

EQUILIBRE DE GIBBS-DONNAN

TD

I/ RAPPEL

Dans une **solution donnée**, les molécules (**neutres** ou **chargées**) sont en perpétuels mouvements qui tendent à faire en sorte qu'elles aient la même **concentration en tout point de l'espace qui leur est offert**.

Dans une **solution neutre (non électrolyte)**, ces mouvements sont dus aux seules **forces de diffusion**.

Dans le cas où on est en présence de **2 compartiments** contenant **2 solutions S1 et S2 de concentrations différentes**, séparés par une **membrane hémiperméable**. Les mouvements moléculaires vont dépendre de 3 paramètres déterminants :

- **Nature des solutions** (neutre, électrolyte, etc.)
- **Nature de la membrane** (imperméable, hémiperméable, dimension des pores, etc.)
- **Concentrations des solutions ΔC** (agitation moléculaire, viscosité, etc.)

- Le **gradient de concentration** va déterminer le mouvement des molécules, qui vont de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée (**forces de diffusion, collision moléc.**, etc.).

- La **nature de la membrane** est également déterminante dans la mesure où on peut choisir des membranes sélectives (**imperméable, perméable à des molécules de dimension précise**, etc.)

- La **nature des solutions**, 2 cas à considérer :

- ◆ Cas des **solutions électriquement neutres** (**Urée, glucose**, etc.), et dans ce cas seules les **forces de diffusion** interviennent dans les échanges.

- ◆ Cas des **solutions ionisées**, dans lesquelles en plus des **forces de diffusion** il y a les **forces électrostatiques** et là aussi il y a 2 cas à envisager :

- ♣ Cas de **petits ions totalement diffusibles à travers la membrane**, dans ce cas l'équilibre est atteint lorsque les ions diffusibles sont uniformément répartis dans les deux compartiments. Chaque ion se comporte comme s'il était seul et va, par conséquent équilibrer sa concentration de part et d'autre de la membrane qui lui est perméable.

- ♣ Cas où **l'une des solutions** (ou les 2) contient **un macro-ion non diffusible à travers la membrane** (les **protéines par exemple**). Dans ce cas, la présence de ce **macro-ion** va faire évoluer les 2 solutions vers un autre état d'équilibre (qui est en fait un état de déséquilibre), cet état porte le nom d'**Equilibre de GIBBS-DONNAN**

II/ Equilibre de GIBBS-DONNAN

Considérons **2 compartiments** séparés par une membrane perméable aux petits ions et imperméable aux grosses molécules : **Membrane Hémiperméable**

Quand d'un côté d'une membrane hémiperméable, il y a un **gros ion** qui ne diffuse pas à travers elle, la diffusion des ions diffusibles est modifiée de façon prévisible. La charge négative d'un anion non diffusible gêne la diffusion des cations et favorise celle des anions diffusibles.

Dans le cas d'une membrane hémiperméable séparant deux solutions :



A l'équilibre on aura $[K^+]_I > [K^+]_{II}$ et $[Cl^-]_I < [Cl^-]_{II}$

De plus $[K^+]_I + [Cl^-]_I + [Pro^-]_I > [K^+]_{II} + [Cl^-]_{II}$

Gibbs et Donnan ont montré qu'à l'équilibre, **2 conditions se réalisent** :

1/ Les **rappports de concentrations des ions diffusibles sont égaux** :

$$[K^+]_I / [K^+]_2 = [Cl^-]_2 / [Cl^-]_1 = r \Rightarrow [K^+]_1 [Cl^-]_1 = [K^+]_2 [Cl^-]_2$$

2/ La **neutralité électrochimique** exige que la somme des anions de chaque côté égale la somme des cations du même côté :

$$[K^+]_1 = [Cl^-]_1 + [Pr^-]_1 \text{ et } [K^+]_2 = [Cl^-]_2$$

⇒ ddp de part et d'autre de la membrane

Que se passe-t-il dans ces conditions ?

Chaque ion diffusible va essayer d'équilibrer sa concentration dans les 2 compartiments, les mouvements ioniques sont proportionnels aux **gradients de concentrations**.

