

DÉPLACEMENTS MOLÉCULAIRES DANS LES SOLUTIONS

M^{me} H.Allouache

INTRODUCTION

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

DÉPLACEMENT EN PHASE LIQUIDE

Le déplacement des molécules en solution est à l'origine d'un flux dont l'importance est fonction du rapport entre:

1. Tendence au mouvement (à l'origine de déplacement)
2. Une résistance au mouvement (limitant le déplacement)

Dans les solution, la résistance au mouvement est rapport avec l'existence de frottements intermoléculaires dont rend compte la viscosité

LES TYPES DE DÉPLACEMENTS DANS LES SOLUTIONS

Selon la nature de la tendance au mouvement on distingue trois modes de déplacements:

- A. Migration
- B. Convection
- C. La diffusion

LA MIGRATION

Un déplacement caractérisé par:

- l'existence d'une force appliquée sur la molécule de direction et de sens bien définies
- Le fait que la molécule « puise » dans énergie interne nécessaire pour se déplacer.

EXEMPLE: MIGRATION ÉLECTRIQUE

Dans la présence d'une différence de potentiels entre deux points d'une solution :

- L'anion migre vers le potentiel positifs
- Le cation vers le potentiel négatifs

Donc la force appliquée sur la molécule est la force électrique de **coulomb**

Le déplacement de la molécule se fait aux dépens d'une diminution de son énergie potentielle.

EXEMPLE 2: MIGRATION DE PESANTEUR

En solution elle est négligeable parce que l'énergie potentiel de pesanteur est négligeable devant son énergie cinétique moyenne d'agitation thermique

LA CONVECTION

Un type de déplacement caractériser par:

- l'existence d'une force appliquée à la molécule de sens et de direction parfaitement définis
- Le fait que l'énergie nécessaire au déplacement de la molécule est apportée par l'extérieur

EXEMPLE: DÉPLACEMENT LIÉ À UNE DIFFÉRENCE DE PRESSION

Il en est ainsi de la circulation du sang dans les vaisseaux où l'énergie est apportée par la pompe cardiaque à l'origine d'un gradient de pression hydrostatique artério-veineux.

LA DIFFUSION:

déplacement caractérisée par:

- La molécule considérée dans une direction et un sens précis.
- Le fait que ce déplacement est en rapport avec l'agitation thermique et avec l'existence d'une différence de concentration entre deux points de l'espace (gradient de concentration).



LA DIFFUSION

Diffusion libre en l'absence de membrane



Que se passe t-il si on vers de parfum dans
un coin d'une salle de même si on met
des fleurs dans une chambre?

RÉPONSE

Après un certain moment Leurs odeurs seront éparpillées dans toute la chambre

- Les molécules de parfum se sont diffusées dans la masse d'air contenue dans la chambre **C'est la diffusion en phase gazeuse**

DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE

- Si on verse du sel dans un verre d'eau est sans agiter l'eau sera salé après quelque minutes.
- les molécules de sel se sont déplacées ou diffusées dans toute la masse d'eau.
- Si on met un peu de citron concentré dans un verre d'eau après un moment l'eau prend le goût du citron mais moins concentré que l'extrait

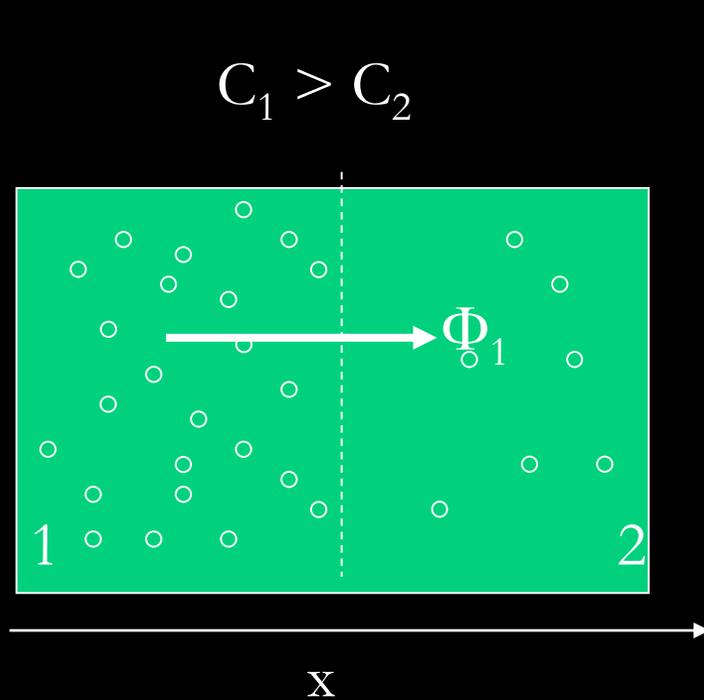
CONCLUSION

- La diffusion est transport de masse qui dépend de la différence de concentration
- Le soluté se déplace spontanément des endroit ou il est plus concentré vers ceux ou il est moins concentré de telle sorte qu'il se répartisse uniformément (atteindre l'équilibre).

DÉFINITION

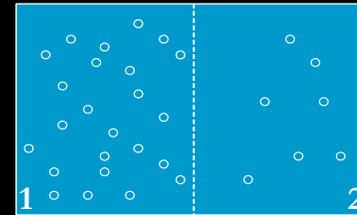
- Une différence de concentration entre deux points de l'espace provoque un mouvement des molécules. Ce mouvement **aléatoire** est **incessant** est du à l' **agitation thermique** d'origine **brownienne**.
- Il est fonction des interactions entre les solutés et le solvant, entre les particules de solvant entre elles et de la **température**.
- Les molécules rebondissent en fait les unes contre les autres et finissent par occuper tout le volume jusqu'on atteint **l'équilibre (la concentration est égale en tout point de la solution** et la température est uniforme)

Définition: la diffusion est un transport microscopique lié exclusivement aux différences de concentration.



