

biophysique des solutions et applications médicales

Partie A : introduction et rappels

- Éléments à retenir -

Professeur M. CHEREF



Notion d'états physiques

Introduction et définitions



Notion d'états physiques (1)

FORCES D'ATTRACTION
ENTRE PARTICULES

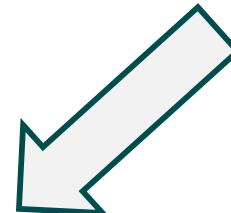


ATTRACTION

AGITATION THERMIQUE
FORCES DE REPULSION
INTERMOLECULAIRES

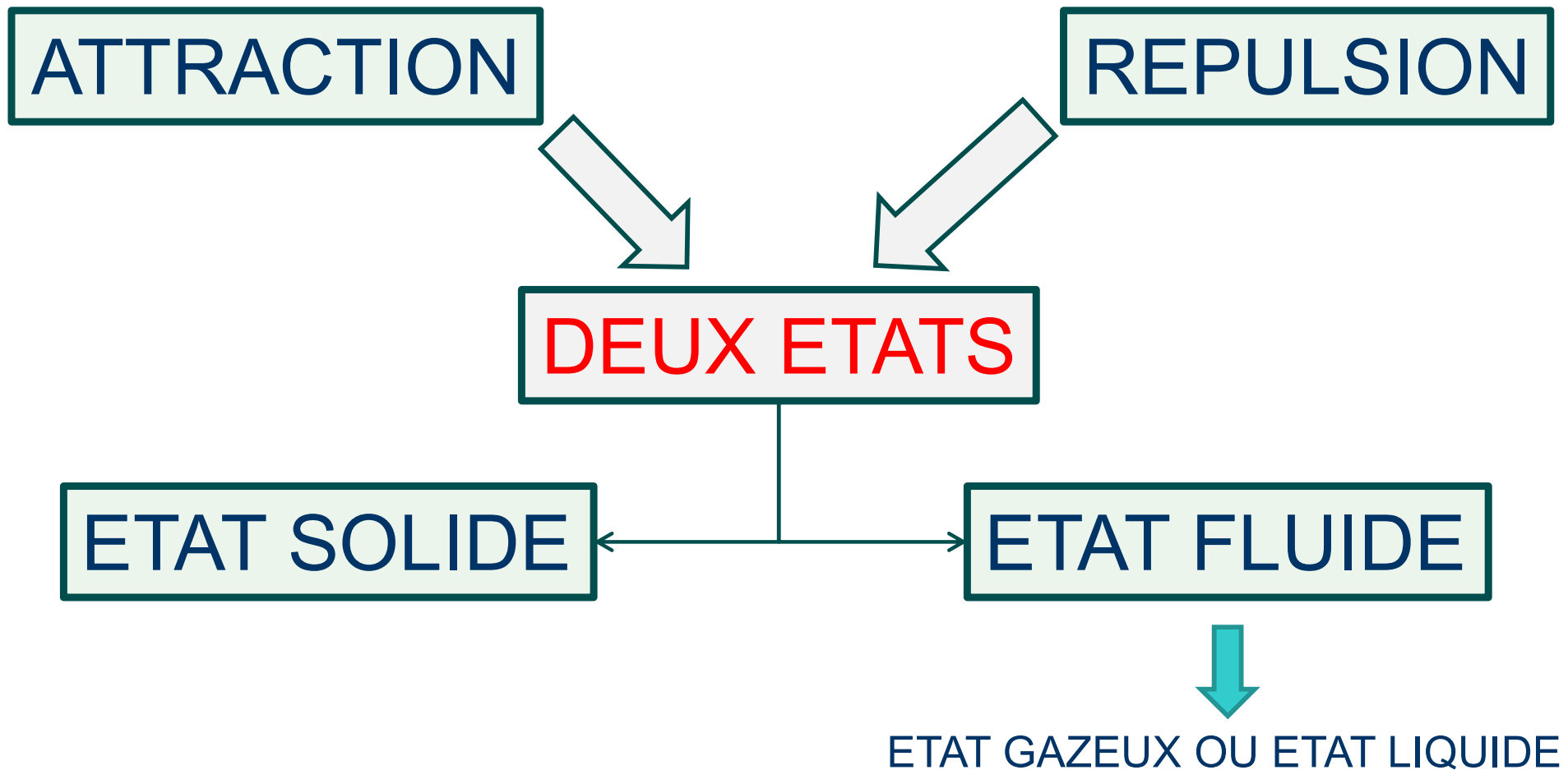


REPULSION



ETAT DE LA MATIERE

Notion d'états physiques (3)



Notions d'états physiques (5)

- **Etat solide**

forces d'interaction entre atomes prépondérantes devant l'agitation thermique (qui se réduit à une vibration), sans déplacement d'atomes ou de molécules ;

