

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abederrahmane Mira de Béjaia
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Tronc communs

Polycopié de cours de
Biophysique des Solutions

Destiné aux étudiants de 2^{ème} LMD/Licence 2

Mr. REZOUALI Karim

Année Universitaire : 2016/2017

AVANT-PROPOS

Ce polycopié de cours de biophysique des solutions que je présente, dans le cadre de mon habilitation (HDR), s'adresse en premier lieu aux étudiants de 2ème année tronc commun des sciences de la nature et de la vie. Il contient aussi des notions pouvant être utiles aux étudiants de première année médecine et pharmacie.

Cette modeste contribution se veut aussi une plateforme pour l'enseignant du premier cycle de l'enseignement supérieur dont la tâche pédagogique est immense due à son caractère général. Le but est aussi de mettre à la disposition de l'étudiant mais aussi de l'enseignant un document lui servant de point de départ pour étendre et approfondir ses connaissances dans cette discipline scientifique. En outre, il indique à l'étudiant les repères et lui fournit les ingrédients essentiels de la biophysique des solutions.

Ce polycopié s'articule sur cinq (5) chapitres. Nous avons, dans un premier temps, traité les phénomènes de surface. Le chapitre 2 se rapporte à la dynamique des fluides visqueux (hémodynamique). Au chapitre 3, nous avons revisité les échanges entre les compartiments liquidiens. Le chapitre 4 concerne les phénomènes électrocinétiques. En dernier lieu, nous avons consacré un chapitre aux solutions aqueuses

Ce polycopié de cours est une synthèse des cours de biophysique que j'ai assuré depuis 2006 à ce jour au sein de département des tronc commun des sciences de la nature et de la vie de l'université de Bejaia. Ce travail est le fruit d'un effort intrinsèque émanant de mon expérience propre en tant qu'enseignant de cours de biophysique.

PLAN DU COURS

Chapitre 1 : Phénomènes de surface	(1)
Chapitre 2 : Hémodynamique	(26)
Chapitre 3 : Transport transmembranaire	(43)
Chapitre 4 : Phénomènes électrocinétiques	(65)
Chapitre 5 : Solutions aqueuses	(77)
Références bibliographiques	(90)

CHAPITRE 1

PHÉNOMÈNES DE SURFACE

1. Généralités

La surface d'un liquide est une zone s'étendant sur quelques distances atomiques qui sépare l'intérieur du matériau de son environnement immédiat (en général, le vide ou un gaz). Si ce milieu extérieur est une autre phase liquide ou un solide, on parle plutôt d'interface entre les deux milieux. Cette zone frontière interfaciale, appelée couche capillaire ou superficielle, est une zone discrète où les propriétés physico-chimiques changent de manière abrupte. Elle semble se comporter comme une membrane tendue à cause des phénomènes de cohésion (dus aux forces d'attraction interatomiques et intermoléculaires) tendant à minimiser son aire. Il existe donc un phénomène de tension superficielle (certains insectes peuvent marcher sur l'eau, les gouttes de pluie sont sphériques, ...). La région frontière est le lieu de phénomènes spécifiques dont l'étude remonte au 19^{ème} siècle, lorsque Laplace introduisit la notion de tension superficielle. Dans ce qui suit, nous étudierons les trois régions frontières suivantes: interface liquide-gaz, interface liquide-liquide et interface liquide-solide.

2. Interface liquide-gaz

2. 1 Constante de tension superficielle

Toute molécule à l'intérieur d'un liquide pur est attirée dans toutes les directions de l'espace de sorte qu'elle s'équilibre (milieu isotrope si l'on néglige l'influence de l'agitation thermique). Pour une molécule qui se trouve en surface, les molécules liquides voisines tendent à l'attirer

de manière perpendiculaire vers l'intérieur du liquide afin de diminuer la surface de séparation liquide-air. À l'inverse, toute augmentation de surface nécessite un apport énergétique extérieur proportionnel à son aire.

On écrit :
$$\frac{\Delta E}{\Delta S} = \text{constante} = \sigma$$

Ce coefficient de proportionnalité, σ , est appelé coefficient de tension superficielle. Il dépend de la nature du liquide et sa température (il diminue à mesure que la température augmente).

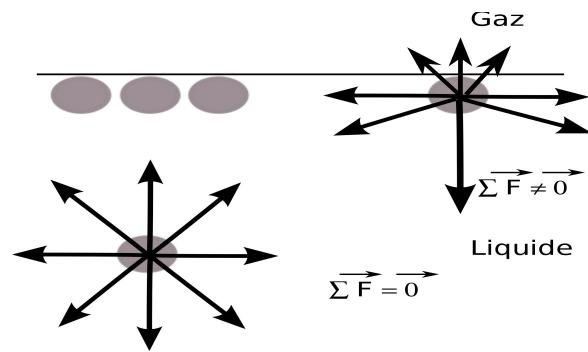
On remarque que: $\Delta E = \sigma \cdot \Delta S$

$$= \sigma \cdot l \cdot \Delta l$$

$$= F \cdot \Delta l$$

On déduit que:

$$F = \sigma \cdot l$$

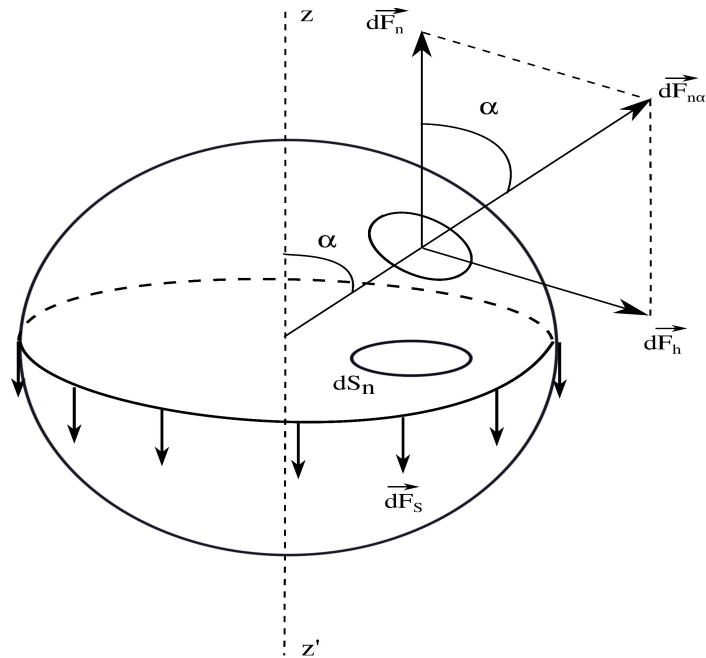


(σ) est assimilé à une force par unité de longueur et s'exprime en $\frac{J}{m^2}$ ou $\frac{N}{m}$

2. 2 Pression d'une surface courbe – loi de Laplace

Considérons une surface de séparation liquide-gaz sphérique de rayon r . La résultante de toutes les forces de tension superficielle a pour effet d'exercer une compression de sorte à minimiser la surface de la sphère. Il existe donc une **surpression** à l'intérieur de la sphère

$$\Delta P = P_{\text{intérieur}} - P_{\text{extérieur}}$$



Pour calculer cette surpression, on suppose que la goutte est formée de deux hémisphères délimité par un cercle (C) de centre O .

- Le long du cercle (C) , l'hémisphère inférieur exerce une force de tension superficielle, dérivée vers le bas :

$$F_s = \sigma \cdot 2\pi r$$

- En tout point de la surface du demi-hémisphère supérieur, s'exerce une force due à la surpression ΔP :

$$dF_{n\alpha} = \Delta P \cdot dS$$

Seule la composante $dF_n = dF_{n\alpha} \cos \alpha$ parallèle à zz' et dérivée vers le haut est effective (les composantes horizontales $dF_h = dF_{n\alpha} \sin \alpha$ s'annulent deux à deux).

Donc :

$$dF_n = dF_{n\alpha} \cos \alpha$$

$$= \Delta P \cdot dS \cdot \cos \alpha$$

$$= \Delta P \cdot dS_n \text{ avec } dS_n = dS \cdot \cos \alpha$$

or

$$\sum dS_n = \pi r^2$$

et

$$\sum dF_n = F_n = \Delta P \pi r^2$$

À l'équilibre on a :

$$\Delta P \pi r^2 = \sigma \cdot 2\pi r$$

soit

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$$

C'est la loi de Laplace pour une membrane sphérique de rayon r .

2. 3 Surpression dans les bulles

Dans le cas d'une bulle de savon de rayon externe r_e et de rayon interne r_i :

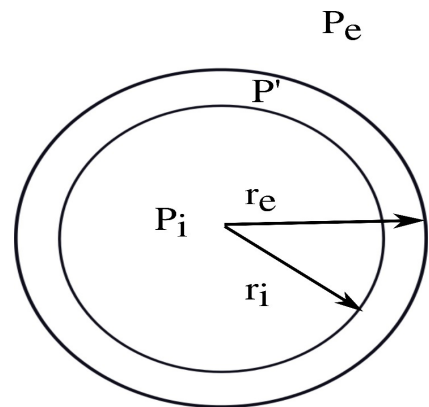
$$\Delta P = P_i - P_e$$

$$= (P_i - P') + (P' - P_e)$$

$$= \frac{2\sigma}{r_i} + \frac{2\sigma}{r_e}$$

$$= 2\sigma \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_e} \right)$$

$$= 2\sigma \left(\frac{r_i + r_e}{r_i r_e} \right)$$



Étant donné que l'épaisseur de la paroi de bulle est négligeable devant le rayon interne on aura:

$$r_i \approx r_e \Rightarrow \Delta P = \frac{4\sigma}{r}$$

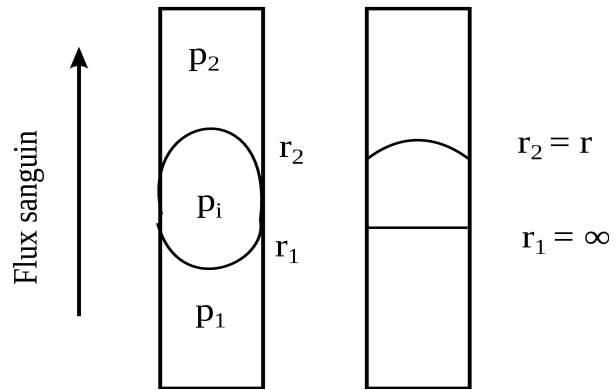
2.4 Embolie capillaire

Considérons une bulle gazeuse (bulle d'azote - N_2) piégée à l'intérieur d'un vaisseau sanguin de rayon r .

$$\text{En amont: } P_1 - P_i = \frac{2\sigma_{sang}}{r_1} \quad (1)$$

$$\text{En aval: } P_i - P_2 = \frac{2\sigma_{sang}}{r_2} \quad (2)$$

(1) + (2) implique que :



$$P_1 - P_2 = \frac{2\sigma_{sang}}{r_1} + \frac{2\sigma_{sang}}{r_2} = 2\sigma_{sang} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Il arrive que la bulle s'accroche au paroi du vaisseau ce qui engendrera une déformation de l'interface en amont ($r_1 \rightarrow \infty$) alors que le rayon de l'interface en aval tend vers celui du vaisseau sanguin $r_2 \rightarrow r$

Dans ce cas de figure, l'embolie gazeuse peut supporter une pression suffisante à l'arrêt du flux sanguin de valeur:

$$P_1 - P_2 = 2\sigma_{sang} \cdot \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\infty} \right) = \frac{2\sigma_{sang}}{r}$$

2.5 Nombre de bond

Les phénomènes interfaciaux sont d'autant plus marqués que le rapport

$\frac{\text{pression hydrostatique}(\rho g h)}{\text{pression capillaire}(\frac{2\sigma}{r})}$ appelé nombre de bond (B_0) est inférieur à 1.

$B_0 \ll 0$ interface sphérique et $B_0 \gg 0$ interface plane

3. Interface liquide-liquide

3.1 Constante de tension interfacial

Par analogie à l'interface liquide-gaz, l'interface liquide A - liquide B est caractérisée par une constante de tension interfaciale telle que:

$$\sigma_{AB} = \frac{\Delta E}{\Delta S}$$

σ_{AB} : tension interfaciale.

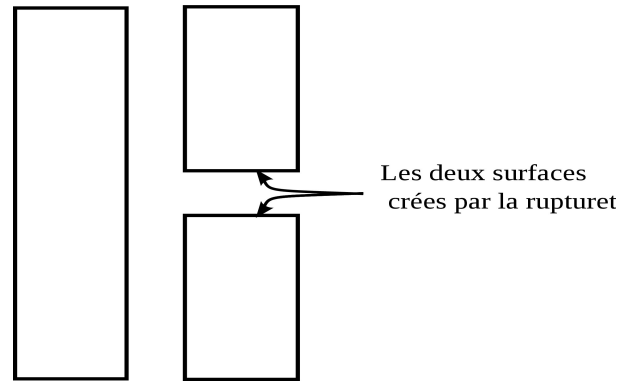
Cette quantité est d'autant plus grande que les liquides A et B mis en contact sont moins miscibles. Le cas $\sigma_{AB}=0$ correspond à une miscibilité parfaite.

3.2 Energie de cohésion

L'énergie de cohésion est le travail par unité de surface nécessaire pour vaincre les forces de cohésion. Pour séparer une colonne d'un liquide de section principale S en deux colonnes, il faut fournir un travail $W=2\sigma S$ (deux surfaces S sont nouvellement créées).

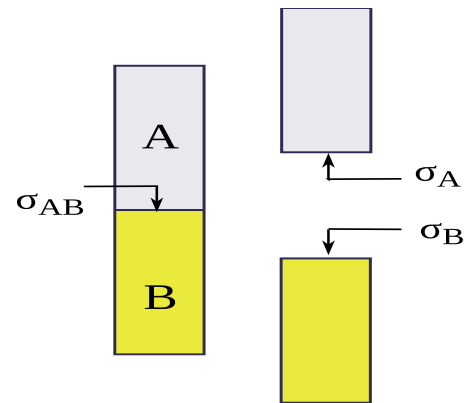
L'énergie de cohésion est donc égale à:

$$W_c = \frac{W}{S} = 2\sigma$$



3.3 Energie d'adhésion

L'énergie d'adhésion est l'énergie par unité de surface qu'il faut fournir pour séparer deux phases liquides A et B de sur une surface de 1m^2 caractérisée par une constante de tension interfaciale σ_{AB} . Deux surfaces de constantes superficielles σ_A et σ_B sont nouvellement créées.



L'énergie d'adhésion est donc:

$$W_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}$$

3.4 Etalement d'un liquide sur un autre

Soient deux liquides A et B non miscibles. Si on dépose une goutte de A sur la surface de B.

deux cas possibles se présentent : soit A reste en goutte sur B ou il s'étale.

Si on se place dans la condition d'équilibre, l'équation peut s'écrire :

$$\sigma_B < \sigma_A + \sigma_{AB}$$

En ajoutant membre à membre la quantité $\sigma_A - \sigma_{AB}$ dans l'équation précédente on aura :

$$\sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} < 2\sigma_A$$

soit

$$W_A \leq W_{AB}$$

$W_A = 2\sigma_A$: Energie de cohésion du liquide A

Dans ce cas l'étalement de A sur B est impossible car l'énergie d'adhésion des deux liquides A et B est plus basse que l'énergie de cohésion

du liquide A. On désigne par $\lambda = W_{AB} - W_A$ le coefficient d'étalement.

Si $\lambda \geq 0$: étalement de A sur B est possible,

Si $\lambda < 0$: étalement de A sur B est impossible.

4. Interface liquide-solide

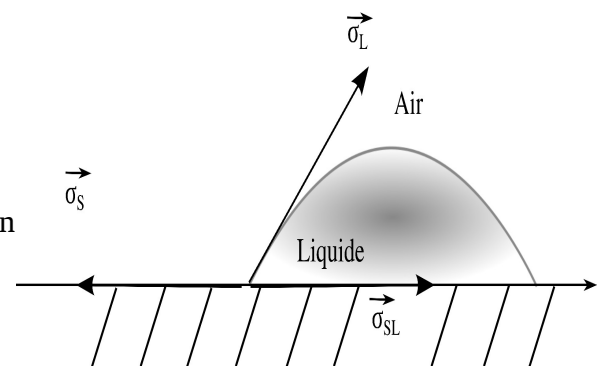
4. 1 Energie d'adhésion d'un liquide sur un solide

L'énergie d'adhésion correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour séparer une phase liquide L d'une phase solide S sur une surface de 1m^2 .

$$W_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - \sigma_{SL}$$

4. 2 Condition d'étalement

Soit une goutte de liquide en équilibre à la surface d'un solide ayant l'aspect ci-contre.



La condition d'équilibre implique:

$$\sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta - \sigma_S = 0$$

Soit

$$\cos \theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{SL}}{\sigma_L} \quad (\text{relation de Young ou d'Antonoff})$$

Si on se place dans la condition d'étalement, l'équation peut s'écrire :

$$\sigma_L + \sigma_{SL} \leq \sigma_S$$

en ajoutant membre à membre la quantité $\sigma_L - \sigma_{SL}$, on aura :

$$2\sigma_L \leq \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL}$$

soit

$$W_L \leq W_{SL} \Leftrightarrow \lambda \geq 0$$

$W_L = 2\sigma_L$: Energie de cohésion du liquide.

L'étalement est possible car l'énergie d'adhésion est supérieure ou égale à l'énergie de cohésion.

4.3 Différents angles de contact

On désigne sous le terme d'angle de contact (angle de mouillage ou angle de raccordement) l'angle que forme la surface libre d'une goutte de liquide posée sur la surface d'un solide et l'interface entre les deux phases.