Déplacement spontané de 1 → 2

Diffusion moléculaire $+ [C] \rightarrow - [C]$

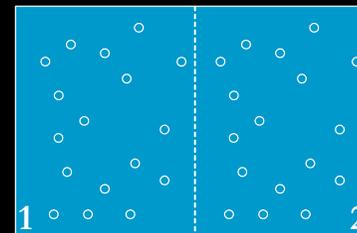


Etat initial

Déséquilibre
(différence de concentration)



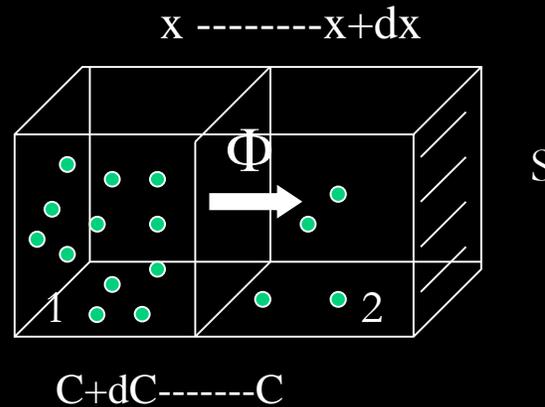
Equilibre (Homogénéité)



Etat final

Diffusion libre en l'absence de membrane

débit massique 1^{ère} LOI DE FICK



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

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

$$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{t,x}$$

: masse diffusant par unité de temps , c.a.d **débit massique** à t et à l'abscisse x.

$$\left(\frac{dC_p}{dx} \right)_{t,x}$$

: Gradient de concentration pondérale à t suivant x
 D: coefficient de diffusion; S: surface de diffusion

DÉBIT MOLAIRE OU DÉBIT DE MATIÈRE

$$m = M \times n \quad \text{donc}$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M dn}{dt} = -D \times S \times \frac{dC_p}{dx}$$

$$\frac{dn}{dt} = -D \times S \times \frac{dC_p}{M dx} = -D \times S \times \frac{dC_m}{dx}$$

Diffusion libre en l'absence de membrane débit de matière

Pour caractériser la diffusion, on considère le débit de la matière dn/dt qui traverse la section S par unité de temps. Le débit est fonction:

- Concentration par unité de longueur (gradient de concentration) de soluté dC/dx
- Coefficient de diffusion D
- La surface S

$$J_d = \frac{dn}{dt} = -D \times S \times \frac{dC_m}{dx}$$

- C la molarité mol/m^3
- J_d ($\text{Mol}\cdot\text{s}^{-1}$) le débit
- dn (mol) quantité de matière
- dt (s) la durée
- D ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
- S (m^2)

LE COEFFICIENT DE DIFFUSION

- k constante de Boltzmann équivalente
- $k = \frac{R}{N} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
- R constante des gaz rares = 8,31 J/l
- T la température absolue en K
- f coefficient de friction (kg/s)
- $b = 1 / (N_0 \cdot f)$ mobilité mécanique molaire

Relation d'Einstein

$$D = \frac{kT}{6 \times \pi \times \mu \times r} = \frac{KT}{f} = RTb$$

$$f = 6 \times \pi \times \mu \times r$$

La loi de Stokes

REMARQUES:

- $f \uparrow$ comme r avec la taille de la molécule (et donc M)
- $f \downarrow$ comme η avec la température
- $b \uparrow$ avec la température
- $b \downarrow$ avec la M
- La résistance au déplacement des molécules est liée aux force de frottement et aux interactions. Plus une molécule est volumineuse (soluté) plus la solution est visqueuse moins le déplacement est facile

NOTATIONS

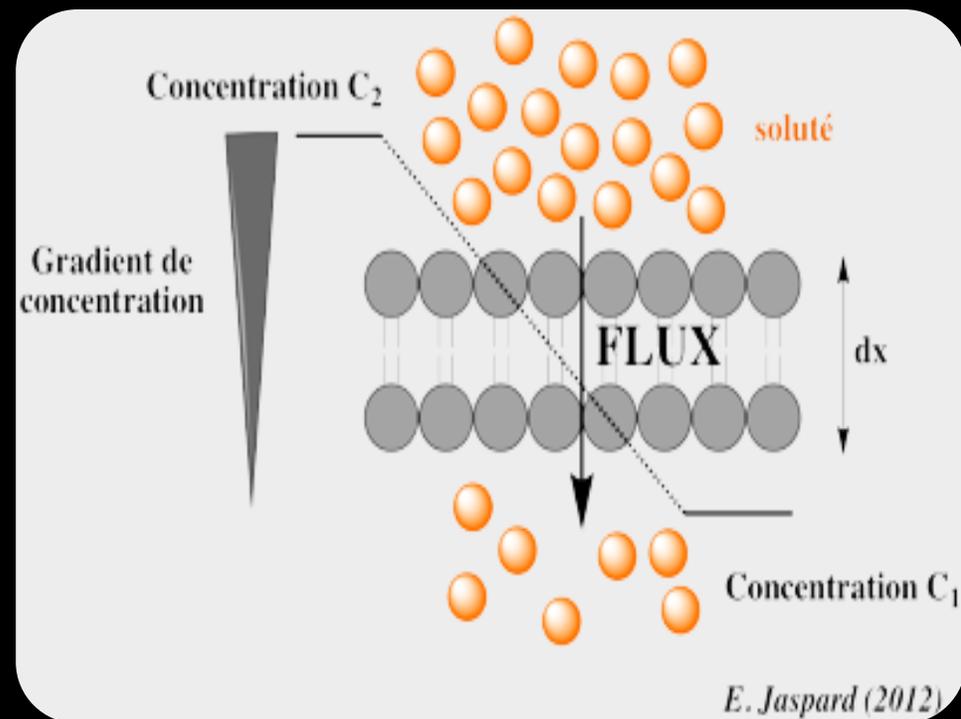
- Les forces de liaisons intermoléculaires sont responsable d'une résistance au déplacement expliquant que les molécules restent groupées en un état cohérent.
- Cette résistance est mesurée par le coefficient de friction moléculaire (kg/s)
- C'est le scalaire de vitesse \vec{v} d'une molécule à la force de frottement $= -\vec{f} \cdot \vec{v}$

LE FLUX

le flux est le débit par unité de surface

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

ϕ : le flux de diffusion libre, exprime en $\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$



DIFFUSION DU SOLVANT

le solvant aussi diffuse, mais dans le sens du gradient de concentration pondérale

