

UEF 101 : Atomes et Biomolécules

Partie 3 : Biophysique

COURS DE BIOPHYSIQUE PHYSICO-CHIMIE

EQUILIBRE DE DONNAN

I - NOTION DE CONCENTRATION EQUIVALENTE :

I.1 Définition du faraday

= Quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons



$$Q = N \cdot e = 96500 \text{ coulombs} = \text{Faraday}$$

I.2 La valence d'un ion

z = nombre de charges élémentaires (+e ou -e) portés / l'ion

z = exprimée en valeur absolue ou algébrique

I.3 Concentration équivalente

I.3.1 Concentration équivalente d'un ion

Définition : = Nombre de mole de charges élémentaires portés par cet ion par litre en supposant que **la dissociation est totale**

*Elle exprime la charge potentielle maximale
de la solution due à cet ion*



= quantité d'électricité en faraday / litre

Unité : Equivalent-grammes (Eq) /litre

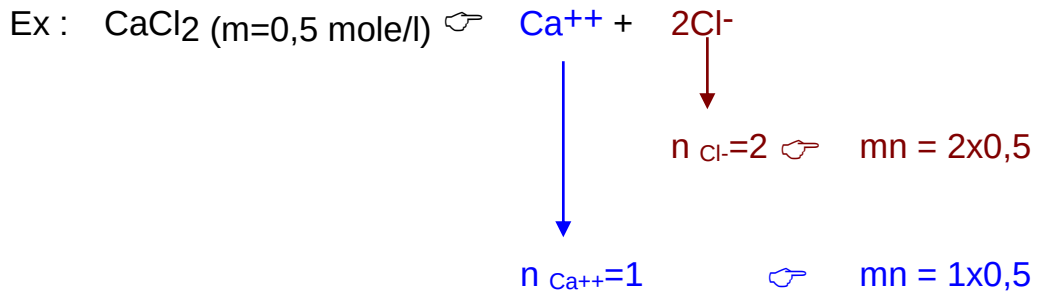
1 Eq / l = 1 mole de charges élémentaires par litre

Expression mathématique :

Si 1 molécule neutre est susceptible de libérée par dissociation totale

n ions  Pour une solution de molarité m :

Le Nombre de mole d'ion libérable/ litre = m.n



Sachant que la valence z = nombre de charges élémentaires / ion

Alors :

m.n.z = Nombre max de mole de charges
élémentaires / l portés par cet ion

d'où :

$$\boxed{\text{Ce} = m.n. |z|}$$

Pour le CaCl_2 : $z_{\text{Cl}^-} = 1$  $\text{Ce} = 2 \times 0,5 \times 1 = 1 \text{ Eq/l}$

$z_{\text{Ca}^{++}} = 2$  $\text{Ce} = 1 \times 0,5 \times 2 = 1 \text{ Eq/l}$

1.3.2 Concentration équivalente d'une solution électrolytique simple



Nombre de particules m $\rightarrow$ m.n_a + m.n_c

Ce des ions m.n_a.z_a m.n_c.z_c

D'après l'électroneutralité : m.n_a.z_a = m.n_c.z_c

La concentration équivalente de l'électrolyte est par définition la C_e de l'un de ses ions

$$C_e(\text{électrolyte}) = C_e^+ = C_e^- = m \cdot n_a \cdot z_a = m \cdot n_c \cdot z_c$$

Exemples :



Si $m = 1$, les concentrations équivalentes : $\text{NaCl} = 1 \text{ eq/l}$ $\text{CaCl}_2 = \text{BaSO}_4 = 2 \text{ eq/l}$

1.3.3 Concentration équivalente d'une solution électrolytique complexe

Définition : c'est la somme des C_e des ions de même signe :

$$C_e(\text{solution}) = \sum C_e^+ = \sum C_e^-$$

Electroneutralité



Les protéines dans l'organisme sont présentes dans le LIC et le plasma mais absentes du liquide interstitiel. Au pH=7,4, les protéines ont une charge négative responsable d'une répartition des micro-ions dans l'organisme n'obéissant plus aux lois d'osmose. C'est le phénomène de Donnan.

II - FAIT EXPERIMENTAL

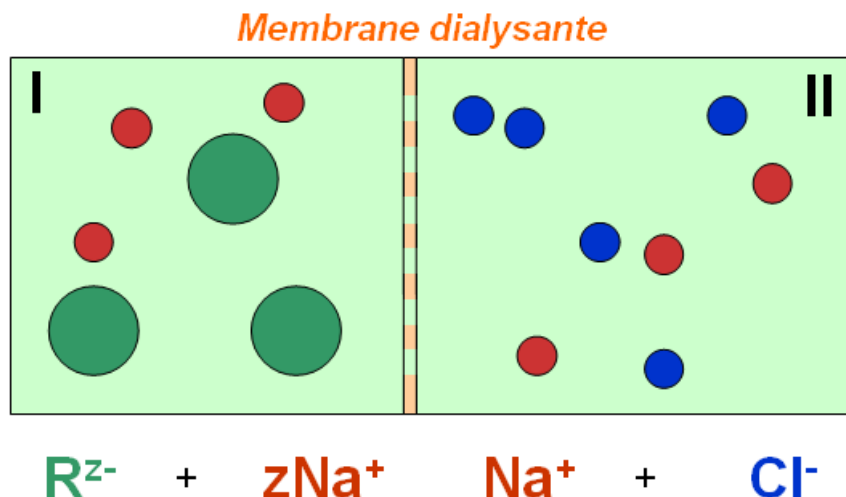
❶ Soit un sel de sodium d'une macromolécule (RNa_z) susceptible de se dissocier en solution aqueuse en :