On a:

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta \quad \Rightarrow \sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L \cos \theta$$

En ajoutant membre à membre la quantité σ_L on aura :

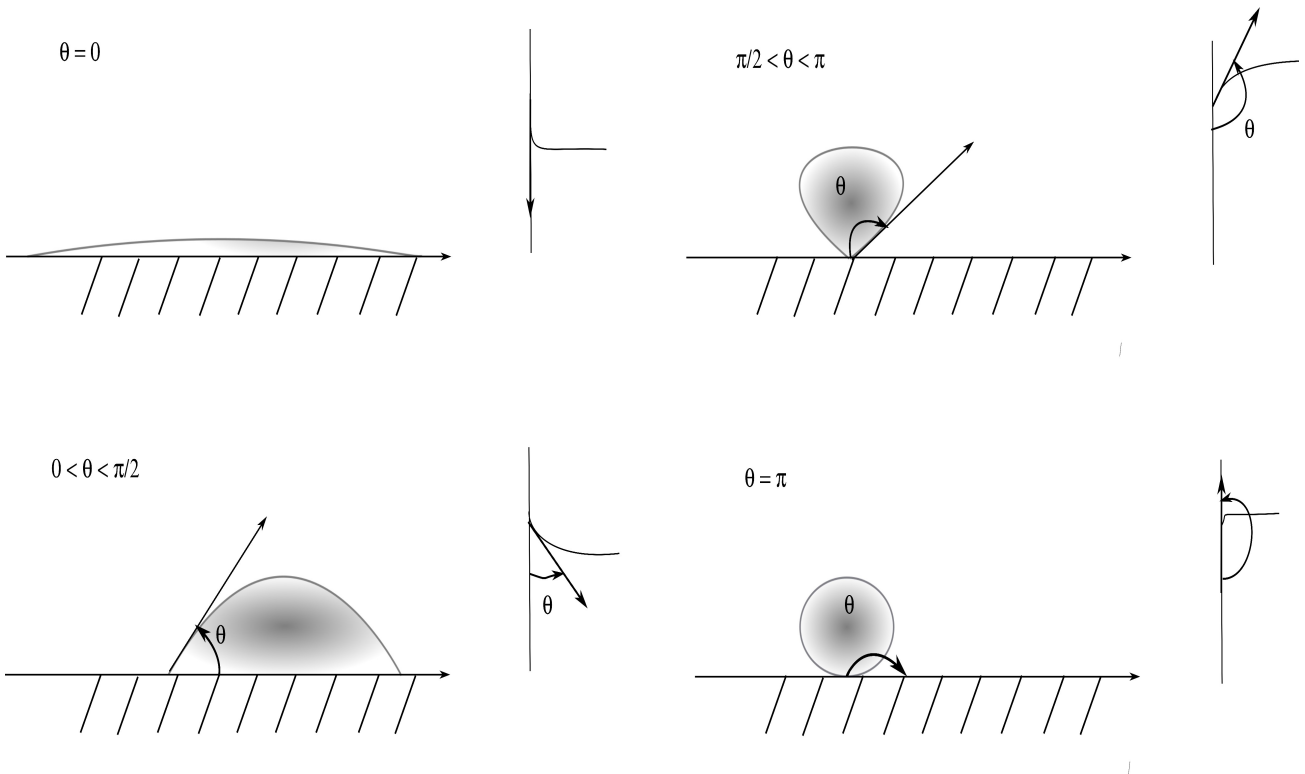
$$\sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L(1 - \cos \theta)$$

soit :

$$W_{SL} = \sigma_L(1 - \cos \theta)$$

Il en résulte plusieurs cas de raccordement de la phase liquide avec la phase solide en fonction de l'angle θ .

1. $\theta = 0$ ($\cos \theta = 1$) $\Rightarrow W_{SL} = 2\sigma_L = W_L$: mouillement parfait
2. $\theta = \pi$ ($\cos \theta = -1$) $\Rightarrow W_{SL} = 0$: mouillement nul.
4. $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ ($0 < \cos \theta < 1$) : bon mouillement
5. $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$ ($-1 < \cos \theta < 0$) : mauvais mouillement



5. Mesure de la tension superficielle d'un liquide

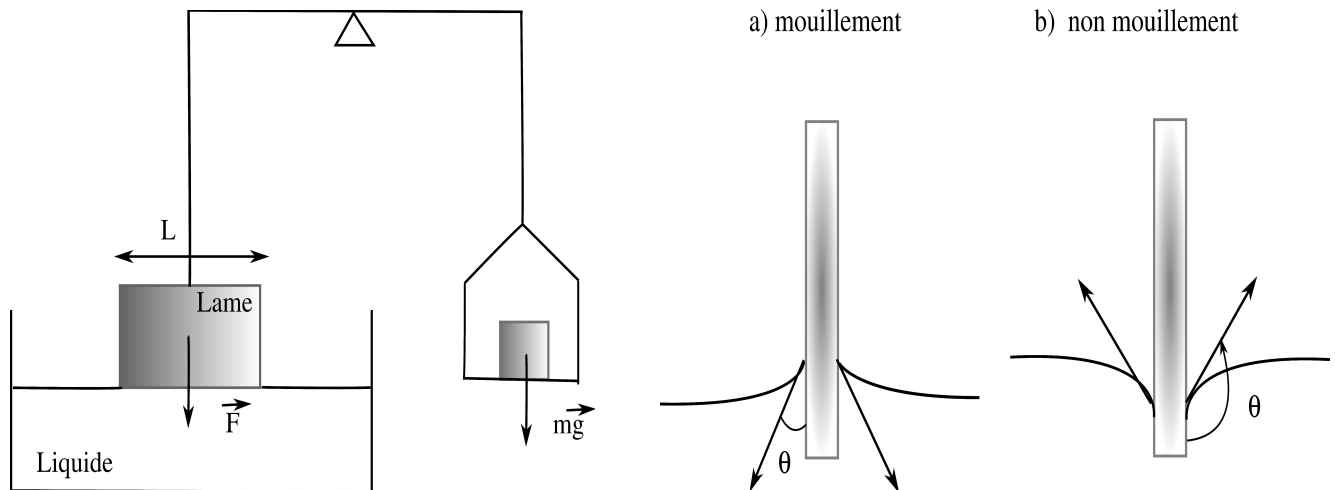
On distingue les méthodes statiques et les méthodes dynamiques :

5. 1 Méthodes statiques

Seules utilisables pour les solutions tensioactives.

5. 1. 1 Méthode de la lame immergée

La méthode consiste à mettre au contact avec un liquide de constante superficielle σ , une lame mine de platine dépoli et parfaitement propre (obtenue par flambage) suspendue à l'un des bras d'une balance. Selon la mouillabilité du solide par le liquide à l'étude on a soit une attraction mutuelle ou une répulsion mutuelle.



Si l'on place dans le cas d'un liquide mouillant, la lame sera tirée et il faut ajouter un poids (mg) pour rétablir l'équilibre. Au moment de l'arrachement on a:

$$mg = 2L\sigma \cos\theta$$

Remarques:

- on voit bien que si la valeur de la constante superficielle du liquide σ est connue, nous pouvons mesurer la mouillabilité du solide par le liquide.
- Si la valeur de θ est connue, nous pouvons mesurer σ du liquide .

Avantages de la méthode:

- très grande précision
- rapidité
- caractère statique
- applicabilité à la mesure des tensions interfaciales

5. 1. 2 Méthode du tube capillaire - Loi de Jurin

La méthode consiste à plonger un tube capillaire de rayon interne r ($\ll 1$ cm) dans un liquide de masse volumique ρ et de constante de tension superficielle σ . Selon la mouillabilité des parois du tube par le liquide à l'étude, le liquide s'élève ou descend d'une distance h .

L'application de la loi de Laplace à la surface courbe de rayon r' donne :

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Si on admet que le ménisque est sphérique on aura: $r' = \frac{r}{\cos \theta}$ l'expression de ΔP s'écrira

comme suit :

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r'} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

En sommet du ménisque situé sur l'axe du tube, la pression capillaire ΔP est équilibrée par la pression hydrostatique $\rho g h$.

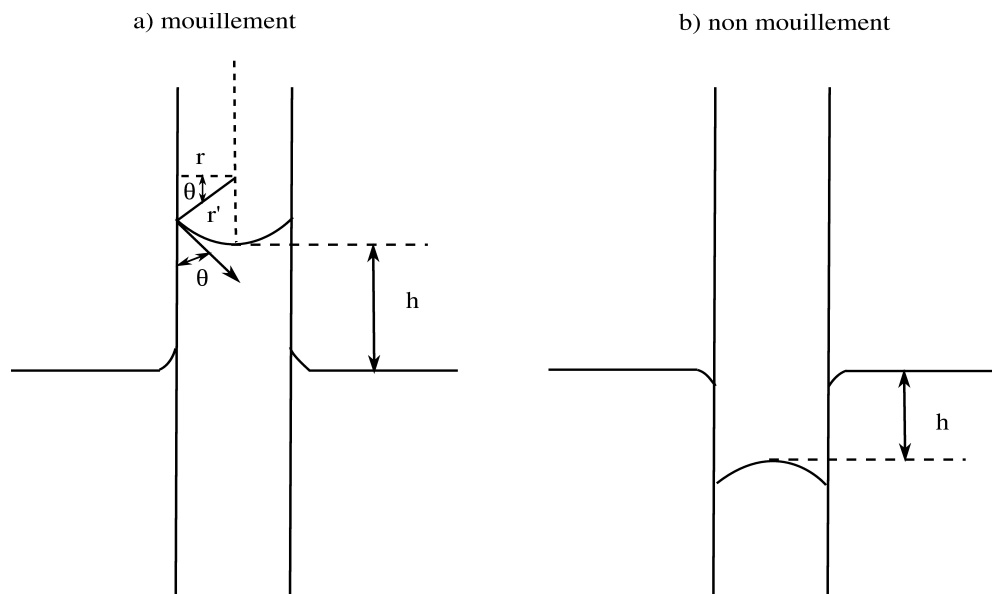
$$\frac{2\sigma \cos \theta}{r} = \rho g h$$

$$\Rightarrow h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r \rho g} \quad \text{loi de Jurin}$$

Si $\theta < \frac{\pi}{2}$: le liquide s'élève comme dans le cas : eau - verre

Si $\theta > \frac{\pi}{2}$: le liquide descend : depression capillaire comme le cas : mercure - verre

Si $r \approx 1 \text{ cm}$: la hauteur du liquide tend vers 0 ($h \approx 0$)



Applications:

Cette méthode trouve son application à l'imperméabilisation des tissus poreux.

5. 2 Méthodes dynamiques

5. 2. 1 Méthode du stalagmomètre - Loi de Tate

Cette méthode est basée sur l'équilibre établi entre le poids de la goutte et la force de tension superficielle. En effet, au moment de la chute d'une goutte, son poids (mg) est équilibré par la résultante des forces de tension superficielles au niveau de la zone de rupture (colet d'étranglement).

$$mg=2\pi r'\sigma$$

Étant donné la relation de proportionnalité entre le rayon r' du collet d'étranglement et le rayon extérieur r du tube ($r'=kr$) l'équation d'équilibre s'écrit :

$$mg=2\pi kr\sigma$$

en posant $K=2\pi k$, l'équation se simplifiera à ce qui suit :

$$mg=K\sigma r$$

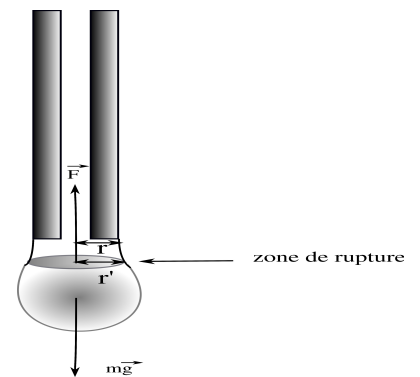
La constante K est déterminée de manière empirique et est égale à 3.8.

L'équation précédente s'écrit alors :

$$mg=3.8\sigma r \quad \text{C'est la loi de Tate.}$$

En pratique, on utilise cette méthode pour des mesures relatives avec un liquide de référence (constante superficielle connue). Le principe de la méthode repose sur le compte du nombre de gouttes formées par un même compte-gouttes de volume V connu dans les mêmes conditions pour un liquide 1 de constante superficielle σ_1 connue (liquide de référence) puis avec le liquide 2 à étudier de tension superficielle σ_2 , à déterminer.

$$m_1g=3.8\sigma_1r \quad \dots (1)$$



$$m_2 g = 3.8 \sigma_2 r \quad \dots (2)$$

En dérivant l'équation (1) sur l'équation (2), on aura:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad \dots (3)$$

d'autre part :

$$V = n_1 \cdot v_1 = n_2 \cdot v_2$$

$$\Rightarrow n_1 \cdot \frac{m_1}{\rho_1} = n_2 \cdot \frac{m_2}{\rho_2}$$

Donc :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{n_2 \rho_1}{n_1 \rho_2} \quad \dots (4)$$

de (3) et (4) on obtient:

$$\Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{n_2 \rho_1}{n_1 \rho_2}$$

Soit :

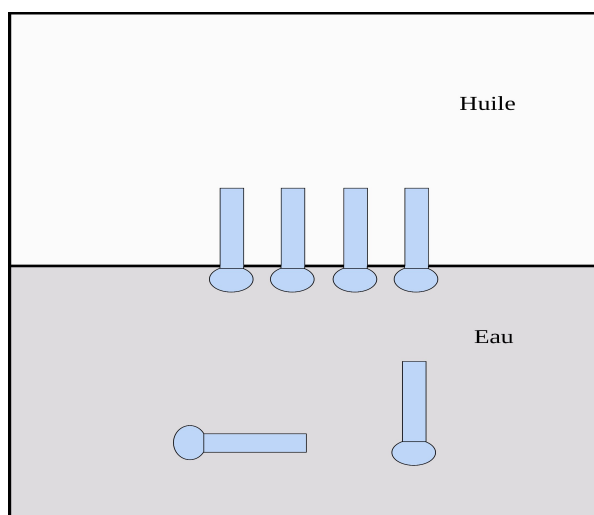
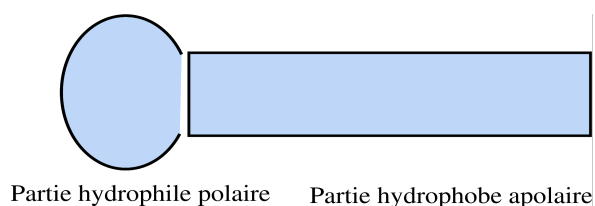
$$\sigma_2 = \sigma_1 \cdot \frac{n_1 \rho_2}{n_2 \rho_1}$$

6. Agents tensioactifs:

6.1 Généralités

Les composés tensioactifs ou agents de surface ou encore surfactants sont des substances ayant la propriété de s'absorber aux interfaces, et donc de diminuer la tension interfaciale afin de permettre la dispersion des deux liquides non miscibles (augmentation de l'aire de

l'interface). Ce sont des molécules amphiphiles: ils possèdent une partie polaire et une partie apolaire. La partie polaire, hydrophile, lipophobe, présente une affinité pour l'eau (s'accroche à l'eau) alors que la partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présente une affinité pour les graisses (s'accroche à la graisse). La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) aliphatique(s), linéaire(s) ou ramifiée(s), ou aromatique(s) ou encore alkylaromatique(s). Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations. La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires (s), ionique (s) ou non ioniques (s).



6. 2 Classement des agents tensioactifs

Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile. On distingue les tensioactifs ioniques et non ioniques. Les tensioactifs ioniques renferme les agents anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères. Il existe une concentration limite (appelée concentration micellaire critique (CMC)) à partir de laquelle les molécules tensioactives en excès s'auto associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles.

Partie lipophile	Tête hydrophile
Apolaire (chaîne hydrocarbonée C ₄ -C ₃₀)	Polaire (ionique ou non ionique)
Aliphatique : - linéaire - ramifiée - insaturée Aromatique Alkyларomatique	Anionique - CO ₂ ⁻ M ⁺ - OSO ₃ ⁻ M ⁺ - SO ₃ ⁻ M ⁺ - (RO) _n PO _{4-n} ⁽³⁻ⁿ⁾ (3-n)M ⁺
	Cationique -(R) _n NH _(4-n) ⁺ , X ⁻ -R ₄ N ⁺ , X ⁻
	Zwitterionique - N ⁺ -CO ₂ ⁻ - N ⁺ -SO ₃ ⁻
	Non ionique -OR, -OH, -CO ₂ R, -CONHR -(CH ₂ -CH ₂ -O) _n polyol
Classes de tensioactifs (N. Pierat)	

La valeur de la CMC est déterminée par la longueur de la chaîne lipophile, de la nature de la tête polaire, et de l'environnement physico-chimique (concentration en électrolytes ou température). Les valeurs des CMCs des tensioactifs non ioniques sont plus basses que celles des tensioactifs ioniques de longueur de chaîne comparable.

Les tensioactifs sont aussi classés en fonction de leur aptitude à réduire la tension interfaciale entre les deux phases à émulsionner et de leur affinité pour la phase continue (phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble). En effet, pour obtenir une émulsion de type phase grasse dans eau on aura besoin d'un tensioactif à caractère hydrophile. À l'opposé l'obtention

d'une émulsion de type eau dans phase grasse nécessite un tensioactif à caractère lipophile. La nature hydrophile ou lipophile d'un tensioactif peut être précisée en utilisant des méthodes comme la balance hydrophile/lipophile (HLB), température d'inversion de phase PIT, le rapport de Winsor, ou la différence hydrophile/lipophile (HLD).

6. 2 .2 Méthode de la balance hydrophile/lipophile (HLB)

La zone interfaciale est le lieu d'interactions moléculaires dont les deux plus importantes sont:

- l'interaction pôle lipophile-phase grasse,
- l'interaction pôle hydrophile-phase polaire.

La méthode HLB quantifie ces interactions avec un modèle simple en s'intéressant uniquement à la contribution du tensioactif. Elle est basée sur la compensation entre hydrophilie et lipophilie et associe à chaque tensioactif le rapport suivant:

$$\frac{\text{Masse du pôle hydrophile}}{\text{masse totale}}$$

La valeur HLB d'un mélange binaire est donnée par:

$$HLB_{\text{mélange}} = \frac{m_1}{m_1+m_2} \cdot HLB_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2} \cdot HLB_2$$

m_1 (m_2): masse du tensioactif 1 (tensioactif 2).