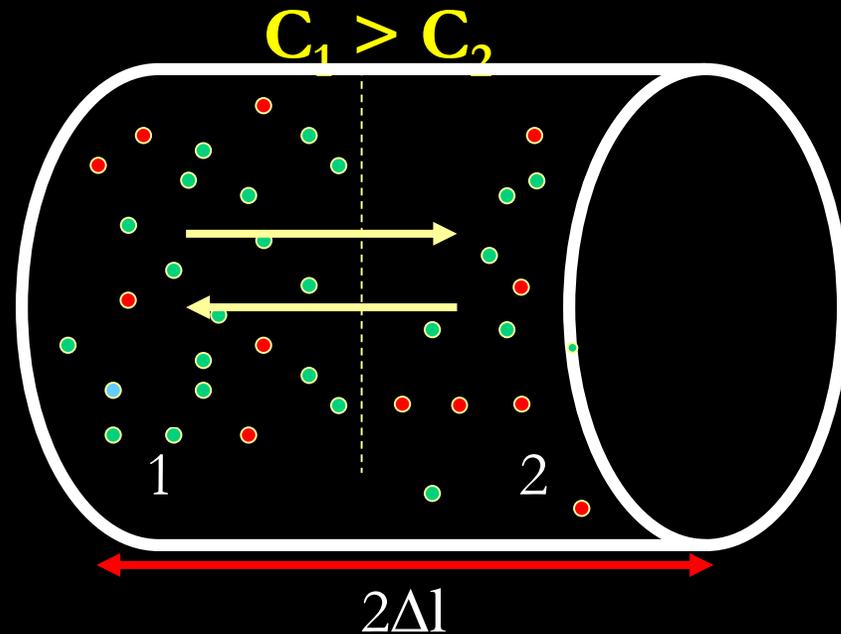
$$J_d = \frac{dn}{dt} = +D \times S \cdot \frac{dC_p}{dx} = +RTb \times S \cdot \frac{dC_p}{dx}$$

REMARQUE

Le phénomène de diffusion a historiquement été mis en évidence pour le soluté, mais il affecte de la même façon toutes les molécules (soluté et solvant)

Signification du coefficient de diffusion D

Soient deux compartiments égaux. La diffusion s'effectue de C_1 vers C_2
 Δl : distance moyenne parcourue par les molécules en solution pendant dt



le débit se fait à travers la surface S

Les molécules vont se déplacer dans le volume $V = S \cdot \Delta l$

LA QUANTITÉ DE SUBSTANCES DIFFUSANT VERS LA RÉGION DE FAIBLE CONCENTRATION

$$\Delta m = \frac{S \cdot \Delta l \cdot C_1}{2} - \frac{S \cdot \Delta l \cdot C_2}{2}$$

$$\times \frac{\Delta l}{\Delta l} \times \frac{1}{\Delta t}$$

$$\Delta C_p = \frac{\Delta m}{v}$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta l^2}{\Delta t} \cdot S \cdot \frac{C_1 - C_2}{\Delta l}$$

$$V = S \times \Delta l$$



$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = D \cdot S \cdot \frac{C_1 - C_2}{\Delta l}$$

$$D = \frac{\Delta l^2}{2\Delta t} \cdot \text{en} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$$

le coefficient de diffusion est lié au libre parcours moyen ℓ des molécules de soluté

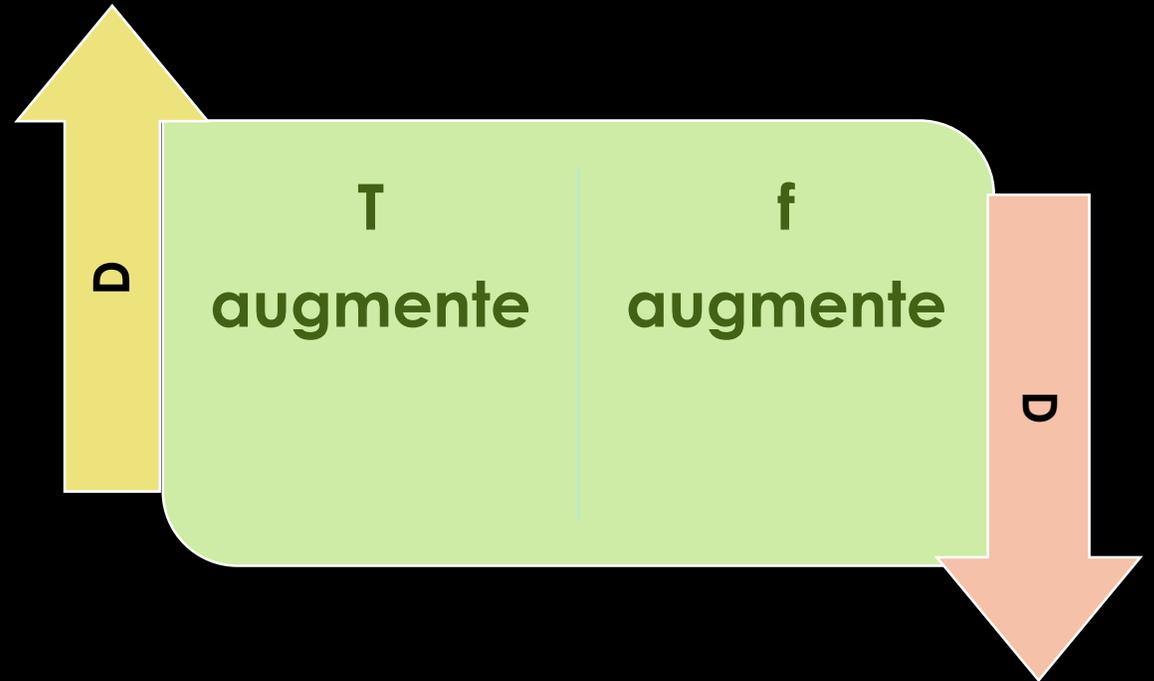
→ le coefficient de diffusion D tient compte de 2 forces:

- Force motrice due à l'agitation thermique
- Force de résistance de frottement, dépendant de la viscosité du milieu.



