Université Sultan Moulay Slimane
Faculté Polydisciplinaire de Khouribga

Cours Biophysique

Pr. Hakim ALILOU

Sommaire

Introduction générale

1. Définitions de la Biophysique
2. Rappels des constantes fondamentales des lois physiques appliquées en biologie

Première partie : Physique de l'eau et des solutions en milieu biologique, phénomène de surface

Chapitre 1 : Les solutions bioélectrolytiques

1. Définitions et propriétés des solutions électrolytiques
2. Grandeurs physiques : Mobilité ionique, conductivité, viscosité, osmolarité, solubilité, résistivité
3. Applications biologiques

Chapitre 2 : Etude des interfaces solides-liquides

1. Définition de l'interface
2. Echange ioniques interface solide-liquide
3. Phénomènes de tension superficielle et d'écoulement des fluides
4. Application en biologie : la respiration chez les êtres vivants

Chapitre 3 : Etude des interfaces liquides-gaz

1. Mise en évidence de l'interface liquide-gaz
2. Dissolution des gaz, loi de Poiseuille, loi de Fick et applications biologiques

Chapitre 4 : Forces appliquées dans les interactions des molécules biologiques

1. Forces attractives, force répulsives
2. Notion d'affinité, d'avidité et applications biologiques

Deuxième partie : Interaction des ondes et des particules avec la matière biologique

1. Rappel du spectre électromagnétique
2. Effet des rayonnements UV, visibles, infrarouge sur les biomolécules
3. Etude de la fluorescence naturelle ou à l'aide de fluorophores des molécules biologiques
4. Interaction des ultrasons et de la matière biologique

Introduction générale

1. Définitions de la Biophysique

La biophysique est l'étude des phénomènes physique des constituants des êtres vivants et de l'action des agents externes physiques sur ces êtres vivants :

- ✓ Etude de l'action des agents physiques: vibrations, rayonnements, électricité, sons…
- ✓ Etude des méthodes et techniques physiques de diagnostic et de thérapie
- ✓ Etude des phénomènes physiques dans l'organisme : biophysique des échanges et des écoulements des fluides, les transferts transmembranaires, biophysique de la circulation sanguine, de la respiration, l'équilibre acido-basique.

2. Rappels des constantes fondamentales des lois physiques appliquées en biologie

Les tableaux ci-dessous montrent le système de mesure et de calcul des constantes fondamentales qui vont êtres utilisés aux différentes chapitres de ce cours.

Tableau illustrant les unités des grandeurs et leurs définitions

Mètre	M	Longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant
Masse (Kilogramme)	Kg	Masse du prototype en platine iridié qui a été sanctionné par la Conférence Générale de Poids et Mesure
Temps (seconde)	s	Durée de 9 192 631 770 période de la radiation correspondant à la transition entre les deux nivaux hyperfins de l'état fondamentale de l'atome de césium 133.
Intensité (Ampère)	A	Intensité d'un courant électrique constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre dans le vide, produirait entre ces conducteurs une force de 2.10^{-7} newton par mètre de longueur
Température (Kelvin)	K	Le Kelvin, unité de température thermodynamique, est la fraction 1/273,16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau.
Concentration (Mol)	Mol	Quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaire qu'il y a d'atome dans 0.012 kilogramme de Carbonne 12.
Intensité I Candela	cd	La candéla est l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence 540.10^{12} hertz et dont d'intensité énergétique dans cette direction est 1/683 Watt par stéradian.

Période	$T = 0,693 / l$
Célérité (onde électromagnétique)	$C = 3 . 10^{8}$ m/s
Fréquence (n) : Hertz (Hz)	1 Hertz (Hz) = 1 vibration par seconde
Constante de Plank	$h = 6,6 . 10^{-34}$ J.s
Nombre d'Avogadro	$N = 6,023 . 10^{23}$
Masse au repos de l'électron	me = 0,000550 u.m.a.
Masse au repos du proton	mp = 1, 007596 u.m.a.

Grandeur	Unité	Symbole	Définition
Energie	Joule	J	Kg m2 s^{-2}
Force	Newton	N	Kg m s^{-2}
Pression	Pascal	Pa	N m^{-2}
Charge	Coulomb	C	A s
Potentiel	Volt	V	J C^{-1}

Grandeur	symbole	Unité	dimensions
vitesse	v	m/s	$L T^{-1}$
accélération	a	m s^{-2}	$L T^{-2}$
volume	V	m^3	L^3
fréquence	f	hertz (Hz)	T^{-1}
force	F	newton (N)	$M L T^{-2}$
masse volumique	r	kg/m^3	$M L^{-3}$
énergie, travail	W	joule (J)	$M L^2 T^{-2}$
puissance	P	watt (W)	$M L^2 T^{-3}$
moment d'une force	M	N m	$M L^2 T^{-2}$
pression	p	pascal (Pa)	$M L^{-1} T^{-2}$
viscosité dynamique	h	Pa.s	$M L^{-1} T^{-1}$
viscosité cinématique	n	m^2/s	$L^2 T^{-1}$
tension superficielle	A	kg s^{-2}	$M T^{-2}$
débit masse	q_m	kg/s	$M T^{-1}$
débit volume	q_V	m^3/s	$L^3 T^{-1}$
chaleur, enthalpie	Q, H	J	$M L^2 T^{-2}$
Entropie	S	J/K	$M L^2 T^{-2} Q^{-1}$
Conductivité thermique	l	W m^{-1} K^{-1}	$M L T^{-3} Q^{-1}$
Coefficient global d'échange thermique	K	W m^{-2} K^{-1}	$M T^{-3} Q^{-1}$
Capacité thermique	C	J/K	$M L^2 T^{-2} Q^{-1}$