HLB_1 (HLB_2) : HLB du tensioactif 1 (tensioactif 2).

6. 2. 1 Estimation de la HLB

1. Dans le cas des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés (esters d'acides gras ou polyols

polyéthoxylés), la HLB est calculée comme suit :

$$HLB = \frac{E+P}{5}$$

E est le pourcentage en masse des motifs éthoxy et P le pourcentage en masse de polyol.

Dans le cas où la chaîne polyéthoxylée est la seule partie hydrophile, l'équation devient :

$$HLB = \frac{E}{5}$$

2. Pour les esters d'acides gras :

$$HLB = 20 \left(\frac{1-S}{A} \right)$$

S : indice de saponification de l'ester,

A : indice d'acide de l'acide gras.

3. La HLB est contenue dans l'intervalle allant de 0 à 20.

- Cas d'émulsions de type eau dans phase grasse, on utilise des tensioactifs de faible HLB (HLB < 7).

- Cas d'émulsions de type phase grasse dans eau, on utilise des tensioactifs de faible HLB (HLB ≥ 8).

Insuffisances de la méthode HLB

La méthode HLB souffre de plusieurs lacunes entre autres nous trouvons:

- Elle néglige l'effet des autres constituants sur les interactions dans la zone interfaciale comme la salinité de la phase aqueuse ou présence d'alcool.

- Elle ne tient pas compte de l'effet de la température.

6. 2. 3 Température d'inversion de phase PIT

Les solutions aqueuses de tensioactifs non ioniques qui possèdent des groupes hydrophiles polyéthoxylés sont sensibles à la température. Ces groupes se désolvatent progressivement au cours du chauffage. Il existe une certaine valeur de température appelée point de trouble au-delà de laquelle le tensioactif n'est plus soluble dans l'eau. Le tensioactif change d'affinité pour la phase grasse à partir d'une certaine température appelé température d'inversion de phase (PIT). Cette température peut être déterminée en suivant l'évolution de la conductivité avec la température, en ajoutant un électrolyte à la phase aqueuse (NaCl).

Avantages de la méthode:

- Elle est mesurable de manière très précise,
- Elle prend en compte le tensioactif dans son environnement physico-chimique.

6. 2 . 4 Comportement de phase – Diagramme de Winsor

Winsor a défini les relations entre le comportement de phase d'un mélange eau/phase grasse /tensioactif et la nature des différents composés (variables de formulation) dans un diagramme ternaire. Il a ainsi classé les comportements en 3 différents diagrammes de phase selon la valeur du rapport R entre les interactions des molécules de tensioactif localisées à l'interface avec les molécules voisines des deux phases.

$$R = \frac{A_{SH}}{A_{SE}}$$

$A_{SH}(A_{SE})$: Interaction moléculaire Tensioactif/phase grasse (Eau) par unité d'aire

interfaciale.

Suivant que le rapport R est supérieur, inférieur ou égal à 1, on obtient des diagrammes de phases caractéristiques appelés diagrammes de Winsor 1, 2 ou 3.

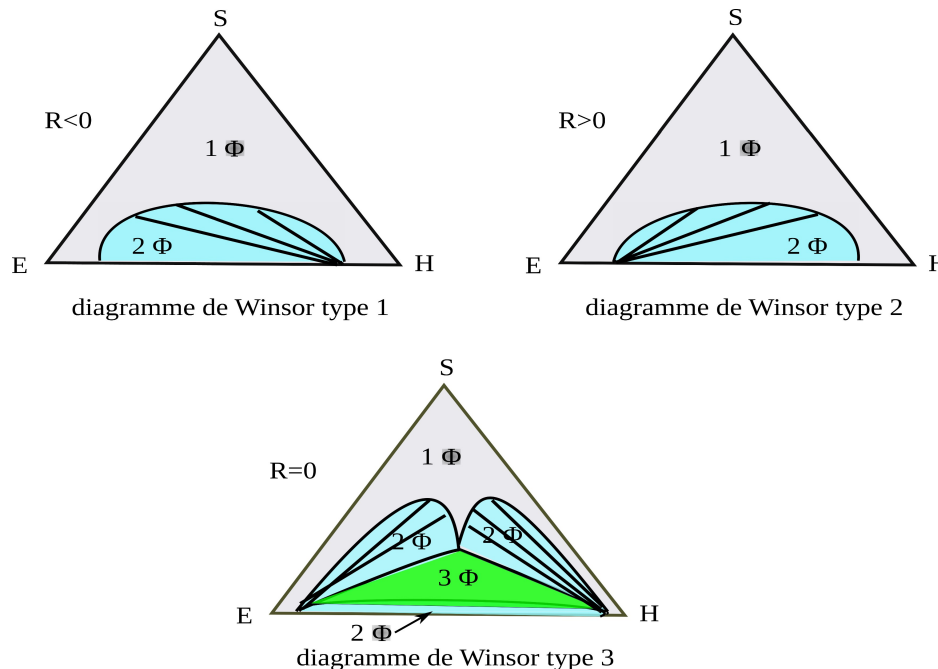


Diagramme de Winsor (N. Pierat)

- À forte concentration en tensioactif, on observe une zone monophasique.
- Au voisinage du côté EH, on observe la présence d'une zone biphasique s'étendant sur toute la largeur du diagramme, sauf lorsque les phases aqueuses et grasse sont partiellement miscibles entre elles. Les lignes tracées dans cette zone sont appelées lignes de conjugaison (partage). L'inclinaison de ces indique si le tensioactif se trouve dans l'eau (Winsor 1) ou dans la phase grasse (Winsor 2). La largeur de la zone biphasique diminue avec l'ajout du tensioactif du fait que le tensioactif rend l'eau et la phase grasse plus compatibles. Elle disparaît à partir d'une certaine concentration en tensioactif (10% à 50%) du fait que ce

dernier cosolubilise l'eau et la phase grasse sous forme de structures plus ou moins bien homogène (zone monophasique).

Dans le cas du diagramme Winsor 3, il existe une zone triphasique dans laquelle la formulation du système est optimale lorsque la microémulsion médiane contient des quantités égales d'eau et d'huile. Dans ce cas précis, la solubilisation simultanée de l'eau et de la phase grasse est maximale pour une quantité donnée de tensioactif alors que les tensions interfaciales microémulsion/eau et microémulsion/huile sont toutes deux ultrabasses.

6.2.5 Méthode HLD

À la différence des concepts de formulation précédents, le concept du HLD considère la contribution de toutes les variables de formulation (nature du tensioactif et de la phase grasse, type et quantité d'électrolyte et d'alcool, température).

Dans le cas simplifié où la phase aqueuse est une solution de chlorure de sodium et la phase grasse un n-alcane, le HLD s'exprime :

- pour un tensioactif ionique : $HLD = \sigma + \ln(Sel) - k ACN + t \Delta T + a A$

- pour un tensioactif non-ionique (éthoxylé) : $HLD = \alpha - EON + b Sel - k ACN + t \Delta T + a A$

EON : nombre de groupes « oxyde d'éthylène » des tensioactifs non ioniques éthoxylés,

Sel : salinité de l'eau exprimée en pourcentage massique de NaCl dans la phase aqueuse,

ACN : nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane,

ΔT : différence de température par rapport à la température de référence (25°C),

A : pourcentage pondéral d'alcool éventuellement ajouté,

α, σ, k, t : paramètres caractéristiques du tensioactif considéré,

a : constante caractéristique de l'alcool et du type de tensioactif,

b : constante caractéristique du sel éventuellement ajouté.

Avantages de la méthode HLD

Cet outil permet :

- de comparer quantitativement les influences relatives de chacun des paramètres ;
- d'établir expérimentalement des échelles de classification des huiles ou des tensioactifs ;
- de formuler des microémulsions possédant des propriétés « sur mesure ».

7. Exercices d'application corrigés

Exercice 1 :

quelle est la surpression à l'intérieur d'une goutte de pluie (sphérique) de diamètre d d'environ 3 mm. Quelle est l'énergie minimum nécessaire à la formation de cette goutte d'eau ?

On donne: $\sigma_{eau} = 73 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$

goutte de pluie:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma_{eau}}{r} = \frac{4 \cdot \sigma_{eau}}{d} = \frac{4 \cdot 73 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} = \frac{4 \cdot 73}{3} = 97,33 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$E = \sigma \cdot S = \sigma \cdot 4 \pi r^2 = 73 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot \pi \cdot (3 \cdot 10^{-3})^2 = 8251,92 \cdot 10^{-9} \text{ J}$$

Exercice 2

Pour le chloroforme, l'énergie interfaciale liquide-air est de $26,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$. L'énergie

interfaciale liquide-eau est de $32,3 \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2}$. La tension superficielle de l'eau est, à la même température, $72,8 \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2}$.

1. Quelle est l'énergie d'adhésion chloroforme-eau ?
2. Une goutte de chloroforme s'étale-t-elle à la surface de l'eau ?

$$1. W_{CE} = \sigma_E + \sigma_C - \sigma_{CE} = 72,8 \cdot 10^{-3} + 26,9 \cdot 10^{-3} - 32,3 \cdot 10^{-3} = 67,4 \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2}$$

$$2. W_C = 2 \cdot \sigma_C = 2 \cdot 26,9 \cdot 10^{-3} = 53,8 \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2}$$

$W_{CE} > W_C$: le chloroforme s'étale.

Exercice 3

Quelle sera la hauteur h atteinte dans un tube capillaire de diamètre intérieur d égal à 0,2 mm s'il est plongé dans du mercure propre est non mouillant ?

Refaire le calcul dans le cas de l'eau pure et parfaitement mouillant.

$$\sigma_{eau} = 73 \cdot 10^{-3} N/m, \quad \sigma_{Hg} = 420 \cdot 10^{-3} N/m, \quad \rho_{Hg} = 13,6 g/cm^3 \text{ et } g = 9,81 m/s^2$$

La hauteur d'ascension est donnée par la loi de Jurin :

$$h = \frac{2 \sigma_{Hg} \cdot \cos(\theta)}{\rho_{Hg} \cdot g \cdot r} = \frac{4 \sigma_{Hg} \cdot \cos(\theta)}{\rho_{Hg} \cdot g \cdot d}$$

Le mercure étant parfaitement non mouillant: $\cos(\theta) = -1$ d'où :

$$h = -\frac{4 \sigma_{Hg}}{\rho_{Hg} \cdot g \cdot d} = -\frac{4 \cdot 420 \cdot 10^{-3}}{13,6 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot 0,2 \cdot 10^{-3}} = -6,29 \text{ cm}$$

Le niveau du mercure dans le capillaire est en dessous de celui contenu dans le récipient

Cas de l'eau pure et parfaitement mouillant: $\cos(\theta)=1$

$$h = \frac{4\sigma_{eau}}{\rho_{eau} \cdot g \cdot d} = \frac{473 \cdot 10^{-3}}{10^3 \cdot 9.81 \cdot 0,2 \cdot 10^{-3}} = 1.49 \text{ cm}$$

Le niveau de l'eau dans le capillaire est en dessus de celui contenu dans le récipient

Exercice 4

En fin d'expiration, le rayon moyen d'un alvéole pulmonaire est égal à $r=0,12 \text{ mm}$. Lors de

l'inspiration, ce rayon devient égal à $r' = r \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{2}}$.

Calculer l'énergie nécessaire à l'augmentation de la surfaces des alvéoles lors de l'inspiration si

l'hypophase était constitué d'eau pure dont la tension superficielle est de $\sigma = 75 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$.

$$W = \sigma \cdot \Delta S = \sigma \cdot 4\pi r'^2 - \sigma 4\pi r^2 = \sigma \cdot 4\pi (r'^2 - r^2) = \sigma 4\pi r^2 \left[\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] = 0,46 \text{ J}$$

CHAPITRE 2

HEMODYNAMIQUE

1. Généralités

Un fluide parfait est dit incompressible s'il est dépourvu de sa viscosité ou si la pression est perpendiculaire à tout élément de la surface du récipient le contenant et son volume est indépendant de la pression. À l'opposé, un liquide réel possède une viscosité finie qui se traduit par la résistance qu'oppose ce dernier à toute effort visant à le déformer (le mettre en mouvement). Cette résistance est dûe à l'existence des forces d'ancrage de type van der waals (forces de cohésion) entre les molécules de ce liquide qu'il faut rompre pour les mobiliser les unes par rapport aux autres. Ces forces d'ancrage sont appelées forces de viscosité. Ainsi, la viscosité peut être perçue comme étant l'expression mécanique des liaisons intermoléculaires qu'il faut casser pour mettre en écoulement un liquide réel.

2. Dynamique d'un liquide parfait

L'écoulement d'un fluide parfait obéit au théorème de Bernouilli:

$$\frac{1}{2}\rho g v^2 + \rho g z + P = \text{constante}$$

Ce théorème stipule qu'au cours de son écoulement, l'énergie totale (mécanique) d'un fluide parfait se conserve.

Le débit est conservé par suite de l'incompressibilité de ce fluide :

$$Q = S v = S' v'$$

En pratique, la vitesse d'écoulement est déterminée à l'aide d'un tube de Pitot, et le débit est mesuré par l'usage d'un tube de Venturi.

Intérêt médical

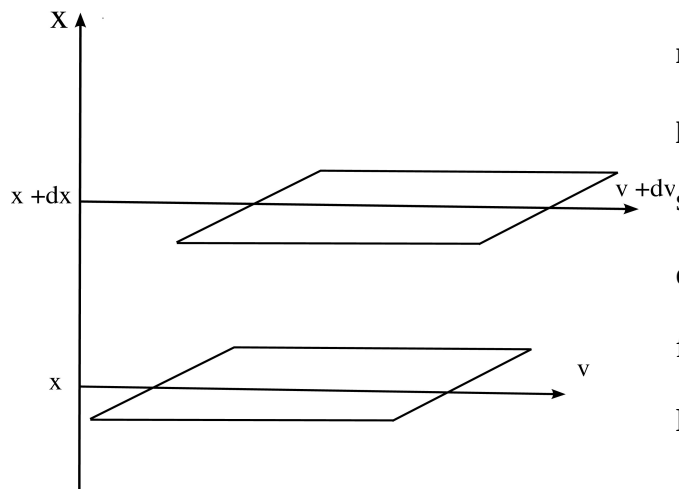
Explication de la formation des thrombose et des anévrismes.

3. Dynamique des fluides réels

3. 1 Définition de la viscosité dynamique: Loi de Newton

L'écoulement d'un fluide réel ne peut s'expliquer par le théorème de Bernouilli à cause du fait que le principe de conservation de l'énergie mécanique totale du système sur lequel est basé ce théorème est rompu du fait qu'une partie de cette énergie est déssipée sous forme de chaleur (frottement entre les molécules du fluide et choc des particules avec les parois du récipient).

Le long d'une canalisation, l'écoulement d'un fluide réel est laminaire (lamellaire). Autrement dit, l'écoulement s'effectue par glissement de lames fluides les unes sur les autres. Les



molécules de la couche en contact avec la paroi de la canalisation voient leur vitesse s'annuler (la couche adhère à la paroi) alors qu'ailleurs, loin de la paroi, la vitesse est finie. Les molécules du fluide se frottent les unes par rapport aux autres en se déplaçant.

La force exercée par une couche sur une autre est donnée par la loi de Newton :

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}$$

S – surface commune aux deux lames (en regard)

dx – distance entre les deux lames
 dv – variation de vitesse
 η – coefficient de viscosité dynamique

Le gradient de vitesse $\frac{dv}{dx}$ est appelé **taux de cisaillement** et il est noté τ .

Remarque:

Cette force est dite force de viscosité et elle est parallèle et de même sens que la variation de vitesse. Contrairement aux forces de pression qui s'exercent perpendiculairement à la surface, cette la force de viscosité est tangente à cette dernière.

Elle s'exprime en $Pa \cdot s$ ou en Poiseuille (Pl) dans le Système international (SI) et en Poise (P_0) dans le système CGS tel que : $1 Pl = 10 P_0$.

$$[\eta] = ML^{-1}T^{-1}$$

3. 2 Viscosite cinématique

La viscosité cinématique, ν , est définie comme étant le rapport de la viscosité dynamique à

la masse volumique : $\nu = \frac{\eta}{\rho}$

$$[\nu] = L^2 T^{-1}$$

Elle s'exprime en $\left(\frac{m^2}{s}\right)$

Remarques:

On distingue deux types de liquides :

- 1) Liquides pour lesquels le coefficient de viscosite dynamique, η , est indépendante des contraintes mécaniques (taux de cisaillement) mais uniquement de la température sont appelés

liquides newtoniens (cas de l'eau et de beaucoup d'autres liquides purs).

2) Liquides possédant une microstructures déformables (η dépend de τ) sont appelés liquides non-newtoniens (cas du sang et des solutions polymères).

On distingue trois types de liquides non-newtoniens :

- Si η diminue à mesure que τ augmente, le liquide est dit rhéofluidifiant. C'est le cas des bonnes peintures.
- Si η augmente à mesure que τ augmente, le liquide est dit rhéoépaississant. C'est le cas d'une suspension concentrée de Maizéna.
- Si un liquide nécessite de dépasser un seuil de contrainte τ_s avant qu'il ne puisse s'écouler, il est dit à seuil. C'est le cas de fluides utilisés au niveau du train de tige dans un forage pétrolier.

