

# Chapitre 4 : **Diffusion ionique et équilibre de Donnan**

Pr. François ESTEVE

Dr. Jean-François ADAM, Pr. Jean-Philippe VUILLEZ

# Plan du cours

- Diffusion ionique
- Principe de la pile de concentration
- Equilibre de Donnan

# Objectifs pédagogiques du cours

- Etablir l'origine du potentiel de membrane d'une cellule quelconque

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

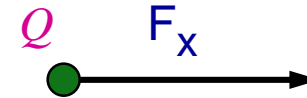
## 1.3. Diffusion

### 1.3.3. Diffusion ionique

#### 1.3.3.1. Flux de diffusion

La force exercée par un champ électrique  $E$  sur une particule dont la charge  $Q = z q$  permet le déplacement du soluté dans la direction  $x$

$F_x$  : Force de traction  $\Rightarrow$  déplacement:



Loi de Coulomb:  $F = Q E$

$$F_x = z q E$$

$z$  = valence de la molécule

(+ pour CATION, - pour ANION)

$q$  = charge de l'électron =  $1.6 \cdot 10^{-19}$  [C]

$E$  = champ électrique [ $Vm^{-1}$ ]

Dès qu'il y a traction dans une direction il existe une force de friction (frottement) en sens opposé:

$F_f$  : Force de friction



$$F_f = f v$$

$v$  = vitesse

$f$  = coefficient de friction moléculaire soluté/solvant  
(inverse de mobilité)

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

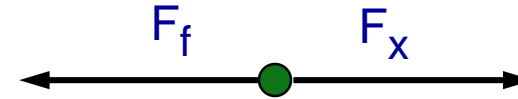
## 1.3. Diffusion

### 1.3.3. Diffusion ionique

#### 1.3.3.1. Flux de diffusion

EQUILIBRE: la somme des forces de traction  $F_x$  et de friction  $F_f$  est nulle:

$$\begin{aligned} F_x + F_f &= 0 \quad \Rightarrow \quad F_f = -F_x \\ &\Rightarrow \quad f v = -z q E \\ &\Rightarrow \quad v = - \boxed{\frac{zq}{f}} E = u \end{aligned}$$



$u^+$  : mobilité électrique cations et  $-u^-$  : mobilité électrique des anions

$$v = -u E \quad (31)$$

$$\text{Loi de Fick: } J = -C v \quad (15) \quad \Rightarrow \quad J = C u E$$

Flux de diffusion électrique

$$\text{Electrostatique : } E = -dV / dx$$

$$J = -u \cdot C \cdot \frac{dV}{dx} \quad (32)$$

$J$  = flux [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]  
 $u$  = mobilité électrique [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ]  
 $C$  = concentration molaire [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]  
 $V$  = d.d.p. [V]  
 $x$  = longueur [m]

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Diffusion

### 1.3.3. Diffusion ionique

#### 1.3.3.1. Flux de diffusion

mobilité électrique  $u$

$$u = \frac{z \cdot q}{f}$$

coefficient de diffusion  $D$

Relation de EINSTEIN (16)

$$D = \frac{k_B T}{f}$$

$$D = u \frac{k_B T}{z q}$$

$$k_B = \text{Cte. de Boltzmann} = R / N_A \Rightarrow D = u \frac{R T}{N_A z q}$$

$$\mathcal{F} = \text{Cte. de Faraday} = N_A \cdot q \Rightarrow \boxed{D = u \frac{R T}{z \mathcal{F}}} \quad (33)$$

$R$  = Cte. des gaz parfaits =  $8.314 \text{ [J.}^\circ \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$

$q$  = charge de l'électron =  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ [C]}$

$N_A$  = nombre d'AVOGADRO =  $6 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}]$

$\mathcal{F}$  = Cte. de Faraday =  $N_A \cdot q = 9,652 \cdot 10^4 \text{ [C} \cdot \text{mol}^{-1}]$

$[\text{C}] = [\text{A} \cdot \text{s}]$

$D$  = coeff. de diffusion du soluté  $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$

$T$  = température absolue  $[\text{K}]$

$z$  = valence de l'ion

$u$  = mobilité électrique  $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}]$

$[\text{V}] = [\text{J} \cdot \text{C}^{-1}]$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

