

# Quand les petites tailles font les grands nombres : Propriétés colligatives, osmose et colloïdes

Philippe Méléard

*UMR CNRS 6510, Av. Général Leclerc, 35700 Rennes*

*Soumis le 25.1.2006, accepté le 1.2.2006*

---

**Résumé :** Les propriétés colligatives sont, par définition, les grandeurs thermodynamiques de solutions ou de suspensions qui ne dépendent que du nombre de molécules (solutions moléculaires) ou de particules (dispersions colloïdales) mais pas de leur nature chimique. Leur mesure permet donc de déduire directement la concentration des espèces chimiques en solution, ce qui conduit à la détermination de la masse molaire du soluté. Elles ne sont valables qu'à grande dilution mais l'écart par rapport à cette idéalité donne des renseignements sur la compatibilité entre solvant et soluté. Parmi ces propriétés colligatives, on trouve la diminution de pression de vapeur du solvant, l'augmentation de la température d'ébullition et la diminution de la température de solidification du solvant. On a encore le phénomène d'osmose, c'est-à-dire le flux de solvant lors du contact entre une solution et le solvant par l'intermédiaire d'une membrane imperméable au soluté. Ces propriétés colligatives sont à opposer aux propriétés non-colligatives qui dépendent fortement de la nature des particules en solution ou suspension, y compris à faible concentration.

---

## Potentiel chimique du solvant dans des solutions binaires — rappels

L'enseignement classique de la thermodynamique des solutions part généralement des lois de Raoult et Henry, qui concernent respectivement les variations des pressions partielles du solvant et du soluté dans la phase vapeur en équilibre avec une solution binaire [1]. Avec la loi de Raoult et si le solvant est repéré par l'indice  $S$ , on arrive ainsi à une pression dans la phase vapeur de la solution  $p_S$  qui s'écrit  $p_S = p_S^* x_S$  où  $p_S^*$  est la pression de vapeur saturante du solvant pur et  $x_S$  la fraction molaire de solvant. Ces résultats expérimentaux, valables lorsque les solutions sont très diluées, permettent d'écrire le potentiel chimique du solvant lorsque la solution se comporte de manière idéale (activité et fraction molaire sont donc confondues, ce qui est toujours vrai à grande dilution) comme :

$$\begin{aligned} \mu_S(T, P, x_S = 1 - x_p) &= \mu_S^+(T, P) + RT \ln(x_S) = \mu_S^+(T, P) + RT \ln(1 - x_p), \\ &\approx \mu_S^+(T, P) - RTx_p \end{aligned} \quad (1)$$

où on note  $x_p$  la fraction molaire en particules (solutés moléculaires ou particulaires), l'approximation finale n'étant valable qu'à faible concentration en soluté. Notez bien que la partie  $RT \ln(1 - x_p)$ , imposant une diminution du potentiel chimique du solvant pur  $\mu_S^+(T, P)$ , est un terme dont l'origine

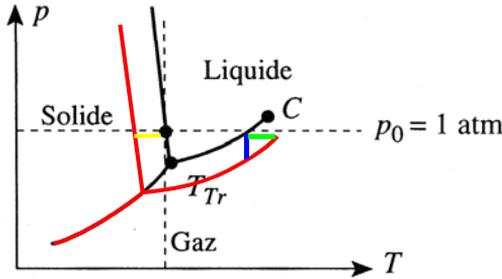


Figure 1 : Diagramme de phases de l'eau et d'une solution aqueuse. Les courbes noires représentent les lignes de transitions entre les phases solide et liquide, liquide et gaz et solide et gaz. En surimpression rouge, le diagramme de phases d'une solution diluée et le glissement des lignes de transitions de phases (en jaune, la diminution de la température de fusion ; en vert, l'augmentation de la température d'ébullition ; en bleu, la diminution de la pression de vapeur du solvant).

purement entropique ne dépend d'aucun détail moléculaire. C'est la première et la plus fondamentale des propriétés colligatives qui indique explicitement que le potentiel chimique du solvant varie linéairement avec la fraction molaire en soluté sans prise en compte de sa nature chimique, à condition de se limiter aux solutions très diluées. Elle n'est en général pas directement utilisée en raison des difficultés inhérentes à la mesure du potentiel chimique. Par contre, la loi de Raoult est utilisable directement et sans grandes difficultés puisqu'il suffit de se procurer un manomètre précis pour évaluer, à température donnée, la diminution de la pression de vapeur au-dessus d'une solution contenant un soluté non-volatile par rapport à celle du solvant pur.

La pression de la vapeur au-dessus de la solution étant plus faible que celle du solvant pur, il est évident que la température d'ébullition (atteinte lorsque la pression partielle de la vapeur est égale à la pression atmosphérique) de la solution sera plus grande que celle du solvant pur, Figure 1. En exprimant les concentrations des solutés à l'aide de leur molalité  $m_i$  (en moles de soluté par kilogramme de solvant, c'est-à-dire une concentration indépendante de la température), on arrive à grande dilution à :

$$\Delta T = T_{eb}(x_s) - T_{eb}(x_s = 1) = K_b \sum_i m_i \tag{2}$$

Dans cette expression,  $K_b$  est la constante d'ébullioscopie qui dépend du solvant uniquement, tandis que la somme s'effectue sur la totalité des solutés en solution ou en dispersion (Tableau 1). Dans le cas d'une solution à 100 mmol/kg de glucose, l'augmentation de la tem-



**Tableau 1 : Températures de fusion ( $T_f$ ) et d'ébullition ( $T_b$ ) de différents composés chimiques. Les 2 dernières colonnes contiennent les coefficients de dépendance des températures de fusion ( $K_f$ ) et d'ébullition ( $K_b$ ) exprimés en Kelvin par molalité (nombre de moles par kilogramme de solvant).**

Solvant	Formule chimique	$T_f$ (°C)	$T_b$ (°C)	$K_f$ (K/m)	$K_b$ (K/m)
Eau	H <sub>2</sub> O	0	100	-1,858	0,521
Acide acétique	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	16,6	118,5	-3,59	3,08
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5,455	80,2	-5,065	2,61
Camphre	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	179,5	—	-40	—
Disulfure de carbone	CS <sub>2</sub>	—	46,3	—	2,40
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	6,55	80,74	-20,0	2,79
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	—	78,3	—	1,07

Données de Landolt-Bornstein, 6th Ed., Zahlenverte und Functionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, und Technik, Vol II, part Ila, Springer-Verlag, 1960. Pp 844-849 and 918-919 [2].

