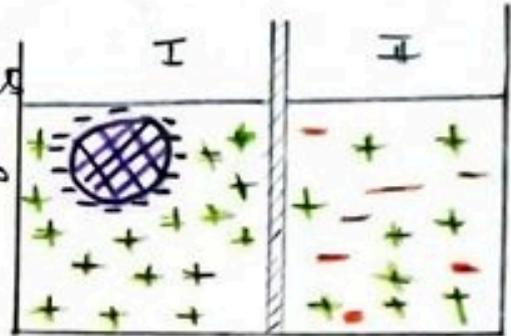


Effet "DONNAN"

I - Explications :

• Une mb dialysante séparant 2 compartiments contenant la même solution en concentrations \neq des ions Na^+ et Cl^- qui peuvent traverser la mb.

• Le compartiment I contient une macromolécule chargée négativement \ominus ne pouvant pas diffuser (grande taille).



↳ Elle crée un déséquilibre en attirant les cations et repoussant les anions.
 ↳ L'équilibre est atteint grâce à la diffusion des ions.

→ Cet équilibre possède 3 propriétés :

• Électroneutralité de chacun des 2 compartiments.

• Non-égalité des concentrations des ions due à la présence de la macromolécule.

• Augmentation de la pression osmotique = " " = " " = " " = " " = " "

↳ C'est un équilibre particulier appelé : **Équilibre de DONNAN**.

II - Potentiel de la membrane :

• C'est un potentiel qui apparait entre 2 solutions séparées par une mb lorsque cette dernière n'est pas perméable à tout les ions.

• L'imperméabilité est due à un **empêchement stérique** dans le cas d'espèces ioniques chargées plus grosses que le diamètre des pores de la mb.

• L'imperméabilité est due à un **empêchement chimique** lorsqu'il y a contact entre la mb et une solution électrolytique où il se produit des attractions et des repulsions d'ions. Ce sont des mb. échangeuses d'ions.

III - Étude théorique :

1/ - Cas général :

• **A l'équilibre :** $E_{\text{chimique I}} + E_{\text{électrique I}} + E_{\text{mécanique I}} = E_{\text{chimique II}} + E_{\text{électrique II}} + E_{\text{mécanique II}}$

• **avec :** • $E_{\text{chimique}} = \mu$.

• $E_{\text{électrique}} = q \cdot V = z \cdot e \cdot V = z \cdot e \cdot N \cdot V = z F U = z F \psi$.

• $E_{\text{mécanique}} = \text{Force} \cdot d = \text{Pression} \cdot S \cdot d = P \cdot V = \pi \cdot V$.

• Pression osmotique :

* Cas de solvant : Solvant n'est pas chargé $\Rightarrow z=0 \Rightarrow E_{\text{électrique}}=0$.

$$\pi_I - \pi_{II} = \frac{R \cdot T}{V_s} \cdot \ln \frac{a_{sII}}{a_{sI}}$$

* Cas des cations : $z > 0$.

$$\pi_I - \pi_{II} = \frac{RT}{V^+} \cdot \ln \frac{a^{+II}}{a^{+I}} + \frac{z^+ F}{V^+} \cdot (\psi_{II} - \psi_I)$$

* Cas des anions : $z < 0$.

$$\pi_I - \pi_{II} = \frac{RT}{V^-} \cdot \ln \frac{a^{-II}}{a^{-I}} + \frac{z^- F}{V^-} \cdot (\psi_{II} - \psi_I)$$

• Potentiel de membrane :

* Cas des cations :

$$\psi_{II} - \psi_I = \frac{V^+}{V_s} \cdot \frac{RT}{z^+ F} \cdot \ln \frac{a_{sII}}{a_{sI}} - \frac{RT}{z^+ F} \cdot \ln \frac{a^{+II}}{a^{+I}}$$

* Cas des anions :

$$\psi_{II} - \psi_I = \frac{V^-}{V_s} \cdot \frac{RT}{z^- F} \cdot \ln \frac{a_{sII}}{a_{sI}} - \frac{RT}{z^- F} \cdot \ln \frac{a^{-II}}{a^{-I}}$$

* La relation régissant l'équilibre de Donnan est le cas général :

$$\frac{1}{V_s} \cdot \left(\frac{V^+}{z^+} - \frac{V^-}{z^-} \right) \cdot \ln \frac{a_{sII}}{a_{sI}} = \frac{1}{z^+} \cdot \ln \frac{a^{+II}}{a^{+I}} - \frac{1}{z^-} \cdot \ln \frac{a^{-II}}{a^{-I}}$$

2/- Cas particuliers :

Électrolyte monovalent : $z = \pm 1$.

donc : $\frac{1}{V_s} \cdot \left(\frac{V^+}{1} - \frac{V^-}{-1} \right) \cdot \ln \frac{a_{sII}}{a_{sI}} = \frac{1}{1} \cdot \ln \frac{a^{+II}}{a^{+I}} - \frac{1}{-1} \cdot \ln \frac{a^{-II}}{a^{-I}}$

ça donne : $\frac{V^+ + V^-}{V_s} \cdot \ln \frac{a_{sII}}{a_{sI}} = \ln \left[\frac{a^{+II}}{a^{+I}} \times \frac{a^{-II}}{a^{-I}} \right]$

3/- Cas de solutions assez diluées :

L'activité du solvant est égale dans les 2 compartiments.