Première partie : Physique de l'eau et des solutions en milieu biologique, phénomène de surface

Chapitre 1 : Les solutions bioélectrolytiques

1. Définitions et propriétés des solutions électrolytiques

a. définition d'une solution

- ✓ Bien que les divers auteurs différent beaucoup d'opinion sur la définition d'une solution, il semble qu'on puisse s'accorder sur la suivante : la dispersion d'un « corps dissous » dans un milieu convenable, le « solvant ».
- ✓ On appelle solution tout mélange homogène en phase condensé de divers composés généralement dans un liquide jusqu'au stade moléculaire.

b. Définition d'une solution électrolytique

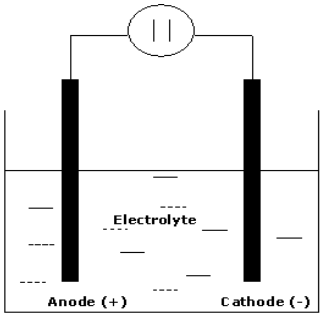
Une solution électrolytique est obtenue en dissolvant une substance appelée soluté dans un liquide appelé solvant. Le soluté peut être un solide, un liquide ou un gaz. Si le solvant est l'eau, la solution obtenue est une solution aqueuse.

Une solution électrolytique est une solution contenant des ions. Elle conduit le courant et elle est électriquement neutre.

Les ions sont des atomes ou des molécules qui sont chargés. Il existe deux sous familles:

- ✓ Les cations : les ions sont alors chargés positivement
- ✓ Les anions: les ions sont alors chargés négativement

Par conséquent en appliquant un champ électrique entre deux électrodes d'une cellule contenant une solution électrolytique les cations (ions positifs) se déplacent vers la cathode (électrode négative) et les anions (ions négatifs) se déplacent vers l'anode.



c. Types des électrolytiques

- ✓ Électrolytiques forts : des matières qui se dissocient complètement dans l'eau donnant des solutions, de bonne conductivité électrique (comme les bases et les acides forts).
- ✓ Électrolytes faibles : des matières qui se dissocient partiellement dans l'eau donnant des solutions de faible conductivité électrique (comme les bases et les acides faibles).

2. Grandeurs physiques

2.1. Migration des ions

Un champ électrique appliqué à la solution provoque un mouvement des ions de la solution électrolytique et entraîne le passage d'un courant dit de migration.

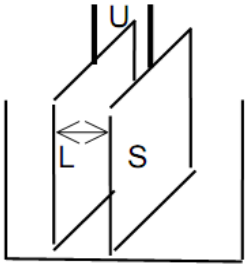
La quantité d'électricité transportée par les ions est répartie proportionnellement à :

- Leur concentration;
- Leur charge;
- La vitesse à laquelle ils se déplacent (mobilité).

2.2. Conductivité des solutions électrolytiques

- **Principe**

Lorsqu'on applique une différence de potentiel (U) sur deux lames parallèles plongées dans une solution ionique on peut enregistrer un courant électrique (I). La solution dans ce cas est conductrice avec une résistance électrique (R).



Lorsqu'un courant électrique traverse une solution électrolytique, le transport des charges est dû au mouvement des ions, aussi bien de ceux qui sont chargés positivement que de ceux qui sont chargés négativement. Dans un conducteur métallique ce sont les électrons (charges négatives) qui sont responsables de la conduction.

- ✓ La conductivité L, d'un conducteur est l'inverse de sa résistance R : L = 1/R
- ✓ La conductivité est exprimée en ohm^{-1} (Ω^{-1}) ou Siemens (S) et la résistance en Ω.
- ✓ La résistance d'un conducteur est donnée par:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

où *p* est la résistance spécifique, c'est à dire la résistance d'une colonne de liquide d'un cm^2 de section A, droite et d'un cm de longueur l.

L'inverse de la résistance spécifique est appelée conductivité spécifique k, et s'exprime en S/cm. Elle s'applique surtout pour les solutions d'électrolytes. $k = 1/p$

La conductivité molaire (ou équivalente) d'une solution est défini par le rapport de la conductivité spécifique à la concentration exprimée en mol/L.

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{C}$$

- **Mesure de la conductivité d'une solution**

La conductivité d'une solution est une mesure de la capacité d'un soluté à transporter une charge.