- **Etat liquide**

ordre à petite distance et désordre à grande distance : état intermédiaire entre l'état gazeux et l'état solide ;

- **Etat gazeux**

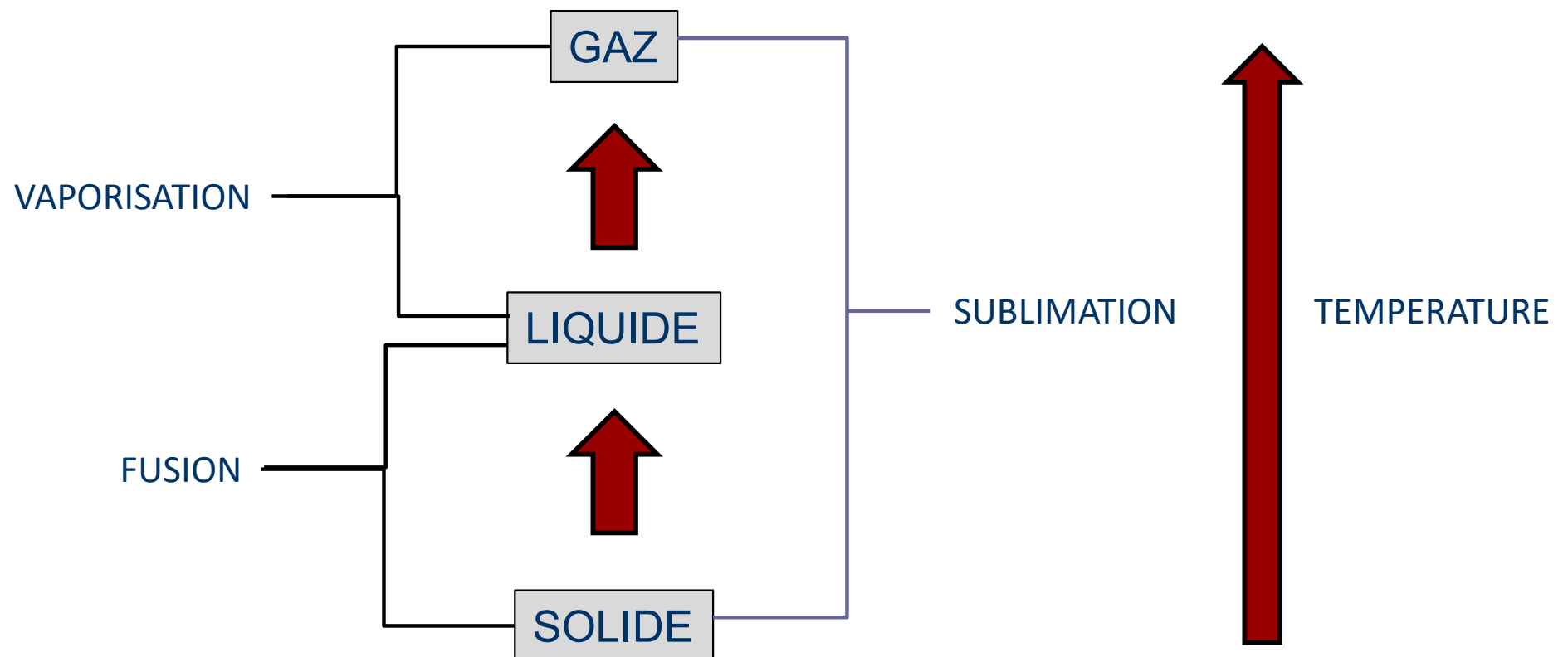
forces de cohésion intermoléculaires très faibles, voire négligeables ; caractérisé par le désordre conséquent à l'agitation thermique, aussi bien à grande qu'à petite distance.