3. 3 Effet de la température

La viscosité des liquides est très sensible à la variation de la température. Elle diminue beaucoup avec l'augmentation de la température. Ainsi, pour l'eau, la viscosité passe de $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pl}$ à 10°C à $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pl}$ à 90°C . Il n'existe pas de relation rigoureuse reliant η à la température T . On peut cependant utiliser un modèle basé sur l'équation empirique de Guzman - Andrade :

$$\eta = a e^{\frac{b}{T}}$$

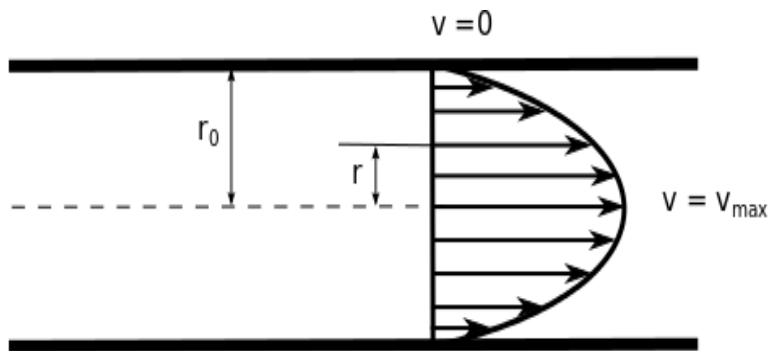
a et b étant des constantes dépendant de la nature du liquide et T la température absolue.

4. Différents régimes d'écoulement d'un liquide :

On distingue deux régimes d'écoulement :

4.1 Régime laminaire

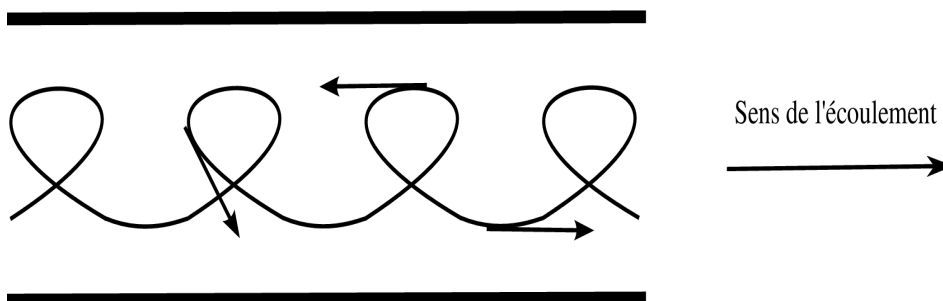
Le liquide est dans ce régime lorsque le débit est faible. Ceci se traduit par le fait que les molécules se meuvent dans le même sens que celui général de l'écoulement. Les lames liquides glissent les unes sur les autres.



Le régime est dit laminaire ou de Poiseuille

4.2 Régime turbulent

Quand le débit est fort, apparaissent des tourbillons dans lesquels les molécules ont, à un instant donné, des vecteurs vitesses non parallèles au sens général de l'écoulement.



4.3 Passage d'un régime d'écoulement à un autre - Nombre de Reynolds

Reynolds a montré que l'écoulement devient turbulent lorsque sa vitesse devient supérieure à une valeur critique dépendant de la nature du liquide (η, ρ), de la géométrie de la canalisation (r), et d'un nombre sans dimension appelé nombre de Reynolds (\Re) :

$$v_c = \frac{\eta \Re}{\rho r}$$

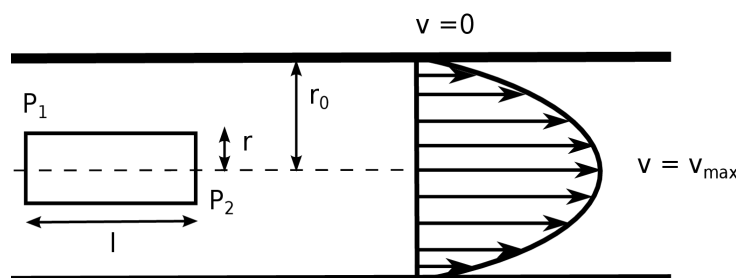
η et ρ sont la viscosité dynamique et la masse volumique du liquide.

r : rayon de la canalisation dans laquelle le liquide s'écoule.

- Si $\Re < 2000$: le régime est laminaire (Poiseuille)
- Si $\Re > 3000$: le régime est turbulent
- Si $2000 < \Re < 3000$: Il y-a un risque de turbulence en fonction des système

5. Vitesse d'écoulement d'un liquide

Considérons un fluide newtonien circulant dans un tube étroit de rayon r_0 et de longueur l . Les molécules situées à la même distance r de l'axe de la canalisation se meuvent à la même vitesse. Elles subissent une force motrice due à la différence de pressions transmurales P_1 et P_2 sur les extrémités. Cette force motrice est atténuée par suite des forces de frottement naissant du glissement de la lame cylindrique sur les autres lames.



Forces motrices :

$$F_m = \Delta P S = \Delta P \pi r^2 \quad \text{avec} \quad \Delta P = P_1 - P_2$$

S: surface normale du cylindre de rayon r.

Forces de frottement :

$$F_f = \eta S' \frac{dv}{dr} \quad \text{avec} \quad S' = 2\pi r l$$

S' : surface latérale du cylindre de rayon r.

À l'équilibre, on a :

$$F_m = F_f$$

Soit :

$$F_m = \Delta P \pi r^2 = -\eta 2\pi r l \frac{dv}{dr}$$

le signe (-) car dv diminue à mesure que dr augmente. La vitesse est nulle sur la paroi et augmente de façon parabolique avec le rayon jusqu'à atteindre une valeur maximale le long de l'axe cylindrique.

$$dv = \frac{-\Delta P}{2\eta l} r dr$$

$$\int dv = \frac{-\Delta P}{2\eta l} \int r dr$$

$$v(r) = \frac{-\Delta P}{4\eta l} r^2 + c$$

Conditions aux limites :

$$\text{À } r=0, \quad v(0) = v_{max} = c$$

$$\text{À } r=r_0, \quad v(r_0)=0=\frac{-\Delta P}{4\eta l}+c$$

d'où

$$c=v_{max}=\frac{\Delta P r_0^2}{4\eta l}$$

La vitesse d'écoulement s'écrit alors :

$$v(r)=\frac{-\Delta P}{4\eta l}r^2+\frac{\Delta P}{4\eta l}r_0^2$$

Donc :

$$\begin{aligned} v(r) &= \frac{-\Delta P}{4\eta l}r^2 + \frac{\Delta P}{4\eta l}r_0^2 = \frac{\Delta P}{4\eta l}(r_0^2 - r^2) \\ &= \frac{\Delta P r_0^2}{4\eta l} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \end{aligned}$$

soit

$$v(r) = v_{max} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right)$$

Le terme $\frac{\Delta P}{l}$ est appelé gradient de pression.

6. Loi de Poiseuille

Le débit volumique s'écrit comme suit :

$$\Phi = \frac{V}{t} \quad \Rightarrow \quad d\Phi = \frac{dV}{dt} = \frac{dx \, ds}{dt} = v \, ds$$

Or on a:

$$s = \pi r^2 \Rightarrow ds = 2\pi r \, dr$$

Ce qui permet d'écrire:

$$d\Phi = 2\pi v r \, dr$$

En remplaçant la vitesse v par son expression $\frac{\Delta P}{4\eta l}(r_0^2 - r^2)$, $d\Phi$ s'écrira alors :

$$d\Phi = \frac{\Delta P}{4\eta l}(r_0^2 - r^2)2\pi r dr$$

$$\Rightarrow \Phi = \frac{\Delta P \pi}{2\eta l} \int_0^{r_0} (r_0^2 - r^2)r dr$$

$$\Rightarrow \Phi = \frac{\Delta P \pi r_0^4}{8\eta l}$$

$\Phi = \frac{\Delta P \pi r_0^4}{8\eta l}$ est inversement proportionnel à la viscosité

$\Delta P = \frac{8\Phi \eta l}{\pi r_0^4}$ (appelée pertes de charge) représente l'énergie nécessaire à l'écoulement du

liquide.

Si $\Delta P \approx 0$, le profil parabolique de la vitesse sera aplati et η peut être négligée.

7. Mesure de la viscosité dynamique:

La viscosité se mesure par différentes méthodes entre autres nous pouvons citer:

7.1 Viscosimètres à capillaire

Utilisables uniquement pour les liquides newtoniens.

7.1.1 Viscosimètre d'Oswald

7.1.1 Viscosimètre de Hoppler

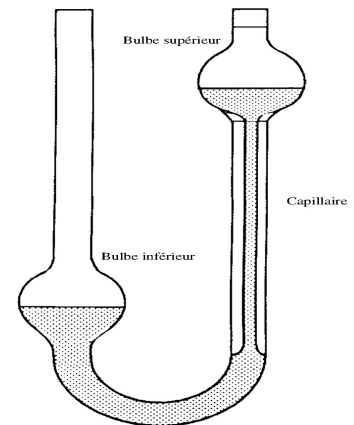
7.2 Viscosimètre à cylindre rotatif (ou de Couette)

7. 1 Viscosimètres à capillaire

7. 1. 1 Viscosimètre d'Oswald

Le viscosimètre d'Oswald est un viscosimètre à capillaire composé d'un tube en U à rayon variable. Dans une des branches verticales du tube en U, se trouve en hauteur une partie plus large en forme de bulbe qui est directement suivi par un capillaire. Le tube reprend sa largeur standard puis effectue la partie courbée du tube. Dans l'autre branche verticale, on trouve un second bulbe, mais, cette fois, situé dans la partie inférieure. Le liquide contenu dans le bulbe supérieur s'écoule à travers le capillaire en régime laminaire. On mesure la durée Δt que met le bulbe pour se vidanger à partir de la formule de Poiseuille. En pratique, on procède en général à un calcul relatif en comparant avec un liquide de référence de viscosité η_0 connue. On montre que la viscosité dynamique η du liquide à l'étude est proportionnelle à la viscosité du liquide de référence η_0 .

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\Delta P \pi r^4}{8 \Phi l} \\ &= \frac{\Delta P \pi r^4}{8 \frac{V}{t} l} \\ &= \frac{\Delta P \pi r^4}{8 V l} t\end{aligned}$$



liquide à l'étude :

$$\eta_1 = \frac{\Delta P_1 \pi r^4}{8 V l} t_1$$

liquide de référence :

$$\eta_0 = \frac{\Delta P_0 \pi r^4}{8 V l} t_0$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{\Delta P_1 t_1}{\Delta P_0 t_0} = \frac{\rho_1 g h t_1}{\rho_0 g h t_0} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_0 t_0}$$

alors :

$$\eta_1 = \eta_0 \frac{\rho_1 t_1}{\rho_0 t_0}$$

Remarque:

L'utilisation de deux liquides n'est pas nécessaire si la constante de cet appareil est connue.

7. 1 .2 Viscosimètre d'Hoppler (à chute de bille)

Considérons une bille sphérique qui chutent lentement dans un tube bien calibré renfermant le liquide visqueux de viscosité dynamique η . On mesure la durée t que met une particule sphérique de rayon r (bille) pour parcourir une certaine distance h indiquée par deux repères de l'appareil. On montre que la viscosité dynamique η est proportionnelle à la durée t : $\eta = K t$, où K est une constante dépendant des propriétés de la particule. Cette relation peut se démontrer à partir de la loi de Stokes, basée sur l'équilibre entre la force de masse apparente (Forces de gravité et poussée d' Archimède) d'un corps solide sphérique et la force de freinage à laquelle est soumis ce dernier lors de son mouvement dans le liquide à l'étude.

- La force motrice

$$F_c = m_a . g$$

$m_a = m - m'$: masse apparente (masse dans l'air m diminuée de la masse m' associée à la poussée d'Archimède.

- La force de frottement

$$F = f . v = 6\pi \eta r . v \quad \text{avec} \quad f = 6\pi \eta r. \quad \text{le coefficient de friction est valable}$$

uniquement pour les particules sphériques.

À l'équilibre :

$$\frac{4\pi}{3}r^3(\rho_{bille} - \rho_{liquide})g = 6\pi r \eta v$$

où r est le rayon de la bille et v sa vitesse (constante).

D'où :

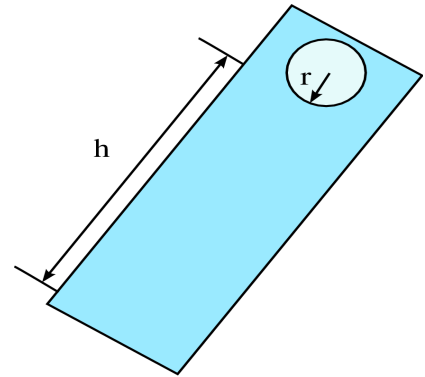
$$\eta = \frac{2r^2}{9v}(\rho_{bille} - \rho_{liquide})g$$

Comme de façon expérimentale, il est possible d'écrire $v = \frac{h}{t}$, il vient :

$$\eta = \frac{2r^2}{9h}(\rho_{bille} - \rho_{liquide})gt$$

Ainsi, la constante K est déterminée par :

$$K = \frac{2r^2}{9h}(\rho_{bille} - \rho_{liquide})g$$



7.2 Viscosimètre rotatif ou de Couette

Le principe de ce viscosimètre est dû à Couette. Le liquide de viscosité η

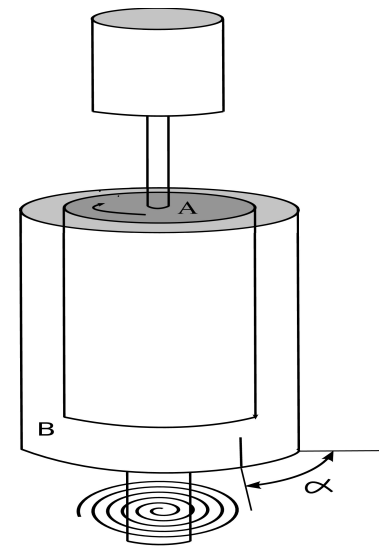
à étudier est placé entre deux cylindres coaxiaux verticaux. Un cylindre

plein (A) tourne à vitesse constante dans un liquide contenu dans

un récipient cylindrique (B); celui-ci, mobile autour de son axe de

révolution, est entraîné par le liquide. Un ressort, exerçant un couple de torsion après avoir

tourné d'un angle α , retient (B) en équilibre.



On montre que la viscosité dynamique η est proportionnelle à l'angle α : $\eta = K\alpha$

8. Viscosité des solutions macromoléculaires

Pour un solvant donné, la viscosité varie selon la nature et la concentration du soluté. La viscosité augmente à mesure que le taux de cisaillement augmente du fait que les macromolécules possèdent un comportement d'un liquide non newtonien.

L'écoulement d'un liquide non newtonien a lieu quand la pression atteint une valeur critique

P_c telle que :

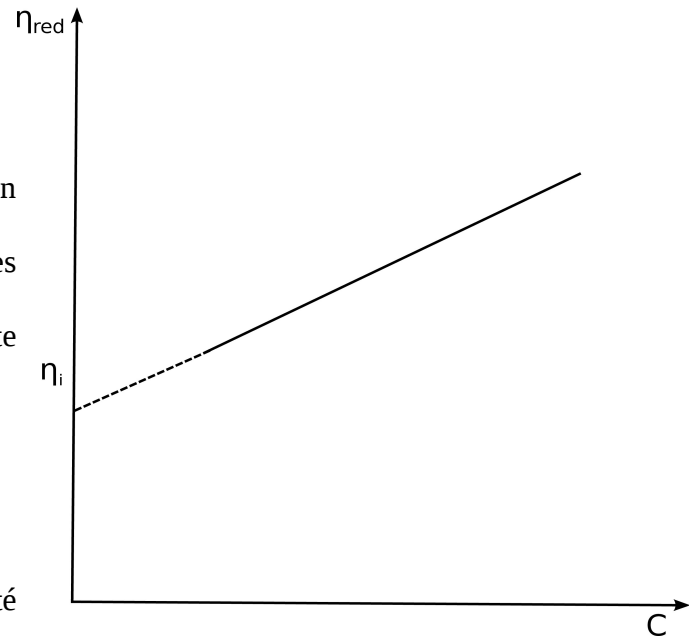
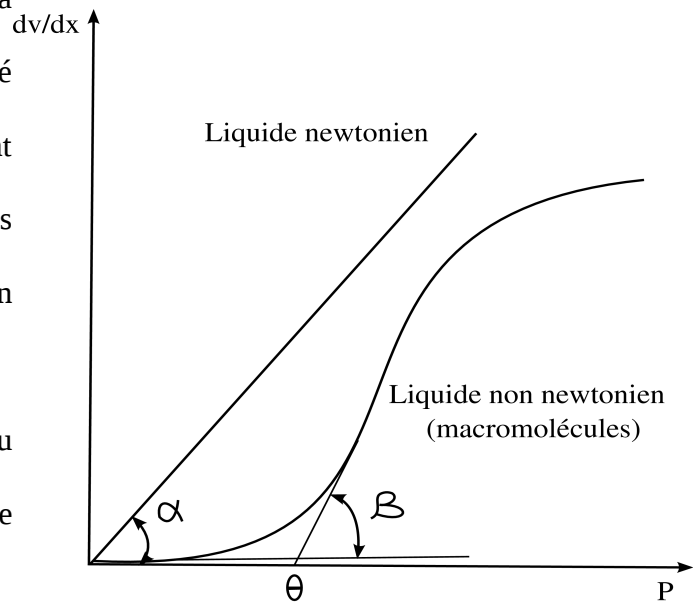
$$P_c = P - \theta = \eta' \frac{dv}{dx} \quad \text{Équation de Bingham}$$

$$\cot \beta = \eta' \frac{P - \theta}{\frac{dv}{dx}}$$

Étant donné que la viscosité change en fonction de la concentration et d'autres paramètres (nature), nous définissons la viscosité réduite comme suit:

$$\eta_{reduite} = \frac{\eta_r - 1}{c}$$

η_r et c sont, respectivement, la viscosité



relative et la concentration pondérale de la solution macromoléculaire ($\frac{Kg}{m^3}$).

$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ ou η et η_0 et $\eta_r - 1$ représentent la viscosité d'une solution colloïdale, la viscosité du solvant, et la viscosité spécifique, respectivement.