La conductivité d'un électrolyte résulte de la mobilité des ions à l'intérieur de la solution.

La conductivité d'une solution est déterminée en mesurant sa résistance électrique R.

Unité de R: ohm (Ω).

Suivant la loi d'Ohm: U = R.I

La résistance d'un conducteur électrique qui est dans ce cas le volume de la solution contenu entre les deux lames de surface (S) et d'épaisseur (L) est : R = *p*. L/S avec *p* résistivité du milieu.

Le transport du courant dans une solution électrolytique étant assuré par l'intermédiaire de tous les ions, la conductivité d'une solution dépendra donc essentiellement :

- ✓ du nombre d'ions présents, c'est-à-dire de la concentration ;
- ✓ des caractéristiques propres à chaque type d'ions à savoir leur charge et leur mobilité.

On distingue ainsi:

- **Conductivité molaire**

Constatant, tout au moins pour des concentrations peu élevées, on peut définir une conductivité s'affranchissant de la concentration en divisant par la concentration molaire.
On définit ainsi la conductivité molaire Λ_m par: $\Lambda_m = \chi/C.1000$ où Λ_m en Ω^{-1} cm^2 mol^{-1} et C est la concentration en mol/L. (On multiplie par 1000, car χ concerne la conductivité d'un mL de solution).

- **Conductivité équivalente**

Pour s'affranchir de la charge des ions, on définira la conductivité équivalente par : $\Lambda = (\chi/C.z).1000$ où z: charge commune.

2.3. Viscosité

a. Définitions

✓ L'eau, l'huile, le miel coulent différemment : l'eau coule vite, mais avec des tourbillons ; le miel coule lentement, mais de façon bien régulière. En effet, la viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière.

✓ La viscosité se manifeste chaque fois que les couches voisines d'un même fluide sont en mouvement relatif, c'est à dire lorsqu'il s'établit un gradient de vitesse.

✓ La viscosité est la grande facilité avec laquelle les différentes couches d'un fluide se déplacent les unes par rapport aux autres.

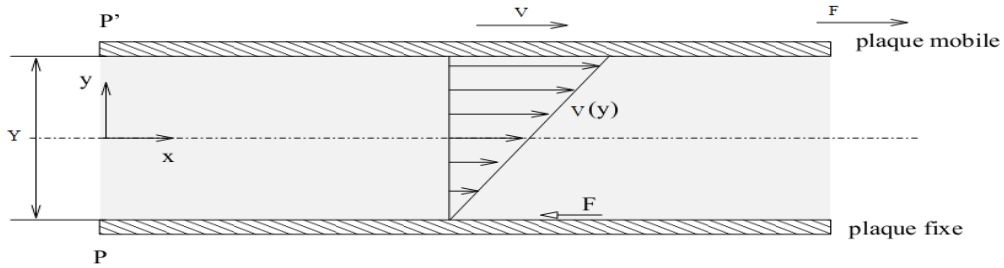
✓ Elle est l'expression des forces mécaniques de frottement à l'intérieur du fluide et des forces de liaisons intermoléculaires qu'il faut rompre pour mobiliser les unes par rapport aux autres les molécules d'un fluide en écoulement.

✓ La fluidité est l'inverse de la viscosité

b. Le coefficient de viscosité

b1. Principe

La définition du coefficient de viscosité découle de la formule de Newton, fondée sur le modèle de plusieurs plans superposés de surface S, distants d'un espace dy et dont le plan supérieur est animé d'une vitesse v.



Les plans successifs étant retenus entre eux par les forces de frottement, il s'établit entre eux une force de cisaillement F responsables de la diminution de la vitesse de déplacement des plans successifs d'une valeur dv.

Lorsqu'on passe de l'un à l'autre, on définit ainsi le gradient de vitesse dv/dx et la formule de Newton définit le coefficient de viscosité η comme étant le coefficient de proportionnalité qui relie la force de cisaillement au gradient de vitesse par l'intermédiaire de la surface des plans qui frottent l'une sur l'autre :

$$\tau = \frac{dF}{dS} = \eta . \frac{\partial v}{\partial \mathbf{y}}$$

b2. Dimension et Unités du coefficient de viscosité:

η= F.dy/Sdv

L'unité : S.I est le Kg/m.s ou Poiseuille

1 Poiseuille= 10 Poise

b.3 Facteurs modifiant le coefficient de viscosité

b.3.1. Pour un gaz ou liquide pur:

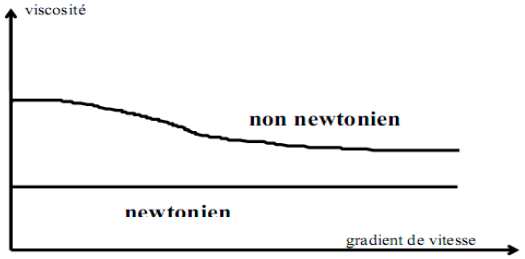
- Nature du fluide et de l'écoulement
  - ✓ Nature du fluide :

* Les fluides newtoniens : le coefficient de viscosité est constant quelque soit le gradient de vitesse.