Température d'ébullition sera la même qu'avec une solution de NaCl à 50 mmol/kg. Dans la même façon, on observe une diminution de la température de solidification de la solution si le soluté n'est pas (ou peu) soluble dans le solide selon l'équation :

$$\Delta T = T_{sol}(x_s) - T_{sol}(x_s = 1) = K_f \sum_i m_i \quad (3)$$

où il ne faut pas oublier qu'il s'agit bien d'une diminution de la température de solidification. La constante de cryoscopie,  $K_f$ , est donc négative (Tableau 1 [2]).

La non idéalité peut simplement résulter d'interactions attractives ou répulsives entre molécules ou particules comme avec le modèle des solutions régulières qui ne peuvent plus être ignorées dès que la concentration en soluté augmente [1]. Il faut donc ajouter des termes dans l'équation (1) susceptibles de décrire une probabilité de trouver à proximité l'une de l'autre 2 molécules ou particules de solutés. Il s'agit forcément dans ce cas d'un terme en  $x_p^2$ , conduisant dans ces conditions à une expression du type développement limité du potentiel chimique à l'ordre 2 selon les fractions molaires :

$$\mu_i(T, P, x_s = 1 - x_p) \approx \mu_i^*(T, P) - RTx_p - b(x_p)^2, \quad (4)$$

Rien n'empêche le lecteur de poursuivre plus avant le développement limité afin d'inclure des termes d'ordre supérieur. Les préfacteurs devant les termes d'ordre 2, 3, ... sont importants pour recueillir des informations sur le comportement réel de la solution et des indications sur l'attrait des solutés pour le solvant.



Marina Jolivet ©2006

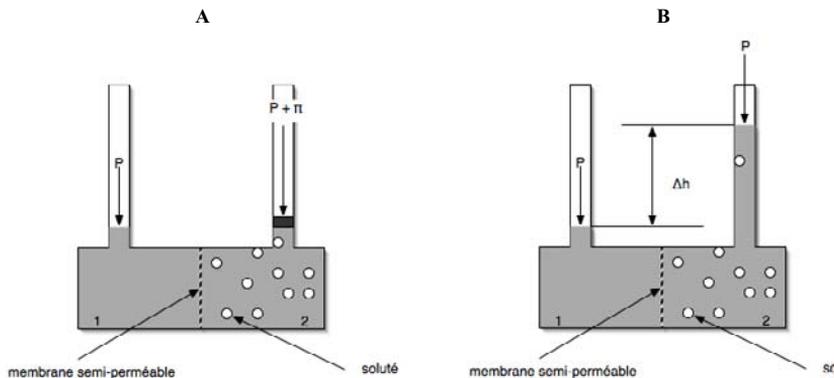


Figure 2 : Schémas de 2 expériences d'équilibre osmotique entre un solvant pur et une solution, à travers une membrane semi-perméable, en présence d'une pression extérieure (atmosphérique)  $P$ . (A) Le volume du compartiment 2 reste à volume constant à condition d'imposer une surpression mécanique  $\pi$  par rapport à  $P$ . (B) En l'absence de surpression mécanique exercée au dessus du compartiment de droite, celui-ci se remplit jusqu'à ce que la colonne de solution ait atteint une hauteur correspondant à la pression osmotique  $\pi$ .

## Equilibre osmotique de solutions non-ioniques

Intéressons-nous maintenant à deux récipients. Le premier (indice 1) contient de l'eau pure, tandis que l'autre, repéré par l'indice 2, est rempli d'une solution aqueuse d'un polymère hydrosoluble par exemple. L'eau étant le seul composé présent dans les 2 compartiments, on peut s'intéresser au déséquilibre chimique de ce composé entre les deux sous-systèmes et donc aux valeurs associées du potentiel chimique de l'eau. Dans le premier, on a  $\mu_s(T, P, x_s = 1) = \mu_s^+(T, P)$  (l'exposant + indique le composé pur) tandis que dans le second, on a  $\mu_s(T, P, x_{s2}) = \mu_s^+(T, P) + RT \ln(a_{s2})$ . Par définition de l'activité,  $a_{s2} < 1$ , et on déduit immédiatement l'inégalité :

$$\mu_s(T, P, x_{s1} = 1) \geq \mu_s(T, P, x_{s2}), \quad (5)$$

où l'indice  $S$  représente le solvant (ici, l'eau) tandis que le numéro identifie le compartiment (1 pour le solvant pur, 2 pour la solution). Cette expression est générale puisque nous faisons intervenir le coefficient d'activité mais on peut, en fonction du type de solution, utiliser les expressions déjà mentionnées ci-dessus dans les équations (1) et (4).

On impose ensuite le contact entre les solutions contenues dans ces deux récipients, en mettant en place une séparation semi-perméable (perméable à l'eau mais pas au polymère) entre les compartiments, Figure 2A ou B. Afin de maintenir les interfaces des deux solutions à la même hauteur et empêcher un mouvement net d'eau à travers la membrane, on constate expérimentalement que nous devons appliquer sur le deuxième compartiment une surpression mécanique,  $\pi$ , qui est par définition la pression osmotique, Figure 2A.