Les changements d'état

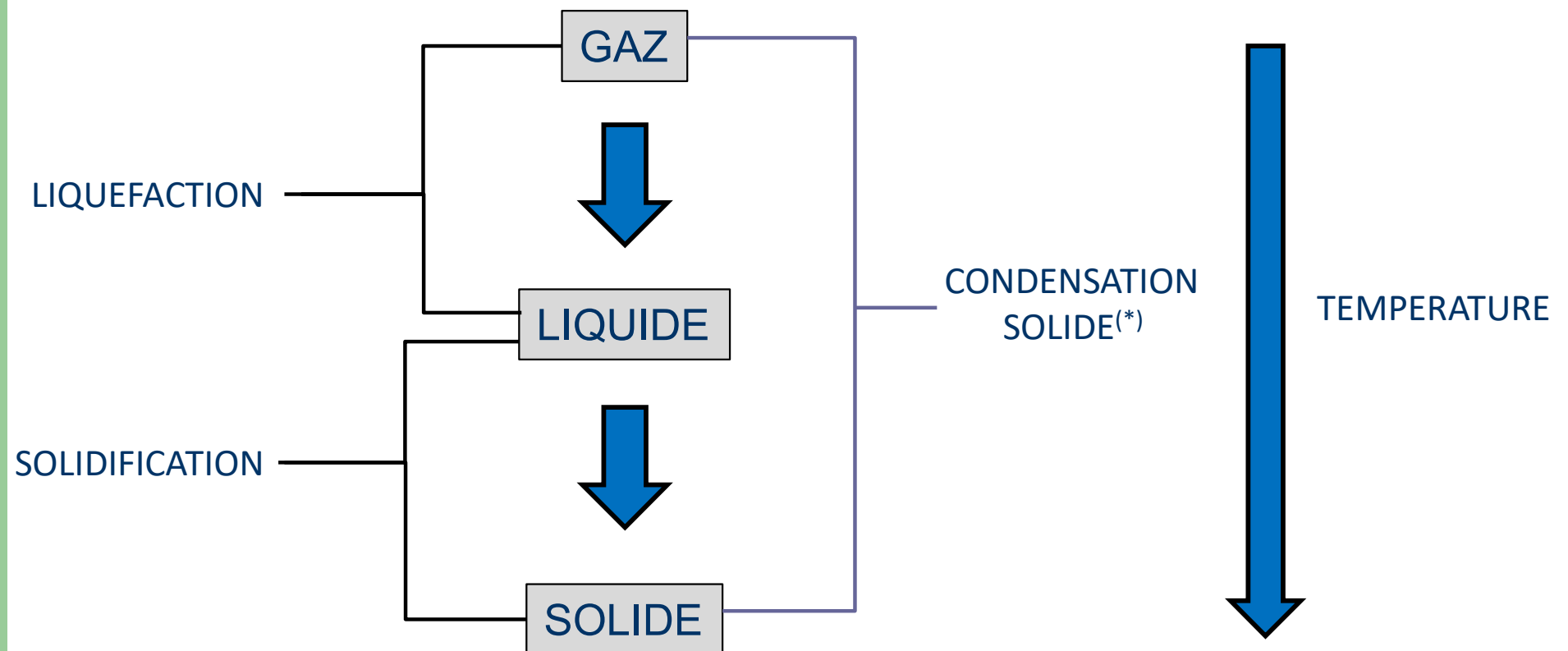
définitions - vocabulaire



Changements d'état : rappels (3)



Changements d'état : rappels (5)



(*) SUBLIMATION INVERSE

Changements d'état : rappels (7)

- Remarques et précisions :
 - La classification solide, liquide, gaz ne s'applique qu'aux corps purs ;
 - La masse ne change pas lors d'un changement d'état mais le volume peut varier ;
 - Une substance dite « pure » : un seul type d'atomes/molécules

Notion d'Energie et ses différentes formes

Introduction et définitions



Notion d'Energie (2)

- un système sera considéré comme contenant de l'énergie si celui-ci est susceptible de fournir du travail. L'énergie s'exprime en Joules (J).
- Différentes formes d'Energie (*de manière non exhaustive*)
sous ses diverses formes, l'énergie peut être transférée d'un système à un autre.
exemples de :
 - l'énergie cinétique,
 - l'énergie potentielle,
 - l'énergie électromagnétique,
 - l'énergie superficielle, ...

Thermodynamique et système thermodynamique

Définitions et principes



Thermodynamique (1)

- Cette branche de la physique peut s'exprimer comme :
« la science des transformations de l'énergie, de la matière et des états d'équilibre ».
- Elle englobe l'étude des propriétés de la matière dans lesquelles interviennent les notions de température et de chaleur.
- Selon une approche globale, cette science repose sur des principes desquels sont déduites les lois de la thermodynamique :
 - Principe zéro ;
 - Premier principe ;
 - Second principe ;
 - Troisième principe.

Thermodynamique (3)

- Principe zéro : « Deux systèmes thermodynamiques en équilibre avec un troisième sont en équilibre entre eux ».
- Premier principe : « A tout système, il est possible d'associer une fonction d'état U appelée énergie interne dont la variation au cours d'une transformation quelconque est égale à la somme du travail et de la chaleur reçus par le système ».
- Second principe : « Le second principe exprime l'irréversibilité des phénomènes naturels, et décrit la spontanéité d'une réaction ».
- Troisième principe : « L'entropie de tous les corps est nulle au zéro absolu ». Plus rigoureusement, « *L'entropie d'un système quelconque peut toujours être prise égale à zéro à la température du zéro absolu* ».

Système thermodynamique

- Définition : C'est un ensemble de constituants qui peuvent évoluer au cours d'une transformation :

« Un système est un ensemble d'objets, défini par une enveloppe géométrique macroscopique (déformable ou non) ».