Dans notre situation, on va prendre chaque événement séparément pour expliquer ce qui se passe. L'ion qui a le gradient le plus élevé est le **Cl⁻**, il va donc passer sous l'action des forces de diffusion (**f_d**) une quantité **x** de **Cl⁻** du compartiment **C₂** vers le compartiment **C₁**. Ce passage va induire une accumulation de **charges négatives** dans le **C₁/C₂**.

Cet **excès de charges -** va faire en sorte que les **forces électriques** (**f_e**) vont avoir tendance à pousser le **Cl⁻** vers le **C₂**; donc vont s'opposer aux **f_d**.

Pour **conserver** l'**électroneutralité** dans les **deux compartiments**, le **Cl⁻** est automatiquement accompagné par une quantité équivalente de **Na⁺**, si bien que pour ce cation on aura exactement la situation opposée du **Cl⁻**. C'est à dire que pour le **Na⁺**, les **f_d** vont le repousser vers le **C₂** alors que les **f_e** vont l'attirer vers **C₁**.

Donc, ces 2 types de forces agissent en sens opposé, il est évident que l'équilibre ne sera atteint que lorsque ces 2 forces s'équilibrent. L'expérience a montré que cet équilibre est atteint quand :

$$1/ [Na^+]_1 \times [Cl^-]_1 = [Na^+]_2 \times [Cl^-]_2 \text{ Egalité du produit des ions diffusibles}$$

$$\text{Donc } [Na^+]_1 / [Na^+]_2 = [Cl^-]_2 / [Cl^-]_1 \text{ Rapport de G-D}$$

$$2/ [Pr^-]_1 + [Cl^-]_1 = [Na^+]_1$$

$$[Cl^-]_2 = [Na^+]_2 \text{ Egalité des charges dans chaque compartiment}$$

Maintenant, nous pouvons déterminer la quantité d'ions diffusibles dans chaque compartiment. Nous appliquons les relations de G.D. :

$$\begin{aligned} [Na^+]_1 \times [Cl^-]_1 &= [Na^+]_2 \times [Cl^-]_2 && \text{remplaçons par la masse molaire} \\ (zm_1 + x) \cdot x &= (m_2 - x)^2 && \text{si nous développons} \\ x &= m_2^2 / (zm_1 + 2m_2) \end{aligned}$$

On peut dans ces conditions déterminer la concentration des ions diffusibles dans chacun des compartiments :

♣ Dans le **compartiment C₁**, les ions diffusibles sont :

$$\begin{aligned} [Na^+]_1 + [Cl^-]_1 &= (zm_1 + x) + x && \text{remplaçons x par sa valeur} \\ &= (zm_1 + m_2^2 / (zm_1 + 2m_2)) + m_2^2 / (zm_1 + 2m_2) \\ &= (2m_2^2 + 2zm_1m_2 + z^2m_1^2) / (zm_1 + 2m_2) \end{aligned}$$

♣ Dans le **compartiment C₂** :

$$\begin{aligned} [Na^+]_2 + [Cl^-]_2 &= (m_2 - x) + (m_2 - x) \\ &= 2(m_2 - x) = 2m_2 - 2x && \text{remplaçons x par sa valeur} \\ &= (2m_2^2 + 2zm_1m_2) / (zm_1 + 2m_2) \end{aligned}$$

On voit bien que **C₁ > C₂**, on a une différence de charges de **z²m₁² / (zm₁ + 2m₂)** et donc une **ddp** dont la valeur est donnée par l'**Equation de NERST** :

$$E_{Na^+} = (RT / ZF) \times 2,3 \log C_1 / C_2$$

R = 8,31 joules/mole/°K

T = température absolue en °K

F = 96 520 C;

Z = électrovalence de l'ion

C = concentration de l'ion considéré dans les compartiments 1 et 2 exprimée en mole/l.

Pression oncotique

C'est la **pression osmotique** due à la présence de protéines et rien d'autres.

