
PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES DES SOLUTIONS

I. MOLÉCULES EN SOLUTIONS : MODIFICATIONS DES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DU SOLVANT

A. INTRO

Tout solvant a des propriétés physiques qui seront modifiées à partir du moment où le solvant n'est **pas pur**, quand on **ajoute un soluté**. L'ajout de ce soluté va modifier les caractéristiques physiques de ce solvant qui le contient.

Les modifications seront en fonction de la **concentration en osmoles** qui sera présente dans la nouvelle solution c'est-à-dire de **l'osmolalité en osmol/kg**.

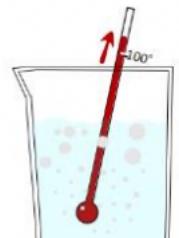
La première modification est l'augmentation de la température d'ébullition.

B. AUGMENTATION DE LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION

En effet, l'eau pure se met à bouillir à partir de 100°C. Si on ajoute des osmoles, le mélange va bouillir à 100 + quelques °C, c'est le $\Delta\theta$.

Ce $\Delta\theta$ s'exprime en fonction de la constante ébullioscopique K_{eb} et de l'osmolalité de la solution.

$$\Delta\theta = K_{eb} \times C^o$$



Les caractéristiques physiques du solvant sont modifiées par la présence de soluté (loi de Raoult)

Quand on veut faire bouillir 1L d'eau avec 10g de sel, elle ne va pas bouillir à 100°C mais approximativement 100,2°C.

$$K_{eb\text{ eau}} \cong 0,51^{\circ}.\text{omsol}^{-1}.\text{kg}$$

C. ABAISSEMENT DE LA TEMPÉRATURE DE CONGÉLATION

L'eau pure gèle à partir de 0°C, alors que pour une solution avec un certain nombre d'osmoles, sa température de congélation va être **abaissée** de $\Delta\theta$.

Ici le $\Delta\theta$ s'exprime en fonction de la constante cryoscopique K_C et de l'osmolalité.

$$\Delta\theta = -K_C \times C^o$$

L'abaissement de la température de congélation est important pour justifier le salage des routes en hiver et éviter la formation prématurée de verglas.

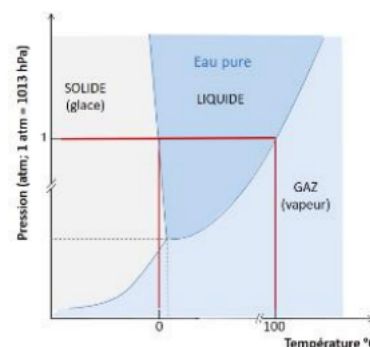
$$K_C\text{ eau} \cong 1,86^{\circ}.\text{omsol}^{-1}.\text{kg}$$



Les osmoles mises en solution vont stabiliser le solvant dans sa phase liquide.

On peut le voir sur le schéma en exprimant les différentes phases de l'eau pure en fonction de la température (abscisse) et de la pression (ordonnée).

On a la phase solide de glace à gauche, la phase liquide au milieu, la phase gazeuse à droite avec ces lignes montrant les limites entre chaque phases, limites déterminées par les changements de pression et de température. Avec un cas particulier de basse pression : le point triple où elles se rejoignent.



Que se passe-t-il quand l'eau contient un certain nombre d'osmoles dissoutes ?

La plage en phase liquide **s'élargit** (en gris foncé) à la fois vers les basses températures (=abaissement cryoscopique) et vers les hautes températures (=augmentation de la température d'ébullition)

Biologiquement, le plus intéressant est l'abaissement cryoscopique car il permet de mesurer la concentration en osmole d'une solution biologique.

On a vu que si on voulait mesurer l'osmolalité avec un **osmomètre de Dutrochet** on devait utiliser une colonne de plus de 70m ce qui est donc impraticable dans la vie courante (Cf cours précédents).

On la mesure donc via l'abaissement cryoscopique.