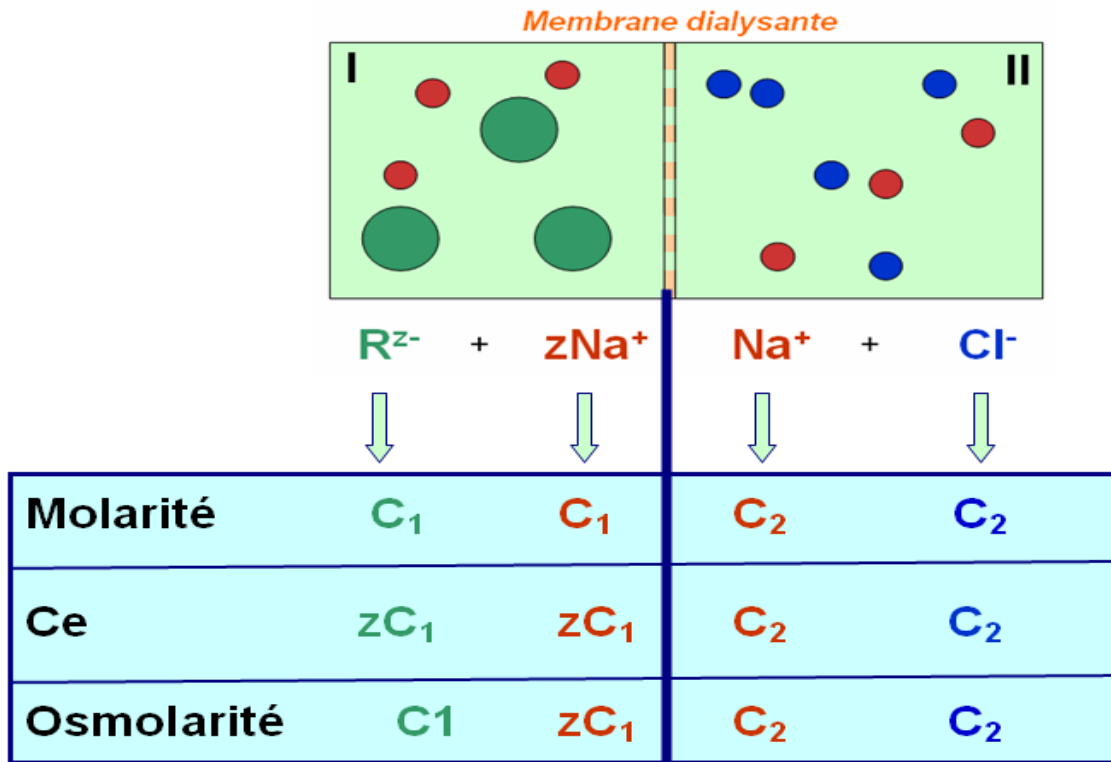
L'ion R^{z-} est de très grandes dimensions.

❷ Soit d'autre part deux compartiments séparés par une membrane totalement imperméable aux ions R^{z-} et présentant par contre une perméabilité notable aux petits ions tels que Na^+ et Cl^-

Disposons dans le compartiment I une solution aqueuse de RNa_z de molarité C_1 et dans le compartiment II une solution de NaCl de molarité C_2 .



Par suite de la dissociation électrolytique, le système considéré présente à l'état initial les concentrations équivalentes suivantes.



Disposons dans le compartiment I une solution aqueuse de RNa_z de molarité C_1

En I : - $zC_1 Na^+$

- $zC_1 R^{z-}$

En II - $C_2 Na^+$

- $C_2 Cl^-$

A l'équilibre, si seul les lois d'osmoses intervenaient, on devrait avoir :

- Les R^{z-} restent localisés dans le compartiment I, la membrane leur étant imperméable.

- Na^+ et Cl^- diffusent librement à travers la membrane ; nous devons donc nous attendre à un état final d'équilibre où la concentration osmolaire des micro-ions Na^+ et Cl^- serait la même dans les deux compartiments soit :

- pour Na^+ : $\frac{zC_1 + C_2}{2}$ pour Cl^- : $\frac{C_2}{2}$

Un tel état final n'est pas possible car la loi d'électroneutralité s'y oppose car :

- Dans le compartiment II on aurait

$$(Cl^-)_{II} = (C_2) / 2 < (Na^+)_{II} = (zC_1 + C_2) / 2$$

soit un excès de charges positives.

- Dans le compartiment I on aurait :

$$(R^-)_I + (Cl^-)_I = (zC_1) + (C_2) / 2 > (Na^+)_I = (zC_1 + C_2) / 2$$

soit un excès de charges négatives.

et la somme algébrique des charges dans les deux compartiments ne serait plus nulle comme à l'état initial.

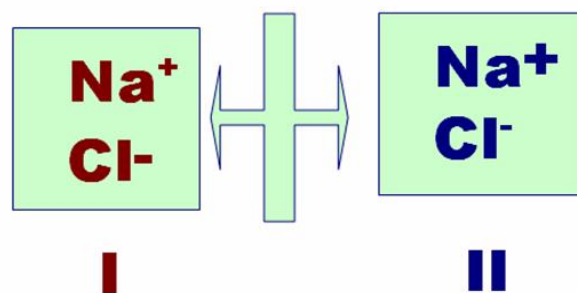


	Compartment I		Compartment II	
	Na ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	Cl ⁻
Osmolarité	zC_1+C_2 ----- 2	C_2 ----- 2	zC_1+C_2 ----- 2	C_2 ----- 2
Ce	zC_1+C_2 ----- 2	C_2 ----- 2	zC_1+C_2 ----- 2	C_2 ----- 2
	Ce tenant compte de la Protéinate			
	Ce _I ⁺	Ce _I ⁻	Ce _{II} ⁺	Ce _{II} ⁻
	zC_1+C_2 ----- 2	C_2 zC_1+--- 2	zC_1+C_2 ----- 2	C_2 ----- 2
	Ce _I ⁺ < Ce _I ⁻		Ce _{II} ⁺ > Ce _{II} ⁻	

$$\Sigma(+)\neq\Sigma(-)\Rightarrow$$

Electroneutralité :