Exemple de l'eau: quand on tourne une cuillère dans un bol, la résistance à l'avancement ne change pas si on change la vitesse de rotation.

* Les fluides non newtoniens : la viscosité diminue lorsque le gradient de vitesse augmente.

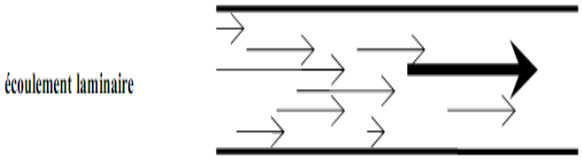
Exemple, on remue du yogourt dans un pot: il devient moins visqueux si on le bat rapidement (il se fluidifie).



Un exemple typique de fluide non newtonien est celui d'une solution macromoléculaire dans laquelle les molécules sont disposées dans tous les sens à faible vitesse circulatoire (viscosité élevée) mais s'orientent dans une direction préférentielle (dans le sens du courant) à vitesse plus élevée (viscosité moindre dans cette situation). Le sang est également un liquide non newtonien, alors que les liquides purs et les solutions micromoléculaires sont en général newtoniens.

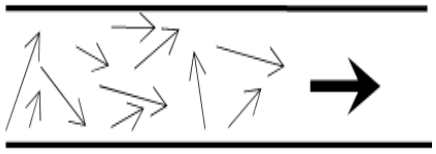
- ✓ Nature de l'écoulement:

* Ecoulement laminaire : dans ce cas toutes les particules se déplacent dans une direction parallèle au sens général de l'écoulement, ce qui veut dire que tous les vecteurs vitesse individuels sont parallèles entre eux et parallèles au vecteur vitesse moyenne;



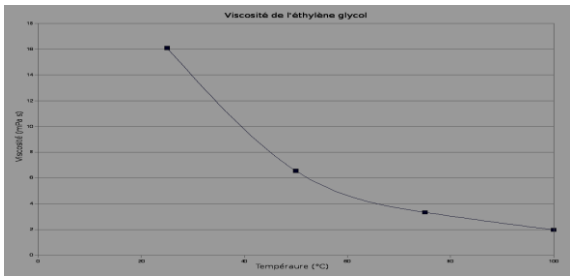
* Ecoulement turbulent : les vecteurs vitesse peuvent prendre toutes les directions, ce qui se traduit par l'apparition de tourbillons, mais la résultante de ces vitesses reste malgré tout dirigée dans le sens global de l'écoulement.

écoulement turbulent



- Effet de la température sur la viscosité

  Dans un liquide, la viscosité décroît rapidement en fonction de la température



b.3.2. Pour des solutions et suspensions:

- **Solutions micromoléculaires**

Le coefficient de viscosité dépend de :

- ✓ la nature du solvant;
- ✓ la nature du ou des solutés;
- ✓ la concentration du ou des solutés;
- ✓ la température.

- **Solutions micromoléculaires:**

Le coefficient de viscosité dépend de :

- ✓ la nature du solvant;
- ✓ la nature du ou des solutés;
- ✓ la concentration du ou des solutés;
- ✓ la température.

- **Solutions macromoléculaires et suspensions:**

Particule: taille > 10^{-7} m (visible au microscope optique)

Exemple de particules en suspension: Globules rouges, globules blancs……

Solvant: plasma

Macromolécule : taille< 10^{-8} m (invisible au µ.o)

* Exemple de macromolécules protéiques:

- ✓ Albumine
- ✓ Globulines(alpha1,alpha2,Béta1,Béta2)
- ✓ Fibrinogène

* Le coefficient de viscosité dépend de :

- ✓ la viscosité du solvant,
- ✓ la forme de la suspension ou de la macromolécule
- ✓ du volume relatif.

Tous ces paramètres sont réunis dans la relation

$$\eta = \eta_0 (1+K\Phi)$$ Loi d'EINSTEIN

η : coefficient de viscosité de la solution ou de la Suspension

η_0: coefficient de viscosité du solvant

K : facteur dépendant de la forme de la macromolécule :

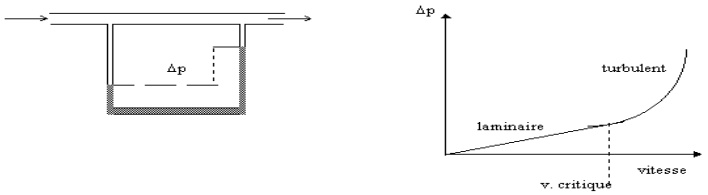
K = 2,6 pour les macromolécules de forme sphérique

K > 1000 pour les macromolécules de forme linéaire

Φ : volume relatif: C'est le rapport du volume des macromolécules sur le volume total de la solution ou suspension.

c. Le nombre de Reynolds

On augmente progressivement la vitesse d'un fluide qui coule dans un tube, on évalue sa vitesse par la différence de pression mesurée entre deux points. L'écoulement est d'abord laminaire. A partir d'une certaine valeur de la vitesse, il devient turbulent.



