



Cours écrit par Ossik

Biophysique des solutions

Biophysique · PASS / LAS · Cours de démonstration rédigé pour ossik.app

Sommaire

1. Grandeurs et concentrations
2. Électrolytes, osmolarité et tonicité
3. Pression osmotique et loi de Starling
4. Propriétés colligatives : Raoult, cryoscopie, ébullioscopie
5. Diffusion et transport à travers une membrane
6. Équilibre de Donnan
7. Fiche formules et unités, 10 pièges de QCM

Chapitre 1 : Grandeurs et concentrations

1.1 Solution, solvant, soluté

Une **solution** est un mélange homogène, à l'échelle moléculaire, d'au moins deux constituants. Le constituant majoritaire est le **solvant** ; les constituants minoritaires sont les **solutés**. En biologie, le solvant est presque toujours l'eau, qui représente environ 60 % de la masse corporelle d'un adulte.

On distingue les **solutions vraies** (solutés de petite taille : ions, glucose, urée), les **solutions colloïdales** (macromolécules comme les protéines, de diamètre compris entre 1 nm et 1 µm environ) et les **suspensions** (particules visibles qui sédimentent, comme les cellules sanguines). Une solution est dite **idéale** lorsque les interactions entre particules de soluté sont négligeables, ce qui n'est approché qu'aux faibles concentrations.

1.2 Quantité de matière et masse molaire

La quantité de matière n s'exprime en moles (mol). Une mole contient $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ entités (constante d'Avogadro). La **masse molaire** M est la masse d'une mole, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{NaCl}) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{glucose, C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{urée}) = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La relation de base est :

$$n = m / M \quad (n \text{ en mol, } m \text{ en g, } M \text{ en g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

1.3 Les différentes concentrations

Tableau 1 : Expressions de la concentration d'un soluté

Grandeur	Définition	Unité usuelle
Concentration pondérale C_p	masse de soluté / volume de solution	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Concentration molaire (molarité) C	moles de soluté / volume de solution	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ en SI)
Molalité C_m	moles de soluté / masse de solvant	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
Fraction molaire x_i	n_i / somme de toutes les moles (solvant compris)	sans unité (somme des $x_i = 1$)
Concentration équivalente C_{eq}	$ z \times C$, nombre de charges portées par litre	$\text{Eq}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{mEq}\cdot\text{L}^{-1}$)

La conversion entre concentration pondérale et molaire est directe : $C = C_p / M$. Pour une solution aqueuse diluée, 1 L de solution contient environ 1 kg d'eau : molarité et molalité sont alors numériquement très proches. Elles divergent dès que le soluté occupe un volume non négligeable, comme dans le plasma où les protéines et les lipides occupent environ 7 % du volume.

Rappel des correspondances SI : $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, donc $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1\,000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

Exemple corrigé

Énoncé : le soluté salé dit « physiologique » contient 9 g de NaCl par litre. Quelle est sa concentration molaire ? ($M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$C = C_p / M = 9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} / 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,154 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $154 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $154 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Il s'agit d'une solution à 0,9 % (0,9 g pour 100 mL).

1.3.1 Fraction molaire

La fraction molaire compte toutes les particules, solvant compris. Dans 1 kg d'eau, il y a $1\,000 / 18 = 55,5$ mol d'eau : la fraction molaire d'un soluté dilué est donc toujours très faible. Pour 9 g de NaCl (0,154 mol) dans 1 kg d'eau, $x_{\text{NaCl}} = 0,154 / (0,154 + 55,5) \approx 2,8 \times 10^{-3}$.

1.3.2 Concentration équivalente

Pour un ion de valence z , la concentration équivalente vaut $C_{\text{eq}} = |z| \times C$. Elle mesure la quantité de charges électriques et sert à vérifier l'**électroneutralité** : dans toute solution, la somme des équivalents cationiques est égale à la somme des équivalents anioniques. Dans le plasma, les cations totalisent environ $150 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ (dont $\text{Na}^+ \approx 140 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$), exactement compensés par les anions (Cl^- , HCO_3^- , protéinates, phosphates).

Exemple corrigé

Énoncé : une solution de CaCl_2 à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, totalement dissociée. Donner les concentrations équivalentes.