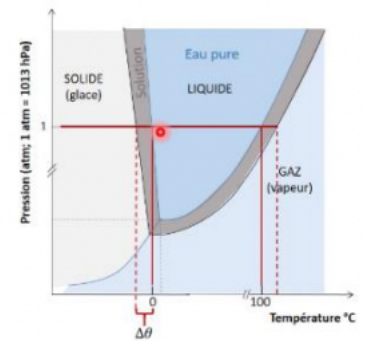
L'osmolalité d'une solution est directement liée à l'abaissement cryoscopique.

Si on prend l'exemple du plasma et qu'on souhaite mesurer son osmolalité, on mesurera l'abaissement cryoscopique.

On va s'apercevoir que cet abaissement cryoscopique était de $-0,56^{\circ}\text{C}$.

On sait que cet abaissement cryoscopique c'est $\Delta\theta = -K_c \times C^{\circ}$.

On utilise le K_c de l'eau qui est de 1,86. On obtient ainsi une valeur de $0,3 \text{ osmol.kg}^{-1}$



II. MOLÉCULES EN SUSPENSION : PRESSION ONCOTIQUE

A. PRESSION ONCOTIQUE

Dans les **suspensions** on a des grosses molécules, en particulier des protéines en suspension dans le plasma.

Ces suspensions de grosses molécules (*à la différence des solutions vraies*) ne modifient pas les constantes physiques vu auparavant, ne traversent pas la membrane plasmique et ne traversent pas la membrane capillaire (=paroi capillaire)

En effet, les protéines ne passent pas la paroi capillaire malgré le fait que les endocytes ne soit pas totalement jointifs et préservent des espaces de passages mais pour les micromolécules. Les grosses molécules sont plus grosses que les espaces.

Elles vont donc créer des chocs contre ces parois ce qui va créer une pression qui a la forme d'une pression osmotique en fonction de la concentration.

Cette pression est spécifique aux macromolécules et à la membrane capillaire.

Cette pression oncotique s'écrit :

$$\pi_{\text{onc}} = RTC^{\circ} = RTC^{\text{M}}$$

Et on peut se permettre d'écrire que $RTC^{\circ} = RTC^{\text{M}}$ car les macromolécules sont non dissociées.

La pression oncotique est à l'origine du phénomène de Starling.

B. PHÉNOMÈNE DE STARLING

Il se produit au niveau des capillaires. Les capillaires sont des vaisseaux qui rejoignent une **artériole** (sang chargé en nutriments et O₂) et qui relie cette artériole à une **veinule** (sang pauvre en nutriments).

Les capillaires sont chargés de nourrir les tissus qu'ils traversent.

Dans les capillaires il y a des protéines (macromolécules) qui ne peuvent pas diffuser et qui créent une **pression oncotique**.

La **différence de pression oncotique** entre le tissu interstitiel et le capillaire crée **un flux** de solvant (eau) depuis **l'extérieur** vers **l'intérieur** du capillaire. La **pression oncotique** reste **stable** tout au long du capillaire car les protéines restent prisonnières dans le capillaire.

DONC le phénomène de Starling :

- Permet les échanges entre les compartiments plasmatique et interstitiel
- Est conditionné par la pression efficace résultant du bilan des pressions **hydrostatiques** et **oncotiques**
- Le **flux net d'ultrafiltration** entre plasma et secteur interstitiel dépend du sens de la pression efficace :

$$P_{\text{eff}} = \Delta P - \Delta \pi$$

Il n'y a pas que la pression oncotique qui intervient mais aussi une pression physique hydrostatique ΔP . (Cf cours de physio)