- *Caractérisation :*

Système homogène : une seule phase

Système hétérogène : plusieurs phases

Système isolé : aucun échange avec l'extérieur

Système ouvert : échange de matière et d'énergie

Système fermé : échange d'énergie

biophysique des solutions et applications médicales

Partie B

- Éléments à retenir -

Professeur M. CHEREF



Biophysique des solutions

définitions



Notions de solution (1) : définition

De manière générale, une solution est un mélange homogène en phase condensé (liquide ou solide).

C'est le mélange d'au moins deux substances.

Le **solvant** est, par convention, le plus abondant. La, ou les, autre(s) substance(s) présente(s) est(sont) appelée(s) **soluté(s)**.

$\text{SOLUTION} = \text{SOLUTE(S)} + \text{SOLVANT}$

soluté(s) : un ou plusieurs solides, liquides, ou gaz



avec la nécessité que le résultat soit :
une seule phase

Notions de solution (4) : remarques

DIFFERENCIATION ENTRE SOLUTION ET SUSPENSION

- solution : mélange homogène en une seule phase d'au moins deux substances
(généralement liquides mais peuvent être solides ou gazeuses)
- suspension : mélange hétérogène en deux phases
(phase dispersante contenant la phase dispersée)

Concentration d'une solution

Expression de la composition quantitative d'une solution

caractérisation



définitions (1)

- Concentration pondérale C_p

Elle traduit le rapport de la masse du soluté m_s au volume V de la solution :

$$C_p = m_s / V$$

La concentration pondérale est souvent exprimée sous la forme d'une masse de soluté dans le volume unité de la solution (g/l).

Remarques :

Pratique d'emploi mais peu satisfaisante théoriquement :

- V dépend de la température
- V n'est pas forcément égal à la somme des volumes de constituants (contraction ou dilatation selon la nature attractive ou répulsive des molécules des substances mélangées)

définitions (2)

- Concentration molaire (ou molarité) C_m

Elle traduit le rapport du nombre n de moles présentes dans un volume V de solution :

$$C_m = n / V$$

Si M est la masse molaire du soluté et C_p sa concentration pondérale, la molarité C_m s'écrit :

$$C_m = n / V = C_p / M$$

Remarques :

- La concentration molaire a pour dimension L^{-3} .
- L'unité de volume est souvent le litre.

définitions (4)

- Concentration molale (ou molalité) C^m

Il s'agit du nombre de moles n rapporté à la masse M du solvant.

La molalité C^m est donc définie comme le nombre n de moles par unité de masse M du solvant :

$$C^m = n / M$$

Remarques :

Cette manière d'exprimer la concentration permet de s'affranchir des variations dans le volume final. La molalité a pour dimension : « moles/kilogrammes » [mol/kg].

Elle intervient directement dans les relations de Fick (diffusion), de Van't Hoff (pression osmotique, ou de Donnan (équilibre électro-diffusif).

définitions (6)

- Fraction molaire

La Fraction molaire f_i s'exprime comme le rapport du nombre de moles n_i d'un constituant par le nombre total de moles n^* des divers constituants de la solution considérée.

Dans ce cas, l'on s'affranchit ainsi de la double notion « solvant – soluté ».

La fraction molaire f_i est un nombre sans dimension.

- Titre d'une solution

Le Titre d'une solution s'exprime comme le rapport de la masse du soluté m_s considéré vis-à-vis de la masse M de la solution (masse du soluté + masse du solvant).

Le Titre d'une solution, qui s'exprime en %, est un nombre sans dimension.

définitions (8)

- Concentration ionique (ou ionarité)

Elle exprime la concentration d'ions dans une solution.

Soit « ν », le nombre d'ions fournis par la molécule lorsque celle-ci se dissocie dans la solution.

L'ionarité (ou concentration ionique) C_i s'écrit alors comme le produit du nombre d'ions fournis par la molécule en se dissociant (« ν ») et de la concentration molaire (ou molarité) « C_m » :

$$C_i = \nu \cdot C_m$$

[ion gramme/l ou mole d'ions/l]

Remarque :

La concentration ionique d'une solution neutre est nulle

définitions (9)

- Concentration équivalente (ou normalité)

Afin d'apprécier le nombre de charges électriques par unité de volume de solution, et de rendre compte de la charge électrique d'une solution, il est apparu utile de définir la concentration équivalente.

La concentration équivalente E_q , souvent appelée « normalité » (à la différence de la concentration ionique appelée « ionarité »), s'écrit comme le produit de la concentration molaire « C_m » et de l'électrovalence de la molécule du soluté (souvent notée « z »):

$$E_q = z \cdot C_m \quad [\text{unités : équivalent gramme/l}]$$

définitions (10)

Remarques (1) :

1- il est possible de distinguer 3 types de concentration équivalente :

- La concentration équivalente dite totale : $z \cdot C_m$
- La concentration équivalente dite réelle : $\alpha \cdot z \cdot C_m$
(α exprime le taux de dissociation de la molécule)
- La concentration équivalente dite potentielle : $(1 - \alpha) \cdot z \cdot C_m$

2- selon Van't Hoff, le coefficient d'ionisation i s'écrit :

$$i = 1 + \alpha \cdot (v - 1)$$

α = taux de dissociation de la molécule

v = nombre d'ions libérés par molécule dissociée totalement

définitions (12)

- Concentration osmolaire (ou osmolarité)

Certains corps se dissocient en solution.