Les conditions dans lesquelles le régime d'écoulement d'un fluide se modifie, notamment pour passer d'un régime laminaire vers un régime turbulent, font appel à quatre variables qui participent à la définition du régime d'écoulement :

- ✓ la vitesse circulatoire moyenne : Vm
- ✓ le diamètre du tuyau : d
- ✓ la masse volumique du liquide : ρ
- ✓ la viscosité du liquide : η

Le régime aura tendance à être turbulent lorsque la vitesse moyenne augmente, lorsque le diamètre du tuyau augmente et lorsque la masse volumique du liquide augmente; la dernière variable, au contraire agit en sens inverse : le régime sera d'autant plus volontiers turbulent que la viscosité sera plus faible, c'est à dire que le liquide sera plus "fluide".

Le rapport entre force d'inertie et la force visqueuse est représenté en ordre de grandeur par le nombre de Reynolds R.

$$\mathbf{R = \rho v_m d / \eta}$$

- ➢ Quand R <<1, la force visqueuse est dominante
- ➢ Quand R >>1, la force d'inertie est dominante

Le nombre de Reynolds est un nombre sans dimensions et selon les valeurs qu'il prend (dans le système international) on pourra caractériser la probabilité pour un écoulement d'être laminaire ou turbulent :

- ✓ si R < 2400 le régime est probablement laminaire
- ✓ si R > 3000 le régime est probablement turbulent
- ✓ si 2400 > R > 3000 le régime instable (intermittent), c'est à dire qu'il peut être aussi-bien laminaire que turbulent, en fonction des conditions extérieures : par exemple des vibrations extérieures peuvent conduire à faire passer un régime laminaire instable vers un régime turbulent.

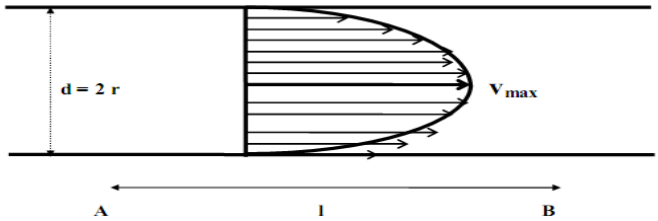
La valeur seuil de 2400 permet de définir une vitesse dite "vitesse critique" en dessous de laquelle le régime est probablement laminaire et au-dessus de laquelle il aura tendance à devenir instable, avec donc une possibilité de devenir turbulent :

$$v_c = 2400\,\eta / \rho\, d$$

d. Loi de Poiseuille

Le régime laminaire, dans le cas d'un liquide newtonien, suit une loi qui précise que:

- la vitesse maximale se situe dans l'axe du tuyau
- la vitesse décroît lorsqu'on s'approche des parois du tuyau
- le profil des vitesses (l'extrémité des vecteurs vitesse) est parabolique.



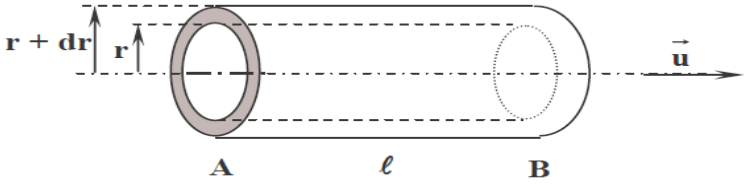
Si l'on considère alors deux points A et B sur ce conduit séparés par une distance l, il existe, du fait des frottements, une "perte de charge" (pression + énergie potentielle liée à l'altitude + énergie cinétique) qui est donnée par la loi de Poiseuille :

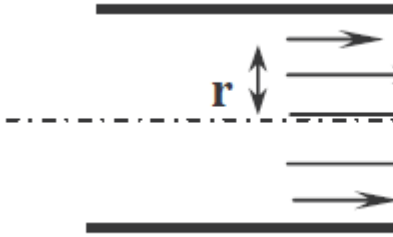
$$v_{max} = r^2 / 4\eta \,.\, \Delta P / \Delta l$$

Cette même loi permet également de trouver le débit d'écoulement par intégration des différentes vitesses sur le profil parabolique de section du tuyau:

$$D = \frac{\Delta P . \pi}{8 n l} . r^4$$

- **Evaluation de la perte de charge**





$$Q = \frac{\pi}{8\eta}\frac{\Delta p}{\ell} a^4 \Rightarrow \frac{\Delta p}{\ell} = \frac{8\,\eta\, Q}{\pi\, a^4}$$

On détermine la viscosité η d'un fluide en mesurant la perte de charge Δp/l pour un débit Q connu (viscosimètre)

2.4. Osmolarité

a. Définitions

✓ **Pression osmotique:** la pression exercée par les particules en solution, et responsable de l'osmose.

✓ **Osmose:** mouvement d'eau à travers une membrane semi-perméable, du compartiment le moins concentré en particules en solution vers le compartiment le plus en particules en solution.