$[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $z = 2$, donc $C_{\text{eq}} = 2 \times 0,1 = 0,2 \text{ Eq}\cdot\text{L}^{-1}$. $[\text{Cl}^-] = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $z = 1$, donc $C_{\text{eq}} = 0,2 \text{ Eq}\cdot\text{L}^{-1}$. Les deux valeurs sont égales : l'électroneutralité est respectée.

Piège fréquent en QCM

Pour un ion monovalent (Na^+ , K^+ , Cl^-), $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ sont numériquement égaux. Pour Ca^{2+} ou Mg^{2+} , la concentration en $\text{mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ est le double de la concentration en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$: une calcémie de $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ correspond à $5 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$.

Chapitre 2 : Électrolytes, osmolarité et tonicité

2.1 Dissociation des électrolytes

Un **électrolyte** est un soluté qui se dissocie en ions dans l'eau. Un **électrolyte fort** (NaCl , KCl , CaCl_2 , HCl) est considéré comme totalement dissocié ; un **électrolyte faible** (acide acétique, ammoniac) ne l'est que partiellement. Un soluté non électrolyte (glucose, urée) reste sous forme de molécules entières.

Le **coefficient de dissociation** α est la fraction des molécules dissoutes qui se sont dissociées : $0 \leq \alpha \leq 1$, $\alpha = 1$ pour un électrolyte fort, $\alpha = 0$ pour un non électrolyte. Chaque molécule dissociée libère **p ions** : $p = 2$ pour NaCl , $p = 3$ pour CaCl_2 ou Na_2SO_4 , $p = 4$ pour Na_3PO_4 .

2.2 Coefficient d'ionisation i

Pour $C \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de soluté introduit, il reste $(1 - \alpha) \cdot C$ molécules entières et il apparaît $p \cdot \alpha \cdot C$ ions. Le nombre total de particules par litre vaut donc $C \cdot [1 - \alpha + p \cdot \alpha]$, d'où le **coefficient d'ionisation** (ou facteur de Van't Hoff) :

$$i = 1 + \alpha (p - 1)$$

- Non électrolyte ($\alpha = 0$) : $i = 1$, quelle que soit la valeur de p .
- Électrolyte fort ($\alpha = 1$) : $i = p$; $i = 2$ pour NaCl , $i = 3$ pour CaCl_2 .
- Électrolyte faible : $1 < i < p$.

2.3 Osmolarité et osmolalité

Les propriétés osmotiques ne dépendent que du **nombre de particules** en solution, pas de leur nature ni de leur masse. On définit :

- l'**osmolarité** : nombre d'osmoles par litre de **solution**, $\omega = i \times C$, en $\text{osmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- l'**osmolalité** : nombre d'osmoles par kilogramme d'**eau**, $\omega_m = i \times C_m$, en $\text{osmol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Pour une solution contenant plusieurs solutés, les osmolarités s'additionnent : $\omega = \sum i_k \cdot C_k$. Une osmole correspond à une mole de particules osmotiquement actives.

Exemple corrigé

1) NaCl à $0,154 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, totalement dissocié ($\alpha = 1$, $p = 2$, donc $i = 2$) : $\omega = 2 \times 0,154 = 0,308 \text{ osmol} \cdot \text{L}^{-1} = \mathbf{308 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1}}$.

2) CaCl_2 à $11,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($M = 111 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), totalement dissocié : $C = 11,1 / 111 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $i = 3$; $\omega = 3 \times 0,1 = \mathbf{0,300 \text{ osmol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

3) Électrolyte AB à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dissocié à 80 % ($\alpha = 0,8$; $p = 2$) : $i = 1 + 0,8 \times (2 - 1) = 1,8$; $\omega = 1,8 \times 0,1 = \mathbf{0,18 \text{ osmol} \cdot \text{L}^{-1}}$ ($180 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1}$).

4) Glucose à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (« G5 % », $M = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $i = 1$) : $\omega = 50 / 180 = \mathbf{0,278 \text{ osmol} \cdot \text{L}^{-1}}$ ($278 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1}$).