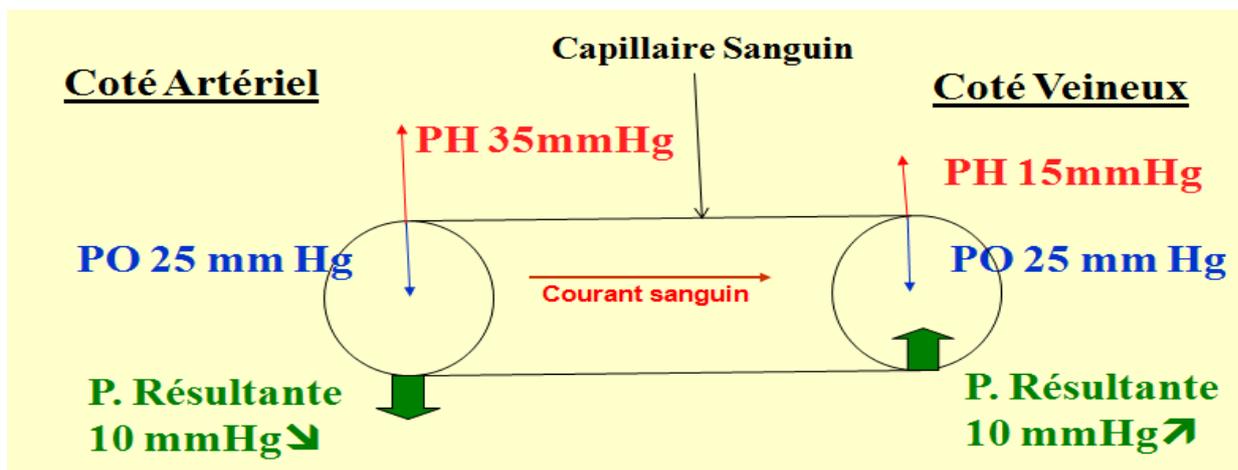
Lorsqu'on mesure la **tension osmotique** due aux **protéines plasmatiques**, en plaçant dans un osmomètre du plasma contre une solution ayant exactement la même composition que ce dernier, mais exempte de protéines, on constate que le liquide s'élève dans le tube vertical de l'osmomètre jusqu'à une hauteur de **350 mm H₂O (= 25 mmHg)**.

Cette valeur est plus élevée que celle qui est réellement due aux protéines plasmatiques et qui est de **14 mmHg** (soit **0,8 mosmole/l**). La différence est due à d'autres facteurs dont les règles ont été établies par l'**équilibre de Gibbs-Donnan**.

Cette **pression Oncotique** joue un rôle très important dans les **échanges** au niveau des **capillaires sanguins** et donc dans le maintien de l'eau et des électrolytes dans les vaisseaux.

Application physiologique de l'équilibre de Gibbs-Donnan

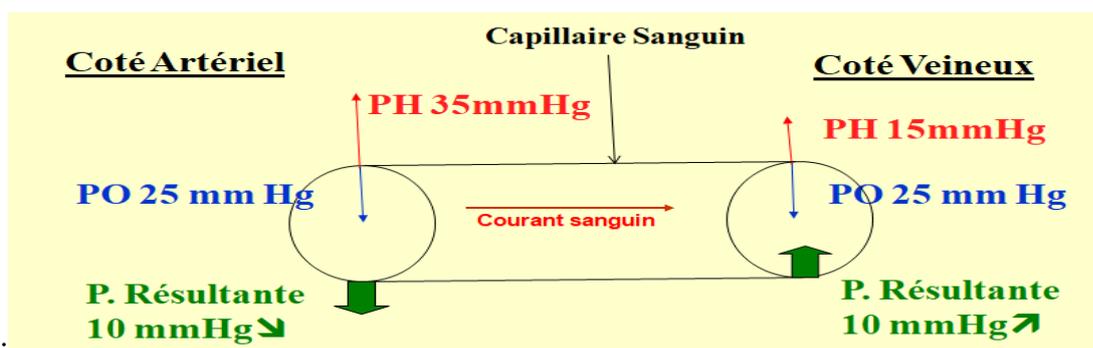
La **physiologie** fournit plusieurs exemples de l'équilibre de **Gibbs-Donnan**, un des plus importants est l'**échange entre le secteur vasculaire et interstitiel**.