Pour respecter l'électroneutralité, Le passage entre les deux compartiments de **Na⁺** et **Cl⁻** n'est possible que **par couple**



Le passage d'un ion est proportionnel à sa concentration

Le passage du couple $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ =

= deux événements simultanés

= passage de Na^+ et passage de Cl^-

La probabilité globale de passage est donc :

$$p(\text{Na}^+ \text{Cl}^-) = p(\text{Na}^+) \times p(\text{Cl}^-) = K.[\text{Na}^+].[\text{Cl}^-]$$

Puisque K ne dépend que de la facilité de traversée des ions à travers les pores de la membrane, elle est la même dans les deux sens

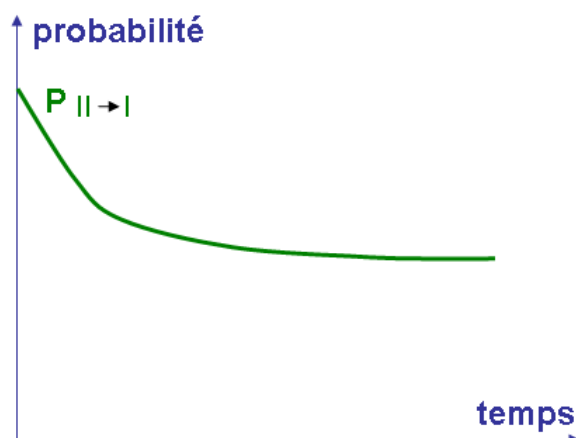
$$p(\text{Na}^+ \text{Cl}^-) \text{ I} \rightarrow \text{II} = K.[\text{Na}^+]_{\text{I}}.[\text{Cl}^-]_{\text{I}}$$

$$p(\text{Na}^+ \text{Cl}^-) \text{ II} \rightarrow \text{I} = K.[\text{Na}^+]_{\text{II}}.[\text{Cl}^-]_{\text{II}}$$

III - RELATION DE DONNAN

- **En II, dès le début**, il y a du Na^+ et du Cl^- , leur passage est possible vers I :

$$p(\text{Na}^+ \text{Cl}^-) \text{ II} \rightarrow \text{I} = K.[\text{Na}^+]_{\text{II}}.[\text{Cl}^-]_{\text{II}}$$

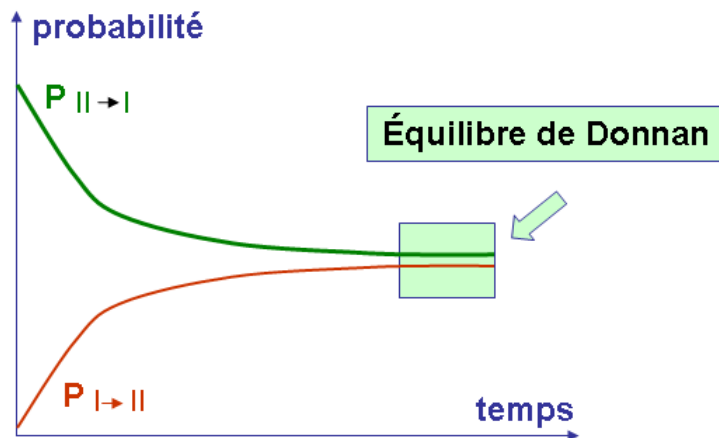


Quand le temps t augmente, les concentrations diminuent et $p(\text{Na}^+ \text{Cl}^-) \text{ II} \rightarrow \text{I}$ diminue

- En I,

Au temps initial

▪ $(\text{Cl}^-)_I = 0$



donc aucun couple Na^+ et Cl^- ne passe dans II

▪ Et $p(\text{Na}^+ \text{Cl}^-)_{I \rightarrow II} = 0$

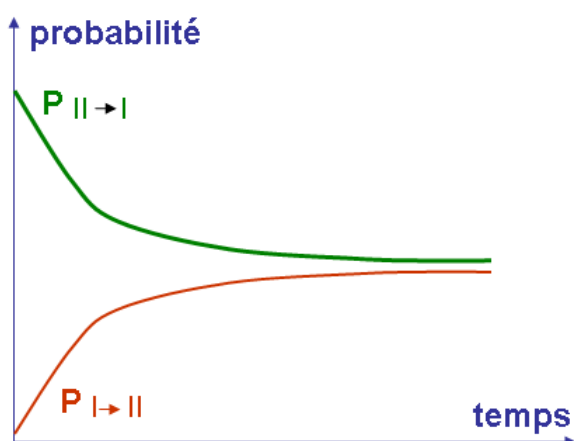
Quand $t \nearrow$

Des Na^+ et Cl^- sont déjà passés en I

Et $p(\text{Na}^+ \text{Cl}^-)_{I \rightarrow II} = K \cdot [\text{Na}^+]_I \cdot [\text{Cl}^-]_I \nearrow$ avec le temps

A l'équilibre :

★ Egalité des flux dans les 2 sens



★ Egalité des probabilités de passage

$p(\text{Na}^+ \text{Cl}^-)_{I \rightarrow II} = p(\text{Na}^+ \text{Cl}^-)_{II \rightarrow I}$