Remarque : La valeur de $308 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1}$ du NaCl à $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ est théorique. Les interactions entre ions (solution non idéale) réduisent l'osmolarité réelle à environ $285 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1}$: on corrige par un coefficient osmotique $\phi \approx 0,93$. C'est pourquoi ce soluté est isotonique au plasma.

2.4 Osmolarité plasmatique

Le plasma contient environ 93 % d'eau en volume. Son osmolalité normale est de **285 à 295 mOsm·kg⁻¹** d'eau. Le sodium et ses anions d'accompagnement en assurent l'essentiel, ce qui donne la formule d'estimation :

$$\omega_{\text{plasma}} \approx 2 \times [\text{Na}^+] + [\text{glucose}] + [\text{urée}] \quad (\text{toutes en } \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

Avec $[\text{Na}^+] = 140 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, glycémie = $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et urée = $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: $\omega \approx 2 \times 140 + 5 + 5 = \mathbf{290 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1}}$. Le facteur 2 compte les anions (Cl^- , HCO_3^-) qui accompagnent le sodium. Les protéines, très nombreuses en masse ($\approx 70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) mais peu nombreuses en particules, ne pèsent qu'environ $1 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1}$.

Piège fréquent en QCM

Osmolarité (par litre de solution) et osmolalité (par kilogramme d'eau) ne sont pas interchangeables dans le plasma : 1 L de plasma ne contient que 0,93 kg d'eau environ, donc l'osmolalité y est supérieure à l'osmolarité. Les osmomètres de laboratoire, fondés sur la cryoscopie, mesurent une **osmolalité**. Une glycémie donnée en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ doit être convertie en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ avant d'entrer dans la formule ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de glucose = $5,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

2.5 Isotonie, hypotonie, hypertonie

Deux solutions de même osmolarité sont dites **iso-osmotiques**. La **tonicté** est une notion différente : elle décrit le comportement d'une cellule plongée dans la solution, donc elle dépend de la membrane. Seuls les solutés qui **ne traversent pas** la membrane (osmoles efficaces : Na^+ et ses anions, mannitol, glucose tant qu'il n'est pas capté par les cellules) créent un appel d'eau durable.

- **Solution isotonique** : osmolarité efficace égale à celle du milieu intracellulaire ; le volume cellulaire ne change pas.
- **Solution hypotonique** : osmolarité efficace plus faible ; l'eau entre dans la cellule, qui gonfle.
- **Solution hypertonique** : osmolarité efficace plus forte ; l'eau sort de la cellule, qui se rétracte.

L'**urée** traverse librement la membrane de l'hématie. Une solution d'urée à $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ est iso-osmotique au plasma, mais l'urée entre dans la cellule, l'eau la suit, et l'hématie gonfle puis éclate : la solution est **iso-osmotique mais hypotonique**. La tonicté efficace d'une solution ne compte que ses osmoles non diffusibles.

Tableau 2 : Comportement d'une hématie selon le milieu (osmolarité intracellulaire $\approx 290 \text{ mOsm}\cdot\text{L}^{-1}$)

Milieu	Osmolarité efficace	Mouvement d'eau	Aspect de l'hématie
$\text{NaCl } 9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\approx 290 \text{ mOsm}\cdot\text{L}^{-1}$	nul en net	disque biconcave normal
$\text{NaCl } 3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou eau pure	≈ 95 ou $0 \text{ mOsm}\cdot\text{L}^{-1}$	entrée d'eau	sphérisation puis hémolyse
$\text{NaCl } 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\approx 640 \text{ mOsm}\cdot\text{L}^{-1}$	sortie d'eau	rétraction : hématie crênelée (échinocyte)
Urée $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	≈ 0 (urée diffusible)	entrée d'eau	hémolyse

Le terme de **plasmolyse** désigne la rétraction du contenu cellulaire en milieu hypertonique ; il est surtout employé pour la cellule végétale, dont la paroi rigide reste en place. Pour l'hématie, on parle de **crênelure**. L'hémolyse débute vers 0,45 % de NaCl ($4,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) et devient totale vers 0,3 % : cette plage définit la **résistance globulaire**.