Si on laisse maintenant le système atteindre un équilibre à la pression extérieure, on constate alors que le ménisque marquant l'interface eau/air du compartiment 2 est plus haut que celui du

compartiment 1, Figure 2B. La surpression correspondante à la hauteur de la colonne de solution du compartiment 2 est aussi égale à la pression osmotique,  $\pi = (\rho_2 - \rho_{air})gh \approx \rho_s gh$  (ici, on néglige la densité de l'air par rapport à celle de la solution polymérique, elle-même proche de celle du solvant pur). Pour simplifier à l'extrême, et cela pourrait ressembler à une incompréhension, on peut remarquer que les molécules de polymères auront plus de place si une partie du solvant contenu dans le premier compartiment franchit la membrane. C'est un comportement analogue à celui de la détente d'un gaz dans une enceinte fermée pourvue d'un piston coulissant mais comme on le verra néanmoins, c'est bien l'énergie (potentiel chimique) des molécules de solvant qui est impliquée dans cette évolution des niveaux d'eau.

Comment peut-on relier cette pression osmotique aux caractéristiques physico-chimiques des solutions de ces deux compartiments ? Pour atteindre un équilibre après contact, l'état initial donné par l'inégalité de l'équation (5) doit évoluer. En raison du signe négatif de  $\ln(a_{s,2})$ , le potentiel chimique de l'eau dans le compartiment 2 doit augmenter. Il suffit d'accroître la pression dans ce récipient puisque  $\partial\mu_i/\partial P = \bar{V}_i \geq 0$  ( $\bar{V}_i$  étant le volume molaire partiel, voir cours de thermodynamique). Dans les conditions de l'équilibre, nous aurons donc :

$$\mu_s(T, P, x_{s,1} = 1) = \mu_s(T, P + \pi, x_{s,2}) \Leftrightarrow \mu_s^+(T, P) = \mu_s^+(T, P + \pi) + RT \ln a_{s,2,T}$$

Nous savons par ailleurs que :

$$\mu_s^+(T, P + \pi) = \mu_s^+(T, P) + \int_P^{P+\pi} \left. \frac{\partial \mu_s^+}{\partial P} \right|_T dP = \mu_s^+(T, P) + \int_P^{P+\pi} \bar{V}_s^+(T, P) dP \approx \mu_s^+(T, P) + \pi \cdot \bar{V}_s^+(T)$$

la dernière approximation étant valable pour les phases condensées (le volume partiel des phases condensées ne varie que très faiblement avec la pression). L'égalité des potentiels chimiques s'écrit finalement :

$$\mu_s^+(T, P) \approx \mu_s^+(T, P) + \pi \cdot \bar{V}_s^+(T) + RT \ln(a_{s,2}) \Leftrightarrow -RT \ln(a_{s,2}) = \pi \cdot \bar{V}_s^+(T) \quad (6)$$

A partir de ce point, les développements ultérieurs utilisent des hypothèses plus ou moins contraignantes pour le comportement des solutions. La première hypothèse considère que le mélange est idéal (voir section précédente). Dans ces conditions,  $a_{s,2} = \gamma_{s,2} \cdot x_{s,2} \approx x_{s,2} = 1 - x_{p,2}$ . Après insertion dans le logarithme et développement selon  $x_{p,2}$ , on arrive à :

$$\pi \cdot \bar{V}_s^+(T) \approx RT \cdot x_{p,2} = RT \frac{n_{p,2}}{n_{p,2} + n_{s,2}} \approx RT \frac{n_{p,2}}{n_{s,2}}$$

que l'on peut encore écrire :

$$RT \cdot n_{p,2} \approx \pi \cdot (n_{s,2} \cdot \bar{V}_s^+(T)) \approx \pi \cdot V_{s,2} \Leftrightarrow \pi \approx RT \cdot [p] \quad (7)$$

si  $V_{s,2}$  est le volume occupé par le solvant (eau) dans le 2e compartiment, lui-même proche du volume total et si  $[p]$  est la concentration en polymère. Cette équation, dite équation de VAN'T HOFF, a donc la même forme que celle des gaz parfaits. Son application à la description de la dépendance de la pression osmotique avec le nombre de molécules ou de particules effectivement dispersées est donc limitée à des solutions suffisamment diluées pour que le critère d'idéalité soit valide.

Lorsque l'on essaie de mieux décrire le comportement de solutions réelles, on est rapidement conduit à considérer une dépendance non-linéaire de la pression osmotique avec la fraction molaire de solutés. Si on reprend en effet l'expression de l'activité, on peut écrire :

$$a_{s,2} = \gamma_{s,2} \cdot x_{s,2} = 1 - x_{p,2} + \alpha(T)x_{p,2}^2 + \beta(T)x_{p,2}^3 + \dots$$

les termes d'ordre 0 et 1 en  $x_{p,2}$  étant justifiés par la loi de Raoult. Après le développement limité du logarithme népérien par rapport à  $x_{p,2}$  ( $\ln(1-x) \approx -x - x^2/2 + \dots$ ), on arrive à la forme suivante, équ. (6) :

$$\frac{\pi \cdot \bar{V}_s^+(T)}{RT} \approx x_{p,2} + Bx_{p,2}^2 + \dots$$

Dans cette équation,  $\bar{V}_s^+(T)$  est le volume molaire du solvant (pur) à la température d'étude. Si on définit  $c_p$  comme la fraction massique de particules (soluté moléculaire ou particulaire) par unité de volume (en  $\text{kg/m}^3 \approx \text{g/l}$ ) :

$$c_p = \frac{n_p M_p}{n_s \bar{V}_{s,2}(T) + n_p \bar{V}_{p,2}(T)} \approx \frac{n_p M_p}{n_s \bar{V}_s^+(T)} = \frac{n_p M_p}{n_s \bar{V}_s^+(T)} \approx x_p \frac{M_p}{\bar{V}_s^+(T)},$$

on arrive à l'expression suivante, permettant d'estimer la masse molaire du soluté :

$$\frac{\pi \cdot \bar{V}_s^+(T)}{RT} \approx \frac{\bar{V}_s^+(T)}{M_p} c_p + B \left( \frac{\bar{V}_s^+(T)}{M_p} \right)^2 c_p^2 + \dots \Leftrightarrow \frac{\pi}{RT c_p} \approx \frac{1}{M_p} + B' c_p + \dots \quad (8)$$