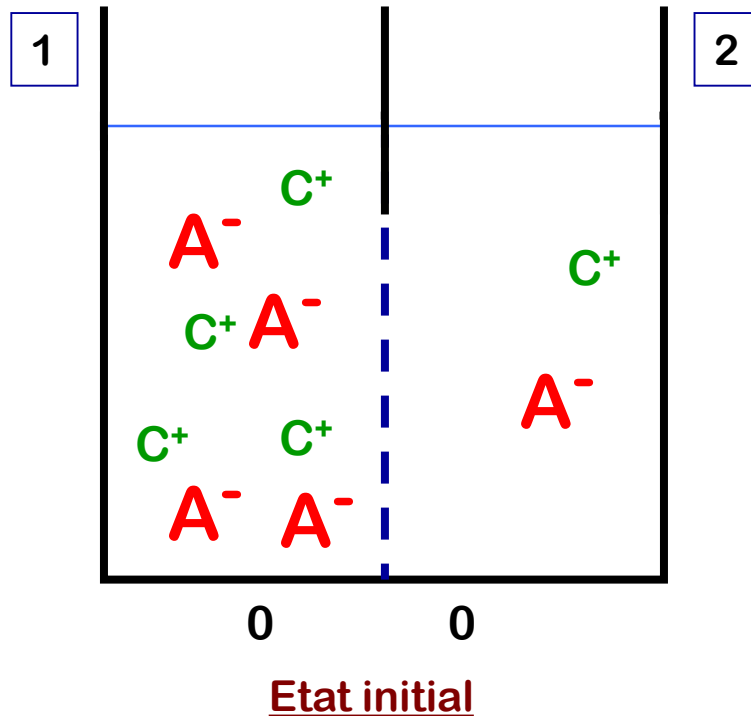
## 1.3. Diffusion

### 1.3.3. Diffusion ionique

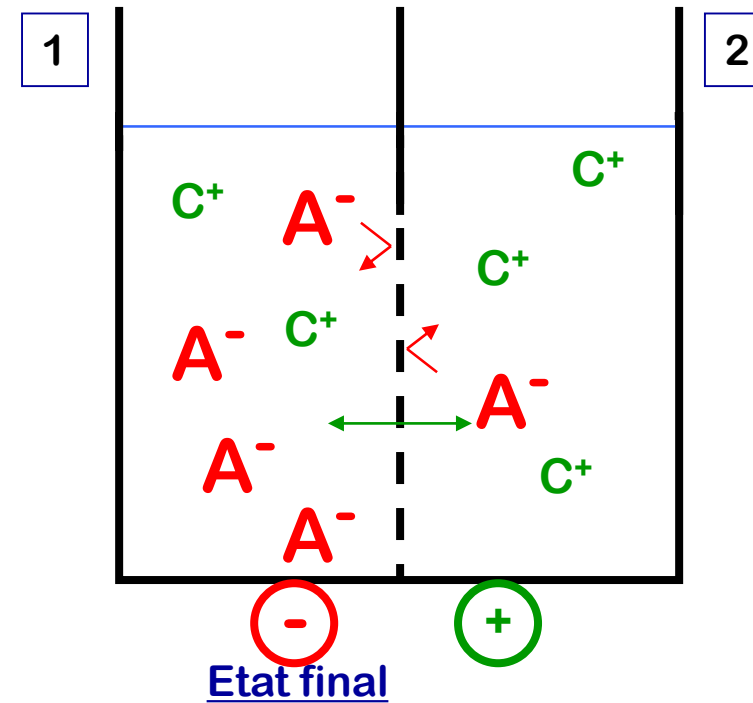
#### 1.3.3.2. Pile de concentration

- une solution contenant des solutés ioniques avec des anions ( $A^-$ ) et des cations ( $C^+$ )
- membrane partiellement perméable:

- perméable à l'EAU
- perméable au CATIONS  $C^+$
- imperméable au ANIONS  $A^-$



- neutralité électrique:  $ddp_1 = ddp_2 = 0$
- [ ] inégales:  $[A^-C^+]_1 > [A^-C^+]_2$