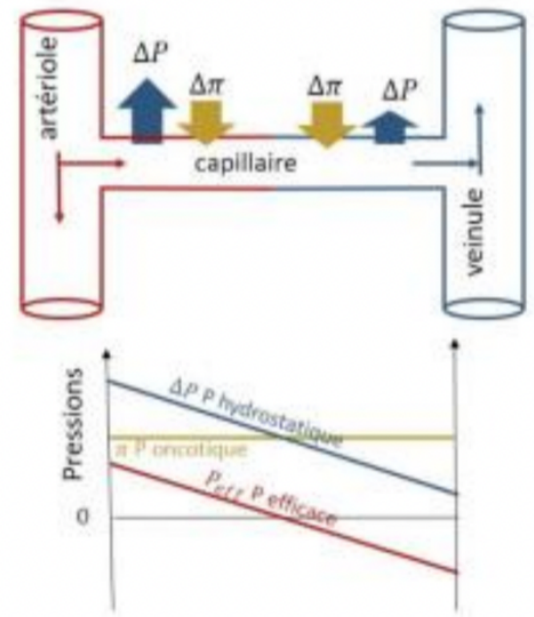
C. PRESSION HYDROSTATIQUE

Cette pression varie dans le capillaire : elle est **plus élevée** au début qu'à la fin, elle **diminue donc progressivement** le long du capillaire.

Ce qui nous intéresse, c'est la résultante de ces deux pressions contradictoires, la pression **hydrostatique** qui tend à faire **sortir** les solutions diffusibles du capillaire vers le tissu interstitiel, alors que la pression **oncotique** c'est l'inverse.

La résultante s'appelle la pression efficace.

Au début du capillaire, elle pousse la diffusion des solutions du capillaire vers le liquide interstitiel (LI), ensuite elle passe par 0 au milieu, puis devient négative donc le flux de diffusion va se faire du tissu interstitiel vers le capillaire.



Cette réalité physique est très logique sur le plan biologique car :

- Au début du capillaire le sang est chargé en nutriments et oxygène qu'il va apporter aux tissus
- À la fin de capillaire, il va au contraire rassembler les produits du métabolisme pour les évacuer des tissus

III. MOLÉCULES CHARGÉES : EQUILIBRE DE DONNAN

A. CONSTAT

Cet **équilibre de Donnan** peut partir d'une constatation. Sur le tableau ci-dessous, on a les concentrations des différents ions dans le plasma et le liquide interstitiel.

(Les chiffres ne sont pas à connaître)

On voit que les protéines sont **plus concentrées** dans le plasma que dans le LI : c'est normal car ce sont des macromolécules qui ne diffusent pas à travers la paroi capillaire.

Par contre il y a aussi un déséquilibre entre le sodium (Na^+) et le chlore (Cl^-) qui est plus difficile à comprendre car la paroi capillaire (qui sépare le plasma du LI) laisse passer les ions. Normalement la diffusion devrait aboutir un équilibre de la concentration de ces ions de part et d'autre. Sauf qu'il y a un **déséquilibre** lié à l'**équilibre de Donnan**.

mmol. kg^{-1}		Plasma	Liquide interstitiel
Cations	Na^+	150	144
	K^+	4	4
	Ca^{+2} ionisé	1,5	2
	Mg^{+2} ionisé	1	1
Anions	Cl^-	109	114
	HCO_3^-	28	29
	Phosphates	1,25	1,25
	Protéines	1	0,25
	Autres	3	3
Total (mOsm. kg^{-1}) d'eau		296	296

B. DESCRIPTION IMAGÉE

On va voir l'équilibre de Donnan en schématisant un récipient avec deux compartiments séparés par un membrane. Le (1) représente le plasma et le (2) représente le liquide interstitiel et la membrane représente les capillaires. Ce phénomène est lié à la présence de macromolécules dans le plasma.

Si on imagine une diffusion simple à partir du temps $t = 0$ on va aboutir à la situation en bas à gauche de la diapo.

- ☞ Les ions sodium Na^+ vont se répartir équitablement, de même pour les ions chlore Cl^- .
- ☞ Cette diffusion ne tient pas compte des **phénomènes électriques** car il va y avoir un excès de charges (+) du côté et un excès de charges (-) du côté 1.

Il y a donc des phénomènes électrostatiques qui vont intervenir.