La viscosité intrinsèque, η_i , caractérisant les macromolécules s'obtient en faisant :

$$\eta_i = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{c} \text{ quand } c \rightarrow 0 . \eta_i \text{ est donnée en } \left[\frac{m^3}{Kg} \right] .$$

Graphiquement, on retrouve η_i en faisant une extrapolation de la fonction $\eta_i = f(c)$.

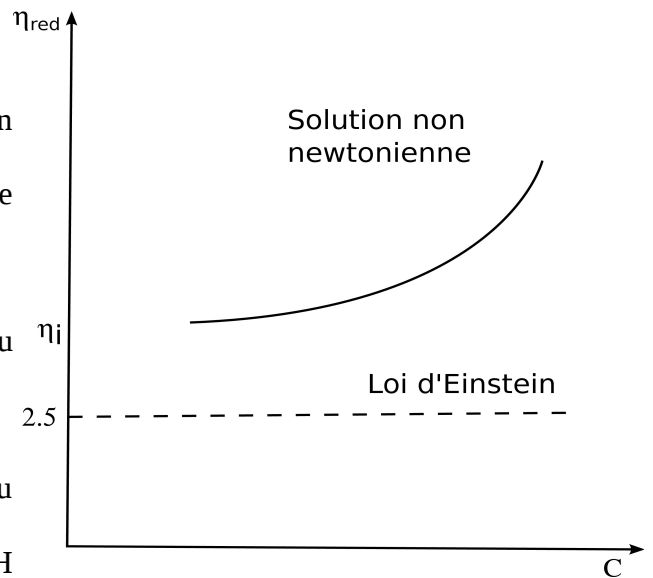
Cas particuliers

Pour des particules sphériques, rigides et indépendantes les unes des autres, Einstein a démontré que :

$$\eta_i = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_s}{c} = 2.5 \text{ quand } c \rightarrow 0 \text{ reste constante pour des solutions quasi-newtonienne.}$$

L'allure de la courbe s'explique par :

- Solvation des molécules qui augmente le rayon des particules et par ricochet les frottements entre molécules .
- L'asymétrie moléculaire, la polymérisation ou toute association des molécules.
- Le pH du milieu (effet électro-visqueux lié au potentiel électrocinétique). η est minimale si pH = pHi à cause du fait que les interactions entre ions sont faibles.



9. Viscosité du sang

Le sang est constitué d'une suspension de cellules (globules rouges) dans le plasma. Le plasma

peut être assimilé à une solution colloïdale de protéines dans l'eau salée. La viscosité du sang dépend du nombre de globules rouge. Cette propriétés, appelée Hématocrite, représente la teneur en globules rouge dans un échantillon sanguin .

Viscosité relative :

$$\eta_r = \frac{\eta_{sang}}{\eta_{H_2O}}$$

Viscosité spécifique :

$$\eta_s = \frac{\eta_{sang} - \eta_{H_2O}}{\eta_{H_2O}}$$

Quelques valeurs de η_r pour certaines valeurs de l'hématocrite

Hématocrite	0.3	0.4	0.5	0.6
η_r	3.3	4.2	5.5	7.6

À partir de ces résultats tabulés, on constate l'augmentation de la viscosité en fonction de l'hématocrite.

Cas limites :

Anémies aigues : $\eta_r = 1.75$

Polyglobulies aigues : $\eta_r = 25$ (accidents thrombo-emboliques)

Dans le cas du plasma normal, la viscosité η est d'environ $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Cette dernière augmente avec le rapport $\frac{\text{globuline}}{\text{albumine}}$ et diminue avec le diamètre des vaisseaux.

10. Exercices d'application corrigés

Exercice 1

Un tuyau de 0.5 m de long et de 0.01 m de diamètre est parcouru par de l'eau de viscosité dynamique η égale à 10^{-3} poiseuille. La vitesse moyenne de l'eau dans ce tuyau est

$$v_m = 0.2 \frac{m}{s} .$$

1. Quelle est le régime d'écoulement dans ce tuyau ?
2. Calculer le gradient de pression nécessaire pour assurer cet écoulement.
3. Un brassard enserrant le tuyau réduit son diamètre de $\frac{3}{4}$ sur une longueur de 2 cm. En supposant que le débit est conservé, quelle est la vitesse moyenne dans ce rétrécissement ?
4. Quel est le régime d'écoulement ?

$$1. \quad \Re = \frac{\rho \cdot v_c \cdot r}{\eta} = \frac{\rho \cdot v_m \cdot r}{\eta} = 1000 < 2000 \quad \text{le régime est laminaire}$$

$$2. \quad Q = \frac{(\Delta P) \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} = s \cdot v \Leftrightarrow \frac{\Delta P}{l} = \frac{8 \cdot \eta \cdot v}{r^2} = 64 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$3. \quad \text{Relation de continuité : } s \cdot v = s' \cdot v' \Leftrightarrow v' = \left(\frac{s}{s'}\right) \cdot v = \left(\frac{r}{r'}\right)^2 \cdot v = 16 \cdot v = 3.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$4. \quad \Re' = \frac{\rho \cdot v' \cdot r'}{\eta} = \Re \cdot \frac{v'}{v} \cdot \frac{r'}{r} = 4000 > 2000 \quad \text{Le régime est turbulent}$$

Exercice 2

Dans un viscosimètre, un certain volume d'eau s'écoule en 1 mn ; le même volume de sang d'un malade s'écoule en 3 mn 20 s. Déterminer la viscosité relative du sang de masse

volumique $1.050 \frac{g}{cm^3}$ de ce malade.

$$V = (Q_{eau} \cdot t_{eau}) = (Q_{sang} \cdot t_{sang})$$

$$\text{On a: } Q_{eau} = \frac{(\Delta P)_{eau} \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta_{eau} \cdot l} \quad \text{et} \quad Q_{sang} = \frac{(\Delta P)_{sang} \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta_{sang} \cdot l}$$

$$\text{d'où } \frac{Q_{eau} \cdot \eta_{eau}}{(\Delta P)_{eau}} = \frac{Q_{sang} \cdot \eta_{sang}}{(\Delta P)_{sang}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q_{eau} \cdot \eta_{eau}}{\rho_{eau} \cdot g \cdot h} = \frac{Q_{sang} \cdot \eta_{sang}}{\rho_{sang} \cdot g \cdot h}$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q_{eau} \cdot \eta_{eau}}{\rho_{eau}} = \frac{Q_{sang} \cdot \eta_{sang}}{\rho_{sang}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{V \cdot \eta_{eau}}{t_{eau} \rho_{eau}} = \frac{V \cdot \eta_{sang}}{t_{sang} \rho_{sang}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\eta_{eau}}{\eta_{sang}} = \frac{\rho_{sang}}{\rho_{eau}} \cdot \frac{t_{sang}}{t_{eau}} = \frac{200}{60} \cdot 1.050 = 3.5$$

CHAPITRE 3

TRANSPORT TRANSMEMBRANAIRE

1. Phénomènes de diffusion

1. 1 Généralités

Les échanges de solvants et de solutés entre les différents compartiments liquidiens de l'organisme (milieux intra et extra cellulaires) s'effectuent par le biais de membranes. Ces transports peuvent être répartis en trois types : passif, passif facilité et actif et dépendent de plusieurs paramètres :

- de la nature de la membrane : Dialysante (perméable), semi-perméable (hémi-perméable), ou spécifique (sélective).

- Une membrane dialysante est une membrane perméable aux particules ayant une dimension inférieure à celle des pores de la membrane.

- Une membrane semi-perméable ou encore hémi-perméable, c'est-à-dire perméable aux molécules d'eau.

- Spécifique constituée de transporteurs (molécules) consommant ou non de l'énergie.

- de la nature de la particule diffusée (neutre ou chargée, micro ou macromoléculaire).

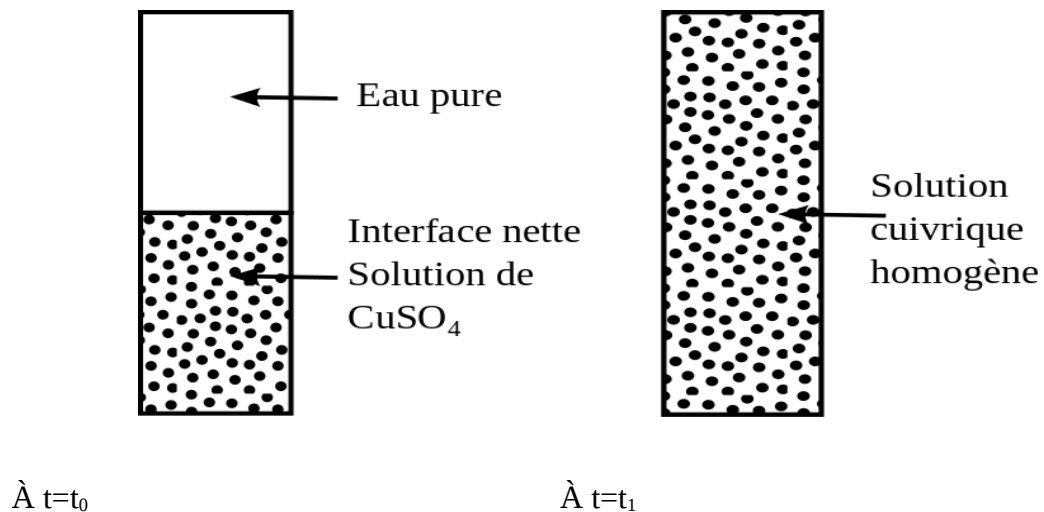
- de l'osmolarité des constituants des milieux d'échange.

- de la pression mécanique ou hydrostatique des milieux d'échange

Dans ce qui suit, nous allons traiter uniquement le type de transport passif.

1. 2 Transport passif :

1. 2. 1 Expérience



On constate qu'après un temps suffisant, le système a évolué vers un état de désordre plus important. Ce phénomène est analogue à celui de la diffusion d'un gaz au sein d'un volume vide. Il est à noter que le système va évoluer vers le même état en présence d'une membrane perméable.

1. 2. 2 Loi de Fick

Considérons deux compartiments 1 et 2 séparés par une membrane dialysante contenant deux solutions d'un même soluté aux concentrations C_1 et C_2 tel que $C_1 > C_2$.

Dans ces conditions, les particules du soluté diffusent à travers les pores de la membrane du

milieu le plus concentré (hypertonique) vers l'autre (hypotonique). Le processus perdurent jusqu'à l'égalité des concentrations des deux côtés de la membrane.

Le débit de particules obéit à 1^{ère} la loi de Fick :

$$\frac{dq}{dt} = -D \cdot S_p \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

C'est la loi fondamentale de la diffusion.

dq : quantité de matière ayant diffusée à travers la surface S_p de la membrane pendant un temps dt .

D : coefficient diffusion

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

Dans le système international, on exprime :

S_p en m^2 ;

D en $m^2 \cdot s^{-1}$

$\frac{\partial q}{\partial t}$ en $mol \cdot s^{-1}$ ou $[masse] \cdot s^{-1}$

$K = \frac{R}{N_a}$ constante de Boltzmann ($1.38064852 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($8.3144621 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

N_a nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

$\frac{\partial c}{\partial x}$: gradient de concentrations

T : température en Kelvin

$f = 6\pi\eta r$: coefficient de friction

- Si la concentration c est une concentration molaire (molarité) $\Rightarrow dq$ est exprimée en nombre de moles. La concentration molaire est le nombre de moles moléculaire de soluté n

par unité de volume de solution V . $c = \frac{n}{V}$ s'exprime en $c = \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$.

- Si la concentration c est une concentration pondérale (massique) $\Rightarrow dq$ est exprimée en masse. La concentration massique est la masse de soluté m par unité de volume de solution

V . $c = \frac{m}{V}$ s'exprime en $c = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$.

S_p : surface totale des pores de la membrane ($S_p \perp$ avec le sens de diffusion).

$$S_p = N_p \cdot s_p = N_p \cdot \pi r_p^2$$

N_p : nombre de pores

s_p : surface d'un seul pore

r_p : rayon de chaque pore

On multiplie et on divise N_p par la surface de la membrane S .

$$N_p = \frac{N_p}{S} \cdot S = N_s \cdot S$$

N_s : nombre de pores par unité de surface de membrane

Donc nous pouvons écrire :

$$S_p = N_p \cdot S \cdot \pi R_p^2$$

La première loi peut être réécrite comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = -D \cdot N_s \cdot S \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

1. 2. 3 Flux de diffusion

Le flux de diffusion est égale au débit particulaire par unité de surface de membrane.

$$J_D = \frac{dq}{dt} \cdot \frac{1}{dS} = D \cdot N_s \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$[J_D] = \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

1. 2. 4 Coefficient de diffusion

Soit deux compartiments séparés par la frontière 1-2. Il existe deux forces opposées agissant sur les deux faces de la frontière. Les mécanismes moléculaires trouvent leur explications par ces deux forces.

- La résultantes de ces deux forces motrices est égales :

$$\Delta F = F_1 - F_2 = PS - (P + \Delta P)S = -\Delta P \cdot S$$

S : Section

P : Pression résultant du mouvement des molécules.

La force agissant sur une molécule se trouvant dans le volume $\Delta V = S \Delta x$ est :

$$F_m = \frac{\Delta F}{\Delta n}$$

avec $\Delta n = c \cdot S \Delta x$, le nombre de molécule dans le volume ΔV .

On aura alors :

$$F_m = \frac{\Delta F}{c \cdot S \Delta x} = \frac{-\Delta P \cdot S}{c \cdot S \Delta x} = \frac{-\Delta P}{c \cdot \Delta x} \quad (1)$$

Pour de solutions diluées, comme pour les gaz, nous pouvons appliquer la loi des gaz parfaits :

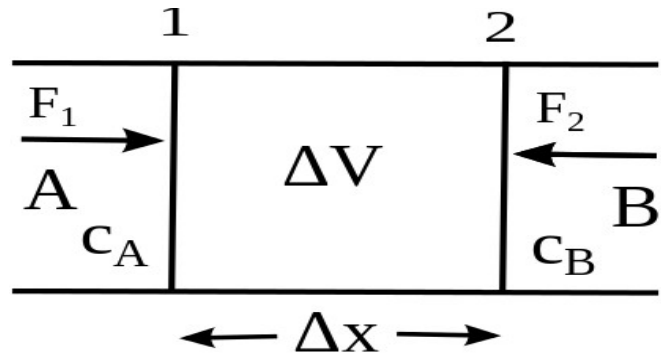
$$PV = n RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V} = \frac{N_a RT}{N_a V} = \frac{N_a}{V} \cdot KT$$

$\frac{N_a}{V}$: concentration (nombre de mole/unité de volume).

On pose $\frac{N_a}{V} = c$

On aura : $P = C \cdot KT \Rightarrow \Delta P = \Delta C \cdot KT$

En remplaçant dans (1) $\Rightarrow F_m = \frac{-KT \cdot \Delta c}{c \cdot \Delta x}$



Or d'après la loi de Stokes, les molécules sphériques subissent du côté liquide l'action des

frottements $F_f = 6 \pi \eta r v$

À l'équilibre :

$$F_f = F_m \Rightarrow 6 \pi \eta r v = -\frac{KT}{c} \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

d'où

$$v c = -\frac{KT}{6 \pi \eta r} \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (2)$$

Or

$$v_c = \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{\Delta m}{S} \Delta x = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{S}$$

d'après la loi de Fick

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \Rightarrow v_c = -DS \frac{\Delta c}{\Delta x} \frac{1}{S} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (3)$$

En égalisant (2) et (3) on obtiendra :

$$-\frac{KT}{6\pi\eta r} \frac{\Delta c}{\Delta x} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} \Rightarrow \frac{KT}{6\pi\eta r} = D$$

Soit

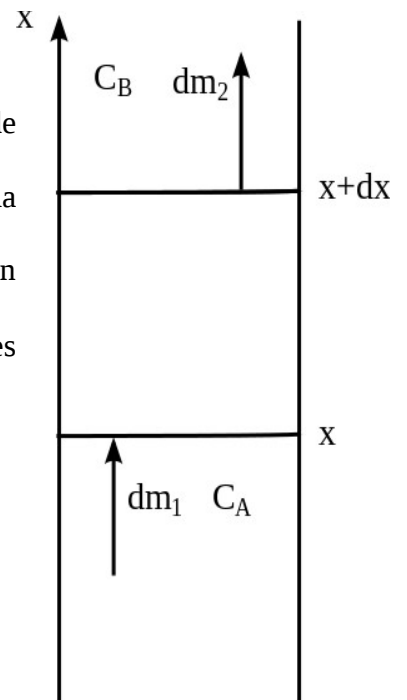
$$D = \frac{KT}{f} \text{ avec } f = 6\pi\eta r$$

1. 2. 5 Loi de la diffusion (2^{ème} loi de Fick) :

Au cours d'une diffusion, la concentration c en un point quelconque de système est une fonction à la fois de son abscisse x par rapport à la surface d'échange t du temps t . Autrement dit, la concentration $c = c(x, t)$ ne peut être qu'une solution d'une équation aux dérivées partielles.

À partir de là, nous pouvons dire que si la concentration en x est c

, celle en $x+dx$ est $c+dc = c + \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dx$



Considérons un volume dV des pores de la membrane de section S .