D'où

C'est la relation de DONNAN /

$$(Na^+)_I (Cl^-)_I = (Na^+)_{II} (Cl^-)_{II}$$

ou :

c'est le rapport de DONNAN /

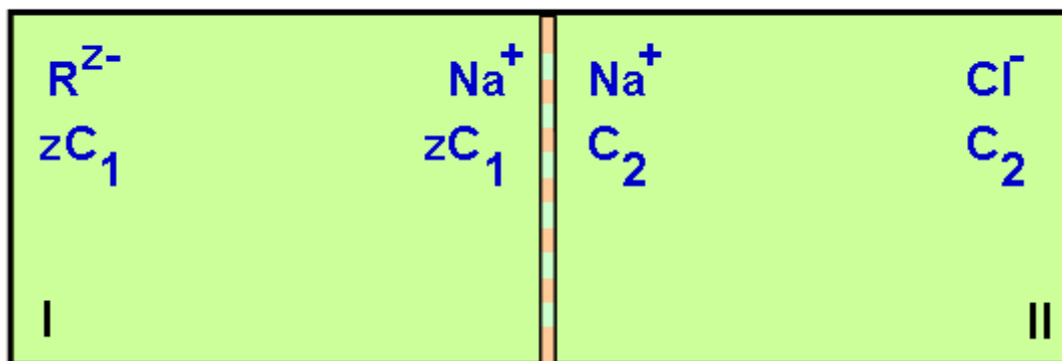
$$\frac{(Na^+)_{II}}{(Na^+)_{I}} = \frac{(Cl^-)_I}{(Cl^-)_{II}}$$

Pour arriver à cet état d'équilibre, il y a un passage d'une quantité x de NaCl du compartiment II vers le compartiment I.

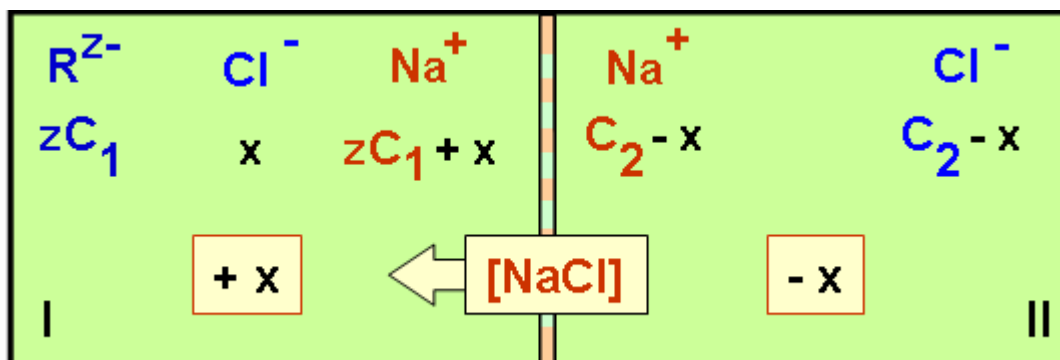
Calcul de la quantité x de NaCl passant de II vers I après équilibre de Donnan

Si au départ on a des concentrations équivalentes selon le schéma suivant

Au départ



L'application de la relation de Donnan se traduit à l'équilibre par un passage d'une quantité x de II vers I de NaCl :



Selon le produit de Donnan :

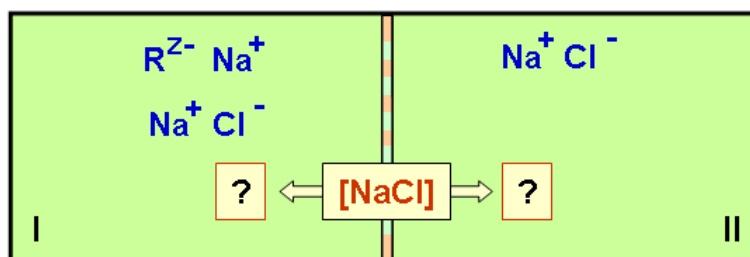
$$x (zC_1 + x) = (C_2 - x)^2 \quad \Leftrightarrow \quad C_2^2 - 2x C_2 + x^2 = x zC_1 + x^2$$

d'où

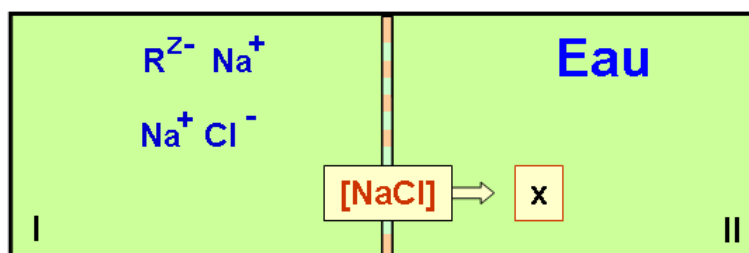
$$x = \frac{C_2^2}{z.C_1 + 2C_2}$$

Remarque :

1) Le calcul de x n'est valable que pour cette expérience.