Lien avec la clinique

Les perfusions intraveineuses usuelles (NaCl 0,9 %, glucose 5 %) sont isotoniques. Le glucose 5 % est iso-osmotique au départ, mais le glucose est capté et métabolisé par les cellules : il apporte en réalité de l'eau libre, ce qui peut faire baisser la natrémie s'il est perfusé en grande quantité.

Chapitre 3 : Pression osmotique et loi de Starling

3.1 L'osmose et l'osmomètre

L'**osmose** est le passage net de solvant à travers une membrane **semi-perméable** (perméable à l'eau, imperméable au soluté), du compartiment le moins concentré en particules vers le plus concentré. Dans l'osmomètre, un tube fermé à sa base par une telle membrane contient la solution et plonge dans de l'eau pure. L'eau entre, la colonne monte, puis s'arrête à une hauteur h quand sa pression hydrostatique compense l'entrée d'eau : $\pi = \rho \cdot g \cdot h$. La **pression osmotique** π est la pression qu'il faudrait appliquer sur la solution pour empêcher l'entrée d'eau.

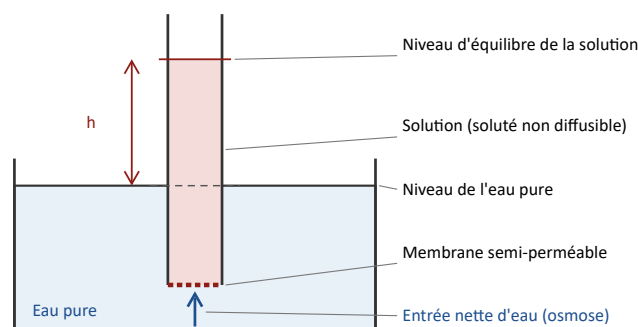


Figure 1 : Osmomètre. À l'équilibre, la pression hydrostatique $\rho \cdot g \cdot h$ de la colonne égale la pression osmotique π .

3.2 Loi de Van't Hoff

Pour une solution diluée, idéale, la pression osmotique est proportionnelle à l'osmolarité et à la température absolue :

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T = \omega \cdot R \cdot T$$

- π en **pascals** (Pa) ; 1 atm = $1,013 \times 10^5$ Pa = 760 mmHg ; 1 mmHg = 133,3 Pa.
- C en **mol·m⁻³** (et non en mol·L⁻¹) ; ω en **osmol·m⁻³**.
- R = **8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹**, constante des gaz parfaits.
- T en **kelvins** : T(K) = $\theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$; 37 °C = 310 K.

La loi a la même forme que celle des gaz parfaits ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) : les particules de soluté se comportent comme un gaz dans le volume de la solution. Elle ne dépend ni de la nature du soluté ni de celle de la membrane, pourvu que celle-ci soit strictement semi-perméable.

Exemple corrigé

Énoncé : calculer la pression osmotique du plasma à 37 °C, d'osmolarité 290 mOsm·L⁻¹.

Conversion : $\omega = 290 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1} = 0,290 \text{ osmol} \cdot \text{L}^{-1} = \mathbf{290 \text{ osmol} \cdot \text{m}^{-3}}$; T = 37 + 273 = 310 K.

$\pi = 290 \times 8,314 \times 310 \approx 7,5 \times 10^5$ Pa, soit $7,5 \times 10^5 / 1,013 \times 10^5 \approx \mathbf{7,4 \text{ atm}}$ (environ 5 600 mmHg). La pression osmotique totale du plasma est donc considérable, sept fois la pression atmosphérique.

Piège fréquent en QCM

Garder C en mol·L⁻¹ dans $\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$ donne un résultat 1 000 fois trop petit (750 Pa au lieu de $7,5 \times 10^5$ Pa pour le plasma). Utiliser la température en °C au lieu de K est l'autre erreur classique.

3.3 Pression oncotique

La **pression oncotique** (ou colloïdo-osmotique) est la part de la pression osmotique due aux **protéines**, seules particules plasmatiques qui ne traversent pas la paroi capillaire. Elle vaut environ **25 mmHg** ($\approx 3,3$ kPa) dans le plasma, l'albumine en assurant environ 75 %. Les petits solutés (Na⁺, glucose, urée) franchissent librement la paroi capillaire : ils n'exercent aucune pression osmotique efficace entre plasma et liquide interstitiel.