Équilibre de Donnan : ajout du phénomène électrique à la diffusion

Si on prend en compte cet équilibre, on aura la répartition en bas à droite, c'est-à-dire les rapports entre le Na^+ dans le compartiment 2 sur le compartiment 1 et le rapport entre le Cl^- dans le compartiment 1 sur le compartiment 2 sont égaux.

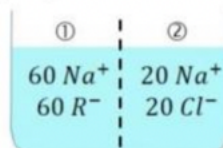
C'est l'équilibre de Donnan

3.1- Description imagée Lié aux macromolécules ionisées

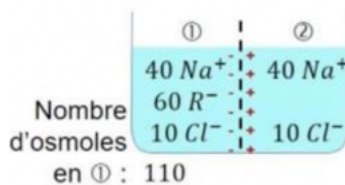
▷ Macromolécule type protéinate de sodium : $\text{NaR} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{R}^-$

▷ Solvant (eau) + solution micromoléculaire : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Exemple: $t = 0$

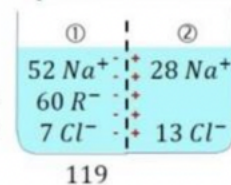


Supposons une diffusion simple sans tenir compte des phénomènes électriques



En réalité, les phénomènes électriques s'opposent à la diffusion : **équilibre de Donnan**

$$\text{Equilibre : } \frac{[\text{Na}^+]_2}{[\text{Na}^+]_1} = \frac{[\text{Cl}^-]_1}{[\text{Cl}^-]_2}$$



C. FORMALISATION

On peut formaliser cet équilibre de manière scientifique rigoureuse à partir de différentes équations (qui ne sont ni à apprendre ni à comprendre).

Ce résultat est donc bien issu de données physiques concrètes en tenant compte de la diffusion (potentiel chimique) et du potentiel électrique (avec relation de Nernst, Cf physio again)

Finalement l'équilibre de Donnan : c'est le résultat de l'association du potentiel de membrane créé par l'ion négatif (qui ne permet pas aux charges de s'équilibrer complètement) et d'une diffusion qui va être contrariée.

- ▷ L'équilibrage des solutions cherche à minimiser deux différences de potentiel :
 - Différence de potentiel chimique : $\Delta P_c = n_i RT \ln \frac{C_{2i}}{C_{1i}}$
 - Différence de potentiel électrique : $\Delta P_e = n_i z F (V_1 - V_2)$
- Relation de Nernst : $V_1 - V_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_2}{C_1}$
- Equilibre : $\frac{[Na^+]_2}{[Na^+]_1} = \frac{[Cl^-]_1}{[Cl^-]_2}$
- ▷ L'équilibre de Donnan est le résultat de l'association :
 - d'un potentiel de membrane (créé par le macro-ion négatif)
 - d'une diffusion « contrariée »
- ▷ Tout se passe comme si une certaine quantité de petits ions était devenue non diffusible
- ▷ La pression osmotique porte sur plus d'osmoles ; **la pression osmotique/oncotique est plus élevée :**

$$\pi_{onc1} = RT C_1^o + RT C_{nd}$$

La diffusion spontanée des ions diffusibles se passe comme si un certain nombre d'ions étaient devenus non diffusibles. S'ils sont non diffusibles, il va y avoir plus d'osmoles donc la pression osmotique et oncotique seront différentes de part et d'autre de la membrane.

Cet équilibre de Donnan permet de comprendre cette diffusion qui n'est pas symétrique des ions bien qu'ils soient parfaitement diffusibles.

IV. CONCLUSION

- ♥ Les osmoles dissoutes tendent à stabiliser le solvant dans sa phase liquide → l'abaissement cryoscopique qu'on tire de cette propriété nous permet de mesurer l'osmolalité d'une solution.
- ♥ Dans le sang et la paroi des capillaires on a une pression osmotique particulière qui est la pression oncotique. Cette pression oncotique est importante dans les échanges via le phénomène de Starling au niveau des capillaires.
- ♥ Lorsqu'on prend en considération la présence de protéines chargées, ces charges vont modifier les principes de diffusion vus précédemment.