Cette dernière équation peut être utilisée afin de déterminer la masse molaire d'un polymère, en particulier sous sa forme extrapolée à très faible concentration en soluté. Il faut bien noter que ces relations ne sont que des approximations, en particulier pour ce qui concerne pour la relation entre les coefficients  $B'$  et  $B$  qui dépend effectivement des concentrations molaires et massiques. Il est de plus très important de bien contrôler l'homogénéité des unités choisies ( $c_p$  est une concentration massique en  $\text{kg/m}^3$ ,  $\pi$  s'exprime en Pa,  $M_p$  s'exprime en  $\text{kg/mol}$ ,  $RT$  en Joules.  $B'$ , le second coefficient du viriel, doit donc être en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol/kg}^2$ ). D'autres concentrations peuvent être introduites comme la molalité précédemment indiquée. Nous avons alors :

$$x_p = m_p M_s \left( 1 - m_p M_s + (m_p M_s)^2 - (m_p M_s)^3 + \dots \right), x_p^2 = (m_p M_s)^2 \left( 1 - 2m_p M_s + (m_p M_s)^2 - 2(m_p M_s)^3 + \dots \right) \text{ et } x_p^3 = \dots$$

où  $M_s$  est la masse molaire du solvant. Nous pouvons déduire, sans donner le lien explicite entre les coefficients  $B$  et  $B'$  :

$$\frac{\pi \cdot \bar{V}_s^+(T)}{RT M_s} = \frac{\pi}{RT \cdot \rho_s} \approx m_{p,2} + B'' m_{p,2}^2 + \dots \quad (9)$$

en introduisant la masse volumique du solvant  $\rho_s$  en  $\text{kg par m}^3$ . Cette dernière relation exprimée en fonction de la molalité est généralement celle qui est utilisée par les appareillages. Plus précisément, les mesures indiquent la valeur de  $\pi/(RT \cdot \rho_s)$  en osmolarité par  $\text{kg}$  de solvant (unité homogène à la molalité). A charge de l'utilisateur d'en déduire les informations adéquates, en particulier lorsque le comportement de la solution s'écarte significativement de la loi de Van't Hoff.

Le cas des solutions ioniques est plus long à décrire et ne sera donc pas abordé ici. Nous nous contenterons d'admettre qu'avec les ions de petite taille, les résultats obtenus ci-dessus sont généralisables à condition de prendre en considération l'ensemble des particules chimiquement actives. Si les solutions contiennent des particules chargées imperméables dispersées dans des solutions salines (dont les sels sont perméants), nous sommes contraints d'introduire l'équation de Donnan et un potentiel de membrane pour comprendre l'ensemble des phénomènes qui se produisent en parallèle avec l'équilibre osmotique.

**Osmoses et quelques phénomènes naturels**

De façon générale, les cellules vivantes sont entourées d'une membrane cytoplasmique semi-perméable et éventuellement d'une paroi supplémentaire dont l'une des principales fonctions est d'améliorer le comportement mécanique de la cellule ou de l'organisme dans son ensemble. Ces séparations protègent le cytoplasme de l'environnement mais elles permettent également une communication. L'eau passe ces barrières très facilement si l'on considère l'organisation membranaire et, en particulier, la structure en bicouche des lipides membranaires. Cette perméabilité accrue est liée à la présence de protéines membranaires spécialisées dans le transport de l'eau, les aquaporines [3,4], qui sont impliquées dans le fonctionnement de nombreuses cellules spécialisées du règne animal et végétal.

**Cellules animales et organes**

Les cellules animales ne sont pourvues que d'une membrane cytoplasmique qui résiste très modestement à un environnement mal contrôlé. Outre les nutriments indispensables, le milieu de culture doit ainsi posséder une osmolarité particulière (solution isotonique, obtenue par exemple avec une solution de NaCl à 9‰ massique) vis-à-vis de laquelle la cellule garde un volume constant. Dans des conditions hypotoniques (le milieu extracellulaire a une osmolarité plus faible que le cytoplasme), les cellules pourvues d'une simple membrane cytoplasmique ont un volume interne qui augmente jusqu'à atteindre un équilibre osmotique éventuel ou bien "explorent" après avoir dépassé leur limite d'expansion (lyse cellulaire). Dans des conditions hypertoniques au contraire, les cellules se rétractent jusqu'à adopter des formes particulières comme dans le cas du phénomène de "crénation" du globule rouge [5].

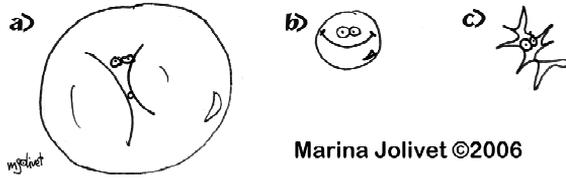
Pour ce qui nous concerne, ce sont les reins qui assurent l'isotonie des fluides extracellulaires mais ces deux phénomènes (hypo ou hypertonicité des fluides extracellulaires) peuvent être provoqués par une hydratation mal contrôlée, un défaut dans la sécrétion de l'hormone antidiurétique (vasopressine) ou un dysfonctionnement rénal : (i) on ne peut pas boire de l'eau de mer sans souffrir à terme de déshydratation cellulaire et (ii) on ne peut pas boire trop d'eau hypotonique sans risquer une "intoxication à l'eau" (hyponatrémie) qui semble être l'un des risques de sports intensifs comme le marathon [6,7]. Dans ce dernier cas, l'organe qui souffre en tout premier lieu est le cerveau dont l'expansion (provoquée par "dilution") est limitée par la boîte crânienne.