Son sens et sa valeur dépend du contexte initial de l'expérience. Le sens de x est donné à posteriori par son signe (>0 ou <0)



Pour ce cas le sens de x est évident

2) Inégalités de Donnan :

De la relation $x(zC_1 + x) = (C_2 - x)^2$, et en multipliant l'inégalité $x < zC_1 + x$

par $zC_1 + x$ on a :

$$x(zC_1 + x) < (zC_1 + x)^2$$

$$\rightarrow (C_2 - x)^2 < (zC_1 + x)^2$$

$$\rightarrow (C_2 - x) < (zC_1 + x)$$

$$(Na^+)_{\text{I}} > (Na^+)_{\text{II}}$$

par x on a :

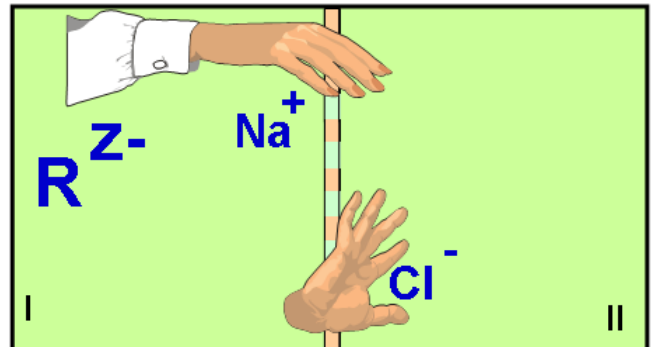
$$x^2 < x(zC_1 + x)$$

$$\rightarrow x^2 < (C_2 - x)^2$$

$$\rightarrow x < (C_2 - x)$$

$$(Cl^-)_{\text{I}} < (Cl^-)_{\text{II}}$$

$\Rightarrow$ Tout se passe comme si les gros ions R^{z-} obligés de rester dans I, attirent les ions de signe contraire (Na^+) et repoussent les ions de même signe Cl^-

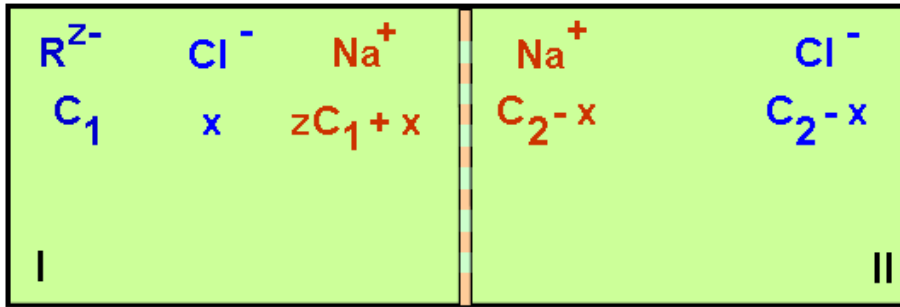


L'attraction coulombienne s'oppose donc à la diffusion.

IV - CALCUL DE LA PRESSION OSMOTIQUE

IV.1 OSMOLARITES

Comparons les osmolarités des compartiments I et II :



La différence d'osmolarités entre les 2 compartiments est :

$$\text{Osm (I)} - \text{Osm (II)} = (C_1 + zC_1 + 2x) - (2C_2 - 2x)$$

$$= C_1 + (zC_1 - 2C_2) + 4x$$

IV.2 EXPRESSION DE LA PRESSION OSMOTIQUE

La pression osmotique du système est :

$$\Pi = RT [C_1 + (zC_1 - 2C_2) + 4x]$$

et en remplaçant x par sa valeur

$$\frac{C_2^2}{zC_1 + 2C_2}$$

nous trouvons

$$\Pi = RTC_1 \left[1 + \frac{z^2 C_1}{zC_1 + 2C_2} \right]$$

Π est la Résultante de deux pressions :

- pression de la macromolécule non diffusible $\Pi' = RT C_1$

- pression due aux micro-ions retenus par la charge de la macromolécule

$$RTC_1 \frac{z^2 C_1}{zC_1 + 2C_2}$$

C'est le terme de correction dans l'expression de la pression due à un excès de micro-ion dans le compartiment I à cause de l'effet Donnan.

Π représente la pression oncotique c.à.d. la pression d'une **macromolécule chargée à travers une membrane dialysante** compte tenu de l'équilibre de DONNAN. Elle est supérieure à la pression osmotique due exclusivement à la particule non diffusible.

$$\Pi > \Pi' \text{ particule non diffusible} = RT C_1$$

Exemple : Pour les protéines du sang $z = 8$

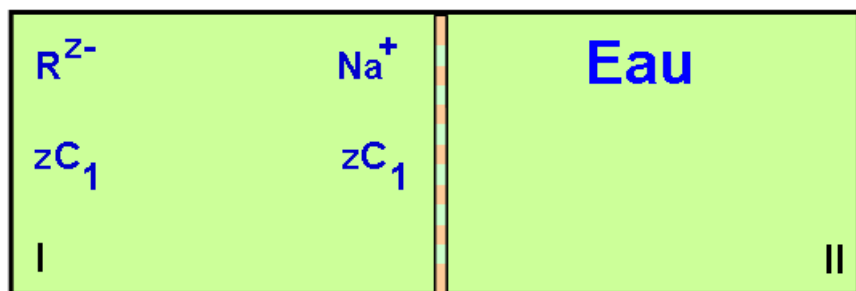
$$C_1 = 2 \text{ mosM/l}$$

$$C_2 = 150 \text{ mosM/l}$$

$$\text{Le terme correctif est de : } \frac{z^2 C_1}{zC_1 + 2C_2} = \frac{64 \times 2}{8 \times 2 + 2 \times 150} = \frac{128}{316} \simeq 0,4$$

IV.3 - ETUDE DU TERME DE CORRECTION

$$\Pi = RTC_1 \left[1 + \frac{z^2 C_1}{zC_1 + 2C_2} \right]$$

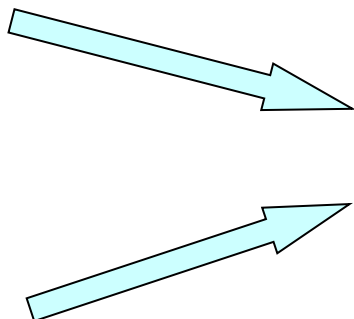


* Si $C_2 = 0$: RNa est opposée à du solvant pur et aucun déplacement de micro-ions ne peut se faire.

$$\Pi = RT (1 + z) C_1$$

* 2 cas où le phénomène de DONNAN disparaît :

la macromolécule est opposée à un excès de sel : dans ce cas C_2 est très grand



Le terme de correction devient

$$RTC_1 \frac{z^2 C_1}{z C_1 + 2 C_2} \approx 0$$

la macromolécule n'est pas chargée ($\text{pH} = \text{pH}_i \rightarrow z = 0$) :

$$\Pi = \Pi' = RT C_1$$

Diffusion libre de NaCl

Dans le cas où ($z=0$), $x = C_2 / 2$: Le NaCl placé initialement dans le compartiment II s'est partagé également entre les deux compartiments. Il est donc totalement diffusible.