✓ **Osmolarité :** l'osmolarité d'une solution est le nombre de moles de particules en solution dans 1 litre de solution. Un osmole (osm) correspond à une mole de particules.

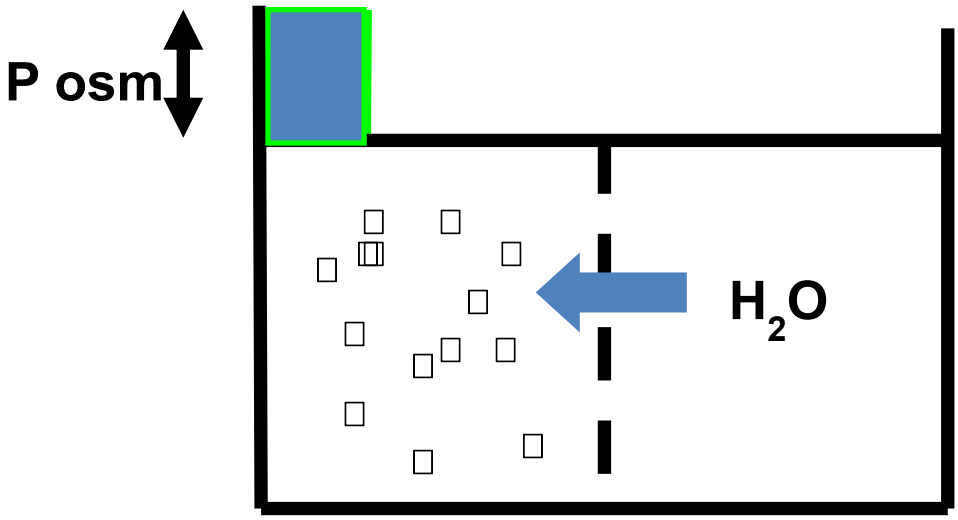
✓ **Molarité** : c'est la concentration exprimée en moles par litre de solution. Une solution qui contient une mole par litre est une solution molaire.

✓ **Molalité**: c'est la concentration exprimée en moles par kg d'eau. Une solution qui contient une mole par kg d'eau est une solution molale.

✓ **Osmolarité d'une solution par rapport à une autre**

- Iso-osmotique : quantité identique de solutés par volume
- Hyperosmotique : plus élevée
- Hypo-osmotique : plus basse

Donc on peut définir l'osmolarité comme étant la force exercée par une concentration de substances dissoutes vis-à-vis d'une membrane semi-perméable.



b. coefficient osmotique

on peut calculer l'osmolarité à l'aide de la formule suivante: osmolarité = (n/V).i.Φ; n: nombre de moles de soluté; V: volume; n/V = molarité de la solution; i : nombre de particules formées par dissociation du soluté; (phi) : coefficient osmotique ou le facteur de correction: $\Phi \leq 1$ ($\Phi = 1 \leftrightarrow$ 100% de dissociation)

exemples : $MgCl_2$: $\Phi = 0,89$ i = 3, NaCl : $\Phi = 0,93$ i = 2

c. Loi de van't Hoff

✓ **Définition**

La pression osmotique d'une solution est donnée par la loi de van't Hoff, dérivée de la loi sur les gaz parfaits.

$$p = R.T.(n/V).i.\Phi$$

R : constante des gaz parfaits

T : température

n: nombre de moles de soluté

V: volume (!!! l'unité internationale de volume est le m^3, et non le litre)
i : nombre de particules formées par dissociation du soluté
Φ (phi) : coefficient osmotique = facteur de correction

- ✓ **Unité**

Calcul de la pression osmotique en unités internationale : Pascal (Pa)

$$p = R.T.(n/V).i.\Phi$$

1 atm = 101,3 kPa
R = 8,314 (UI)
T : en Kelvin (0 K = -273,15°C ; 1 K = 1°C)
n : sans unité; i : sans unité F : sans unité; V : en m^3.

- ✓ **Osmolarité d'un soluté**

osmolarité = molarité x(i.Φ)

- ✓ **Osmolarité d'un mélange de solutés**
- ✓ **Osmolarité totale = S osmolarité de chaque soluté**

Dans le cas d'une solution contenant des solutés perméants et non perméants, la pression osmotique à l'équilibre est due aux solutés imperméants.
Osmolarité efficace : osmolarité des solutés non perméants.

2.5. Solubilité

a. Notion de solubilité-saturation:

Un morceau de sucre placé dans de l'eau disparaît dans celle-ci, on dit alors qu'il se dissout; le sucre est donc soluble.

Toutefois si on met une grande quantité de sucre dans un petit volume d'eau, la totalité du sucre ne se dissout pas: la solution de sucre est dite alors saturée.

b. Définition de la solubilité:

.....La solubilité S d'un cristal ionique (un sel peu soluble) dans l'eau est le nombre de moles du composé ionique capable de se dissoudre dans un litre de solution exprimé en mol L^{-1}.

c. Principe

Pour qu'un solide soit soluble dans un solvant, il faut qu'il existe entre les particules du solide et celles du solvant des forces d'attraction. L'eau est une molécule polaire, elle exerce des forces d'attraction importantes sur les particules du solide, c'est pourquoi elle est un bon solvant.