L'œil est l'autre organe pour lequel les phénomènes osmotiques jouent un rôle fondamental. C'est en particulier vrai pour la cornée et le cristallin (voir par exemple [8,9]



pour un rappel concernant l'anatomie de l'œil, qui ont naturellement tendance à "gonfler" sans pompage permanent des fluides intra-oculaires. C'est l'organisation régulière, contrôlée et dense des réseaux fibreux poly-

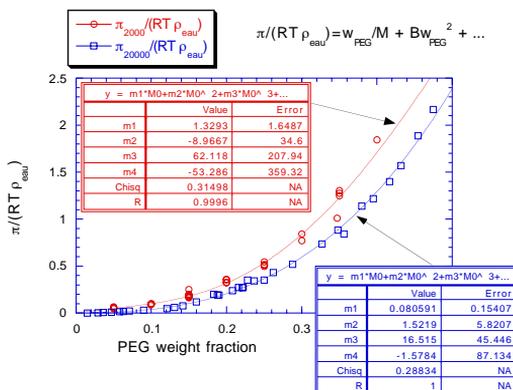
*Devine dans quelles conditions je suis...*



ioniques de ces deux régions qui maintient leur transparence (absence de turbidité) vis-à-vis de la lumière, en assurant un indice de réfraction parfaitement homogène dans l'ensemble du volume. La cornée par exemple est constituée de microfibrilles de collagène (diamètre  $\approx 30$  nm, c'est-à-dire de l'ordre du vingtième de la longueur d'onde de la composante jaune du spectre visible) sur lesquelles se fixent des chaînes latérales faiblement chargées, la capacité de "gonflement" du gel en fonction de la quantité de solution physiologique disponible étant essentiellement assurée par la fixation d'ions chlorure [10]. Les microfibrilles sont arrangées en couche parallèle, les axes de ces fibres étant généralement orientés dans l'œil humain de façons horizontale et verticale. Cette organisation n'est pas caractérisée par un ordre à grande distance (ce n'est pas un cristal) mais seulement par une organisation liquide avec une distance de répétition entre microfibrilles de 67 nm dans les conditions normales. En cas de "gonflement" de la cornée, l'augmentation de la distance se produit essentiellement selon l'axe optique, les couches de microfibrilles s'écartant les unes des autres. La régulation du "gonflement" implique un état stationnaire où sont contrebalancés la tendance naturelle du gel à augmenter son volume et sa déshydratation par "pompage" métabolique. La compréhension du comportement osmotique de ce gel chargé dépasse le but fixé à ce document et pourra éventuellement devenir le sujet d'un prochain article. Il suffit de retenir que les raisons physico-chimiques à l'origine de la perte partielle de transparence de la cornée ne sont pas encore clairement identifiées, l'apparition de régions dépourvues de microfibrilles de collagène et donc riches en fluide physiologique pouvant en être l'une des causes.

## Cellules végétales

L'une des principales différences entre cellules animales et cellules végétales qui nous intéressera est l'existence d'une paroi extracellulaire pour les deuxièmes, qui modifie de façon importante leur comportement vis-à-vis des déséquilibres osmotiques [11]. Cette paroi extracellulaire, très résistante à l'expansion, permet à la cellule végétale d'acquérir une "pression de turgescence" dont les effets directs sont de s'opposer aux conséquences du contact avec des fluides du système vasculaire végétal typiquement hypotoniques [12]. En partant d'une condition isotonique et en plaçant ensuite la cellule végétale dans un milieu hypotonique (dans l'autre sens, on parle de plasmolyse [13]), la membrane interne a un volume qui augmente dans un premier temps jusqu'au remplissage de l'espace délimité par la paroi externe. A partir de cet état, toute augmentation infinitésimale du volume cytoplasmique impose un accroissement de la surface de la paroi externe, ce qui ne peut se faire de manière significative en raison des propriétés mécaniques de cette dernière. La pression mécanique que la paroi génère pour s'opposer à son expansion finit par arrêter le flux d'eau à travers la membrane cytoplasmique, de manière parfaitement analogue à l'expérience présentée dans la Figure 2A.



**Figure 3 :** Evolution de la pression osmotique de deux solutions de polyéthylène glycol de masses molaires différentes (données du Dr P. Rand accessibles à [http://www.brocku.ca/researchers/peter\\_rand/osmotic/osfile.html](http://www.brocku.ca/researchers/peter_rand/osmotic/osfile.html)).

La pression de turgescence est très importante pour la croissance des plantes ou leur tenue mécanique. Un défaut d'humidité dans le sol conduit ainsi à un ramollissement de la structure (cas des cactus, expérience de l'auteur) et/ou au flétrissement (cas des lauriers en pot qui perdent facilement leur feuillage en réponse à un assèchement du sol, expérience de l'auteur).

### Mesures du comportement osmotique de colloïdes

La pression osmotique, la pression de vapeur du solvant, la température d'ébullition ou de fusion sont des propriétés des solutions qui ne dépendent, en première approximation, que du nombre de molécules de solutés présents, sans que les détails moléculaires de ces solutés ne soient importants (la condition de forte dilution est toujours requise). Il s'agit donc bien de propriétés colligatives. Inversement, la mesure de ces propriétés colligatives nous renseigne sur l'évolution du potentiel chimique du solvant et sur la concentration apparente de solutés dissous. Cette concentration est apparente car on a pour habitude de mesurer ces différentes températures (ébullition, fusion) et pressions (de vapeur et osmotique) et d'attribuer aux solutions correspondantes des valeurs de concentration effective. Attention néanmoins. Il ne s'agit pas de la concentration réelle des solutés en solution mais seulement d'une concentration équivalente qui donnerait, dans le cadre des solutions diluées, les mêmes températures et pressions. Dans le cas de la pression osmotique, on obtient ainsi des osmolarités par litre de solution (c'est-à-dire par définition la pression  $\pi$  divisée par  $RT$  en mol/l) ou par kilogramme de solvant.