Pour exprimer cette dissociation de molécules dans le solvant, est définie la Concentration osmolaire (ou osmolarité) C_{os} .

L'osmolarité C_{os} s'exprimera en fonction de la concentration molaire C_m tenant compte du coefficient d'ionisation « i ».

$$C_{os} = i \cdot C_m$$

Remarque :

- La concentration osmolaire C_{os} est égale à la concentration molaire C_m pour les molécules dites neutres (glucose, urée,...).

définitions (14)

- Concentration osmolale (ou osmolalité)

Certains corps se dissocient en solution.

Pour exprimer cette dissociation de molécules dans le solvant, est définie la Concentration osmolale (ou osmolalité) C^{Os} .

L'osmolalité C^{Os} s'exprimera en fonction de la concentration molale C^m tenant compte du coefficient d'ionisation « i ».

$$C^{Os} = i \cdot C^m$$

Remarque :

- La concentration osmolale C^{Os} est égale à la concentration molale C^m pour les molécules dites neutres (glucose, urée,...).

Biophysique des solutions

propriétés colligatives, spectroscopiques, hydrodynamiques - applications

Partie C

- Éléments à retenir -

Professeur M. CHEREF

1^{ère} année de médecine

Solutions : Propriétés colligatives

Caractérisation,...

selon « le nombres de particules »

Propriétés colligatives (1)

- Définition et caractérisation

- Une propriété colligative d'une solution se définit comme une propriété qui dépend du nombre de particules (soluté) présentes dans la solution.
- Elle sera donc régie par une loi qui dépendra de la nature du solvant et du nombre de particules de soluté (et ne dépendra pas de la nature du soluté)

Introduction d'un soluté

- il y a réduction et limitation de la liberté de déplacement des molécules du solvant
- ces modifications ne dépendent que de la concentration du soluté

vis-à-vis du solvant pur

- abaissement relatif de la « tension » de vapeur
- élévation du point d'ébullition
- abaissement du point de congélation

Propriétés colligatives (4)

Loi de Raoult :

La température de congélation d'une solution est plus basse que celle du solvant pur. L'abaissement $\Delta\theta$ du point de congélation s'écrit :

$$\Delta\theta = K_c \cdot C^{os} \quad [K_c : \text{constante cryoscopique qui ne dépend que du solvant pur}]$$

C^{os} : osmolalité en osmol/kg de solvant

$$C^{os} = i \cdot C^m$$

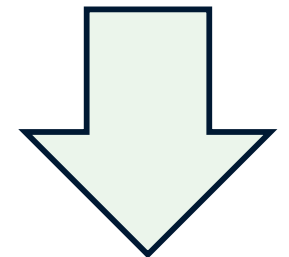
avec C^m : la molalité en mol/kg de solvant
 i : le coefficient d'ionisation de Van't Hoff

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

pour les solutions diluées : $C^{os} = i \cdot C^m$



$$\Delta\theta = K_c \cdot C^{os} = K_c \cdot i \cdot C^m$$



pour des solutions « aqueuses » très diluées, il est possible d'écrire : $[C^{os} = i \cdot C^m = C_{osmolarité}]$

Propriétés colligatives (7)

Tonométrie – pression de vapeur saturante :

1- il s'agit de l'étude des solutions en mesurant leur pression de vapeur saturante. L'introduction d'un soluté B au sein d'un solvant A (formant alors une solution) abaisse la pression de vapeur saturante.

Pour une solution dite idéale, la loi de Raoult exprime que l'abaissement relatif de pression de vapeur saturante correspond à la fraction molaire du soluté.

Plus simplement, et selon la loi de Raoult, la pression exercée par la vapeur du solvant P_A (dans le cas d'une solution diluée, voire très diluée, entraînant P_B négligeable devant P_A) s'écrit :

$$P_A = (1 - f_B) P_A^0$$

P_A = pression exercée par la vapeur du solvant

f_B = fraction molaire du soluté dans la solution

Propriétés colligatives (10)

Loi de pression osmotique : Loi de Van't Hoff

$$\pi = C \cdot \frac{RT}{M} \quad [c = \text{concentration pondérale} ; R = \text{constante des gaz parfaits} ; M = \text{masse molaire}]$$

Autre expression de la pression osmotique :

