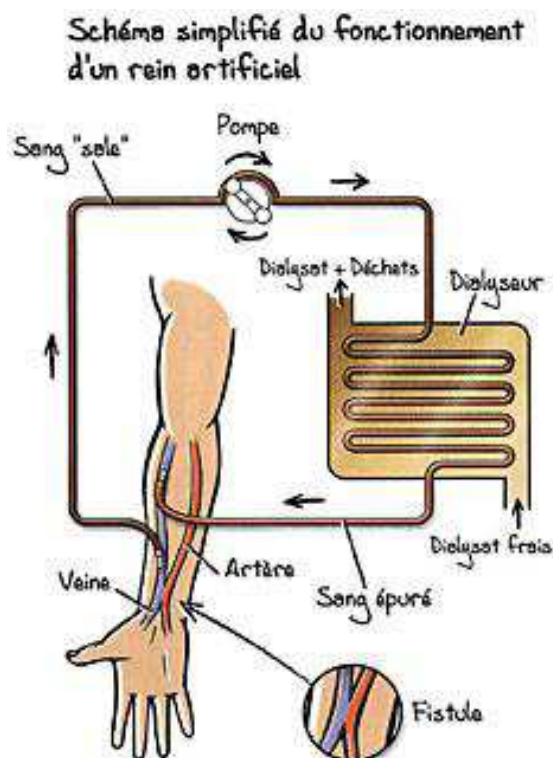
b. Dialyse

Rein normal (fonctions)	Rein malade (problèmes)
Régularise le taux de sodium et la quantité d'eau.	Entraîne un surplus de liquide.
Élimine les déchets.	N'élimine pas les déchets tels que : <ul style="list-style-type: none">- L'urée- La créatinine- Le potassium
Produit des hormones	Dérègle la production d'hormones contrôlant : <ul style="list-style-type: none">- La pression artérielle- La production de globules rouges- L'absorption de calcium

Le traitement est une greffe de rein, placé un peu au-dessus de la vessie.

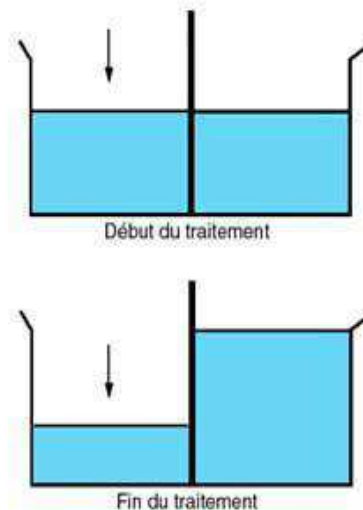
En attendant le greffon, on réalise une dialyse péritonéale : on introduit une solution glucosée hypertonique au plasma, sans urée, sans créatinine et sans phosphore, pour qu'il y ait diffusion entre les vaisseaux et la cavité péritonéale à travers le péritoine (qui est une membrane dialysante) et pour qu'il ait osmose pour l'eau.

c. Hémodialyse



d. Ultrafiltration

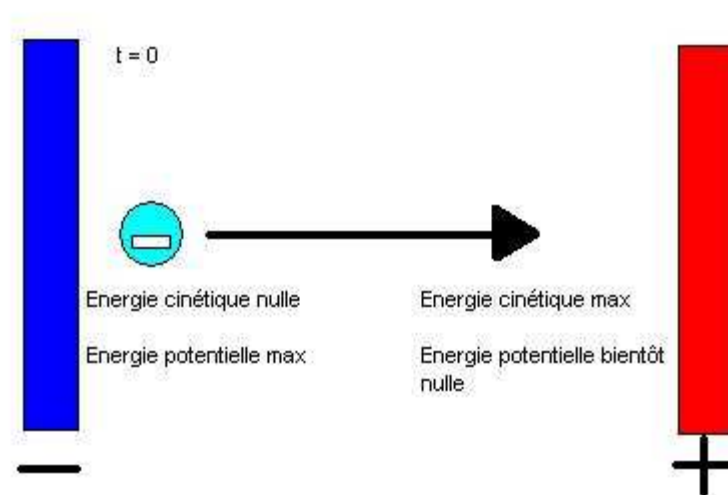
C'est ce phénomène qui va permettre de corriger l'excès de liquide dans le sang du malade. On exerce une pression sur le compartiment sanguin, l'eau en excès traverse la membrane et rejoint le dialysat (assure le transfert convectif eau + solutés).