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

Relation d'Einstein



Relation entre D et M:

On peut séparer les molécules de tailles différentes en fonction de leur coefficient de diffusion.

$$\text{Comme } V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\text{et } m = \rho V$$

$$M = N_0 m = N_0 \rho V$$

$$= N_0 \rho \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\text{Soit } r = \sqrt[3]{\frac{3 M}{4 \pi \rho N_0}}$$

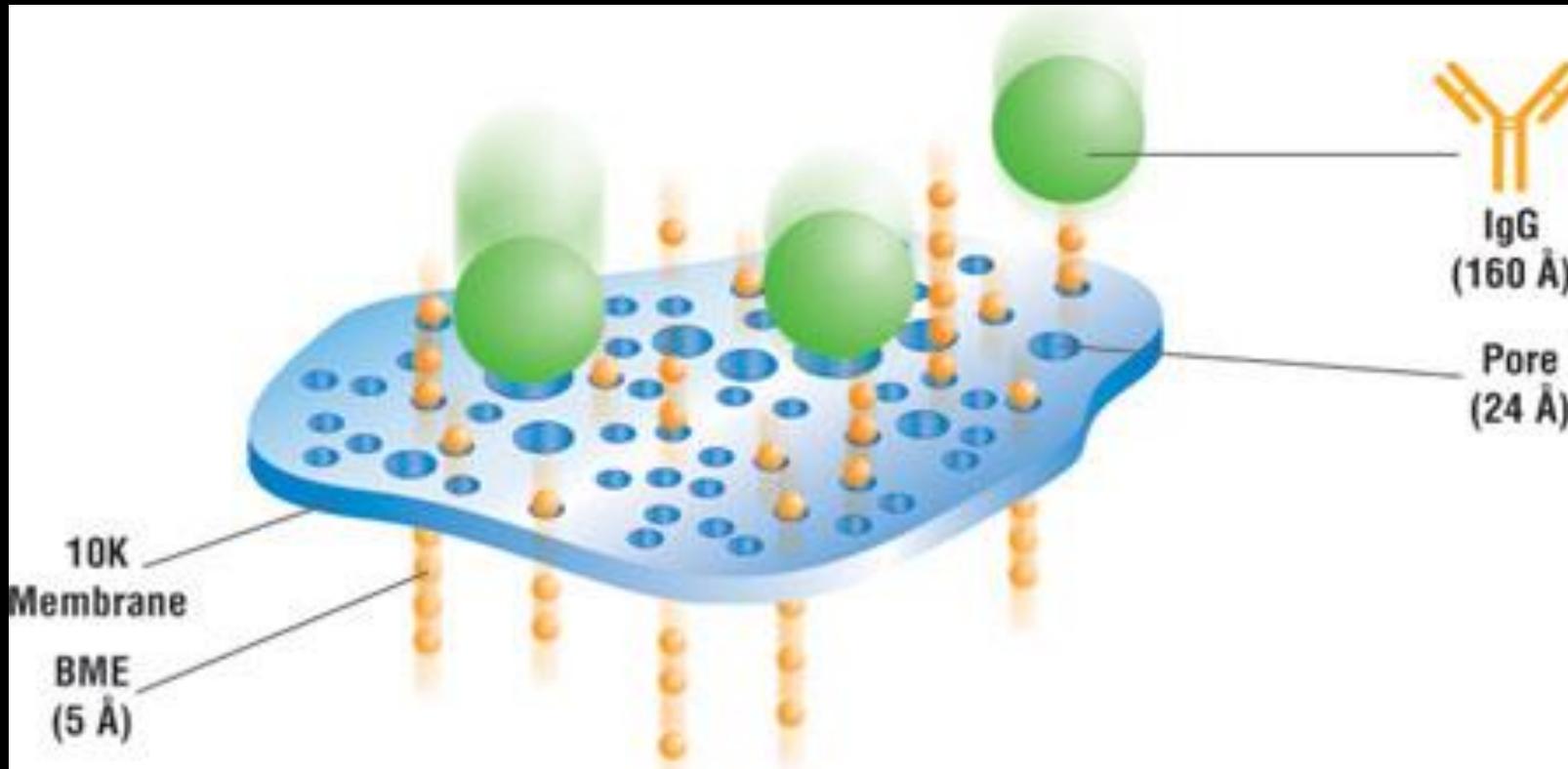
D' où

$$D M^{1/3} = \text{cte}$$

Conclusion: Cette relation montre que la diffusion peut constituer une technique de séparation des molécules de masses molaires différentes.

CONCLUSION

Cette relation montre que la diffusion peut constituer une technique de séparation des molécules de masses molaires différentes à travers une membrane.





DIFFUSION À TRAVERS UNE MEMBRANE (DIALYSE)

DIFFUSION À TRAVERS UN MEMBRANE

Il existe différents types de transports transmembranaire:

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

Il faut intervenir la notion de perméabilité sélective, où interviennent les pores membranaires, la taille des molécules et leurs masses.

UNE MEMBRANE

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

DÉFINITION D'UNE MEMBRANE

toute interface entre deux compartiments liquidiens soit:

- Réellement une membrane comme la membrane cellulaire séparant le compartiment cellulaire et le compartiment extracellulaire
- Non pas une vrai membrane comme la paroi capillaire séparant le compartiment plasmatique du compartiment interstitiel

MEMBRANE PERMÉABLE

- ❖ Elle laisse passer les molécules de solvants et les molécules de solutés
- ❖ Pour les membrane c'est le diamètre ces pores qui interviennent à la perméabilité:
 - S'il est plus grand → le coef D est maximale (la membrane est perméable)
 - S'il est plus petit → le coef D est nulle et la perméabilité est nulle
 - Si la situation est entre les deux la perméabilité est partielle.

MEMBRANE SEMI-PERMÉABLE OU MEMBRANE HÉMIPERMÉABLE

C'est la membrane qui ne laisse passer librement que les molécules du solvant (l'eau) et qui arrête complètement tous les autres molécules dissous (solutés).

Exemple: La paroi cellulaire

MEMBRANE SÉLECTIVES

Une membrane dont la perméabilité n'est pas identique pour le solvant et tous les soluté présents dans la solution. Il existe une certain sélectivité membranaire entre le solvant et certaine soluté ou entre les différents solutés.