Une estimation par Van't Hoff donne une valeur plus faible : $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de protéines de masse moyenne $70\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ correspondent à $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, d'où $\pi \approx 1 \times 8,314 \times 310 \approx 2,6 \text{ kPa} \approx 19 \text{ mmHg}$. L'écart vient de l'effet Donnan (les protéines chargées retiennent des cations, chapitre 6) et du comportement non idéal des macromolécules.

3.4 Loi de Starling : les échanges capillaires

Le mouvement de liquide à travers la paroi capillaire résulte de deux forces opposées : la **pression hydrostatique** (P), qui pousse le liquide hors du vaisseau, et la **pression oncotique** (π), qui le retient. La pression nette de filtration s'écrit :

$$P_{\text{nette}} = (P_c - P_i) - \sigma (\pi_c - \pi_i) \quad \text{et} \quad J_v = K_f \cdot P_{\text{nette}}$$

Les indices c et i désignent le capillaire et l'interstitium, σ est le coefficient de réflexion des protéines (proche de 1) et K_f le coefficient de filtration. $P_{\text{nette}} > 0$: **filtration** vers l'interstitium ; $P_{\text{nette}} < 0$: **réabsorption** vers le capillaire.

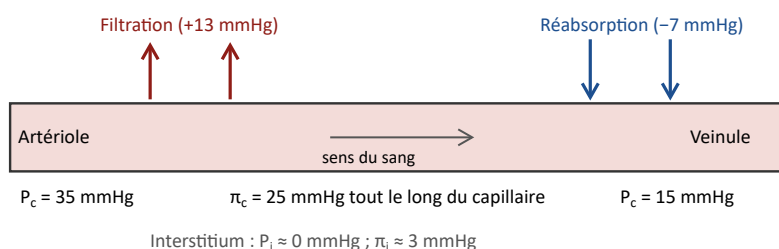


Figure 2 : Échanges de Starling le long d'un capillaire systémique (valeurs indicatives).

Exemple corrigé

Données : $P_c = 35 \text{ mmHg}$ à l'extrémité artérielle et 15 mmHg à l'extrémité veineuse ; $P_i = 0$; $\pi_c = 25 \text{ mmHg}$; $\pi_i = 3 \text{ mmHg}$; $\sigma = 1$.

Extrémité artérielle : $P_{\text{nette}} = (35 - 0) - (25 - 3) = 35 - 22 = +13 \text{ mmHg}$: filtration.

Extrémité veineuse : $P_{\text{nette}} = (15 - 0) - (25 - 3) = 15 - 22 = -7 \text{ mmHg}$: réabsorption. Le léger excès de liquide filtré est repris par la **lymphe**.

Lien avec la clinique

Un **œdème** apparaît quand la filtration l'emporte : hausse de P_c (insuffisance cardiaque), baisse de π_c (hypoalbuminémie du syndrome néphrotique ou de la cirrhose), hausse de la perméabilité aux protéines (inflammation, σ diminue) ou obstruction lymphatique.

Chapitre 4 : Propriétés colligatives

Une propriété est dite **colligative** lorsqu'elle ne dépend que du nombre de particules de soluté dissoutes, et non de leur nature. Il y en a quatre : l'abaissement de la pression de vapeur (tonométrie), l'abaissement du point de congélation (cryoscopie), l'élévation du point d'ébullition (ébullioscopie) et la pression osmotique.

4.1 Loi de Raoult : abaissement de la pression de vapeur

Au-dessus d'un liquide s'établit une pression de vapeur saturante p_0 (3,17 kPa pour l'eau à 25 °C, 6,3 kPa à 37 °C). Les particules de soluté diminuent la proportion de molécules de solvant à la surface : la pression de vapeur de la solution est plus faible.

$$p = x_{\text{solvant}} \cdot p_0 \quad \text{soit} \quad \Delta p / p_0 = x_{\text{soluté}}$$

L'abaissement relatif de la pression de vapeur est égal à la fraction molaire du soluté (en particules). Exemple : 1 mol de glucose dans 1 kg d'eau (55,5 mol) donne $x = 1 / 56,5 \approx 0,018$; à 25 °C, $\Delta p \approx 0,018 \times 3,17 \approx 0,056$ kPa.