C. Migration électrique

- Il existe une **force** due à l'application d'un **champ électrique** sur la molécule **de direction et de sens définis**.
- L'énergie nécessaire au déplacement provient de l'**énergie potentielle** de la molécule.
- Le déplacement ne s'effectue donc qu'au prix d'une **diminution de cette énergie potentielle**.

Ainsi, le déplacement des molécules est induit par un gradient de potentiel.



La migration électrique est due aux forces coulombiennes, elle n'intéresse donc que les ions.

Le débit molaire électrique J_e est donné par la relation :

$$J_e = -z F b S C \text{ grad } V$$

Avec :

- J_e : débit molaire électrique.
- z : valence de l'ion (positive pour les cations et négative pour les anions).
- F : Faraday (96500 C)
- zF représente la charge portée par une mole d'ion.
- b : mobilité mécanique molaire en $\text{m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou en $\text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- S : surface d'échange en m^2 .
- C : concentration molaire du soluté en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
- $\text{grad } V$: gradient de potentiel en $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$.

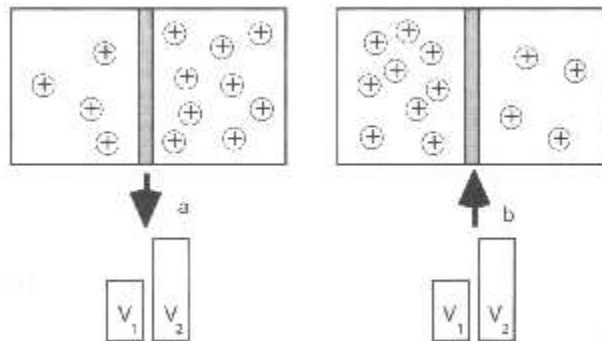
Par convention, on a :

$$J_e = -u S C \text{ grad } V$$

Avec u la mobilité électrique molaire de l'ion en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ donnée par :

$$u = z F b = z F \frac{D}{RT}$$

Cela marche de la même façon qu'il y ait une membrane ou pas, la seule différence résidant dans la surface S d'échange (surface des pores lors de la présence d'une membrane)



Si le gradient de potentiel est proportionnel à la membrane :

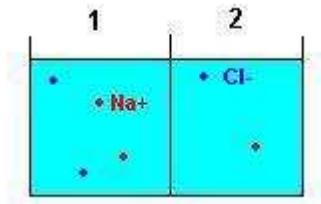
$$J_e = -u S C \frac{dV}{dx}$$

De plus, on note I le courant électrique généré par le transfert des ions, donné par $I = z F J$

Si l'ion est positif, I est dans le sens du flux.

Si l'ion est négatif, I est dans le sens opposé du flux.

1. Relation de Nernst



Considérons ce système, constitué de 2 compartiments séparés par une membrane. $C_1 > C_2$. Il existe un flux diffusif d'ion du compartiment 1 vers le compartiment 2. Pour annuler ce flux, il faut une différence de potentiel ΔV (ddp) choisie de façon que le flux électrique annule le flux diffusif (ΔV aussi appelée potentiel d'équilibre de l'ion i notée V_{ieq}).

Le potentiel d'équilibre d'un ion exprime donc la valeur de la différence de potentiel qui apparaît à l'équilibre quand une membrane sépare 2 milieux contenant la **même espèce ionique** à la concentration C_1 du côté 1 et C_2 du côté 2.