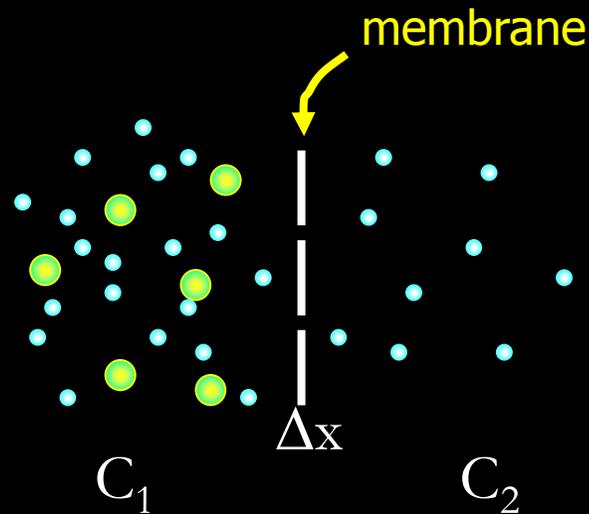
Pour une membrane sélective, il existe des solutés qui ne peuvent pas traverser tous les pores de la membrane. Ce phénomène peut être lié:

1. Le soluté est très gros que le pore le plus large (pour ce soluté la membrane est complètement imperméable)
2. La taille de solutés est proche de la taille moyenne des pores le solutés peut franchir que les pores les plus larges
3. Il existe des passages (canaux) pour certains solutés liés à la nature de la membrane

La diffusion à travers une membrane (DIALYSE)

La diffusion à travers les pores d'une membrane est la dialyse

Le phénomène



Laisse passer • et retient ●

Phénomène associé par déplacement des molécules d'un liquide qui sont animés par agitation thermique qui tend à homogénéiser le système

LE DÉBIT DE LA MATIÈRE

Le débit de la matière ou le transfert transmembranaire est donné, dans le cas où le gradient de la concentration est porté par la direction ox perpendiculaire à la membrane par la 1^{er} loi de Fick

$$J_d = \frac{dn}{dt} = -D_m \times S \cdot \frac{dC_p}{dx}$$

D'où $S = N \times S_{pores}$ représente l'air des pores perméables au soluté

N nombres de pores

D_m coefficient de diffusion de soluté dans la membrane

COEFFICIENT DE DIFFUSION ET PERMÉABILITÉ

On biologie on utilise très souvent la perméabilité diffusive **P** de la membrane vis-à-vis le soluté; définie par:

$$P = \frac{D_m}{L} \times \frac{S_{pors}}{S} \quad (m/s) \text{ ou } cm/min)$$

L L'épaisseur de la membrane

La loi d'**Einstein** permet d'écrire: $D_m = RTb_m$

$$J_d = -RTb_m S \frac{dC}{dx} = -PLS \frac{dC}{dx}$$

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

TRANSFERT DIFFUSIF

En l'absence d'accumulation du soluté dans la membrane (absorption), le transfert est conservatif:

$$\frac{dJ_c}{dx} = 0 \Leftrightarrow J_c \text{ est uniforme dans la membrane}$$

$$\Rightarrow D_m \times S \times \frac{d^2C}{dx^2} = 0$$

le gradient dc/dx est uniforme: $\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{L}$

L'équation de Fick devient: $J_c = +PS\Delta C$

Δc est généralement pris en valeur absolue

REMARQUE

- Il est nécessaire d'identifier avec soin le cas de la diffusion particules neutres de celui de molécules chargées.
- Une répartition de **molécules neutres** à l'équilibre, obéit uniquement aux loi de Fick (qu'il y ait ou non un champ électrique).
- Pour **les particules chargées**; la répartition dépend de **la différence de concentration** de l'espèce diffusante et de **la différence de potentiel électrique** à la quelle elle est soumise (si n'y a pas de champs électrique elle est similaire à celle d'une molécule neutre).

CONVECTION

ce type de déplacement est caractérisé par l'entraînement des molécules sous l'influence d'un gradient de pression hydrostatique ou de la poussée par les molécules voisines (qui, dans les solutions diluées sont pratiquement les molécules du solvant).

LE TRANSFERT CONVECTIF

Dû à une force extérieure à la molécule en rapport avec la pression hydrostatique.

On peut déduire de la définition de la mobilité mécanique molaire b que le débit convectif:

$$\blacktriangleright J_c = -bS_{pore}grad P$$

le signe (-) le transfert convectif se fait de l'endroit de forte pression à l'endroit de faible pression

Pour le solvant: le débit convectif volumique d'eau est:

$$\blacktriangleright Q_c = -b_{H_2O}V_{H_2O}S_{pore}grad P$$

REMARQUE INFLUENCE DE LA TAILLE DE LA MOLÉCULE

Contrairement au transfert diffusif, le transfert convectif est peu influencé par la taille de la molécule, il est lié à l'entraînement de la molécule de soluté (même la grosse molécule) par les molécules de solvant voisines.

une molécule de grande taille a une mobilité plus faible mais elle est entraînée par un plus grand nombre de molécules.

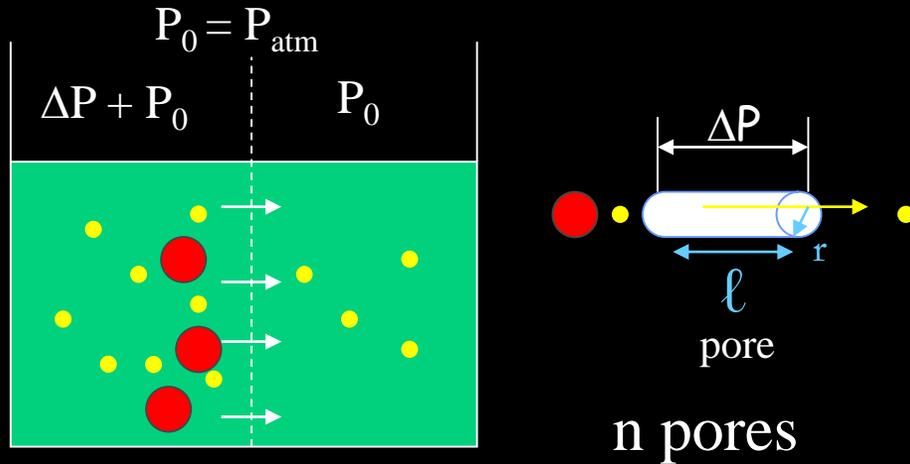
SOLVENT-DRAG

Comme les molécules de solvant sont plus nombreuses que celles du soluté, elle sont capable dans un mouvement de masse d'entraîner avec elles les molécules de soluté dispersées. Ce transfert convectif de soluté est appelé : **solvent-drag**