En effet, au niveau des **capillaires sanguins**, la perméabilité vis à vis des protéines est très faible. Le **liquide interstitiel** contient **peu de protéines**, alors que le **plasma sanguin** en contient environ **42 g d'albumines et 28 g de globulines (70 g)** qui exercent une **pression osmotique** de **0,8 mosmole/l (= 14 mmHg)**, c'est la **pression oncotique**. Ces protéines imposent une répartition particulière et inégale des ions (comme déjà vu)

La **pression oncotique** joue un rôle très important dans le **phénomène des échanges** au niveau des **capillaires sanguins**. En effet, cette pression représente un facteur qui favorise le passage de l'eau (et quelques ions diffusibles) du **compartiment interstitiel** vers le **capillaire sanguin** (car l'eau tend en permanence à quitter le milieu dépourvu de protéines pour aller vers celui qui en contient).

Le phénomène de **Starling** (voir schéma de Starling cours), permet de comprendre ces échanges entre capillaires et milieu interstitiel

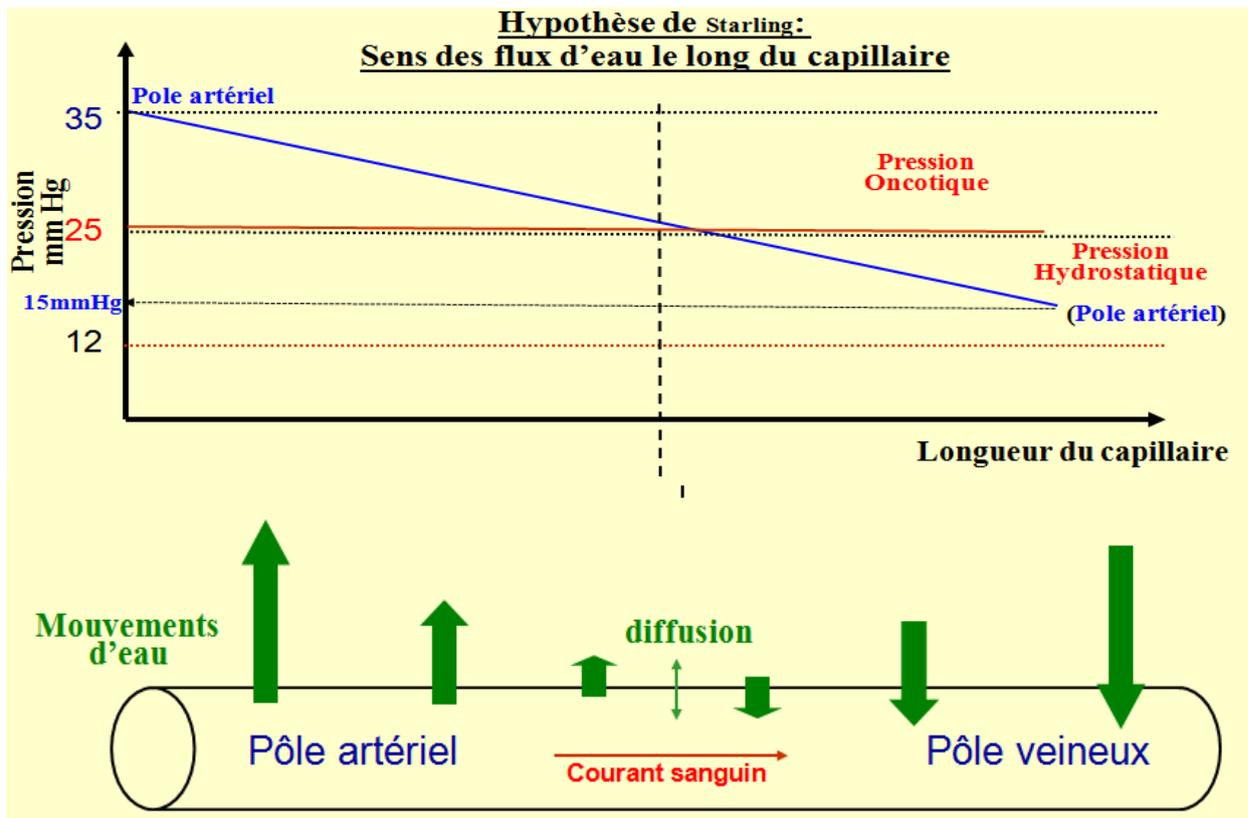


Dans le **capillaire sanguin** le **plasma** est soumis à une **pression hydrostatique** qui **diminue progressivement** de l'**entrée du capillaire (pôle artériel)** jusqu'à la **sortie (pôle veineux)**. Cette **pression H.** tend à établir un **transfert d'eau** et de **solutés** vers le **liquide interstitiel**, alors que la **pression onc. plasmatique** tend à **s'opposer** à la sortie d'eau et des solutés hors du capillaire.