Le débit d'un ion est donc donné par la résultante du débit électrique et du débit diffusif. L'ion est en équilibre quand ce débit est nul.

$$J_i = \left[-z_i F b_i S C_i \frac{dV}{dx} \right] + \left[-RT b_i S \frac{dC_i}{dx} \right] = 0$$

On en déduit :

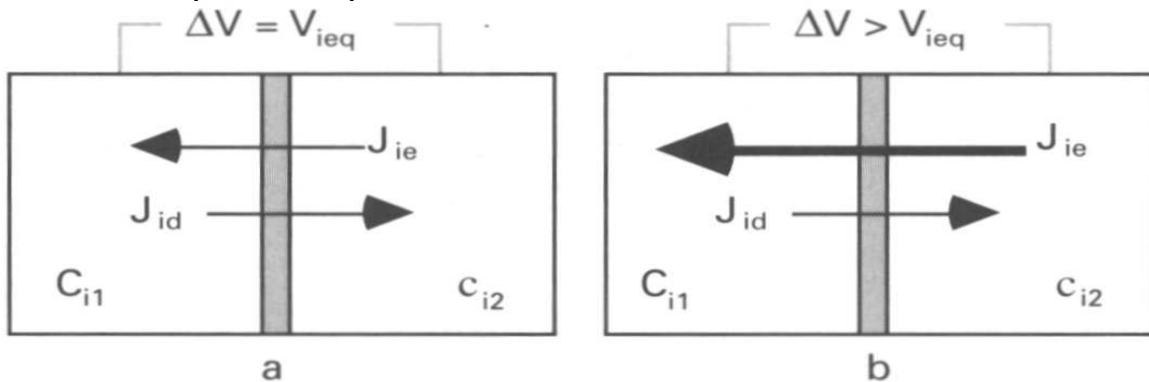
$$dV = \frac{-RT}{z_i F} \frac{dC_i}{C_i}$$

d'où :

$$V_2 - V_1 = \frac{-RT}{z_i F} \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$

Le potentiel d'équilibre d'un ion vis-à-vis d'une membrane donnée traduit la différence de concentration de cet ion donné et la différence de potentiel électrique qui serait responsable du même effet, c'est-à-dire du même flux de cet ion considéré à travers la membrane.

On peut illustrer ce phénomène par le schéma suivant :



Sur le schéma a, $\Delta V = V_{ieq}$, l'ion est en équilibre, le débit électrique est équivalent au débit diffusif. Le flux est donc nul.

Sur le schéma b, $\Delta V > V_{ieq}$, l'ion n'est pas en équilibre et le débit électrique est supérieur au débit diffusif, le flux n'est pas nul.

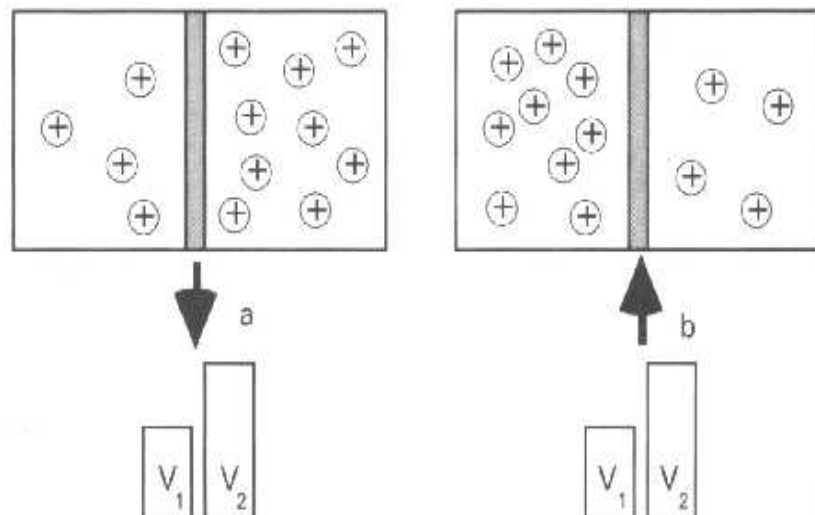
En cas d'existence d'une différence de potentiel V entre les 2 compartiments (de part et d'autre de la membrane), différente du potentiel d'équilibre de l'ion i , il existe un flux net appelé **flux électrodiffusif**.

Il existe donc un courant donné par la relation $I_i = z F J e_i$ avec I_i l'intensité du courant.
 ($J e_i$ et $I_i = 0$ si la différence de potentiel est équivalente à $V_{i_{eq}}$.)

On peut écrire : $I_i = g_i (V - V_{i_{eq}})$ où g_i est la conductance membranaire spécifique de l'ion i (dimension inverse d'une résistance électrique).

Cependant, à la différence d'une conductance électrique classique, g n'est pas un coefficient de proportion linéaire, g dépend de C_i , de z_i et de b_i puisque g augmente quand C_i , z_i et b_i augmentent.