4.2 Cryoscopie

Une solution gèle à une température plus basse que le solvant pur. L'abaissement du point de congélation est proportionnel à l'**osmolalité** :

$$\Delta\theta_c = K_c \cdot \omega_m = K_c \cdot i \cdot C_m$$

K_c est la **constante cryoscopique** du solvant : pour l'eau, $K_c = 1,86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une solution à 1 osmol·kg⁻¹ gèle donc à -1,86 °C. La cryoscopie est la méthode de référence des osmomètres de laboratoire, qui rendent une osmolalité.

Exemple corrigé

- 1) Le plasma congèle à -0,56 °C. Osmolalité : $\omega_m = \Delta\theta / K_c = 0,56 / 1,86 \approx 0,30 \text{ osmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, soit environ 300 mOsm·kg⁻¹.
- 2) NaCl à 0,154 mol·kg⁻¹, supposé totalement dissocié et idéal : $\omega_m = 2 \times 0,154 = 0,308 \text{ osmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\Delta\theta = 1,86 \times 0,308 \approx 0,57 \text{ K}$; point de congélation $\approx -0,57 \text{ °C}$.

4.3 Ébullioscopie

Symétriquement, une solution bout à une température plus élevée que le solvant pur : $\Delta\theta_e = K_e \cdot \omega_m$, avec $K_e = 0,52 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'eau. Pour une osmolalité de 0,30 osmol·kg⁻¹, $\Delta\theta_e = 0,52 \times 0,30 \approx 0,16 \text{ K}$: la solution bout vers 100,16 °C sous 1 atm. L'effet étant trois fois plus faible que l'effet cryoscopique, l'ébullioscopie n'est pas utilisée en biologie.

Piège fréquent en QCM

$\Delta\theta_c$ est une valeur positive (un abaissement) : le point de congélation vaut $0 - \Delta\theta_c$, donc -0,56 °C pour le plasma, jamais +0,56 °C. Un écart de température vaut le même nombre en K et en °C. Enfin, la cryoscopie utilise l'osmolalité (par kg d'eau), pas l'osmolarité : K_c est en K·kg·mol⁻¹.

Chapitre 5 : Diffusion et transport à travers une membrane

5.1 Première loi de Fick

La **diffusion** est le déplacement net de particules d'une zone concentrée vers une zone moins concentrée, sous l'effet de l'agitation thermique, sans apport d'énergie. Le flux de soluté J (en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) à travers une surface S est donné par la première loi de Fick :

$$J = - D \cdot S \cdot dC / dx$$

D est le **coefficient de diffusion**, en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Le signe moins traduit que le flux va dans le sens des concentrations décroissantes. La diffusion est efficace sur de courtes distances (son temps croît comme le carré de la distance) mais très lente à l'échelle du centimètre.

Exemple corrigé

$D = 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$; $S = 1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$; $\Delta C = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 10 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; $\Delta x = 10 \text{ }\mu\text{m} = 10^{-5} \text{ m}$. $|J| = 10^{-9} \times 10^{-4} \times 10 / 10^{-5} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.2 Relation de Stokes-Einstein

Pour une particule sphérique de rayon r dans un solvant de viscosité η , à la température T :

$$D = k \cdot T / (6 \pi \cdot \eta \cdot r)$$

$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (constante de Boltzmann, $k = R / N_A$) ; η en $\text{Pa}\cdot\text{s}$ (eau à 37°C : $0,69 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$). D est **proportionnel à T** et **inversement proportionnel à η et à r** : doubler le rayon divise D par 2. Comme la masse d'une sphère varie comme r^3 , D varie comme $M^{-1/3}$: une molécule 8 fois plus lourde diffuse seulement 2 fois moins vite.