* Dans le cas où $z \neq 0$, la concentration en micro-ions en I est supérieure à la concentration en II :

$$\begin{aligned} (Cl^-)_1 + (Na^+)_1 &= x + zC_1 + x = \frac{2C_2^2 + 2zC_1C_2 + z^2C_1^2}{zC_1 + 2C_2} \\ (Cl^-)_2 + (Na^+)_2 &= 2(C_2 - x) = \frac{2C_2^2 + 2zC_1C_2}{zC_1 + 2C_2} \end{aligned}$$

La différence de concentration est égale à :

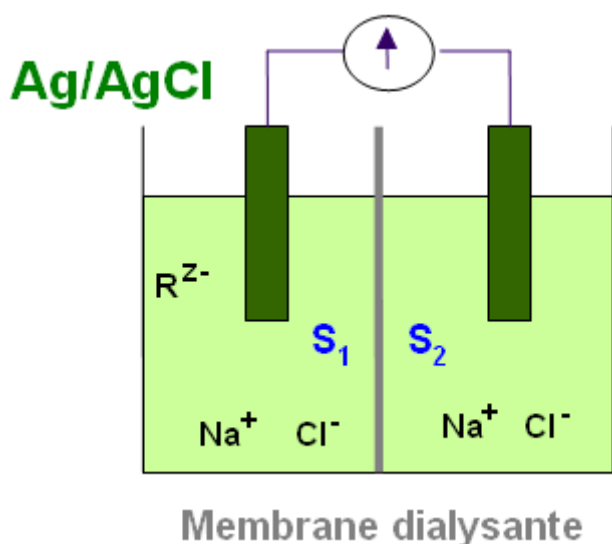
$$\Delta C = C_I - C_{II} = \frac{z^2 C_1^2}{zC_1 + 2C_2} > 0$$

Tout se passe comme si par la présence d'une macromolécule chargée, une certaine quantité de petits ions de concentration égale à d était devenue incapable de dialyser.

IV.4 - POTENTIEL DE DONNAN

Ce potentiel est dit encore potentiel d'équilibre ou potentiel de membrane.

Plongeons dans I et II une électrode impolarisable (Ag / AgCl),



Plongeons dans chacun des compartiments une électrode impolarisable (Ag / AgCl), l'expérience montre qu'à l'équilibre, la d.d.p (V) entre les deux compartiments est nulle (*s'il n'en était pas ainsi, cela prouverait que la répartition des ions ne correspond pas à un état d'équilibre*).

Cette différence de potentiel V peut s'écrire :

$$V_{Ag_1} - V_{Ag_2} = 0$$

$$= (V_{Ag_1} - V_{S_1}) + (V_{S_1} - V_{S_2}) + (V_{S_2} - V_{Ag_2})$$

$$V_{Ag_1} - V_{S_1} = \text{potentiel de l'électrode (1)}$$

$$V_{Ag_2} - V_{S_2} = \text{potentiel de l'électrode (2)}$$

$$V_{S_1} - V_{S_2} = \text{potentiel de membrane.}$$

Sachant que le potentiel d'électrode Ag / AgCl est :

$$RT$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \log (Cl^-) \quad \text{Electrode du 2}^{\text{ème}} \text{ genre}$$

La somme du 1^{er} et du 3^{ème} terme donne donc :

$$\frac{RT}{F} \log \frac{(Cl^-)_2}{(Cl^-)_1}$$

D'où l'expression du potentiel de membrane :

$$E = V_{S_1} - V_{S_2} = \frac{RT}{F} \log \frac{(Cl^-)_1}{(Cl^-)_2} = \frac{RT}{F} \log \frac{(Na^+)_2}{(Na^+)_1} < 0$$

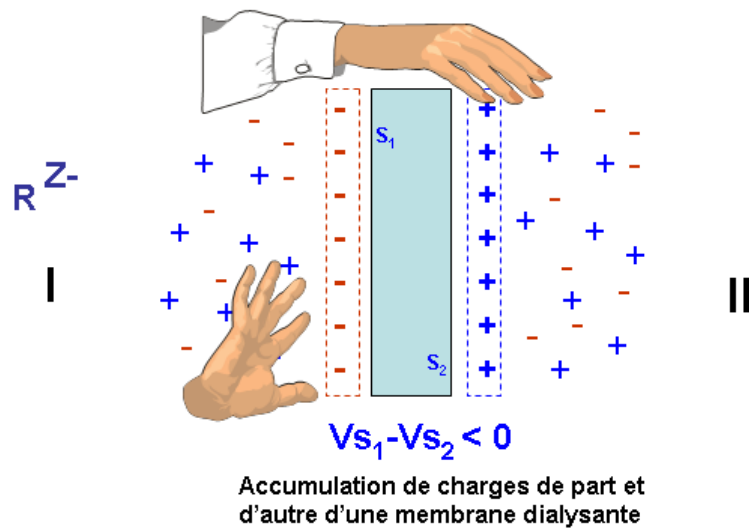
= ddp entre les 2 faces de la Membrane dialysante

= *potentiel de DONNAN*

Remarque :

1) Le potentiel de Donnan a le même signe que la macromolécule

2) La
de part



ddp est localisée
et d'autre de la
membrane

3) Le potentiel est égal et de signe contraire à la d.d.p. de la pile de concentration fournie par l'un ou l'autre des ions. Comparons le potentiel d'une pile de concentration et le potentiel de **DONNAN**.