- ddp:  $ddp_1 \neq ddp_2$
  - concentrations inégales
- } pile de concentration

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Diffusion

### 1.3.3. Diffusion ionique

#### 1.3.3.3. Equilibre électrochimique - Equation de Nernst-Planck

#### EQUILIBRE ELECTROCHIMIQUE

flux net nul : J de migration électrique + J de diffusion passive = 0

1ère loi de Fick

$$\begin{aligned} & \Rightarrow \left[ -u \cdot C \cdot \frac{dV}{dx} \right] + \left[ -D \cdot \frac{dC}{dx} \right] = 0 \\ (33) \quad D = u \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot \mathcal{F}} & \Rightarrow -u \cdot C \cdot \frac{dV}{dx} = u \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot \mathcal{F}} \cdot \frac{dC}{dx} \\ & \Rightarrow -C \cdot dV = \frac{R \cdot T}{z \cdot \mathcal{F}} \cdot dC \\ & \Rightarrow dV = - \frac{R \cdot T}{z \cdot \mathcal{F}} \cdot \frac{dC}{C} \end{aligned}$$

Analysons ce qui se passe lorsqu'on passe de l'état initial (1) vers l'état final (2):



# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Diffusion

### 1.3.3. Diffusion ionique

#### 1.3.3.3. Equilibre électrochimique - Equation de Nernst-Planck

En intégrant de l'état initial (1) vers l'état final (2):

$$\int_1^2 dV = - \frac{R T}{z \mathcal{F}} \int_1^2 \frac{dC}{C}$$

Loi ou relation  
de NERNST

$$V_2 - V_1 = \Delta V = - \frac{R T}{z \mathcal{F}} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

(34)

Effet différence de POTENTIEL = Effet différence de CONCENTRATION

## EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

R = Cte. des gaz parfaits =  $8.314 \text{ [J.}^\circ \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$

T = température absolue [ $^\circ \text{ K}$ ]

z = valence de l'ion

$\mathcal{F}$  = Cte. de Faraday =  $9.652 \cdot 10^4 \text{ [C. mol}^{-1}]$

$\Delta V$  = ddp [V] =  $[\text{J} \cdot \text{C}^{-1}]$

C = concentration molaire [mol]

En pratique:

- $\ln(C_1/C_2) = 2.3 \text{ Log}_{10} (C_1/C_2)$

- $B = (RT/\mathcal{F}) \ln 10$

$$B = 58 \quad \text{à } 293^\circ \text{K} = 20^\circ \text{C}$$

$$B = 61.5 \quad \text{à } 310^\circ \text{K} = 37^\circ \text{C}$$

$$E_1 - E_2 = - (B/z) \text{ Log}_{10} (C_1/C_2) \quad [\text{mV}]$$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

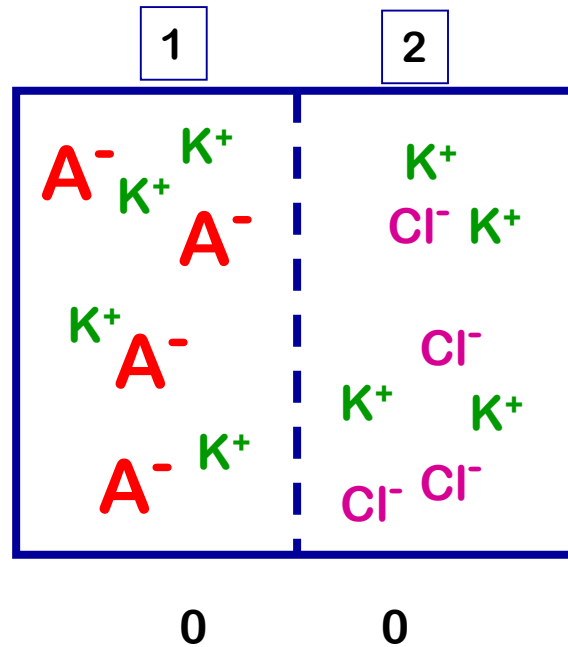
## 1.3. Diffusion

### 1.3.3. Diffusion ionique

#### 1.3.3.4. Equilibre de DONNAN

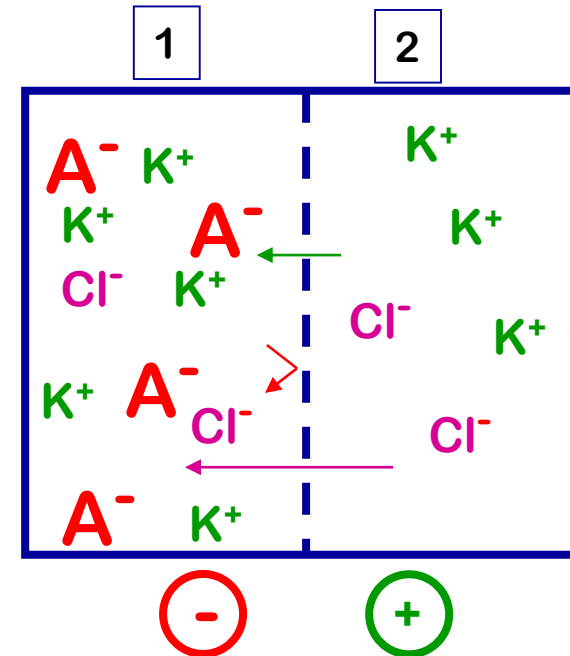
Les conditions:

- une solution ionique avec des ions diffusibles, au moins **UN ION NON DIFFUSIBLE**
- une membrane partiellement perméable



Etat initial

- neutralité électrique:  $ddp_1 = ddp_2 = 0$
- [ ] égales:  $[K^+A^-] = [K^+Cl^-]$



Etat final

- ddp:  $ddp_1 \neq ddp_2$
- [ ] inégales

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Diffusion

### 1.3.3. Diffusion ionique

#### 1.3.3.4. Équilibre de DONNAN

Etat final: tous les ions diffusibles sont à l'équilibre !!

EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE  $\Rightarrow$  Loi de NERNST valable pour  $K^+$  et  $Cl^-$

$$\left. \begin{array}{l} K^+ \quad z=+1 \quad \Delta E_K = -\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{[K]_2}{[K]_1} \\ Cl^- \quad z=-1 \quad \Delta E_{Cl} = -\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{[Cl]_2}{[Cl]_1} \end{array} \right\} \Delta E_K = \Delta E_{Cl}$$
$$\ln \left( \frac{a}{b} \right)^n = n \ln \frac{a}{b}$$
$$\ln \left( \frac{a}{b} \right)^{\frac{1}{n}} = \frac{1}{n} \ln \frac{a}{b}$$

$$\Delta E_{Cl} = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[Cl]_1}{[Cl]_2} \quad \text{donc} \quad \frac{[K]_2}{[K]_1} = \frac{[Cl]_1}{[Cl]_2}$$

$$\ln \left( \frac{a}{b} \right)^{-1} = -\ln \frac{a}{b} = \ln \frac{b}{a}$$

$$\Rightarrow [K]_1 [Cl]_1 = [K]_2 [Cl]_2$$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.3. Diffusion

### 1.3.3. Diffusion ionique

#### 1.3.3.4. Equilibre de DONNAN

A l'équilibre électrochimique la ddp ( $\Delta E$ ) compense exactement tous les mouvements de diffusion passive dus aux différences de concentration des ions diffusibles (**a**, **b**, ..., **i**)

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &= -\frac{RT}{z_a \mathcal{F}} \ln \frac{[a]_2}{[a]_1} \\ &= -\frac{RT}{z_b \mathcal{F}} \ln \frac{[b]_2}{[b]_1} \\ &= \dots \\ &= -\frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln \frac{[i]_2}{[i]_1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\left( \frac{[a]_1}{[a]_2} \right)^{1/z_a} = \left( \frac{[b]_1}{[b]_2} \right)^{1/z_b} = \dots = \left( \frac{[i]_1}{[i]_2} \right)^{1/z_i}} \quad (35)$$

Pour les ions diffusibles les plus courants:  $K^+$  ( $z=+1$ ),  $Na^+$  ( $z=+1$ ),  $Cl^-$  ( $z=-1$ ),  $Ca^{++}$  ( $z=+2$ )

$$\boxed{\frac{[K^+]_1}{[K^+]_2} = \frac{[Na^+]_1}{[Na^+]_2} = \frac{[Cl^-]_2}{[Cl^-]_1} = \sqrt{\frac{[Ca^{++}]_1}{[Ca^{++}]_2}}} \quad \text{Equilibre de DONNAN}$$

Cet équilibre électrochimique explique le potentiel de repos de différents types cellulaires...

## Messages essentiels du cours

- Comprendre l'origine de l'équilibre hydro-électrolytique de part et d'autre des membranes biologiques
- Nécessité d'un ion non diffusible pour générer une ddp de part et d'autre d'une membrane biologique
- A l'équilibre électrochimique tous les ions diffusibles subissent le même potentiel électrique, ce qui définit les rapports des concentrations intra/extra cellulaires

# Mentions légales

---

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.