Exemple corrigé

Glucose ($r \approx 0,36 \text{ nm}$) dans l'eau à 37°C : $D = (1,38 \times 10^{-23} \times 310) / (6 \times 3,14 \times 0,69 \times 10^{-3} \times 0,36 \times 10^{-9}) = 4,28 \times 10^{-21} / 4,68 \times 10^{-12} \approx 9 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

5.3 Perméabilité membranaire

À travers une membrane d'épaisseur e , le gradient est remplacé par $\Delta C / e$ et le soluté doit se dissoudre dans la membrane, ce que mesure le **coefficient de partage** k (rapport des concentrations membrane / eau). On définit la **perméabilité** P , en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$:

$$P = D \cdot k / e \quad \text{et} \quad J = P \cdot S \cdot \Delta C$$

Une molécule **liposoluble** (k élevé : O_2 , CO_2 , éthanol, stéroïdes) traverse facilement la bicouche lipidique ; un ion ou une grosse molécule polaire n'y passe pratiquement pas sans canal ou transporteur. Exemple : $P = 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $S = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ et $\Delta C = 5 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ donnent $J = 10^{-6} \times 2 \times 10^{-4} \times 5 = 1 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.4 Coefficient de réflexion de Staverman

Une membrane réelle n'est jamais parfaitement semi-perméable : le **coefficient de réflexion** σ ($0 \leq \sigma \leq 1$) mesure la fraction du soluté « réfléchi » par la membrane : $\sigma = 1$ pour un soluté qui ne passe pas du tout, $\sigma = 0$ pour un soluté qui passe aussi facilement que l'eau. Seule la fraction σ de la pression osmotique théorique est efficace : $\pi_{\text{efficace}} = \sigma \cdot \omega \cdot R \cdot T$.

Exemple corrigé

Soluté à $100 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1}$ ($100 \text{ osmol} \cdot \text{m}^{-3}$), $\sigma = 0,6$, $T = 310 \text{ K}$: $\pi_{\text{théorique}} = 100 \times 8,314 \times 310 \approx 2,6 \times 10^5 \text{ Pa}$;
 $\pi_{\text{efficace}} = 0,6 \times 2,6 \times 10^5 \approx 1,5 \times 10^5 \text{ Pa}$. Urée et hématie : $\sigma \approx 0$, donc $\pi_{\text{efficace}} \approx 0$ (hémolyse, chapitre 2).

Chapitre 6 : Équilibre de Donnan

6.1 Principe

L'équilibre de Donnan s'établit entre deux compartiments séparés par une membrane perméable à l'eau et aux petits ions, mais **imperméable à un ion chargé**, en général un anion protéique (protéinate, Pr^-). Les ions diffusibles se répartissent alors de manière **inéga**le. À l'équilibre, chaque compartiment reste **électroneutre** ($[\text{K}^+]_1 = [\text{Cl}^-]_1 + [\text{Pr}^-]_1$ et $[\text{K}^+]_2 = [\text{Cl}^-]_2$) et les **produits** des concentrations des ions diffusibles sont égaux :

$$[\text{K}^+]_1 \cdot [\text{Cl}^-]_1 = [\text{K}^+]_2 \cdot [\text{Cl}^-]_2$$

Soit $r = [\text{K}^+]_1 / [\text{K}^+]_2 = [\text{Cl}^-]_2 / [\text{Cl}^-]_1$, le **rapport de Donnan**. Le compartiment de la protéine anionique est enrichi en cations et appauvri en anions diffusibles.

Exemple corrigé

Énoncé : volumes égaux. Compartiment 1 : protéinate de potassium K^+Pr^- à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (une charge par protéine). Compartiment 2 : KCl à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit x la quantité de KCl passée de 2 vers 1 : $[\text{K}^+]_1 = 0,1 + x$; $[\text{Cl}^-]_1 = x$; $[\text{K}^+]_2 = [\text{Cl}^-]_2 = 0,1 - x$.

$$(0,1 + x) \cdot x = (0,1 - x)^2 \Rightarrow 0,1x = 0,01 - 0,2x \Rightarrow 0,3x = 0,01 \Rightarrow x \approx 0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Compartiment 1 : $\text{K}^+ = 0,133$; $\text{Cl}^- = 0,033$; $\text{Pr}^- = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Compartiment 2 : $\text{K}^+ = \text{Cl}^- = 0,067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 Vérification : $0,133 \times 0,033 \approx 0,0044 \approx 4,4 \times 10^{-3}$; $r = 2$.