La pression osmotique (d'une solution diluée) opposée à son solvant par une membrane hémiperméable est proportionnelle à son osmolarité et à la température absolue du milieu :

$$\pi = R \cdot C^O \cdot T$$

C^O : osmolarité de la solution

$$C^O = i \cdot C^M$$

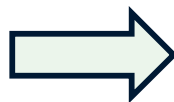
avec

C^M : la molarité

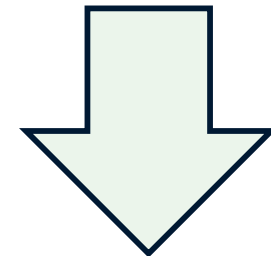
i : le coefficient d'ionisation de Van't Hoff

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

pour les solutions diluées : $C^O = i \cdot C^M$



$$\pi = R \cdot C^O \cdot T = i \cdot C^M \cdot R \cdot T$$



Propriétés spectroscopiques

caractérisation



Propriétés spectroscopiques (2)

Loi de Beer Lambert :

$$A = \text{Log}_{10} I_0 / I = \varepsilon .c. L$$

la quantité de lumière absorbée dépend :
- de la longueur du trajet parcouru par le rayonnement lumineux
- de la concentration de la solution
- du coefficient d'extinction ε (loi de Beer Lambert)

I_0 : intensité du faisceau entrant ; I : intensité du faisceau émergent

c = concentration pondérale ; L : longueur du trajet optique (trajet de la lumière)

A est défini comme l'Absorbance (ou densité optique) de la solution (macromoléculaire)

Remarques : cette loi n'est valable que pour les solutions diluées

ε = caractéristique de la molécule étudiée (à longueur d'onde donnée)

Autres méthodes spectroscopiques :

- La fluorescence ;
- La spectrophotométrie infrarouge ;
- La polarimétrie ; ...

Diffusion en phase liquide, et ...

Définitions et caractérisation



Phénomène de diffusion (1)

Diffusion en phase liquide, en milieu libre (1)

DIFFUSION



MELANGE

(dû à l'agitation thermique des molécules)

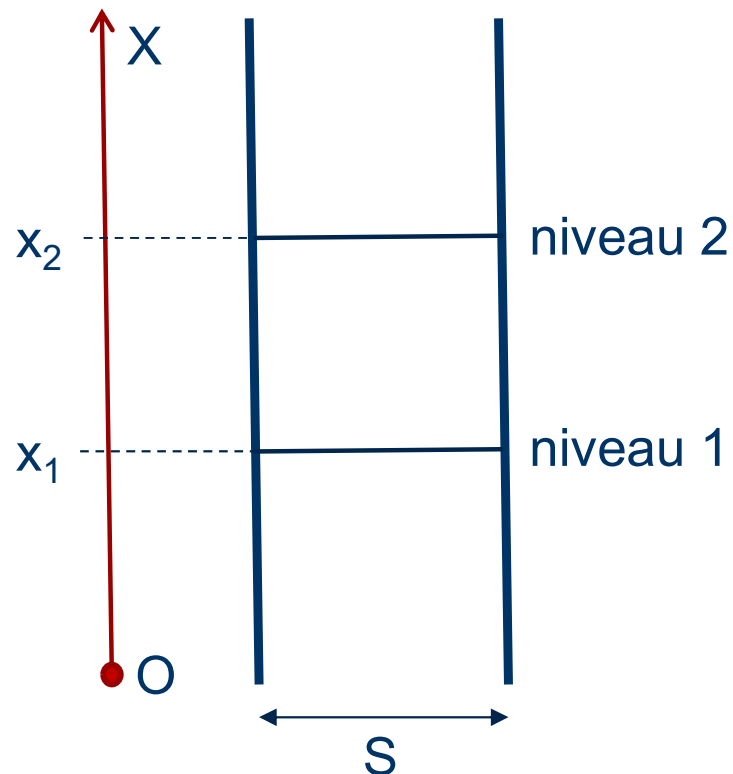
le corps dissous occupe le volume liquide disponible

la solution est homogène en toutes parties de celle-ci

notion d'entropie : le désordre moléculaire est maximal

Phénomène de diffusion (3)

Diffusion en phase liquide, en milieu libre (3) : 1^{ère} loi de FICK



DEBIT DE DIFFUSION



vision simplificatrice

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot S$$

hypothèse forte : D ne dépend que de la nature du solvant et du soluté

Phénomène de diffusion (5)

Remarques (2) :

DEBIT DE DIFFUSION



Diffusion de translation (Einstein, 1905)

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

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot S$$

- D = coefficient de diffusion (Il dépend de la température et du coefficient de friction)
- f = coefficient de friction (Il dépend de la forme de la macromolécule et de la viscosité η du milieu dans lequel celle-ci se déplace).

Dans le cas où la macromolécule serait considérée comme sphérique (loi de Stokes) : $f = 6\pi\eta r$

autre remarque :

une macromolécule atteint rapidement une vitesse limite en raison, notamment, des frottements qu'elle subit de la part des autres molécules qui exercent une force de friction.