La molécule d'eau étant un dipôle permanant, l'association de ces dipôles entités électrique entraine le phénomène d'hydratation, qui conduit à la formation de solution.

Trois types de forces sont à considérer:

- ✓ Forces entre les molécules d'eau elles-mêmes: eau-eau
- ✓ Forces entre les molécules d'eau et le soluté: eau-soluté
- ✓ Forces entre les molécules de soluté elles-mêmes: soluté - soluté

La solubilité d'un corps quelconque dépond de l'abondance relative des propriétés hydrophiles et hydrophobes qui y sont présentes. Plus de caractères aliphatique du corps augmente, plus ses fonctions/propriétés hydrophobes vont croitre, alors sa solubilité dans l'eau sera réduite en conséquence.

On parle de caractères lyophiles et/ou lyophobes, si le solvant en question est autre que l'eau. En d'autres termes, de l'ordre de grandeur des forces précitées, dépondra la solubilité ou non de ce corps dans l'eau.

Ainsi les ions de chaque opposée sont séparés par les dipôles; ces derniers agissent par le pole opposé à la charge à séparer. Les entités ioniques ainsi dissoutes (cations et anions) sont transportée aux pôles opposé d'un courant électrique continu (conductivité électrique). Plus le diamètre de ces particules chargées est petit, plus le nombre de dipôles qui les entourent, augmente.

Par conséquent avec un ion plus petit, la gaine d'hydratation est plus importante et la mobilité électrique se trouve ralentie, réduite: le potentiel d'électrode devient plus faible (définition de la série électrochimique des ions).

d. Solubilité des corps polaires

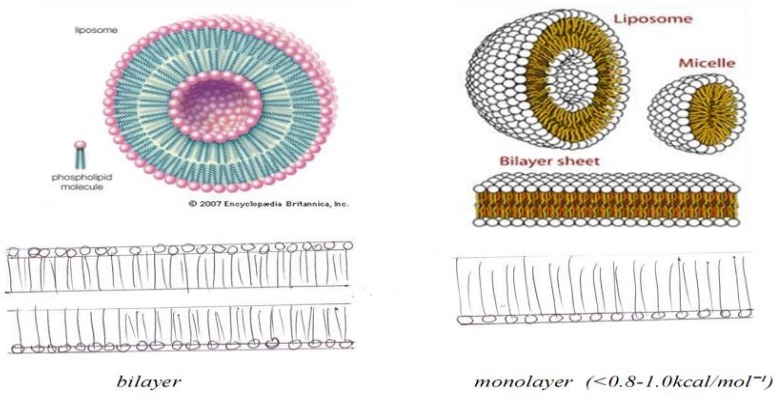
Dans ce cas bien précis, se sont les interfaces O-H qui permettent la solubilisation des composés comportant des groupements polaires, tels que: NH, COOH, OH, etc… la formation de ponts hydrogène entre les atomes de H et/ou O de la molécule d'eau et les atomes électronégatifs des corps polaires en question, comme N, F, O.

Tous les composés polaires, donc hydrophiles sont solubles dans l'eau grâce à l'échanges de charges électriques partielles présentent au niveau des ponts hydrogènes.

e. Solubilité des corps apolaires

Par définition, les corps apolaires sont hydrophobes, donc insoluble dans l'eau. Les corps gras de la matière vivante s'organisent (se structurent spatialement) pour co-exister avec l'eau, donc d'être présent dans les milieux aqueux de la cellule vivante.

Les formations micellaires, les monolayers, les bilayers sont autant de « phénomènes » structuraux qui expliquent l'interaction entre eau-corps polaire . Ce sont les interactions dites hydrophobiques, les forces de Van der Waals.



bilayer *monolayer (<0.8-1.0kcal/mol⁻¹)*

La solubilisation dans l'eau, d'un corps apolaire peut être augmenter par l'atténuation du caractère aliphatique ou hydrophobe du composé en question (formation micellaire des acides biliaires, ajout de réaction hydrophile, processus de glucoronisation, etc…)

Pour établir le pont hydrogène, les radicaux suivants facilitent la formation:

- carbonyl *–COOH* (acide gras)
- hydroxyl *–OH* (sucres)
- peptidyle *-CO-NH* (protéines)
- amine *-NH* (acide nucléiques)

D'où l'importance structurale de la molécule d'eau dans le maintien et la stabilité des conformations natives des biomolécules, ce qui garantit leurs propriétés biologiques et fonctionnelles.

2.6. Résistivité

a. Définition

Lorsqu'un objet solide se déplace dans un fluide, il subit de la part de ce dernier une force de frottement qui s'oppose à son mouvement. Cette force dépond de la vitesse relative du corps et du fluide, et est due à la viscosité du fluide.