FILTRATION

Diffusion à travers une membrane sous l'effet d'une **différence de pression**

Cette migration est limitée par la dimension des pores – Tamisage à l'échelle moléculaire : **ultrafiltration**



Viscosité η

Débit de solvant dV/dt

Loi de Poiseuille

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{\pi \Delta P r^4 n}{8 \mu l}$$

$$K_f = \frac{n \pi r^4}{8 \mu l}$$

$$J(\text{débit}) = \frac{dV}{dt} = -K_f \times \Delta P \left(\frac{m^3}{s} \right)$$

Avec K_f : perméabilité hydraulique

APPLICATIONS MÉDICALES

Applications médicales:

Dialyse

- Problématique
- La dialyse péritonéale
- L'hémodialyse et rein artificiel

Filtration

Hémofiltration

DIALYSE

Rein normal (fonctions)	Rein malade (problème)
Régularise le taux de sodium et la quantité d'eau	Entraine 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

TRAITEMENT

- Le traitement est une greffe de rein (artificiel ou réel) placé un peu au dessus de la vessie.
- En attendant le greffe on réalise un dialyse péritonéale.

MEMBRANE DIALYSANTE

Laisse passer librement l'eau et les petites molécules qui y sont dissoutes mais arrête les macromoléculaire (molécules de masse molaire supérieures ou égales à 10000 g/mol)

Exemple: La paroi capillaire représentée par le rein artificiel

LA DIALYSE ET LES REIN ARTIFICIEL

- **La dialyse** est une machine dont le rôle est de remplacer le travail du rein. Elle permet ainsi d'épurer une grande quantité de sang (en moyenne 70 L par séance d'hémodialyse) de ses déchets toxiques et de l'eau retenue en excès. Bien qu'indispensable, elle n'est pas sans contraintes : elle astreint à vie à des séances de dialyse, elle mobilise pendant plusieurs heures le malade,
- Il existe deux techniques de dialyse

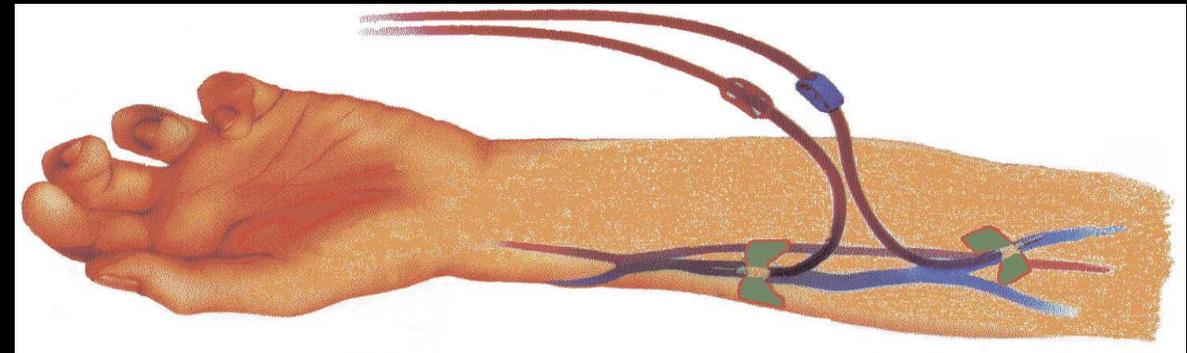
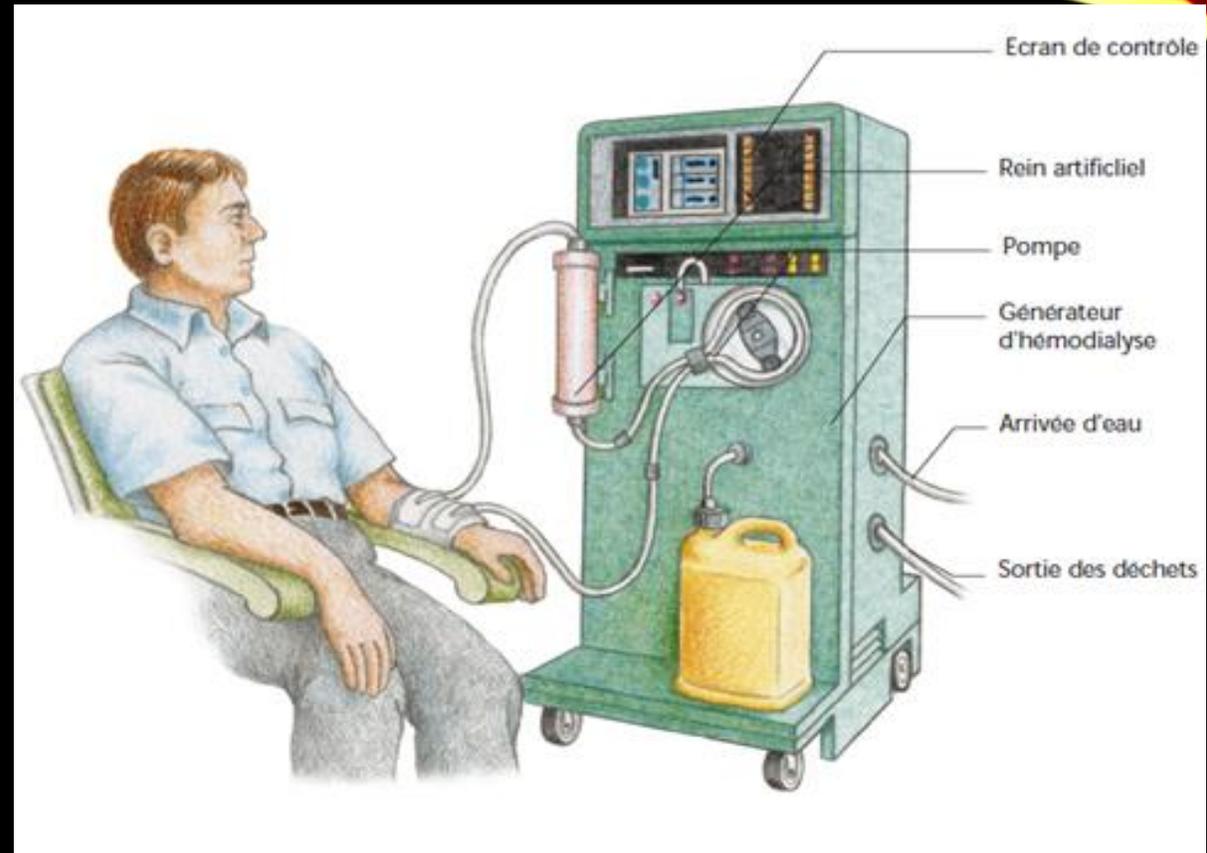