Sur le schéma, cette **pression oncotique** à une valeur stable de **25 mmHg**.

- Dans le **segment artériel**, la **pression hydrostatique**, qui est de **35 mmHg**, est **supérieure** à la **pression oncotique**, qui est de **25mmHg**. Dans ces conditions, l'**eau** et les **solutés** du **plasma** sont filtrés à travers la **paroi capillaire** vers l'**interstitium** par la **pression résultante**, qui est de **10 mmHg**.

- Dans le **segment veineux**, la **pression hydrostatique**, qui est de **15 mmHg**, est **inférieure** à la **pression oncotique**, qui est toujours de **25 mmHg** dans tout le segment sanguin. Dans ces conditions, il se produit une **réabsorption**, d'**eau** et de solutés qui passent de l'**interstitium** vers le **plasma sanguin** par la **pression résultante**, qui change de sens et qui est égale aussi à **10 mmHg**.



En principe, là où les **2 forces s'équilibrent**, il n'y a **pas d'échange**, et ce n'est pas le cas.

Le **schéma de starling** ne tient pas compte de la **variabilité** des **conditions** des **échanges** selon les **territoires vasculaire et interstitiel**. En effet, ces échanges peuvent être modifiés par :

- ✓ Des **variations** de la **pression capillaire** ou **interstitielle**, dans des situations **physiologiques** et/ou **pathologiques**.

- ✓ Le **passage** plus ou moins important de **protéines** dans l'**espace interstitiel**, ce qui change les équilibres des pressions et donc la pression résultante.

Par contre, le **schéma de starling** permet de comprendre les mécanismes de **genèse d'œdèmes** (une **accumulation anormale** de **liquide** dans les **espaces interstitiels extraç**, due à une **filtration** et/ou à une **réabsorption insuffisante**..

En **pathologie**, les **maladies** qui entraînent une **diminution** du **taux d'albumine plasmatique** c.à.d. qui s'accompagnent d'une **hypoprotidémie** (**néphrose**, **cirrhose**, **insuffisance hépatique**, etc.) sont **génératrices** d'**œdèmes**. L'**élévation** de la **pression hydrostatique veineuse** constitue une autre cause d'**œdèmes**.

EXERCICES SUR L'EQUILIBRE DE GIBBS-DONNAN

TD Pr. BEN ABDELKHALEK M.

EXERCICE I/

On considère le système composé de **plasma sanguin** (C_I) et de **liquide interstitiel** (C_{II}), séparé par la **paroi capillaire** imperméable aux protéines seulement. Le reste de la solution (C_I) et (C_{II}) est supposé réduit à une **solution de NaCl**.

$$\begin{aligned} \text{A l'état initial : } [Na^+]_2 &= 150 \text{ mEq/l} \\ [Cl^-]_2 &= 150 \text{ mEq/l} \\ [Pr^{z-}]_1 &= 15 \text{ mEq/l (valence = 18)} \end{aligned}$$

Le **système étant en équilibre**.

A/ Calculer les **concentrations** de Na^+ et de Cl^- dans le **compartiment I** (C_I) ?

B/ Calculer la **pression osmotique** en **mm Hg** à **37 °C** ?

C/ Quelle serait la **P.O.** s'il n'y avait pas de **NaCl** ?

D/ Quel est le **supplément de P.O.** (en %) provoqué par les protéines dans le système et à quoi est-il dû ?

E/ Quelle est la **ddp** due à l'**équilibre de GIBBS-DONNAN** ?

EXERCICE II/

Soient 2 **solutions a** et **b**, placées dans des compartiments à paroi rigide et à volume constant et séparés par une **membrane partiellement perméable**.

Dans le **compartiment a** on a : **20 NaCl + 16 NaPr**

Dans le **compartiment b** on a : **12 NaCl**

La membrane étant imperméable aux **protéines** et perméable aux Na^+ et Cl^- , calculer les **concentrations finales à l'équilibre** dans les **deux compartiments**.