- Le flux particulaire $\frac{dq_1}{dt}$ qui entre dans ce volume dV pendant un temps dt est donnée

par la 1ère loi de Fick :

$$\frac{dq_1}{dt} = -D \cdot S_p \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

- Le flux particulaire $\frac{dq_2}{dt}$ qui sort du volume dV pendant un temps dt est donnée par la

1ère loi de Fick :

$$\begin{aligned} \frac{dq_2}{dt} &= -D \cdot S_p \cdot \frac{\partial (c+dc)}{\partial x} \\ &= -D \cdot S_p \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(c + \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dx \right) \\ &= -D \cdot S_p \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - D \cdot S_p \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \cdot dx \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (1) - (2) \Rightarrow \frac{dq_1}{dt} - \frac{dq_2}{dt} &= \frac{dq}{dt} = -D \cdot S_p \cdot \frac{\partial (c+dc)}{\partial x} + D \cdot S_p \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + D \cdot S_p \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \cdot dx \\ &= D \cdot S_p \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \cdot dx \\ &= D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \cdot dV \quad (3) \end{aligned}$$

d'autre part, on sait que la quantité de matière contenue dans le volume dV est :

$$dq = dc \cdot dV$$

$$\Rightarrow dq = \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dt \cdot dV$$

$$\Rightarrow \frac{dq}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dV \quad (4)$$

En égalisant (3) et (4) on aura :

$$\frac{\partial c}{\partial t} \cdot dV = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \cdot dV$$

Soit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{C'est la 2^{ème} loi de Fick}$$

Remarques:

1. À un instant donné, $c(x)$ est une sigmoïde, et la fonction $\frac{\partial c}{\partial x}$ est une courbe de Gauss

(courbe en cloche) du fait que $\frac{\partial c}{\partial x} < 0$.

2. D'après la théorie cinétique de diffusion on a :

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

Dans le cas d'une particule sphérique :

$$D = A \cdot \frac{T}{\eta} \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} \quad (A = \text{constante empirique})$$

T : température en Kelvin.

ρ et M sont, respectivement, la masse volumique et la masse molaire du soluté.

η : la viscosité dynamique du solvant.

3. Dans le cas d'une particule de forme géométrique quelconque :

$$D = \frac{BT}{\sqrt[3]{M}} \quad (B = \text{constante empirique})$$

4. Cas de régime stationnaire

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \Rightarrow D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} = 0$$

$$\Rightarrow D \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dx} \left(D \cdot \frac{dc}{dx} \right) = 0$$

$$\Rightarrow D \cdot \frac{dc}{dx} = A \quad (A \text{ une constante})$$

$$\Rightarrow \frac{dc}{dx} = \frac{A}{D} = a \quad (a \text{ une constante})$$

$$\Rightarrow dc = a \cdot dx$$

$$\Rightarrow \oint dc = a \int dx$$

$$\Rightarrow c(x) = a \cdot x + b \quad (\text{équation d'une droite})$$

On voit bien que la variation de la concentration $c(x)$ à l'intérieur du pore est linéaire.

Les constantes a et b ont été déterminées à partir des conditions aux limites.

$$\text{À } x = x_0 \text{ on a } c(x_0) = a \cdot x_0 + b$$

$$\text{À } x = x_1 \text{ on a } c(x_1) = a \cdot x_1 + b$$

ce qui nous donne la valeur de a comme suit :

$$a = \frac{c(x_1) - c(x_0)}{x_1 - x_0} < 0 \quad \text{car} \quad c(x_1) < c(x_0)$$

La valeur de b est obtenue en remplaçant a dans l'une des deux équations précédentes:

$$b = c(x_0) - \left(\frac{c(x_1) - c(x_0)}{x_1 - x_0} \right) x_0 = c(x_0) \cdot \left(\frac{x_1}{x_1 - x_0} \right) - c(x_1) \cdot \left(\frac{x_0}{x_1 - x_0} \right)$$

5. Cas d'une concentration indépendante de la position (épuration extrarénale) :

D'après la première loi de Fick, on a :

$$\frac{dq}{dt} = -D \cdot S_p \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

et

$$\frac{dq}{dt} = -V \cdot \frac{dc}{dt}$$

V : volume total en eau dans l'organisme

d'autre part :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} = -\frac{c}{l}$$

l : épaisseur de la membrane

Soit :

$$-V \cdot \frac{dc}{dt} = D \cdot S_p \cdot \frac{c}{l}$$

$$\Rightarrow \frac{dc}{c} = -\frac{D S_p}{V \cdot l} \cdot dt$$

$$\Rightarrow \int \frac{dc}{c} = -\frac{D S_p}{V \cdot l} \cdot \int dt$$

$$\Rightarrow \ln c = -\frac{DS_p}{V \cdot l} \cdot t + A$$

$$\Rightarrow c(t) = c(0) \cdot e^{-\frac{DS_p \cdot t}{V \cdot l}} \quad \text{concentration uréique sanguine}$$

On pose $P = \frac{DS_p}{S \cdot l}$: perméabilité de la membrane de surface S au soluté.

$$[P] = m \cdot s^{-1}$$

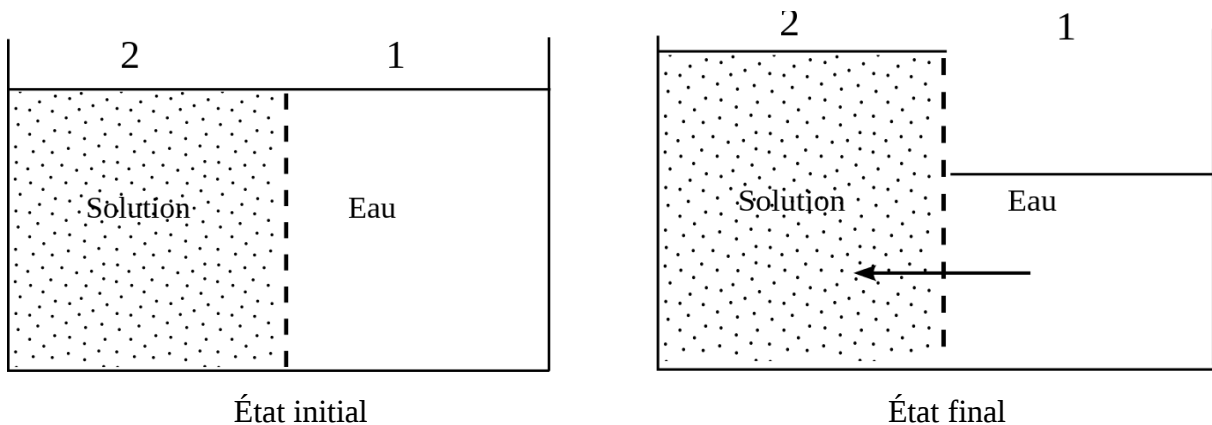
La concentration uréique s'écrit alors comme suit :

$$c(t) = c(0) \cdot e^{-\frac{SP}{V} \cdot t}$$

2. Osmose

2.1 Mise en évidence

Soit un récipient séparé en deux parties par une membrane semi-perméable. Le premier compartiment contient une solution aqueuse de concentration particulière c , et le second de l'eau pure. On observe que les molécules d'eau passe du compartiment 1 à 2. Cette diffusion des molécules du solvant pur est appelée osmose. *Ce déplacement des molécules d'eau du compartiment 1 à 2 suggère l'existence du pression particulière appelée pression osmotique.*



2. 2 Pression osmotique

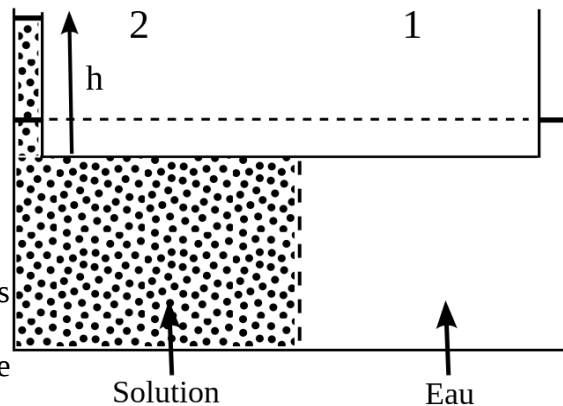
Pour mesurer cette pression, on réalise l'expérience suivante :

Considérons l'osmomètre de Dutrochet qui est constitué de deux compartiment séparés par une membrane semi-perméable et surmontés par deux capillaires identiques. L'un des compartiments contient une solution et l'autre une eau pure dont, initialement, les surfaces libres sont au même niveau. Selon la loi de Fick, l'eau diffuse de 1 vers 2 en provoquant une dénivellation h . Ce dcalage entre les surfaces libres de la solution et de l'eau pure donne naissance à une surpression hydrostatique ΔP s'opposant à la pression osmotique notée π faisant diffuser l'eau.

À l'équilibre :

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

La pression osmotique π d'une solution très diluée est proportionnelle à l'osmolarité ω de la solution et à sa température.



$$\pi = RT \omega \quad \text{loi de van t'Hoff}$$

L'osmolarité est le nombre de moles particulières (moléculaires ou ioniques) [osmoles] par unité de volume de solution.

On constate que la pression osmotique est non seulement indépendante de la nature solvant mais aussi de celle du soluté.

π est exprimée en Pascal

R : constante des gaz parfaits ($8.3144621 \text{ J. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$).

ω est exprimée en $\text{osmol} \cdot \text{m}^{-3}$

La loi de van t'Hoff s'exprime dans d'autres unité suivant :

$$\pi = R T_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \omega = 22.4 \frac{T}{T_0} \cdot \omega$$

$[\pi] = \text{atm} (\text{atmosphère})$

$[\omega] = \text{osmol} \cdot \text{l}^{-1}$

Pour une solution d'un soluté non dissociable (glucose, saccharose, ..) de concentration c_m ,

l'osmolarité $\omega = c_m$

Pour une solution unique d'un soluté dissociable (NaCl, Na₂SO₄ ..) de concentration c_m ,

l'osmolarité $\omega = \beta \cdot c_m$

c_m est la concentration molaire (molarité)

$\beta = 1 + \alpha(n-1)$ est appelé degré de dissociation

α est le taux de dissociation

$\alpha = 1$: dissociation complète ou totale ($A B \rightarrow A^+ + B^-$)

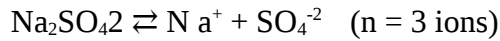
$0 < \alpha < 1$: dissociation partielle ($A B \rightleftharpoons A^+ + B^-$)

$\alpha = 0$: pas de dissociation

n est le nombre d'ion issus de la dissociation d'une molécule.

Exemple:

$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ($n = 2$ ions)



$\frac{1}{4}$ des molécules est dissocié

$$\text{Pour NaCl : } \alpha = \frac{1}{4} \text{ et } n = 2 \Rightarrow \beta = 1 + \frac{1}{4}(2-1) = 1 + \frac{1}{4} = \frac{5}{4}$$

$$\text{Pour Na}_2\text{SO}_4 : \alpha = \frac{1}{4} \text{ et } n = 3 \Rightarrow \beta = 1 + \frac{1}{4}(3-1) = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

Cas d'une solution complexe formée par N solutés dissociables dont chaque composant i est caractérisé par le couple (β_i, c_m^i) , la pression osmotique s'écrit comme suit :

$$\pi = RT \sum_{i=1}^N \omega_i = RT \sum_{i=1}^N \beta_i C_{mi}$$

Dans le cas de deux solutions aqueuses d'osmolarités ω_1 et ω_2 tel que : $\omega_1 > \omega_2$ la pression osmotique est égale à la différence des pressions osmotiques :

$$\pi = RT(\omega_1 - \omega_2) = RT \Delta \omega$$

Application médicale : Hémyolyse, turgescence et plasmolyse des globules rouges.

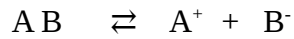
2. 3 Coefficient d'ionisation

Il est défini comme étant le quotient :

$$i = \frac{\text{osmolarité}}{\text{molarité}} = \frac{\omega}{c}$$

2. 4 Constante d'équilibre

Soit un soluté binaire AB dissociable de taux de dissociation α :



$$c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$$

$$K = ([A^+] + [B^-]) / [AB] = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

Cas particuliers :

- $\alpha \ll 1 \Rightarrow K \simeq \alpha^2 c$

- α non négligeable devant 1 :

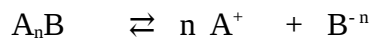
$$K(1-\alpha) = \alpha^2 c$$

$$\Rightarrow K(1-\alpha) = \alpha^2 c$$

$$\Rightarrow \alpha^2 c + K\alpha - K = 0$$

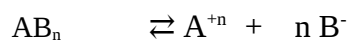
La détermination de K passe par la résolution d'une équation de second degré en α .

Cas d'un soluté du type $A_n B$ ou $A B_n$ ($Na_2SO_4, Na_3PO_4, CaCl_2$)



$$c(1-\alpha) \quad n c\alpha \quad c\alpha$$

$$K = ([A^+]^n + [B^-]) / [AB] = \frac{n\alpha^3 c^2}{1-\alpha}$$



$$c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad n c\alpha$$

$$K = ([A^{+n}] + [B^-]^n) / [AB] = \frac{n\alpha^3 c^2}{1-\alpha}$$

2.5 Travail osmotique

Par suite de la diffusion du solvant pur du compartiment 1 vers 2, le volume de ce dernier passe du volume initial V_i au volume final V_f .

Le travail résultant de la pression osmotique est :

$$\begin{aligned}W &= \int \Delta \pi \cdot dV \\&= \int RT c_m dV \\&= \int RT \frac{n}{V} dV \\&= \int nRT \cdot \frac{dV}{V} \\&= nRT \cdot \int \frac{dV}{V}\end{aligned}$$

Soit :

$$W = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Exercice d'application:

Démontrer que le travail osmotique peut s'écrire aussi comme suit :

$$\begin{aligned}W &= nRT \cdot \ln \frac{\omega_i}{\omega_f} \\&= nRT \cdot \ln \frac{\Delta T_i}{\Delta T_f} \\&= nRT \cdot \ln \frac{\Delta \pi_i}{\Delta \pi_f}\end{aligned}$$

Application médicale : Travail rénal

$$W = nRT \cdot \ln \frac{\omega_{sang}}{\omega_{urine}}$$

comme $\omega_{sang} < \omega_{urine}$, $n = \omega_{urine} \cdot V_{urine}$ est le nombre d'osmoles épurées par le rein.

V_{urine} est le volume d'urine.

On constate que le travail rénal est négatif , c'est un travail fourni par le rein.

2. 6 Flux volumique

Sous l'impact de la pression osmotique, un flux volumique J_v d'eau s'établit de la solution hypotonique (dilué) vers l'autre hypertonique (concentré) jusqu'à l'équilibre.

Ce flux est donné par la loi de Poiseuille :

$$J_v = N_s \cdot \frac{\pi \Delta \pi r^4}{8 \eta l}$$

J_v est exprimé en $m \cdot s^{-1}$

3. Exercices d'application corrigés

Exercice 1

Un dispositif d'épuration extra-rénale a une surface de pores de la membrane $S = 3m^2$ et d'épaisseur $h = 0.125m$. Le coefficient de diffusion de l'urée à la membrane est

$$D = 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1} .$$

1. Établir la loi de variation de la concentration uréique sanguine en fonction de D, h, S et du

volume de l'ensemble des compartiments liquidiens de l'organisme sachant que l'urémie initiale est c_0 .

2. Calculer la masse initiale d'urée soustraite à un sujet atteint d'une urémie initiale

$$c_0 = 3 \text{ g.l}^{-1} .$$

Solution:

1. Par application de la 1ère loi de Fick : $\frac{dm}{dt} = -D.S \frac{\partial c}{\partial x}$ (1)

c est une concentration pondérale.

$$m = c.V \Rightarrow \frac{dm}{dt} = -V \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

le signe « - » car la concentration diminue en fonction du temps.

On a : $\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{c}{h}$ ($\frac{\partial c}{\partial x} < 0$)

$$-V \frac{dc}{dt} = \frac{D.S}{h} . c \Rightarrow \frac{dc}{c} = \frac{D.S}{V.h} . dt$$

On pose

on aura alors : $P = \frac{D}{h} = 8.10^6 \text{ m.s}^{-1}$ la perméabilité de la membrane à l'urée

l'équation devient : $\frac{dc}{c} = \frac{S.P}{V} . dt$

soit par integration : $c = c_0 . e^{-\frac{S.P}{V} . t}$

$$2. \left(\frac{dm}{dt} \right)_0 = P.S.c_0 = 72 \frac{\text{mg}}{\text{s}}$$

Exercice 2

Une membrane poreuse de surface totale des pores égale à S sépare deux compartiments contenant du saccharose aux concentrations 0.5 et 0.2 mol.l^{-1} respectivement. Ces concentrations sont maintenues constantes au cours de la diffusion des molécules de saccharose à travers cette membrane. On suppose le stationnaire établi.

1. Établir la loi de variation de la concentration dans la membrane d'épaisseur h .
2. Quelle est la valeur du débit de saccharose ?

On donne : Coefficient de diffusion du saccharose : $8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Surface totale des pores : $S = 0.05 \text{ m}^2$

épaisseur de la membrane : $h = 10^{-5} \text{ m}$

Solution :

Appliquons la loi de la diffusion en régime stationnaire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$$

$$\Rightarrow D \cdot \frac{d^2 c}{d^2 x} = 0 \Rightarrow D \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) = 0 \Rightarrow c(x) = a \cdot x + b$$

Pour $x=0$: $c_1 = b$

Pour $x=h$: $c_2 = a \cdot h + b$

$$\text{d'où : } c(x) = \frac{c_2 - c_1}{h} x + c_1$$

Exercice 3

Donner un ordre de grandeur du rayon de la molécule d'urée supposée sphérique de

coefficient de diffusion $D=0.8 \cdot 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$ à $0^\circ C$ dans l'eau de viscosité $\eta=10^{-3} Pa \cdot s$.

On donne: $k=1.38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$

Solution:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \text{ soit } r = \frac{kT}{6\pi\eta D} = 0.25 \cdot 10^{-9} m = 0.25 nm$$

Exercice 4

Le plasma sanguin contient $9 \frac{g}{l}$ de NaCl ($58.5 g \cdot mol^{-1}$) et $80 \frac{g}{l}$ de protéines ($8 \cdot 10^4 g \cdot mol^{-1}$). On remplit un osmomètre que l'on plonge dans un grand volume d'eau pure.