Propriétés hydrodynamiques (7)

Propriétés cinétiques

Notion de sédimentation :

Processus physique simple qui facilite la séparation (à partir de phases différentes, non miscibles, et de masses volumiques différentes) :

- de « solide – liquide » :
phénomène de précipitation (le solide migre et se dépose au fond du contenant)
- de « liquide – liquide » :
phénomène de décantation (le liquide de masse volumique plus élevée sédimente)

Notion de centrifugation : (accélérer le processus de sédimentation en modifiant l'accélération)

Du fait du champ gravitationnel artificiel produit, le rapport de la vitesse v à laquelle sédimente la macromolécule vis-à-vis du champ de gravitation ($\omega^2 r$), est appelé constante (ou coefficient) de sédimentation S (donnée en Svedberg = 10^{-13} s)

$$S = v / \omega^2 r$$

Phénomène de filtration (10)

- Caractérisation : filtration à travers une membrane (a)

Ce phénomène exprime un transport microscopique dû, uniquement, à une différence de pression qui s'établit entre les deux compartiments séparés par la membrane.

1- pour un solvant pur, il est aisé d'assimiler formellement le débit massique du solvant selon une loi comparable à la première loi de Fick. Simplement, cette loi s'écrirait :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -K \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \cdot S \quad \text{avec} \quad \frac{K}{\Delta x} \quad \text{coefficient de filtration massique}$$

2- filtrer une solution doit nécessairement prendre en compte la nature de celle-ci, précisément la concentration du soluté C_0 (ou des solutés présents dans la solution). La concentration du soluté dans le filtrat dépendra de la perméabilité de la membrane vis-à-vis de ce soluté. Ainsi :

soit T , le coefficient de tamisage (ou transmittance)

$T = 0$: la membrane est imperméable au soluté

$T = 1$: le soluté traverse la membrane aussi bien que le solvant

La concentration du soluté dans le filtrat s'écrira : $C = T C_0$

biophysique des solutions : phénomènes de surface

Partie D

- Éléments à retenir -

Professeur M. CHEREF



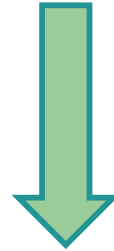
Phénomènes de surface

Applications médicales



Introduction (1)

EXISTENCE DE FORCES DE COHESION
INTERATOMIQUES OU INTERMOLECULAIRES



PHENOMENES SUPERFICIELS EN PHASE LIQUIDE OU SOLIDE



SOLIDES



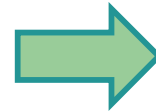
LIQUIDES



INTERFACE

Introduction (3)

CREATION DE
SURFACES NOUVELLES



CONSOMMATION D'ENERGIE

vrai pour les solides : fournir un travail contre les forces de cohésion

vrai pour les liquides : toute surface liquide tend spontanément à prendre une aire minimale

Remarques :

- exemple de la goutte liquide qui prend spontanément la forme sphérique qui correspond à l'aire minimale pour un volume donné.
- Exemple de gouttes d'huile dans une suspension (eau-huile) qui tendent à se rassembler, et qui a pour effet de diminuer l'interface eau-huile. Pour disperser la suspension, il est nécessaire de fournir de l'énergie.

Interface liquide – vapeur (1)

Tension superficielle

$$\delta W = \sigma \cdot \delta S$$

toute augmentation de surface δs



consommation d'énergie dW

Exemple de la surpression à l'intérieur d'une goutte :

soit une « goutte » de rayons de courbure principaux r_1 et r_2 dans un espace de pression P_0 , la membrane superficielle exerce une surpression dP . La pression P à l'intérieur de la « goutte » s'écrit :

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

pour une goutte sphérique de rayon r



$$\delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$

Contact solide – liquide – air (1)

Notion de mouillabilité (1)