Le sens des gradients de concentration et celui du gradient de potentiel correspondent à ceux observés en cas de cations.



Pour le schéma a, l'accumulation des charges positives du côté 2 est responsable d'une différence de potentiel $V_2 - V_1 > 0$.

Pour le schéma b, la différence de potentiel $V_2 - V_1$ a induit une accumulation de charges positives du côté 1 [pour que le flux diffusif compense le flux électrique].

Il faut noter qu'on ne s'intéresse ici qu'aux transferts **passifs** des ions.

2. Phénomène de Donnan

Pour pouvoir observer le phénomène, il faut une membrane dialysante, c'est-à-dire perméable aux petits ions mais pas aux macroions.

Si on prend le cas d'une protéine non-dissociée.

Le compartiment 1 contient des macroions non-diffusibles et des microions diffusibles. Le compartiment 2 contient uniquement des ions diffusibles.

On a une inégalité des petits ions diffusibles telle que :

$$\frac{(Na^{+})_2}{(Na^{+})_1} = \frac{(K^{+})_2}{(K^{+})_1} = \frac{(Cl^{-})_1}{(Cl^{-})_2} = r$$

On a une différence de potentiel :

$$V_2 - V_1 = \frac{-RT}{zF} \ln(r)$$

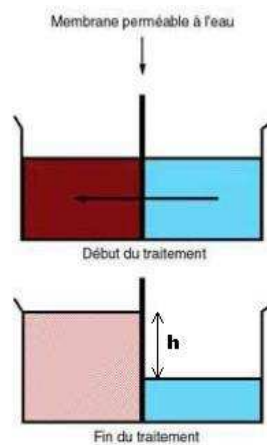
On a un excès de petits ions rendus non diffusibles par la présence du macroion, ce qui provoque une augmentation de la pression π résultante.

D. Osmose

1. Généralités

L'osmose est un **transport d'eau**, par **diffusion ET filtration**, à travers des membranes idéalement **hémiperméables**, c'est-à-dire :

- Perméable à l'eau.
- Non perméable au soluté (y compris les petits ions).



On voit clairement que les particules du sang ne peuvent passer (la membrane est hémiperméable). Par contre, l'eau va passer dans le sang pour tenter d'équilibrer les différences de concentration (par « dilution » du sang).

Une **surpression** hydrostatique apparaît, elle est donnée par la relation :

$$\Delta P = \rho \times g \times h$$

Cette surpression est proportionnelle à la différence de concentration et au nombre de particules présentes dans la solution.

On part de la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

On arrive à : $P = \frac{n}{V} RT$

On pose π la **pression osmotique** ou **oncotique** (P) et ω la **concentration osmolaire** (les puristes diraient que c'est la pression osmolale mais on néglige le volume des solutés généralement) qui correspond à $\frac{n}{V} = C$.

On a donc :

$$\pi = \omega RT$$

On définit la concentration osmolaire efficace ω_{efficace} par l'osmolarité totale des solutés **qui ne traversent pas la membrane**. Par exemple, la membrane du globule rouge est perméable uniquement à l'urée. La concentration de l'urée, aussi forte soit-elle, ne comptera pas dans l'osmolarité efficace, étant donné que cette molécule peut passer la membrane.

Ainsi, $\omega_{\text{efficace}} = \omega_{\text{totale}} - \omega_{\text{urée}}$. On peut donc écrire :

$$\Delta \pi = \Delta \omega_{\text{efficace}} RT$$

$$\text{Avec } \Delta \omega_{\text{efficace}} = \Delta \omega_{\text{équilibre}}$$

Deux liquides ayant la **même osmolarité TOTALE** sont **iso-osmotiques**.

Deux liquides ayant la **même osmolarité EFFICACE** sont **isotoniques**.

Deux liquides isotoniques séparés par une membrane sont déjà à l'équilibre.

Quand deux solutions ne sont pas isotoniques, une solution sera **hypotonique** (par rapport à l'autre) et l'autre sera donc **hypertonique** (par rapport à l'autre).