Les premiers reins artificiels utilisés à l'hôpital Necker à Paris.



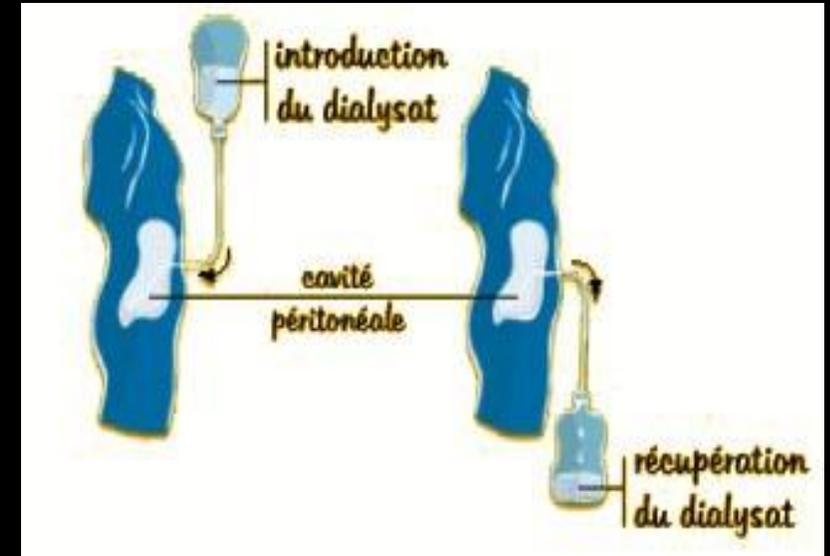
L'HÉMODIALYSE

- méthode la plus ancienne,, le malade est relié à une grosse machine appelée le dialyseur ou plus simplement un "rein artificiel". A l'intérieur, le sang est débarrassé de ses déchets et, une fois épuré, il est réintroduit dans le système circulatoire.
- Deux tuyaux, un pour le sang qui sort,
- un pour le sang qui rentre, relie le bras du malade à la machine.



LA DIALYSE PÉRITONÉALE (DP)

Technique extrarénale utilisant le péritoine comme membrane d'échange entre le sang chargé de déchets et un liquide stérile introduit de façon répétitive dans l'abdomen. Cette technique est quotidienne, nécessitant plusieurs échanges pendant le jour selon une technique dite par sachets (DPCA).

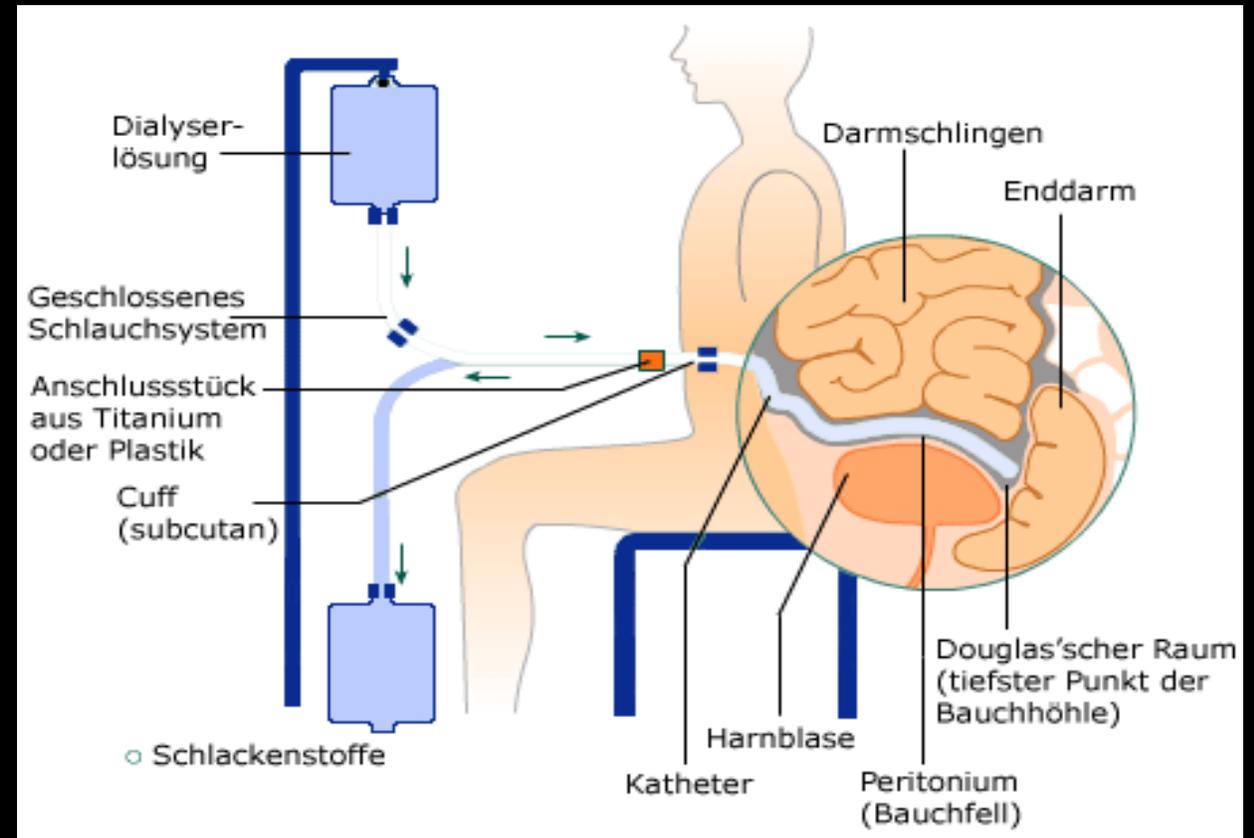


LA DIALYSE PÉRITONÉALE:

Introduction du dialysat dans
la cavité péritonéale

Les déchets sont transférés
Sang → dialysat

Récupération du dialysat



INCONVÉNIENT

Peu de sélectivité pour la masse moléculaire

- Pertes protéiques à compenser
- Risques d'infection

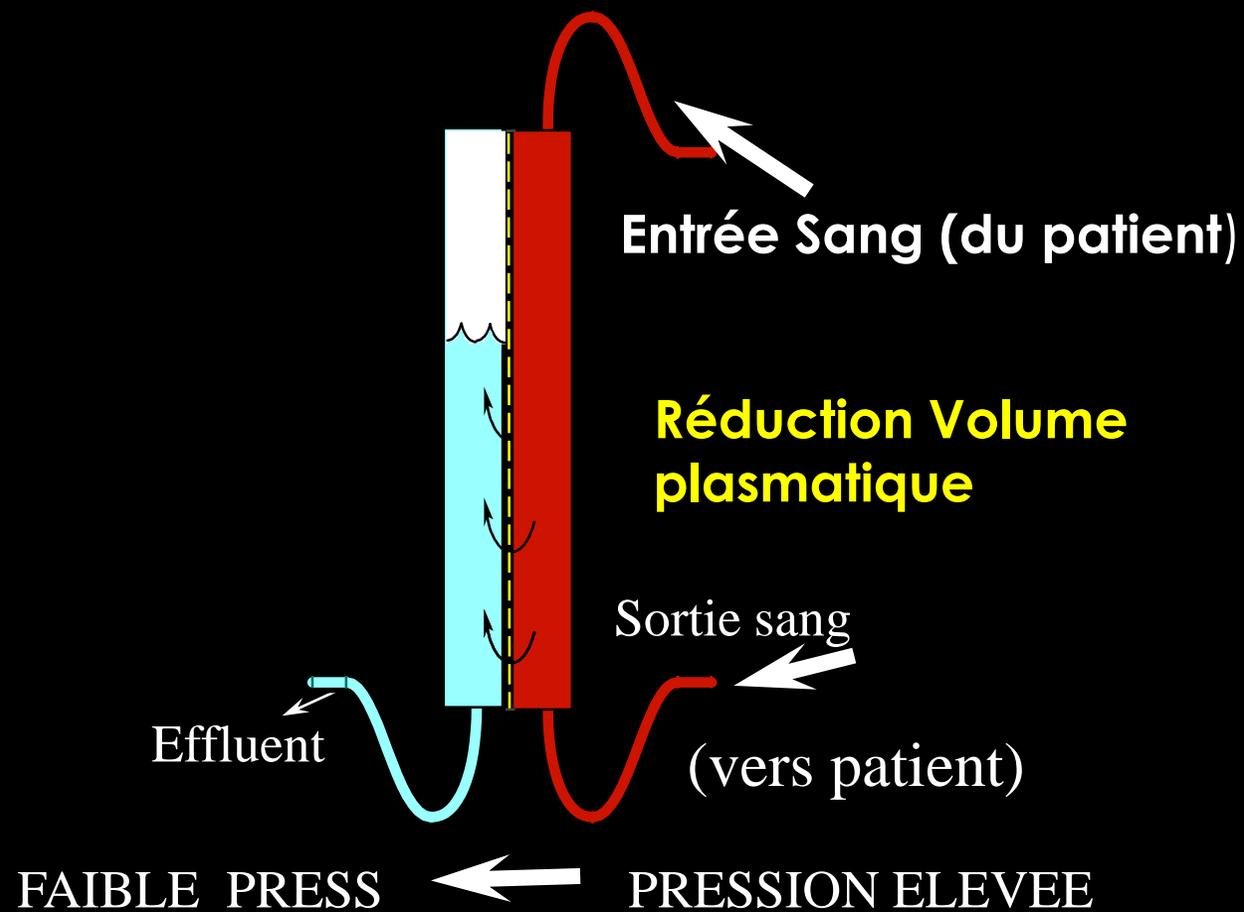


HÉMOFILTRATION

C'est une technique de dialyse durant 24h/24 et plusieurs jours de suite si nécessaire, existant depuis le début des années 1990 en service de réanimation pour des patients nécessitant une suppléance rénale et dont la tension artérielle est fragile. Elle permet de « nettoyer » le sang des substances délétères et de retirer l'eau en excès des cellules. on l'utilise souvent en cas de choc septique, d'œdème aigu du poumon (surcharge en eau).



L'hémofiltration



DIFFÉRENCE ENTRE HÉMODIALYSE ET HÉMOFILTRATION

Hémodialyse HD

- ❖ La diffusion
- ❖ Utilisant le gradient de concentration entre le plasma et le dialysat .
- ❖ L'intensité du transport dépend essentiellement du gradient de concentration et du coefficient de diffusion de la substance considérée
- ❖ Elimine les molécules de faible poids moléculaire et présentes en grand nombre comme l'urée, le potassium ou la créatinine.

Hémofiltration HFC

- ❖ La convection
- ❖ utilisant le gradient de pression hydrostatique artériovoineux
- ❖ Dépend du gradient de pression et de la taille des pores de la membrane ainsi de la viscosité
- ❖ Elimine les molécules dont le poids moléculaire est plus élevé mais dont la taille reste inférieure à celle des pores de la membrane, telle la myoglobine, et qui se trouvent en faible nombre dans le soluté

Sur le plan théorique les deux techniques sont donc complémentaires et le choix de l'une ou de l'autre devrait dépendre de la nature des substances que l'on souhaite éliminer.



MERCIE POUR VOTRE ATTENTION