Quel sera l'ordre de grandeur à $T = 37^\circ C$ de la pression observée à l'équilibre :

1. dans le cas d'une paroi dialysante,
2. dans le cas d'une paroi semi-perméable ?

Solution :

$$1. \pi = RT \omega_{prot} = 8.32 \cdot 310 \cdot 1 = 2580 Pa$$

$$2. \pi = RT (\omega_{NaCl} + \omega_{prot}) = 8.32 \cdot 310 \left(2 \cdot \frac{9}{58.5} \cdot 10^2 + 1 \right) = 7,96 \cdot 10^5 Pa.$$

Exercice 5

Une cuve horizontale de section verticale carrée de 10 cm de côté, de volume 10 litres est séparée en deux compartiments égaux séparés par un closon semi-perméable mobile, pouvant sans frottement le long de la cuve. Dans le compartiment A, on verse de glucose à $0.1 mol \cdot l^{-1}$,

dans B une solution de SO_4Na_2 ($\alpha=1$) à 0.1 mol.l^{-1} . On libère la cloison mobile.

Dans quel sens et de combien se déplace la cloison?

Solution :

Dans le compartiment A : $\omega_A = 0,1 \text{ Osmol.l}^{-1}$

Dans le compartiment B : $\omega_B = 3 \cdot 0,1 = 0,3 \text{ Osmol.l}^{-1}$

$\omega_A = \omega_B$: Le flux d'eau de A vers B provoque un déplacement de la cloison vers le compartiment B et s'annule lorsque les osmolarités s'égalisent.

À l'équilibre, la cloison s'est déplacée d'une distance x tel que :

$$\omega_A \frac{V}{V-Sx} = \omega_B \frac{V}{V+Sx} \Rightarrow x = \frac{\omega_B - \omega_A}{\omega_A + \omega_B} \cdot \frac{V}{S} = \frac{0,2}{0,4} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,25 \text{ m}$$

CHAPITRE 4

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES

1. Solubilité et Flocculation

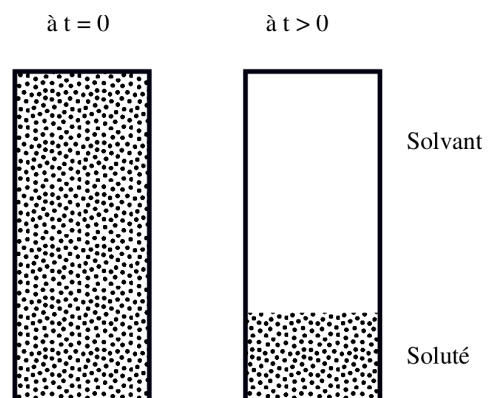
Les macromolécules (ex. Les protéines) jouent un rôle pivot en biologie à cause de leur solubilité et de leurs propriétés électrolytiques. Cette capacité que possèdent les protéines (soluté) à se dissoudre dans une autre substance (solvant) pour former un mélange homogène appelé solution dépend de plusieurs paramètres. Par exemple, leur solubilité en milieux aqueux dépend de la force ionique et du pH du milieux aqueux. Ainsi, l'ajout d'un sel (NaCl, KCl, ...) aux fortes concentrations conduit à une diminution significative de la solubilité. Cette diminution de la solubilité s'explique par la présence en solution d'ions de signes contraires ou de substances fortement hydrophiles (Na, K, ...). Les molécules s'agglutinent en agrégats empêchant l'eau de pénétrer et finissent par sédimenter sous forme de flocons (dépot sous l'action de champ de pesanteur). On dit que les molécules sédimement.

2. Vitesse de sédimentation

La vitesse de sédimentation est donnés par loi de Stokes :

$$v = \frac{2r^2g(\rho - \rho_0)}{9\eta}$$

– ρ : masse volumique du soluté



- ρ_0 : masse volumique du solvant
- η : viscosité dynamique du solvant
- r : rayon de la particule du soluté
- g : accélération de la pesanteur

Remarques

- Si $\rho > \rho_0$ Sédimentation
- Si $\rho < \rho_0$ Flottation
- Si $\rho \approx \rho_0$, on a $v \approx 0$ donc $t \rightarrow \infty$ (pas intéressant de point de vue pratique)

Afin de permettre la séparation des particules du soluté de celles du solvant il est donc impératif dans ce cas de trouver un moyen d'élever la vitesse de sédimentation. Si l'on regarde la loi de Stokes, on constate que l'accélération de la pesanteur g est le seul paramètre sur lequel on peut agir sans dénaturer le système. Pour ce faire, il suffit de lui substituer une accélération centrifuge a_c suffisamment intense pour vaincre les phénomènes de diffusion naissant de l'agitation thermique et le gradient de concentration créée.

$$a_c = \omega^2 \cdot x$$

3. Centrifugation et ultracentrifugation

Considérons une molécule de masse m située à la distance x de l'axe de rotation (rotor) qui se meut à une vitesse angulaire ω . Cette particule sera soumise à l'effet de deux forces antagonistes qui sont :

- La force centrifuge qui éloigne la particule de l'axe de rotation et s'écrit :

$$F_c = m_a \cdot a = m_a \cdot \omega^2 \cdot x$$

$m_a = m - m'$: masse apparente (masse dans l'air m diminuée de la masse m' associée à la poussée d'Archimède).

- La force de frottement qui ralentit le mouvement de particule et elle donnée par la loi de Stokes:

$$F = f \cdot v = 6\pi\eta r \cdot v$$

$f = 6\pi\eta r$ le coefficient de friction,

v : vitesse de la particule.

À l'équilibre :

$$F_c = F$$

Soit :

$$m_a \omega^2 x = 6\pi\eta r v$$

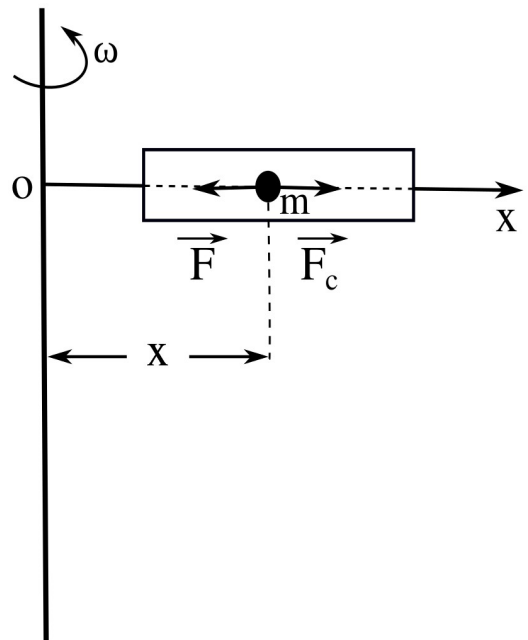
$$\Rightarrow (m - m') \omega^2 x = 6\pi\eta r v$$

$$\Rightarrow m \left(1 - \frac{m'}{m}\right) \omega^2 x = 6\pi\eta r v$$

or

$$\frac{m'}{m} = \frac{\rho_0}{\rho} = \rho_0 \left(\frac{1}{\rho}\right)$$

on a : $\frac{1}{\rho} = \bar{V}$, le volume spécifique de la molécule.



d'où :

$$m(1-\rho\bar{V})\omega^2 x = 6\pi\eta r v$$

$$\Rightarrow m = \frac{6\pi\eta r v}{(1-\rho_0\bar{V})\omega^2 x}$$

$$m = \frac{6\pi\eta r v}{(1-\rho_0\bar{V})\omega^2 x}$$

c'est masse de la molécule.

On peut utiliser la centrifugation pour étudier les dimensions de la particule (le rayon r) :

Notre point de départ est l'équation suivante :

$$(m - m')\omega^2 x = 6\pi\eta r v$$

$$\Rightarrow V(\rho - \rho_0)\omega^2 x = 6\pi\eta r v$$

$$\Rightarrow (\rho - \rho_0) \frac{4\pi}{3} r^3 \omega^2 x = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$$

$$\Rightarrow 2(\rho - \rho_0) r^2 \omega^2 x = 9\eta r \frac{dx}{dt}$$

$$\Rightarrow \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{2(\rho - \rho_0)\omega^2 r^2}{9\eta r} \int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2(\rho - \rho_0)\omega^2 r^2}{9\eta} (t_2 - t_1)$$

Soit:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 (t_2 - t_1)}}$$

4. Constante de Svedberg

Le rapport $\frac{v}{\omega^2 x} = \frac{m(1-\rho\bar{V})}{6\pi\eta r}$ ne dépend que la nature de la molécule et du milieu

dans lequel elle évolue; il définit la constante de Svedberg, de symbole S . La constante de Svedberg caractérise une particule dans un milieu et s'exprime en seconde (s) tel que

$1S_v = 10^{-13} s$. Le Svedberg, de symbole S_v , est une unité de mesure du taux de sédimentation. Pour la plupart des macromolécules cette quantité varie de $10^{-13} s$ à $200 \cdot 10^{-13} s$.

$$S = \frac{v}{\omega^2 x}$$

$$\Rightarrow v = S \cdot \omega^2 x$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = S \cdot \omega^2 x$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{x} = S \cdot \omega^2 dt$$

Durant la durée $\Delta t = (t_f - t_i)$, la particule a parcouru la distance $\Delta x = (x_f - x_i)$

$$\Rightarrow \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = S \cdot \omega^2 \int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{x_2}{x_1} = S \cdot \omega^2 (t_2 - t_1)$$

La constante de Sverberg peut s'ecrire :

$$S = \ln \frac{\frac{x_2}{x_1}}{\omega^2(t_2 - t_1)}$$

5. Détermination de la masse moléculaire

on a :

$$S = \frac{m(1 - \rho \bar{V})}{6 \pi \eta r}$$

On multiplie et on divise l'équation par le Nombre d'Avogadro N_a on obtient :

$$S = \frac{N_a m(1 - \rho \bar{V})}{N_a 6 \pi \eta r}$$

On pose $N_a m = M$: masse molaire moléculaire

$$S = \frac{M(1 - \rho \bar{V})}{N_a 6 \pi \eta r} = \frac{M(1 - \rho \bar{V})}{N_a f}$$

D'autre part on a :

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

D est le coefficient de diffusion de la molécule

Soit :

$$S = \frac{M(1 - \rho \bar{V}) D}{RT}$$

D'où l'expression de la masse moléculaire:

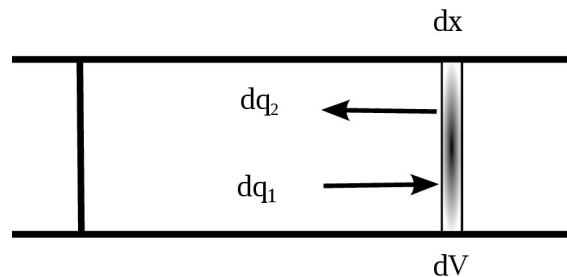
$$M = \frac{RTS}{(1 - \rho \bar{V})D}$$

La mesure expérimentale de S (ultracentrifugation) et la connaissance de D permettent la détermination de la masse molaire moléculaire de la macromolécule.

6. Mesure de masse moléculaire par équilibre de sédimentation

Comme nous venons de constater, la force centrifuge tend à augmenter la concentration des protéines vers les parties éloignées du rotor. Ainsi, La différence de concentrations induite entre les deux boues du tube va permettre l'avènement du phénomène de diffusion tendant à s'opposer à la sédimentation d'où l'équilibre.

A l'équilibre, la quantité de la substance (dq) passant par unité de temps (dt) à travers l'unité de surface est nulle.



$$\frac{dq}{dt} = 0$$

$$\Rightarrow d\vec{q}_1 + d\vec{q}_2 = 0 \quad (1)$$

dq_1 : représente la quantité de matière entrant dans le volume dV dans une intervalle de

temps (dt) .

$$dq_1 = C dV = C s dx \quad (2)$$

C : concentration de substance dans le volume considéré.

dq_2 représente la quantité de matière qui diffuse du volume dV pendant un temps dt . Elle est donné par la loi fondamentale de la diffusion (1^{ère} loi Fick) .

$$dq_2 = -D s \frac{dC}{dx} dt \quad (3)$$

En remplaçant les expressions de dq_1 et dq_2 , données par les equation (2) et (3), respectivement, dans l'équation (1), on aura :

$$C s dx - D s \frac{dC}{dx} dt = 0$$

Soit

$$C s dx = D s \frac{dC}{dx} dt = 0$$

En remplaçant le coefficient de diffusion D par son e expression $\frac{RT S}{M(1-\rho_0 \bar{V})}$, on aura :

$$C dx = \frac{RT S}{M(1-\rho_0 \bar{V})} \frac{dC}{dx} dt = 0$$

Le remplacement de S par son expression $\frac{v}{\omega^2 x}$ donne :

$$C dx = \frac{RT v}{M \omega^2 x (1-\rho_0 \bar{V})} \frac{dC}{dx} dt = 0$$

$$\Rightarrow C dx = \frac{RT \frac{dx}{dt}}{M \omega^2 x (1-\rho_0 \bar{V})} \frac{dC}{dx} dt = 0$$

$$\Rightarrow C dx = \frac{RT}{M \omega^2 x (1 - \rho_0 \bar{V})} dC = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dC}{C} = \frac{M \omega^2 (1 - \rho_0 \bar{V})}{RT} x dx = 0$$

$$\Rightarrow \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C} = \frac{M \omega^2 (1 - \rho_0 \bar{V})}{RT} \int_{x_1}^{x_2} x dx = 0$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right) = \frac{M \omega^2 (1 - \rho_0 \bar{V})}{2 RT} (x_2^2 - x_1^2) = 0$$

Donc :

$$M = \frac{2 RT \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)}{\omega^2 (1 - \rho_0 \bar{V}) (x_2^2 - x_1^2)} = 0$$

On remarque qu'il est possible d'avoir la valeur de la masse molaire en effectuant deux mesures de concentrations (par procédé optique) à deux distances différentes de l'axe de rotation.

Applications

La sédimentation trouve diverses applications entre autres, nous pouvons citer:

1. Détermination de la masse molaire ;
2. Séparation d'un mélange (ex: extraction des huiles,...) ;

7. Exercices d'application corrigés

Exercice 1

Soit une solution aqueuse constituée de fines particules de masse volumique $\rho = 1300 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ et de rayon $r = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}$; la viscosité du milieu aqueux est $\eta = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, sa température est $27 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Calculer le coefficient de diffusion.
2. Calculer la vitesse de sédimentation sous l'effet de la pesanteur.

$$1. D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_a} = 3,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$2. v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \cdot g}{\eta} \cdot \rho_0 (d-1) = 2,94 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 2

L'étude d'une solution de protéine a permis de déterminer à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ les constantes physiques suivantes: $S = 6,8 S_v$; $D = 7,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $\bar{V} = 0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Calculer la masse molaire moléculaire de cette protéine.

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \rho_0 \bar{V})} = 84 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 3

Soient deux protéines A et B centrifugées dans les mêmes conditions (température et solvant identiques) et dont les masses volumiques sont à peu près identiques. La protéine A a une constante de sédimentation de $10 S_v$ et une masse molaire de $5 \cdot 10^4$; l'autre protéine a

pour constante de sédimentation $20 S_v$. Déterminer la masse molaire de la protéine B.

$$M_A = \frac{RTS_A}{D_A(1-\rho_0\bar{V})} \Rightarrow S_A = \frac{M_A D_A}{RT}(1-\rho_0\bar{V}) \text{ et}$$

$$M_B = \frac{RTS_B}{D_B(1-\rho_0\bar{V})} \Rightarrow S_B = \frac{M_B D_B}{RT}(1-\rho_0\bar{V})$$

$$\text{d'où : } \frac{S_A}{S_B} = \frac{M_A D_A}{M_B D_B}$$

$$\text{or on a : } D_A = \frac{CT}{\sqrt[3]{M_A}} \text{ et } D_B = \frac{CT}{\sqrt[3]{M_B}} \Rightarrow \frac{D_A}{D_B} = \frac{\sqrt[3]{M_B}}{\sqrt[3]{M_A}}$$

$$\frac{S_A}{S_B} = \left(\frac{M_A}{M_B}\right)^{\frac{2}{3}} \text{ soit } M_B = M_A \left(\frac{S_B}{S_A}\right)^{\frac{3}{2}} = 141,5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 4

Une particule globulaire est soumise à une ultracentrifugation de $6 \cdot 10^4 \text{ trs} \cdot \text{mn}^{-1}$. Sa vitesse lorsqu'elle est à 10 cm de l'axe de rotation.

1. Sachant que sa constante de Svedberg est de $14 S_v$, calculer la distance qu'elle a parcouru en 30 mn.

2. Calculer la masse molaire moléculaire de cette substance et son coefficient de diffusion à

$25 \text{ } ^\circ\text{C}$

$$1. \quad S = \frac{v}{\omega^2 x} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = S \cdot \omega^2 x \Rightarrow \frac{dx}{x} = S \cdot \omega^2 \cdot dt$$

Par integration :

$$\ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right) = S\omega^2(t_2 - t_1) = 0,2016 \quad \text{soit} \quad \frac{x_2}{x_1} = 1,223 \Rightarrow x_2 = 1,223 x_1$$

On a $\Delta x = x_2 - x_1 = 1,223 x_1 - x_1 = 0,223 x_1 = 2,23 \text{ cm}$

2. $M = \frac{6\pi\eta r N_a S}{\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)} = 222,3 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_a} = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

CHAPITRE 5

SOLUTIONS AQUEUSES

1. Définitions

Une solution aqueuse est un mélange homogène au niveau macroscopique et microscopique, formé d'un ou plusieurs substances dissoutes appelées solutés.

On distingue deux familles de solution aqueuses :

- Solution non électrolytique : Toute solution aqueuse constituée d'un ou plusieurs solutés non dissociés (solutions d'urée, de glucose , etc ...)
- Solution électrolytique ou électrolyte : Toute solution aqueuse constituée d'une ou plusieurs solutés dissociés (Solution de Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , CaCl_2 , ...). Par suite de la dissociation (présence d'ions) , cette solution est conductrice d'électricité.