6.2 Conséquences

Potentiel de Donnan. L'inégale répartition des ions crée une différence de potentiel (loi de Nernst appliquée à un ion diffusible) : $V_1 - V_2 = -(RT / F) \cdot \ln r$. Avec $r = 2$ à 37°C ($RT / F \approx 26,7 \text{ mV}$), $V_1 - V_2 \approx -26,7 \times 0,693 \approx -18,5 \text{ mV}$: le compartiment protéique est négatif.

Pression osmotique supplémentaire. Le compartiment 1 contient $0,133 + 0,033 + 0,1 = 0,267 \text{ osmol} \cdot \text{L}^{-1}$, le compartiment 2 seulement $0,133 \text{ osmol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'excès ($0,133$) dépasse la seule part de la protéine ($0,1$) : l'effet Donnan **majore la pression oncotique** et contribue aux 25 mmHg mesurés dans le plasma.

Fiche formules et unités

Tableau 4 : Formules à connaître, avec les unités à respecter

Grandeur	Formule	Unités
Concentration molaire	$C = n / V = C_p / M$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Molalité	$C_m = n / m_{\text{solvant}}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Concentration équivalente	$C_{\text{eq}} = z \cdot C$	$\text{Eq} \cdot \text{L}^{-1}$
Coefficient d'ionisation	$i = 1 + \alpha (p - 1)$	sans unité
Osmolarité / osmolalité	$\omega = i \cdot C$; $\omega_m = i \cdot C_m$	$\text{osmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{osmol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Osmolarité plasmatique	$\approx 2 [\text{Na}^+] + \text{glucose} + \text{urée}$	$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; normale ≈ 290
Van't Hoff	$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$	Pa ; C en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; T en K
Starling	$P_{\text{nette}} = (P_c - P_i) - \sigma (\pi_c - \pi_i)$	mmHg ; $1 \text{ mmHg} = 133,3 \text{ Pa}$
Raoult	$\Delta p / p_0 = x_{\text{soluté}}$	sans unité
Cryoscopie / ébullioscopie	$\Delta\theta = K \cdot \omega_m$	$K_c = 1,86$; $K_e = 0,52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fick	$J = -D \cdot S \cdot dC / dx$	J en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$; D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Stokes-Einstein	$D = k T / (6 \pi \eta r)$	$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; η en Pa·s
Perméabilité	$P = D \cdot k / e$; $J = P \cdot S \cdot \Delta C$	P en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Staverman	$\pi_{\text{eff}} = \sigma \cdot \omega \cdot R \cdot T$	$0 \leq \sigma \leq 1$
Donnan	$[\text{K}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1 = [\text{K}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

10 pièges de QCM (affirmations exactes)

1. La molarité se rapporte au litre de **solution**, la molalité au kilogramme de **solvant**.
2. Pour un ion divalent, la concentration en $\text{mEq} \cdot \text{L}^{-1}$ est le double de la concentration en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. Pour un non électrolyte, $i = 1$ quel que soit p, puisque $\alpha = 0$.
4. Le NaCl à $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ vaut $0,154 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $308 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1}$ en théorie, environ $285 \text{ mOsm} \cdot \text{L}^{-1}$ en réalité.
5. Dans $\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$, C s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et T en kelvins pour obtenir des pascals.
6. Une solution d'urée iso-osmotique au plasma est hypotonique pour l'hématie, car l'urée traverse sa membrane.
7. En milieu hypotonique, l'hématie gonfle puis s'hémolyse ; en milieu hypertonique, elle se crénelée.
8. Le point de congélation du plasma est de $-0,56^\circ \text{C}$, ce qui correspond à une osmolalité d'environ $0,30 \text{ osmol} \cdot \text{kg}^{-1}$.
9. Le coefficient de diffusion est inversement proportionnel au rayon de la particule et à la viscosité du milieu.
10. Dans l'équilibre de Donnan, le compartiment contenant la protéine anionique est enrichi en cations diffusibles et appauvri en anions diffusibles.