### Comportement non idéal de solution de PEG de différentes masses molaires

Sur la Figure 3, on peut observer la variation de la pression osmotique en fonction de la fraction massique de polyéthylène glycol (PEG) en solution, dans le cas de deux polymères de masses molaires

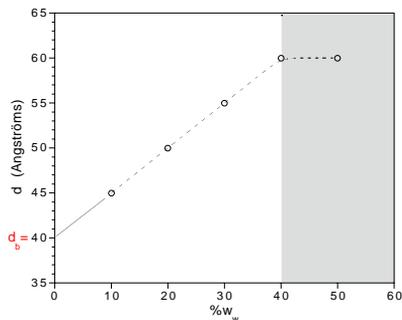


Figure 5 : Représentation schématique de la dépendance de la distance de répétition  $d$  de la phase lamellaire avec la fraction massique d'eau dans l'échantillon  $\%w_w$ . La distance extrapolée à l'origine est l'épaisseur de la bicouche. Au delà de  $\%w_w = 40$  (région grisée), il apparaît un diphasique eau/phase lamellaire et la distance de répétition devient constante. La limite d'hydratation correspond donc à une distance de répétition égale à 60 Å et à une épaisseur d'eau égale à 20 Å.

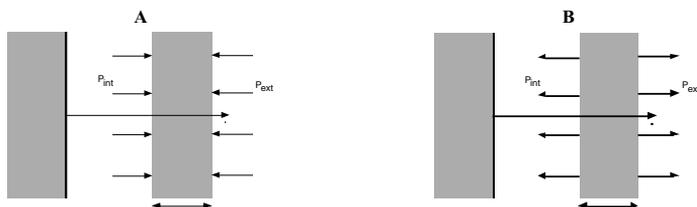


Figure 5 : Interactions entre 2 surfaces macroscopiques.

très différentes. Le polymère considéré ne portant pas de charge effective, on peut considérer que ce comportement est celui de solutions qui suivent la loi de VAN'T HOFF aux faibles concentrations, puis qui s'en écartent au-delà. On peut donc écrire :

$$\frac{\pi \cdot V_{eau}^+}{RT} = x_{PEG} + Bx_{PEG}^2 + \dots = w_{PEG} \cdot \frac{M_{eau}}{M_{PEG}} + B \left( \frac{M_{eau}}{M_{PEG}} \right)^2 w_{PEG}^2 + \dots$$

où l'on a substitué après la dernière égalité la variable fraction massique  $w_{PEG}$  à la variable fraction molaire  $x_{PEG}$ . Après réarrangement, on obtient :

$$\frac{\pi}{RT\rho_{eau}} = \frac{w_{PEG}}{M_{PEG}} + B' \cdot w_{PEG}^2 + \dots$$

On a donc bien fait de représenter les variations de  $\pi / RT\rho_{eau}$  en fonction de la fraction massique  $w_{PEG}$ , Figure 3.

La comparaison des deux comportements à dilution infinie devrait indiquer des masses molaires différentes d'un facteur 10. Ce n'est manifestement pas le cas puisque le rapport des coefficients  $m_1 = 1/M_{PEG}$ , qui valent respectivement 1,33 et 0,08, est proche de 16. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, on peut en particulier remarquer que ces polymères ne sont probablement pas purs en

solution, les masses molaires moyennes de 2000 et 20000 indiquées sur la figure n'étant que des indications. Il faut alors considérer la pression osmotique effective comme une somme des pressions osmotiques  $\pi_j$  correspondant à chaque fraction  $j$  de polymère ayant des masses molaires différentes  $M_{PEG,j}$  :

$$\frac{\pi}{RT\rho_{eau}} = \frac{\sum \pi_j}{RT\rho_{eau}} = \sum \frac{w_{PEG,j}}{M_{PEG,j}} + \dots = \frac{1}{\bar{M}} \sum w_{PEG,j} + \dots$$

où on a posé par définition :

$$\bar{M} = \frac{\sum w_{PEG,i}}{\sum w_{PEG,i}/M_{PEG,i}}$$

La fraction massique totale  $\sum w_{PEG}$  est connue ainsi que la pression osmotique. On déduit donc une masse molaire moyenne, où les fractions massiques caractérisées par un faible poids molaire peuvent prendre beaucoup d'importance sur le résultat de l'expérience.

D'autres représentations plus adaptées à l'exploitation des données d'osmolarité, en particulier pour déduire la masse molaire moyenne ou le second coefficient du viriel sont abordées dans différents ouvrages [14].

### Mesures des interactions entre objets colloïdaux

Dans cette partie, nous présenterons une application des mesures osmotiques à l'évaluation des interactions entre bicouches lipidiques organisées en phase lamellaire. Nous nous contenterons d'une version simplifiée et idéalisée des travaux de Rand et Parsegian concernant les mesures de forces d'hydratation entre bicouches [15].

Considérons une phase lipidique lamellaire se comportant de façon extrêmement simple lorsque l'on change le degré d'hydratation. Plus précisément, supposons que la variation de la fraction massique d'eau dans l'échantillon préserve les caractéristiques géométriques de la bicouche (i.e., conservations de la surface moléculaire  $a_l$  des lipides et de l'épaisseur de la bicouche  $d_b$  avec le changement d'hydratation). Dans ces conditions, et c'est une propriété très simple des organisations lamellaires, la distance de répétition de la phase lamellaire variera linéairement avec la quantité d'eau, en suivant schématiquement la dépendance idéale représentée sur la Figure 4. C'est un comportement simplifié mais typique du mélange d'un phospholipide tel que la stéaroyl phosphatidyl choline (SOPC) avec de l'eau pour lequel la limite d'hydratation est atteinte à environ 40% massique d'eau. On peut noter également que, dans le cadre simplifié considéré, c'est la fraction volumique d'eau qui doit effectivement varier linéairement avec la distance de répétition de l'échantillon et pas la fraction massique. On arrive néanmoins à la même dépendance linéaire car les masses volumiques de l'eau et du lipide sont très voisines [15].