Les propriétés physico chimique des solution sont une fonction de la nature des soluté, de leur état moléculaire (ionique) et de leur proprtion.

2. Équilibres physiques

2. 1 Équilibre eau-vapeur

Considérons un récipient contenant de l'eau, à une température donnée

2. 1. 1 Tension de vapeur saturante :

Le récipient étant fermé de façon hermétique. Si nous faisons le vide au dessus de l'eau, les molécules d'eau s'évaporent j'usqu'à atteindre une pression appelée pression de vapeur

saturante P_0 . Il est à noter que cette pression augmente rapidement avec la température.

À 0 °C : $P_0 = 2 \text{ mmHg}$

À 100 °C : $P_0 = 760 \text{ mmHg}$

Si le solvant est initialement surmonté d'une phase gazeuse à la pression P , la pression totale est la somme des pressions partielles.

$$P_t = P_0 + P$$

2.2 Loi de Raoul

2.2.1 Tonométrie

Si la cuve hermétiquement fermée contient une solution aqueuse au dessus de laquelle le vide est réalisé, la tension de vapeur est inférieure à la tension de vapeur saturante P_0 .

Si le solvant n'est pas volatil :

$$P = P_0 \cdot f_0 = P_0 \cdot \frac{n_0}{n_0 + n}$$

C'est la loi d'Henry

$f_0 = \frac{n_0}{n_0 + n}$ est la fraction molaire du solvant

n_0 : nombre de mole du solvant

n : nombre de mole du soluté

L'abaissement de la tension de vapeur est :

$$\begin{aligned} \Delta P &= P_0 - P = P_0 - P_0 \cdot f_0 = P_0(1 - f_0) = P_0 \left(1 - \frac{n_0}{n_0 + n}\right) \\ &= P_0 - P_0 \cdot f_0 \\ &= P_0(1 - f_0) \end{aligned}$$

$$= P_0 \left(1 - \frac{n_0}{n_0 + n} \right)$$

Soit :

$$\Delta P = P_0 \left(\frac{n}{n_0 + n} \right)$$

Cas d'une solution très diluée :

$$n \ll n_0 \text{ , on aura } \Delta P \approx P_0 \frac{n}{n_0} = P_0 \frac{n M_0}{n_0 M_0}$$

M_0 — la masse molaire du solvant

$$\Delta P = P_0 \cdot M_0 \cdot \frac{n}{n_0 M_0}$$

On pose $m_0 = n_0 M_0$ — la masse du solvant

et $K_p = P_0 M_0$ — constante dépendant du solvant et de la température

l'équation précédente s'écrira :

$$\Delta P = K_p \cdot \frac{n}{m_0}$$

Le rapport , $m_l = \frac{n}{m_0}$, est la *molalité* de la solution. Elle est définie comme étant nombre de moles du soluté dans 1000 g de solvant.

On écrit alors :

$$\Delta P = K_p \cdot m_l$$

C'est la loi de Raoult

1. Cas d'une solution d'un soluté unique et non dissociable

$$C_p = \frac{\text{masse du soluté } (m)}{\text{masse du solvant } (m_0)} \quad \text{concentration pondérale}$$

M — la masse molaire du soluté

$$\begin{aligned} \Delta P &= K_p \cdot \frac{n}{m_0} \\ &= K_p \cdot \frac{n}{\frac{m}{C_p}} \\ &= K_p \cdot \frac{n \cdot C_p}{m} \\ &= K_p \cdot \frac{\frac{m}{M} \cdot C_p}{m} \\ &= K_p \cdot \frac{m \cdot C_p}{m \cdot M} \\ &= K_p \cdot \frac{C_p}{M} \end{aligned}$$

Donc

$$\Delta P = K_p \cdot \frac{C_p}{M}$$

2. Cas d'une solution complexe

Si on a un nombre n de molécules du soluté de molalité $m_{l_1}, m_{l_2}, \dots, m_{l_n}$ et chaque molécule

se dissocie en $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ particules.

On aura :

$$\Delta P = K_p (\beta_1 \cdot m_{l_1} + \beta_2 \cdot m_{l_2} + \dots + \beta_n \cdot m_{l_n})$$

$$\Delta P = K_p \sum_1^n \beta_i \cdot m_{li}$$

2. 2. 2 Ebullioscopie

L'accroissement de la température d'ébullition d'une solution d'un soluté non volatil est proportionnel à la molalité de la solution .

$$\Delta \theta_e = K_e \cdot m_l$$

K_e — constante ébullioscopique exprimée en degré . molalité⁻¹

m_l — molalité de la solution

a. Cas d'une solution complexe :

Pour une solutions dont les constituants ont les molalités et $m_{l_1}, m_{l_2}, \dots, m_{l_n}$ dont chaque molécule du soluté se dissocie en $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ particules.

On aura :

$$\Delta \theta_e = K_e \sum_1^n \beta_i \cdot m_{li}$$

2. 2. 3 Cryoscopie

La température de solidification (congélation) d'une solution aqueuse sous une atmosphère est plus basse que celle du solvant pur. Pour une solution unique et non dissociable la température de congélation de cette solution diminue linéairement à mesure que l'osmolalité augmente :

$$\Delta \theta_c = K_c \cdot m_l$$

K_c — constante cryoscopique qui ne dépend que du solvant

m_l — molalité de la solution

Cas général

Pour une solutions dont les constituants ont les molalités et $m_{l_1}, m_{l_2}, \dots, m_{l_n}$ dont chaque

molécule du soluté se dissocie en $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ particules.

$$\Delta \theta_c = K_c \sum_1^n \beta_i \cdot m_{li}$$

2. 2. 4 Tableau donnant les valeurs de K_c et K_p de quelques solvants

Solvant	K_c °/molalité	Température d'ébullition normale du solvant (°C)	K_p	Température de congélation normale du solvant (°C)
acide acétique	3.07	117.9	3.9	16.6
eau	0.512	100	1.85	0
benzène	2.53	80.1	4.9	5.5
acétone	1.71	65.2		
éthanol	1.22	78.5		
chloroforme	3.63	61.7		
ether	2.02	34.51		
benzophenone			9.8	48.1
nitrobenzène			7	5.7

3. Propriétés des solutions électrolytiques

3.1 Concentration ionique

Elle représente la quantité d'ions présents dans la solution.

$$C_i = C_i^- + C_i^+ = (n^- + n^+) \alpha c_m$$

n^- (n^+) : nombre d'anions (ou cations)

α : taux de dissociation

c_m : concentration molaire moléculaire

$$[c_i] = \frac{\text{mole d'ion}}{m^3}$$

3.2 Concentration équivalente

Elle est le nombre d'équivalent-gramme par litre de solution. Pour une espèce ionique donnée, elle égale au produit de la concentration ionique par la valeur absolue de la valence de l'ion.

$$C_{eq} = C_i \cdot |z|$$

Pour la solution C_{eq} est la somme des concentrations équivalentes des anions et des cations :

$$C_{eq} = C_{eq}^- + C_{eq}^+ = |z^-| C_i^- + |z^+| C_i^+$$

$|z^-|$ et $|z^+|$: valeur absolue de la valence de l'anion et du cation, respectivement.

$$[C_{eq}] = \frac{\text{équivalent}}{m^3}$$

3. 3 Force ionique

La force ionique caractérise les interactions mutuelles entre les différents espèces ioniques.

Elle est définie par :

$$F = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

C_i est la concentration ionique de l'espèce I de valence z_i . Elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

3. 4 Activité

Pour les solutions concentrées, les particules interviennent par leur activité a et non par leur concentrations c .

$$a = \gamma \cdot c$$

γ est le coefficient d'activité. Il est défini pour un ion de valence z présent dans la solution de force ionique F par :

$$\log \gamma = -\frac{1}{2} z^2 \cdot \sqrt{F}$$

4. Quelques notions de conductimétrie

4. 1 Mobilité ionique

Considérons un ion de charge q se déplaçant sous l'effet de la force due au champ électrique

$\vec{F}_m = q \vec{E}$. En progressant dans le milieu, il se frotte aux autres particules (molécules) en

donnant naissance à une force frottement proportionnelle à sa vitesse $\vec{F}_f = -6 \pi \eta r \vec{v}$

(force de viscosité).

En régime permanent :

$$\begin{aligned} \sum \vec{F} &= \vec{0} \\ \Rightarrow \vec{F}_m + \vec{F}_f &= \vec{0} \\ \Rightarrow \vec{F}_m - 6\pi\eta r \vec{v} &= \vec{0} \\ \Rightarrow q\vec{E} - 6\pi\eta r \vec{v} &= \vec{0} \end{aligned}$$

Par projection on aura :

$$\begin{aligned} qE - 6\pi\eta r v &= 0 \\ \Rightarrow qE &= 6\pi\eta r v \end{aligned}$$

$$\Rightarrow v = \frac{qE}{6\pi\eta r}$$

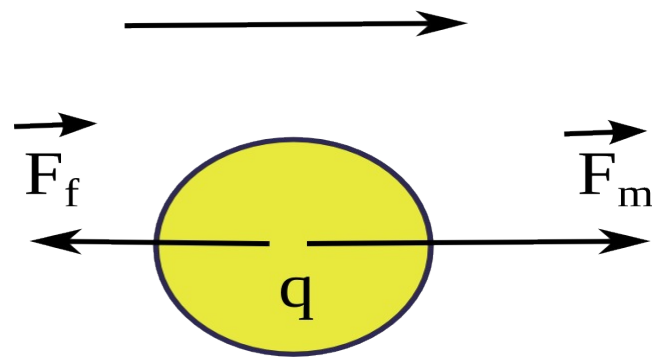


d'autre part on sait que :

$$v = \mu E$$

En en déduit que :

$$\mu = \frac{q}{6\pi\eta r}$$



donc :

$$\mu^{\pm} = \frac{\pm ze}{6\pi\eta r} = \frac{\pm ze}{6\pi\eta r} = \frac{\pm ze N_a D}{RT} = \frac{\pm z(eN_a) D}{KT} = \frac{\pm z F_a D}{KT}$$

avec $F_a = (eN_a) = 96500 \text{ C}$ le Faraday

$$[\mu] = m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$$

4. 2 Flux ionique :

Le flux ionique désigne l'ensemble des ions évoluant dans le même sens que celui du champ électrique appliqué.

$$J_i = C_i \cdot v = C_i \cdot (\mu \cdot E) = C_i \cdot \frac{z F_a D}{RT} \cdot E = -C_i \cdot \frac{z F_a D}{RT} \cdot \frac{dE}{dx}$$

$$[J_i] = \frac{\text{mold'ion}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

4. 3 Densité de courant

La densité de courant est le nombre de Coulombs traversant une surface unité par unité de temps tel que :

$$J = J_i \cdot z F_a = [C_i^+ (\mu^+ E) z^+ F_a] + [C_i^- (\mu^- E) z^- F_a] = J^+ + J^-$$

4. 4 Courant macroscopique

Le courant électrique circulant dans l'électrolyte est défini comme suit :

$$J = J \cdot S = \sigma \cdot E \cdot S = C_i \cdot \mu \cdot z \cdot F_a \cdot E \cdot S$$

exprimé en Ampère (A)

4. 5 Conductivité électrolytique :

La présence d'anions et de cations dans la solution électrolytique résultant de la dissociation assure le passage d'un courant électrique une fois soumise à l'effet d'un champ électrique.

La conductivité électrolytique σ qui définie par l'inverse de la résistivité ρ reflète la capacité de l'électrolyte à laisser passer le courant électrique.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

d'autre part on a :

$$U = R \cdot I = E \cdot l \quad \text{loi d'Ohm}$$

U : différence de potentiel

E : champ électrique

I : courant électrique

L'expression de la résistance est : $R = \rho \cdot \frac{l}{S}$

l : distance entre les électrodes

S : surface commune aux électrodes

en déduit que :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I}{E S}$$

$$[\sigma] = \text{Siemens par metre} (S \cdot m^{-1})$$

4. 6 Relation entre la conductivité et la mobilité des ions :

$$\text{On a } J = \sigma E \Rightarrow \sigma = \frac{J}{E} = [C_i^+ \mu^+ z^+ F_a] + [C_i^- \mu^- z^- F_a] = \sigma^+ + \sigma^-$$

4. 7 Conductivité Molaire:

Pour s'affranchir de la concentration des ions, on définira la conductivité molaire définie par :

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{C_m}$$

$$[\Lambda_m] = \frac{S \cdot m^2}{mol}$$

4. 8 Conductivité équivalente:

Pour s'affranchir de la charge des ions, on définira la conductivité équivalente définie par :

$$\Lambda_{eq} = \frac{\sigma}{C_{eq}} = \frac{C_i \cdot \mu \cdot z F_a}{n \cdot z C_m} = \frac{n \cdot \alpha \cdot C_m \cdot \mu \cdot z F_a}{n \cdot z \cdot C_m} = \alpha \cdot \mu \cdot F_a$$

$$[\Lambda_{eq}] = \frac{S \cdot m^2}{eq}$$

On constate que la conductivité équivalente Λ_{eq} dépend du taux de dissociation α . A dilution infinie $\alpha \rightarrow 1$ et la conductivité Λ_{eq} tend vers une valeur limite appelée conductivité équivalente limitée Λ_∞ tel que :

$$\alpha = \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_\infty}$$

Exercices d'application corrigés

Exercice 1

Calculer la quantité de NaCl à dissocier dans un litre d'eau distillée pour fabriquer un collyre (gouttes oculaires) isoosmolaire aux larmes dont l'abaissement du point de congélation est de

$-0,89^\circ C$. On donne : $K_c = 1,86^\circ C \cdot l \cdot Osmol^{-1}$.

$$\Delta T = -K_c \cdot \beta \cdot m_l = -K_c \cdot \frac{2C}{M} \quad \text{Soit : } C = -\frac{\Delta T M}{2 K_c} = 14 g \cdot l^{-1}$$

Exercice 2

Un électrolyte AB_2 se dissocie partiellement dans l'eau en donnant 2 cations B^+ et un anion.

L'abaissement cryoscopique d'une solution décimolaire de cette électrolyte est $-0,36^\circ C$.

Quel est le degré de dissociation de cette électrolyte?

$$\beta = 1 + \alpha(n-1) = 1 + \alpha(3-1) = 1 + 2\alpha$$

$$\Delta T = -K_c \cdot \beta \cdot m_l = -K_c \cdot (1 + 2\alpha) \cdot m_l \quad \text{d'où} \quad 1 + 2\alpha = \frac{-\Delta T}{K_c m_l} = 2,25 \quad \text{Soit} \quad \alpha = 0,625$$

Exercice 3

Démontrer que la conductivité équivalente d'une solution aqueuse d'un électrolyte fort AB de

concentration c égale à: $\Lambda = \mu^+ + \mu^- = \Lambda^+ + \Lambda^-$

2. Dédurre une expression du type: $\Lambda_{AH} = \Lambda_{ANa} - \Lambda_{NaCl} + \Lambda_{HCl}$ permettant de calculer la conductivité limite d'un électrolyte faible à partir des Λ connues d'électrolytes forts

Application: Calculer la conductivité équivalente limite de CH_3COOH connaissant celle de:

CH_3COONa : 80; HCl : 385 ; $NaCl$: 110 $cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Eq^{-1}$.

1. Voir le cours

$$2. \text{ On a: } \Lambda_{AH} = \Lambda_A + \Lambda_H \quad (1) \quad \Lambda_{ANa} = \Lambda_A + \Lambda_{Na} \quad (2)$$

$$\Lambda_{NaCl} = \Lambda_{Na} + \Lambda_{Cl} \quad (3) \quad \Lambda_{HCl} = \Lambda_H + \Lambda_{Cl} \quad (4)$$

On vérifie que : $\Lambda_{AH} = \Lambda_{ANa} - \Lambda_{NaCl} + \Lambda_{HCl}$.

Application: $\Lambda_{CH_3COOH} = 80 - 110 + 385 = 355 \quad cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Eq^{-1}$.

Références bibliographiques

- [1] A. Kabalnov et H. Wennerström, Macroemulsion stability : the oriented wedge theory revisited. *Langmuir* **12** : 276-292 (1996) .
- [2] C. Larpent, Tensioactifs. *Techniques de l'ingénieur, traité constantes physico-chimiques K342* : 1-14 (1995).
- [3] G. Bognolo, Tensioactifs non ioniques - Mise en œuvre industrielle. *Techniques de l'ingénieur J2265* (2004).
- [4] <http://elearning.univ-bejaia.dz/course>.
- [5] http://femto-physique.fr/mecanique_des_fluides/mecaflu_C3.php
- [6] <http://nicole.cortiale.net>.
- [7] <http://sayad.voila.net>
- [8] I. Prigogine et R. Defay, Tension superficielle et adsorption, Desoer, Liège (1951).
- [9] J. L. Salager, R. Anton, J. M. Andercz, J. M. Aubry, Formulation des microémulsions par la méthode du HLD. *Techniques de l'ingénieur , traité Génie des procédés J2157* : 1-20 (2001).
- [10] K. Shinoda, H. Kunieda Phase properties of emulsions: PIT and HLB. en : *Encyclopedia of emulsion technology*. P. Bécher éd, vol 1, Marcel Dekker, New York (1983).
- [11] N. Pierat, " préparation d'émulsions par inversion de phase induite par agitation", thèse de doctorat, université Henri Poincaré, Nancy 1, faculté de pharmacie, année universitaire 2009-2010. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCDPHA_T_2010_PIERRAT_NADINE.pdf.

- [12] P. Brochette, Emulsification : Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, **J2150** : 1-18 (1999).
- [13] R. Atlani, Cahier du PCEM, Editions Robet Atlani (ERR), 2000.
- [14] Y. Thomas, Biophysique des solutions, Rosny-sous-bois : Bréal, 1992.
- [15] Y. Thomas, Biophysique générale, Editions Hermann (20 septembre 2000).