* La relation réagissant l'éq. de Donnan ds le cas des sols. assez diluées :

$$\frac{a^+_{I}}{a^+_{II}} = \frac{a^-_{I}}{a^-_{II}}$$

* Cas des cations :

$$\psi_{I} - \psi_{II} = \frac{RT}{z^+ F} \cdot \ln \frac{a^+_{II}}{a^+_{I}} \quad \text{avec } z > 0.$$

* Cas des anions :

$$\psi_{I} - \psi_{II} = \frac{RT}{z^- F} \cdot \ln \frac{a^-_{II}}{a^-_{I}} \quad \text{avec } z < 0.$$

4/- Cas des solutions très diluées :

L'activité du solvant est égale à la concentration.

$$\gamma = 1 ; a = \gamma C = C.$$

* La relation réagissant l'éq. de DONNAN ds le cas des sols très dilués :

$$\frac{C^+_{I}}{C^+_{II}} = \frac{C^-_{II}}{C^-_{I}}$$

* Cas des cations :

$$\psi_{I} - \psi_{II} = \frac{RT}{z^+ F} \cdot \ln \frac{C^+_{II}}{C^+_{I}} \quad \text{avec } z > 0.$$

* Cas des anions :

$$\psi_{I} - \psi_{II} = \frac{RT}{z^- F} \cdot \ln \frac{C^-_{II}}{C^-_{I}} \quad \text{avec } z < 0.$$

III - Influence d'une macromolécule :

• A l'équilibre :

$$\begin{cases} \text{I: } C_{eq}^{\oplus} = C_{eq}^{\ominus} \\ \text{II: } C_{eq}^{\oplus} = C_{eq}^{\ominus} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \text{I: } C^+ \times (+1) = C^- \times (-1) + C_R \times |z| \\ \text{II: } C^+ \times (+1) = C^- \times (-1) \end{cases}$$

Après démonstration :

$$C^-_{I} < C^-_{II} \quad \text{donc} \quad C^+_{I} > C^+_{II}$$

↳ La macromolécule attire les cations et repousse les anions.

• Pression Osmotique: due à la présence de la macro-yl chargée.

$$\Pi = R.T. \Delta C = R.T. (C_I - C_{II}).$$

$$\Pi = R.T. [C_I^+ + C_I^- + C_{R_I}^- - C_{II}^+ - C_{II}^-].$$

• Potentiel de DONNAN.

$$\psi_I - \psi_{II} = \frac{R.T.}{z^{\pm} \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{II}^{\pm}}{C_I^{\pm}}.$$

en Volt ou mVolt.

Guide de solution des applications.

• Le système est-il en équilibre ?

- On calcule les concentrations.

- On calcule : $[Na^+]_I$, $[Cl^-]_I$ et $[Na^+]_{II}$, $[Cl^-]_{II}$.

* Si : $[Na^+]_I \cdot [Cl^-]_I = [Na^+]_{II} \cdot [Cl^-]_{II} \Rightarrow$ Equilibre.

* Sinon \Rightarrow Le système n'est pas en équilibre \Rightarrow Il ya diffusion.

• Le sens de diffusion :

* Si : $[Na^+]_I \cdot [Cl^-]_I > [Na^+]_{II} \cdot [Cl^-]_{II} \Rightarrow$ Diffusion de I vers II.

* Si : $[Na^+]_{II} \cdot [Cl^-]_{II} > [Na^+]_I \cdot [Cl^-]_I \Rightarrow$ Diffusion de II vers I.

• Concentrations :

- **Initials** : D'après le tableau d'avancement.

I	II
$[Na^+]_I$	$[Na^+]_{II}$
$[R]_I$	$[Cl^-]_{II}$
$[Cl^-]_I = 0$	

- **Intermédiaire** :

La valeur de x on l'obtient à partir des conditions de l'équilibre : $[Na^+]_I \cdot [Cl^-]_I = [Na^+]_{II} \cdot [Cl^-]_{II}$.

$[Na^+]_I + x$	$[Na^+]_{II} - x$
$[R]_I$	$[Cl^-]_{II} - x$
$[Cl^-]_I = x$	

← Sens de diffusion

- **Etat Final** :

I	II
$[Na^+]_I + x$	$[Na^+]_{II} - x$
$[R]_I$	$[Cl^-]_{II} - x$
$[Cl^-]_I = x$	

• Pression Oncotique:

$$\pi = RT \left[[Na^+]_I + [Cl^-]_I + [R^-]_I - [Na^+]_{II} - [Cl^-]_{II} \right]$$

• Potentiel de DONNAN:

* Na^+ : $\psi_I - \psi_{II} = \frac{RT}{z^+ F} \ln \frac{[Na^+]_{II}}{[Na^+]_I}$

* Cl^- : $\psi_I - \psi_{II} = \frac{RT}{z^- F} \ln \frac{[Cl^-]_{II}}{[Cl^-]_I} \rightarrow$ valeur négative ($z < 0$).

On a aussi:

$$\psi_{II} - \psi_I = \text{valeur positive.}$$

• L'électroneutralité est-elle respectée?

Elle est respectée si dans chaque compartiment:

$$\sum \text{eq}^{\oplus} = \sum \text{eq}^{\ominus}$$

• La quantité des ions diffusants = "x". d'après les conditions d'équilibre.