La phase lamellaire du paragraphe précédent est maintenant placée dans un sac à dialyse et mise en contact avec un réservoir de solution polymère dont on connaît la pression osmotique. On constate, par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS), que la distance de répétition diminue régulièrement avec l'accroissement de la pression osmotique de la solution polymère, Figure 5. Compte tenu de la Figure 4, nous pouvons alors également trouver la dépendance de la pression osmotique avec l'épaisseur d'eau (second axe des abscisses sur la Figure 5 et paramétrage fourni sur le tracé). Ces données, même si elles ne résultent pas de mesures expérimentales mais d'une idéalisation,

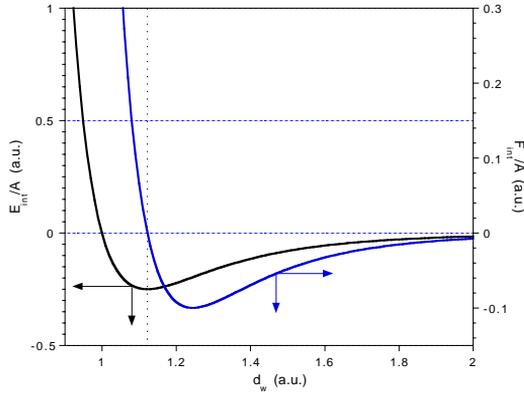


Figure 6 : Dépendance schématique de l'énergie et de la force d'interaction par unité de surface, entre bicouches dans une phase lamellaire, en fonction de l'épaisseur d'eau séparant les bicouches. On peut noter que la représentation est en unités arbitraires.

ont un comportement cohérent avec celui des bicouches lipidiques telles qu'étudiées par Rand et Parsegian [15].

Avant d'essayer d'interpréter ces informations, considérons la Figure 6. Deux surfaces macroscopiques planes se déplacent l'une par rapport à l'autre. L'espace interstitiel est rempli d'eau par exemple et ces deux surfaces sont en contact avec un réservoir d'eau. Si les deux surfaces se repoussent spontanément, les interactions sont par définition répulsives (Figure 6A) et il y a une pression non nulle entre les plans. Pour maintenir une distance de séparation constante et donc empêcher les surfaces de s'éloigner, cette pression doit être compensée par une pression du milieu extérieur de même module, cette force par unité de surface pouvant être d'origine osmotique. Dans le cas opposé (Figure 6B), les surfaces s'attirent et les interactions sont par définition attractives. La zone interstitielle exerce une traction (pression négative).

Le travail que doit fournir le milieu extérieur dans le cas des interactions attractives s'écrit, pour une modification  $dx$  de la position de la surface mobile :

$$\delta W = -P_{ext} \cdot dV_{ext} = P_{ext} \cdot dV_{int} = P_{ext} A \cdot dx = F_{ext} \cdot dx = -F_{int} \cdot dx$$

Dans cette équation, la quantité de travail des forces internes au système correspond à la variation d'énergie liée à une modification de la position des interfaces l'une par rapport à l'autre et donc à leurs interactions. On déduit dans ces conditions l'expression à retenir :

$$dE_{inter} = -F_{inter} \cdot dx \Leftrightarrow \frac{\partial E_{inter}}{\partial x} = -F_{inter}$$

Dans le cas de surfaces en interaction de très grande dimension, la force d'interaction  $F_{inter}$  augmente en module pour devenir infinie si la surface est infiniment grande. Dans ce cas, la force par unité de surface  $F_{inter} / A = P_{inter}$  reste finie. C'est la grandeur physique pertinente permettant de comparer deux

situations où les surfaces sont de dimensions différentes, cette remarque étant également valable pour l'énergie d'interaction.

La situation que nous venons de décrire est applicable au cas d'une phase lamellaire hydratée. Dans le cas présenté dans l'article, un taux d'hydratation inférieur à  $\%w_w = 40$  génère des répulsions entre bicouches, l'épaisseur d'eau  $d_w < 20 \text{ \AA}$  ne pouvant être maintenue qu'à l'aide d'un stress osmotique qui est en module égal à la pression entre les bicouches. A  $\%w_w = 40$  et au delà, la phase lamellaire est en équilibre avec un réservoir d'eau pure et la distance de séparation reste constante. L'énergie entre bicouches est alors minimale et les forces d'interaction s'annulent, conduisant à un profil énergie d'interaction en fonction de la distance (force d'interaction en fonction de la distance) analogue à celui de la Figure 7.

Si nous essayons d'ajouter avec le lipide une quantité d'eau supérieure à ces 40%, on constate alors que la phase lamellaire coexiste avec une seconde phase ne contenant que de l'eau, Figure 4. Le potentiel chimique de l'eau interstitielle dans le diphasique en excès d'eau est donc le même que le potentiel chimique de l'eau pure : la pression osmotique (qui est directement reliée à la différence entre le potentiel chimique du solvant et celui d'une solution, équation (6)) du diphasique eau/phase lamellaire est donc nulle.

Si nous déshydratons la phase lamellaire initialement en limite de démixtion de façon à obtenir une fraction massique d'eau inférieure à 40%, nous devons la placer en contact avec un réservoir de solution polymère possédant une pression osmotique donnée. L'extraction d'eau se fait ici car son potentiel chimique dans la solution polymère est inférieur à celui de l'eau présente entre les bicouches en limite d'hydratation. Il n'est par contre pas possible d'augmenter la quantité d'eau au delà de 40% car il faudrait alors s'arranger pour augmenter le potentiel chimique du solvant pur pour accroître la séparation entre les bicouches à pression extérieure et température fixées.