Potentiel de Donnan

Pile de concentration

Pour la pile de concentration :

$$-V_{S1} - V_{S2} = \text{ddp entre les deux solutions.}$$

$$= 0$$

- la d.d.p. entre les deux électrodes est la somme algébrique des potentiels de surface métal - solution.

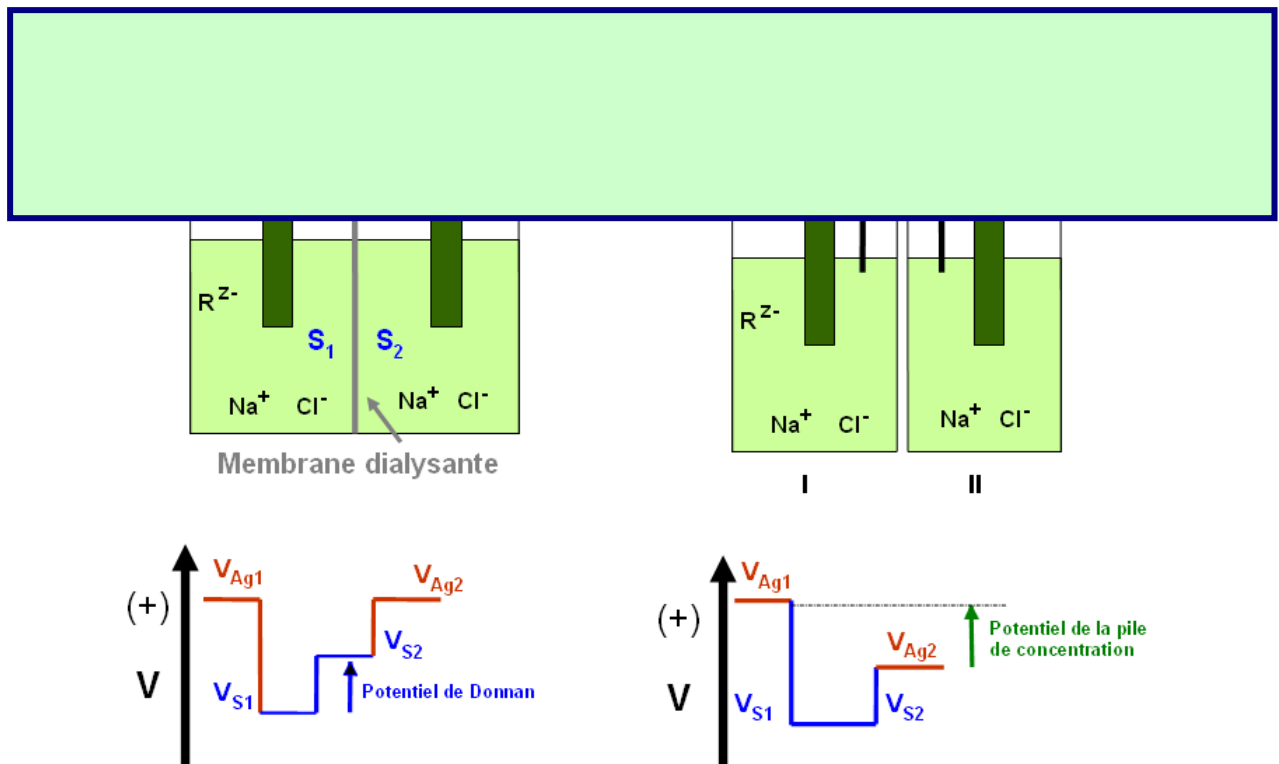
- la pile n'est pas un système en équilibre tant que $V_{Ag1} - V_{Ag2} \neq 0$. A long terme il y a diffusion des solutions et égalisation des concentrations.

Dans l'équilibre de Donnan, le potentiel de membrane ($V_{S1} - V_{S2}$) compense exactement la somme des potentiels métal-solution : le système est en équilibre. Les inégalités de concentration subsistent indéfiniment.

3) cette différence de potentiel reste localisée de part et d'autre de la membrane et les solutions dans les deux compartiments sont de manière globale électriquement neutre. La quantité d'électricité ainsi développée est très faible (58 mV pour un rapport de concentration égal à 10).

IV.5 - Relation de DONNAN généralisée

Si plusieurs ions en solution : Na^+ , Cl^- , I^- , SO_4^{2-} , Ca^{++}



$$\frac{(\text{Na}^+)_2}{(\text{Na}^+)_1} = \frac{(\text{Cl}^-)_1}{(\text{Cl}^-)_2} = \frac{(\text{I}^-)_1}{(\text{I}^-)_2} = \sqrt{\frac{(\text{SO}_4^{2-})_1}{(\text{SO}_4^{2-})_2}} = \sqrt{\frac{(\text{Ca}^{++})_2}{(\text{Ca}^{++})_1}}$$

CONCLUSION :

- Du fait de la présence dans un compartiment d'un ion non diffusible ($\text{R}^{\text{Z}-}$), il y a une différence de concentration des ions diffusibles.