EXERCICE III/

Soit un récipient séparé par une membrane en **deux compartiments** (C_I) et (C_{II}). Dans le compartiment C_I on place une solution contenant :

150 mq/l Na^+

135 mEq/l Cl^-

15 mEq/l de protéines chargées négativement.

Dans le compartiment C_{II} on place :

150 mEq/l Na^+

150 mEq/l Cl^-

Le compartiment C_{II} est **volumineux** de telle sorte que le transfert d'ions diffusibles dans le compartiment C_I n'affecte pas sa concentration.

A/ Comparer la répartition des ions dans les deux compartiments à l'**état initial**. Le système est-il en équilibre ?

B/ Calculer les **concentrations des ions diffusibles** à l'**équilibre** dans chaque compartiment ?

C/ Quelle est la **P.O.** due aux **particules non diffusibles** sachant que la pression due aux protéines est égale à **0,8 mOsm/l** et que **1 mOsm** exerce une pression équivalente à **17 mmHg** ? (Exprimez les résultats en **mmHg**)

EXERCICE IV/

On considère **2 compartiments** séparés par une **membrane dialysante**. Le C_I contient une solution de **protéinates de sodium ionisée** sous forme de (R^{40-} , $40Na^+$) à la **concentration** de **10 g/l** et ayant un **poids moléculaire** de **10 000**. Le C_2 contient une **solution** de **NaCl** à **0,02 M**.

A/ Le **système est-il en équilibre** ?

B/ Indiquer sur un schéma les **concentrations des ions** à l'**état initial** et à l'**état final** ?

C/ Quelle est la **ddp** existant de part et d'autre de la membrane à l'**équilibre de GIBBS-DONNAN** et à la **température de 20 °C** ?

REPONSES

Exercice I

A/ $[Na^+]_I = 157,69 \text{ mEq/l}$ et $[Cl^-]_I = 142,69 \text{ mEq/l}$

B/ $\pi = 22,04 \text{ mmHg}$

C/ $\pi = 15,2 \text{ mmHg}$

Donc, NaCl apporte un **supplément de pression osmotique** égale à $\pi_{NaCl} = 6,84 \text{ mmHg}$

D/ Ce qui est dû à la **présence de protéines** est : $\pi_{protéines} = 31,03$

Cette pression due aux protéines est appelée **pression Oncotique** qui est responsable du supplément de charges dans le compartiment (I) et donc du passage d'eau du $C_2 \rightarrow C_1$ pour compenser cette pression.

E/ $E_{Na^+} = 13,2 \text{ mV}$

Exercice II

	Membrane dialysante	
A l'équilibre		
	29 Na ⁺	19 Na ⁺
	13 Cl ⁻	19 Cl ⁻
	16 Pr ⁻	

Exercice III

A/ $150 \cdot 135 \neq 150^2$ donc le **système n'est pas en équilibre**

B/ Le système va évoluer vers l'équilibre et on aura à l'équilibre dans :

Dans le C_1 : $[Na^+]_1 = 157,69 \text{ mEq/l}$, $[Cl^-]_1 = 142,69 \text{ mEq/l}$, $[Pr^-]_1 = 15 \text{ mEq/l}$

Dans le C_2 : $[Na^+]_2 = 150 \text{ mEq/l}$

$[Cl^-]_2 = 150 \text{ mEq/l}$

C/ La P.O. totale est : $PO_T = 20,06 \text{ mmHg}$

C'est la pression osmotique qui est due à l'excès de charges diffusibles dans le C_1 qui est lui même dû à la présence de protéines dans ce compartiment. Cette pression due à la présence de protéines est appelée **PRESSION ONCOTIQUE**

Exercice IV/

A/ $4 \cdot 10^{-2} \neq 4 \cdot 10^{-4}$ donc, le **système n'est pas en équilibre**

B/ A l'**équilibre** nous aurons le produit suivant :

$$(4 \cdot 10^{-2} + x) \cdot x = (2 \cdot 10^{-2} - x)^2$$

$$\Rightarrow x = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

C/ La **ddp** à l'**équilibre** est égale :

$$E_{Na^+} = 0,027 \text{ V}$$