L'osmose est le mouvement d'eau de la solution hypotonique à la solution hypertonique pour « diluer » cette dernière, afin d'arriver à un équilibre osmolaire (une même concentration efficace). Ce phénomène est compensé (partiellement) par une **surpression**, induisant une légère **filtration de sens opposé à l'osmose**.

2. Échanges liquidiens dans le globule rouge

Il faut savoir que la **concentration efficace dans le globule rouge** est de **0,3 osmol/L**.

Quand la **solution** qui entoure le globule rouge est **hypotonique**, ce dernier gonfle. On parle de **turgescence** quand la solution a une concentration comprise entre 0,2 et 0,3 osmol/L (hors urée) et on parle d'**hémolyse** quand la solution a une concentration inférieure à 0,2 osmol/L (éclatement du globule rouge).

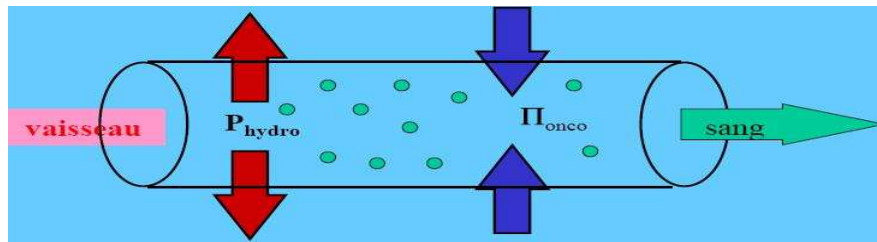
Quand la solution qui entoure le globule rouge est **hypertonique**, ce dernier se rétracte. On parle de **plasmolyse**, quand la concentration est supérieure à 0,3 osmol/L.

3. Mécanisme de Starling

Le mécanisme de Starling correspond aux échanges transmembranaires dans le **capillaire**. C'est une **membrane dialysante**, donc laissant passer l'eau et les petites molécules comme l'urée ou les électrolytes.

Ce phénomène est régulé par 2 pressions :

- La **pression hydrostatique** P_{hydro} , gouvernée par le plasma dans le vaisseau, qui tend à faire sortir le liquide vers le tissu interstitiel. Elle est de 32 mmHg côté artériel et 18mmHg côté veineux.
- La **pression oncotique** π_{onco} , qui tend à faire entrer le liquide dans le vaisseau, le tissu interstitiel étant dépourvu de protéines (on « dilue » le plasma). Elle est de 25mmHg partout.



Côté artériel, la pression hydrostatique est plus forte que la pression oncotique, donc le **liquide sort** du vaisseau.

Côté veineux, la pression hydrostatique est plus faible que la pression oncotique, donc le **liquide entre** dans le vaisseau.

Normalement, la quantité de liquide qui sort du côté artériel est équivalente à la quantité qui entre du côté veineux.

Il peut cependant y avoir des anomalies. La conséquence la plus fréquente est l'apparition d'**œdème**, correspondant à une accumulation anormale de liquide dans le secteur interstitiel.

Cet œdème peut être dû à une augmentation de la pression hydrostatique (augmentation de passage de liquide dans le secteur interstitiel) ou à une diminution de la pression oncotique (diminution du retour liquidien dans le capillaire).

Il peut aussi y avoir une **augmentation de la perméabilité de la membrane**, laissant passer les protéines, ce qui conduit à ce qu'on appelle les œdèmes lésionnels.

La **pression hydrostatique augmente** si il y a :

- **Compression veineuse**, induisant une augmentation de la pression en amont, soit dans le capillaire.
- **Défaillance cardiaque**, induisant une stase veineuse (pour une défaillance cardiaque droite), mimant l'effet physiologique d'une compression veineuse, ou induisant un œdème pulmonaire (pour une défaillance cardiaque gauche) par stase dans les veines pulmonaires.
- **Diminution du retour lymphatique**.

La **pression oncotique diminue** s'il y a :

- **Carence d'apport en protéines** (par l'alimentation).
- **Syndrome néphrotique** (fuite des protéines dans le rein par non filtration glomérulaire) induisant une hypoprotéïnémie [*petite dédicace à Jessica*].
- **Défaut de synthèse protéique** (pathologie hépatique).

Ce document, ainsi que l'intégralité des cours P1, sont disponibles gratuitement sur <http://coursplbichat-larib.weebly.com/index.html>