- Cette différence de concentration entraîne une d.d.p entre les deux compartiments appelé potentiel de DONNAN

EXERCICES DE TRAVAUX DIRIGES

EXERCICE N° 1 :

Soit un osmomètre à membrane dialysante contenant une solution S de protéines RI (R = ion Protéinate, I = ion univalent monoatomique) de molarité C_1 plongeant dans une solution aqueuse de sel IA (A = ion univalent monoatomique) de molarité C_2 , supposé totalement dissocié.

1 - Sachant que le pH de la solution de protéine est de 7,8 (largement supérieur au pH de cette protéine), trouver le signe de l'ion I.

2 - Soit x la concentration en ions formés de A qui traverse la membrane de l'osmomètre ; retrouver la formule suivante :

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}$$

3 - Calculer la pression osmotique P développée par la solution S sachant que $C_1 = C_2 = 10^{-3}$ mole/l (RT = 24 atm x l/mole).

4 - Que devient P lorsque $C_1 = 10^{-3}$ mole/l et $C_2 = 10^{-1}$ mole/l. Que faut-il déduire ?

EXERCICE N° 2 :

On a placé dans un osmomètre à membrane dialysante une solution contenant 75 g/l d'une protéine de masse molaire : 75 000 g, 150 millimoles par litre de NaCl, 5 milliosmoles par litre de CH_3COOH et 5 millimoles par litre de CH_3COONa .

Le pK de l'acide acétique est de 4,8 et le pH isoélectrique de la protéine à la même valeur (4,8).

1 - La protéine a-t-elle une charge nette dans la solution ? Pourquoi ?

2 - On oppose l'osmomètre à de l'eau distillée. Quel sera, en cm d'eau la dénivellation observée, sachant qu'une atmosphère vaut 10 mètres d'eau et que la température est telle qu'une mole de gaz parfait y occupe 24 litres à la pression atmosphérique ?

On considérera que la protéine obéit aux lois idéales.

3 - Le phénomène de DONNAN interviendra-t-il ? Pourquoi ?

EXERCICE N° 3 :

Un osmomètre muni d'une membrane dialysante contient une macromolécule chargée R^{Z-} et une solution électrolytique, formée d'ions Cl^- , CO_3H^- , Na^+ , K^+ . Cet osmomètre dont le contenu est la solution I, est plongé dans une solution électrolyte II qui contient les mêmes micro-ions.

On suppose l'équilibre réalisé, la composition en micro-ions des deux solutions est la suivante :

	Compartiment I	Compartiment II
Cl^-	80 mEq/l	88 mEq/l
CO_3H^-	100 mEq/l	110 mEq/l
Na^+	165 mEq/l	150 mEq/l
K^+	52,8 mEq/l	48 mEq/l

1 - L'électroneutralité est-elle respectée dans le compartiment II ?

2 - Quelle est la concentration molaire de R^{Z-} exprimée en mEq/l ?

3 - Quelle est la concentration molaire de R^{Z-} en mM/l, sachant que chaque ion porte $Z = 8$ charges élémentaires.

4 - Calculer les rapports des concentrations

$$\frac{(Na^+)_{\text{I}}}{(Na^+)_{\text{II}}} \quad \frac{(Cl^-)_{\text{II}}}{(Cl^-)_{\text{I}}} \quad \frac{(CO_3H^-)_{\text{II}}}{(CO_3H^-)_{\text{I}}} \quad \text{et} \quad \frac{(K^+)_{\text{I}}}{(K^+)_{\text{II}}}$$

Quelle conclusion en tirez-vous ?

5 - Calculer l'osmolarité des deux solutions. Conclusion.

EXERCICE N° 4 :

Une membrane dialysante sépare deux compartiments I et II de volume égal (1 litre chacun) et remplis l'un (I) d'une solution de NaCl de concentration $C = 2 \cdot 10^{-2}$ M/l, l'autre (II) d'eau pure.

A 1 - Calculer la concentration C_2 de Na^+ et Cl^- dans les deux compartiments à l'équilibre.

2 - Calculer la pression osmotique correspondante.

B On ajoute dans le compartiment I Protéinate de sodium RNa à la concentration $C_1 = 10^{-3}$ M/l.

1 - Calculer la concentration x correspond au NaCl qui a diffusé dans quel sens s'est faite la diffusion ?

2 - Calculer les concentrations de Na^+ et Cl^- dans les deux compartiments au nouvel équilibre.

3 - Calculer la pression osmotique correspondante. On donne :

- $R = 0,082$ litre atmosphère degré⁻¹

- Température 27°C.

EXERCICE N° 5 :

Soit une solution S contenant :

900 ml d'acide acétique N/10 - $\text{pK} = 4,7$

100 ml de soude NaHO N/10

1 - a/ Calculer le pH de cette solution.

b/ la relation d'Henderson-Hasselbach est-elle valable dans ces conditions.

2 - Soit une cuve comprenant 2 compartiments I et II séparés par une membrane dialysante.

Le compartiment I contient II de la solution S

Le compartiment II contient II d'eau pure.

a/ Calculer l'osmolarité de chacun des constituants suivants :

CH_3COOH , Na^+ et CH_3COO^- dans les compartiments I et II à l'équilibre

b/ Calculer le pH du compartiment I à l'équilibre.

c/ Calculer le pH du compartiment II à l'équilibre.

3 - On ajoute dans le compartiment II 10 ml d'une solution de protéine RCH_3COH (M/1000) dont le $\text{pH}_i = 4,7$. Comparer à l'équilibre les concentrations de CH_3COO^- dans les compartiments I et II.

Réponse qualitative demandée, justifier votre réponse.

4 - On ajoute dans le compartiment 1,30 m Moles de base (Soude NaOH) dans un volume supposé négligeable.

On constate que la solution du compartiment II devient trouble. Que s'est-il produit ? Justifier votre réponse. Que devient la transparence de la solution contenue dans le compartiment I.