On pourrait maintenant tracer de façon schématique l'évolution de l'énergie d'interaction (par unité de surface) entre les bicouches de la phase lamellaire. Si la quantité d'eau massique de l'échantillon est supérieure à 40%, les bicouches ont des interactions attractives les unes avec les autres qui les maintiennent à la distance indiquée de  $20 \text{ \AA}$ . Cette distance correspond effectivement à un minimum d'énergie puisqu'il n'est pas possible d'augmenter la distance entre bicouches et que la déshydratation, c'est-à-dire la diminution de la distance entre bicouches, nécessite un stress osmotique. Nous avons donc une courbe qui a l'allure schématique de la Figure 7, où le minimum d'énergie est repéré par la ligne pointillée verticale, qui correspondrait pour notre cas à une distance de  $20 \text{ \AA}$ .

A l'équilibre avec le réservoir de solution polymère, la phase lamellaire est partiellement déshydratée sous une pression constante égale à la pression osmotique du réservoir  $\pi$ , Figure 2, et la distance entre bicouches a diminuée (côté gauche par rapport à la ligne pointillée de la Figure 7). Dans le cas de surfaces répulsives, il faut donc fournir à la phase lamellaire un travail de déshydratation pour extraire la quantité d'eau  $\Delta V$  qui s'écrit  $\pi \Delta V = \pi \cdot A(d_w - d_{w0}) < 0$  et qui correspond au changement de l'énergie d'interaction entre l'épaisseur du film d'eau à l'équilibre ( $d_{w0} = 20 \text{ \AA}$ ) et la nouvelle épaisseur après déshydratation  $d_w < d_{w0}$ . On écrit aussi la force d'interaction par unité de surface  $\pi = F_{inter} / A = P_0 \cdot \exp(-d_w / \lambda_{hyd})$ , avec  $P_0 = 4,9 \times 10^9 \text{ Pa}$  ( $\sim 50000 \text{ atm}$  !) et  $1,45 \text{ \AA}$ . Si l'on souhaite maintenant obtenir le profil des forces d'interaction entre bicouches dans le cas de cette phase lamellaire pour des distances inférieures à  $d_{w0}$ , il suffit d'intégrer la dépendance de cette force d'interaction par unité de surface et on obtient :

$$\frac{\Delta E_{inter}}{A} = \int_{d_{w0}}^{d_w} -\frac{F_{inter}}{A} dx = \lambda_{hyd} \cdot P_0 \left[ \exp\left(-\frac{d_w}{\lambda_{hyd}}\right) - \exp\left(-\frac{d_{w0}}{\lambda_{hyd}}\right) \right] \approx \lambda_{hyd} \cdot P_0 \exp\left(-\frac{d_w}{\lambda_{hyd}}\right)$$

On déduirait, par simple extrapolation de ces résultats, une énergie de contact (complète déshydratation) valant environ 0,735 J/m<sup>2</sup>, c'est-à-dire une énergie de déshydratation de plus de 100 kJ/mol. C'est considérable ! On peut ainsi noter qu'il est extrêmement difficile, voire impossible, d'arracher les dernières molécules d'eau fixées aux têtes polaires des phospholipides.

## **Conclusion**

En conclusion de cet article, on arrive à l'idée qu'une particule colloïdale, du simple fait de sa taille, peut voir sa libre circulation limitée au sein d'un système possédant une membrane poreuse. C'est un fait anodin quand on se réfère à l'origine de la limitation (taille des pores plus petits que taille du colloïde). On note néanmoins que l'interprétation physico-chimique du phénomène ne distingue pas fondamentalement les colloïdes des solutés moléculaires de petite taille. Un colloïde dans une solution a notamment un potentiel chimique comportant un terme entropique et un terme d'interaction (enthalpique) : *Les colloïdes sont donc suffisamment petits pour pouvoir être décrit avec des notions communes du monde microscopique.*

## **Références**

- [1] Atkins, P.W. (1998) Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford.
- [2] [hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/bpelev.html#c1](http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/bpelev.html#c1), consulté le 2 janvier 2006.
- [3] [en.wikipedia.org/wiki/Aquaporin](http://en.wikipedia.org/wiki/Aquaporin), consulté le 2 janvier 2006.
- [4] [www.centre-evian.com/fondDoc/dos-science/10955.html](http://www.centre-evian.com/fondDoc/dos-science/10955.html), consulté le 3 janvier 2006.
- [5] [www.diaglab.vet.cornell.edu/clinpath/modules/hemel/crenated.htm](http://www.diaglab.vet.cornell.edu/clinpath/modules/hemel/crenated.htm), consulté le 27 décembre 2005.
- [6] [www.paris-nord-sftg.com/rev.pres.hyponatremie.0103.htm](http://www.paris-nord-sftg.com/rev.pres.hyponatremie.0103.htm), consulté le 28 décembre 2005.
- [7] [www.merck.com/mrkshared/mmanual/section2/chapter12/12b.jsp](http://www.merck.com/mrkshared/mmanual/section2/chapter12/12b.jsp), consulté le 28 décembre 2005.
- [8] [www.merckfrosst.ca/f/health/glaucoma/the\\_eye/anatomy/home.html](http://www.merckfrosst.ca/f/health/glaucoma/the_eye/anatomy/home.html), consulté le 29 décembre 2005.
- [9] [en.wikipedia.org/wiki/Eye](http://en.wikipedia.org/wiki/Eye), consulté le 29 décembre 2005.
- [10] Helliot, G.F. and Hodson, S.A. (1998) Rep. Prog. Phys. 61, 1325-1365.
- [11] Alberts, B., Bray, D., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. and Watson, J.D. (1989) Molecular Biology of the Cell, Garland Publishing, Inc., New York & London.
- [12] [www.snv.jussieu.fr/bmedia/sommaires/pv.htm](http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/sommaires/pv.htm), consulté le 29 décembre 2005.
- [13] [en.wikipedia.org/wiki/Plasmolysis](http://en.wikipedia.org/wiki/Plasmolysis), consulté le 4 janvier 2006.
- [14] Munk, P. and Aminabhavi, T.M. (2002) Introduction to macromolecular science, John Wiley & Sons, New York.
- [15] Rand, R.P. and Parsegian, V.A. (1989) Biochim. Biophys. Acta 988, 351-376.