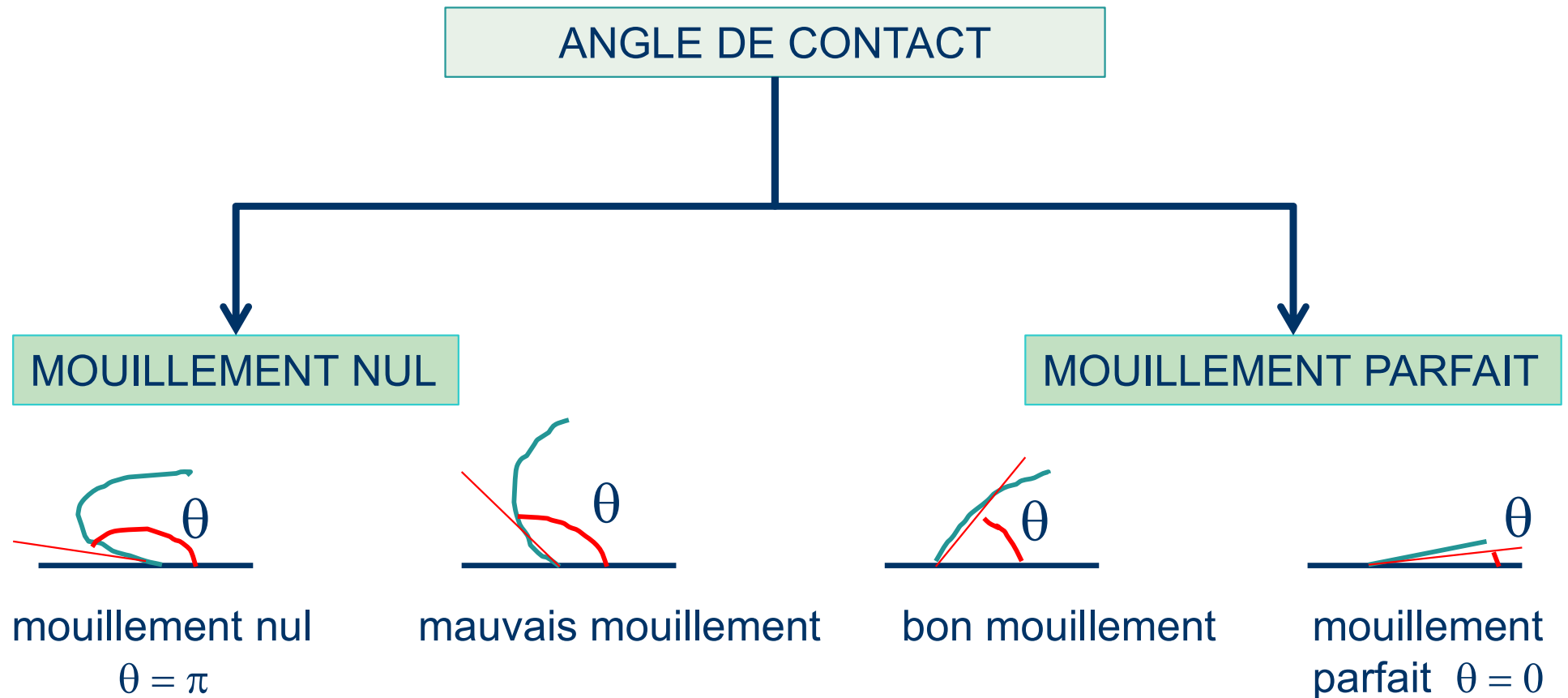


Remarque : mouillabilité ou non mouillabilité :

Il sera dit qu'un corps est mouillable par un liquide ou non mouillable par celui-ci

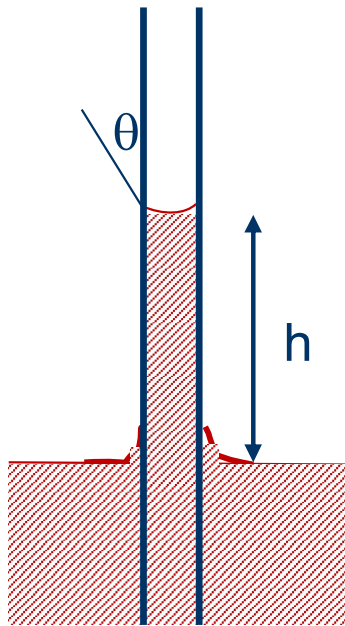
Contact solide – liquide – air (2)

Notion de mouillabilité (2) : angle de contact



Contact solide – liquide – air (3)

Méthode statique de mesure de la tension superficielle (1) : Loi de Jurin



Tube de rayon r constitué d'un matériau dont la mouillabilité est définie par un angle θ , caractérisant un bon mouillement.

LOI DE JURIN

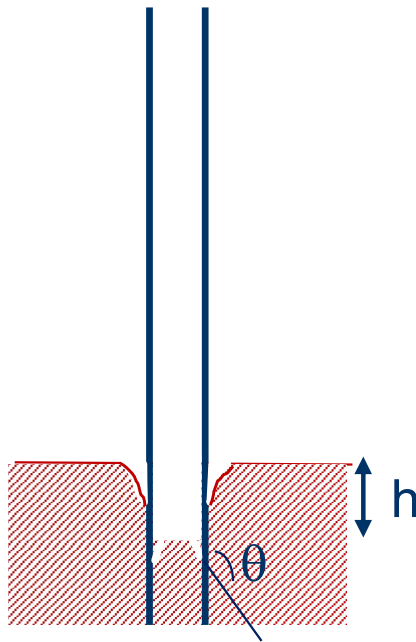


$$\sigma \cdot \cos\theta = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}$$

Ce tube exerce sur lui une attraction qui fait monter la colonne de liquide de masse volumique ρ . Cette force n'est équilibrée que par le poids de la colonne h de liquide

Contact solide – liquide – air (5)

Méthode statique de mesure de la tension superficielle (3) : Loi de Jurin



LOI DE JURIN



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

exemple qui caractérise un mauvais mouillement