Pour caractériser le mouvement, il est utile de définir un autre nombre de Reynolds.

$$N'_R = \frac{\rho v L}{\eta}$$

ρ : masse volumique; Ƞ : viscosité du fluide; L : dimension caractéristique de l'objet;
v : vitesse de l'objet par rapport au fluide

- ✓ **Cas des vitesses faibles Loi de Stokes**

L'écoulement autour du solide est alors globalement laminaire.

Si $N'_R < 1$, l'expérience montre que la force visqueuse F_v est proportionnelle à v, le coefficient de proportionnalité dépendant de la forme et des dimensions de l'objet, ainsi que de la viscosité Ƞ du fluide.

Pour une sphère de rayon a, la force visqueuse est donnée par une loi simple, la loi de Stokes:

$$F_v = 6 \pi \eta a v$$

Pour un objet de forme quelconque, on peut utiliser un rayon équivalent.

- ✓ **Cas des vitesses moyennes**

Il existe une région de turbulence derrière l'objet.

Si $\mathbf{1 \leq N'_R \leq 10}$ l'expérience montre que la force visqueuse F_v est proportionnelle à v^2, elle s'exprime de la façon suivante: $F_v = C_x S\rho v^2/2$

S est la section droite de l'objet et C_x est le coefficient de résistance aérodynamique.

- ✓ **Cas des vitesses très élevées**

Lorsque la vitesse est très élevée, on peut atteindre des valeurs $N'_R \approx 10^6$, la force augmente très vite car il apparait de la turbulence tout autour de l'objet.

Exemple: Calcul de la solubilité S d 'un sel de type AB

$K_{SP} = [A] \times [B] = S^2$

donc, $S = \sqrt{K_{SP}}$

3. Applications biologiques

3.1. Viscosité du sang

a. Propriétés de sang

Le sang est considéré comme une suspension de globules, essentiellement rouges (GR) dans du plasma (solvant) on peut distinguer les grandeurs suivantes :

Φ=Volume GR/Volume Sang = Hématocrite=Ht

ηsang= ηplasma (1+KΦ)

ηsang= ηplasma (1+2,6Ht)

La viscosité du sang (ηsang) augmente quand :

- ηplasma augmente
- Ht augmente : polyglobulie (Nbre GR augmente: Polyglobulie), NB: Ht diminue en cas d'anémie
- Lors d'une baisse de température

Cette augmentation de viscosité entraîne une mauvaise circulation au niveau des extrémités responsable d'engelures.

Le plasma est une solution de macromolécules protéiques contenant :

• Albumine

• Globulines(alpha1, alpha2, Béta1, Béta2)

• Fibrinogène

La viscosité du plasma augmente en cas d'inflammation où il y'a surproduction des macromolécules linéaires : fibrinogène, alpha 2 globulines, ou en cas d'injection de macromolécules linéaires : les Dextranes

b. Régime d'écoulement dans les vaisseaux en cas de sténose

Si le rétrécissement de l'artère est provoqué, la vitesse localisés augmente puisque le débit est constant. en effet, une turbulence naitra au niveau de la sténose. On note ainsi, une turbulence qui est accompagnée d'un souffle systolique plus au moins frémissement palpable (vibration de l'artère).

Lorsqu'on parle de sténose carotidienne, on s'intéresse à la carotide interne, celle qui irrigue le cerveau. Lorsque celle-ci commence à se boucher, il y a un risque que le cerveau ne reçoive plus suffisamment de sang, c'est ce qu'on appelle un accident vasculaire cérébral.

c. Régime d'écoulement dans les vaisseaux en cas d'anémie

- ✓ La viscosité du sang diminue $v_c = 2400/\rho d$
- ✓ Le cœur augmente son débit pour continuer à oxygéné les tissus
- ✓ Conditions favorables d'apparition d'une turbulence et donc un souffle systolique (auscultation aire cardiaque d'un sujet anémique).

d. Régime d'écoulement dans les vaisseaux au repos

- ✓ Vitesse moyenne dans l'aorte (V_{moy}: 25-30 $cm.s^{-1}$
- ✓ Vitesse critique (Vc): 48 $cm.s^{-1}$
  (d=2 cm, ρ =1 $g.cm^{-3}$ et $\eta = 4.10^{-3}$ Pa.s)
  Vc>Vmoy ⟶ flux laminaire
- ✓ Pour des vaisseaux plus petits (vitesse est plus faible) on a aussi un flux laminaire donc l'auscultation est silencieuse.

e. Régime d'écoulement dans les vaisseaux à l'exercice intensif

- ✓ Débit cardiaque augmente
- ✓ La vitesse du sang augmente
- ✓ Pas rare d'entendre des souffles systoliques nullement pathologiques chez les sujets normaux

f. Conduction du courant électrique dans les milieux biologiques

A priori, les liquides biologiques et les tissus vivants, par la quantité d'eau qu'ils renferment, et tous les ions qui sont présents dans la solution, se comportent comme des solutions aqueuses ioniques. C'est le déplacement des ions qui assure le passage du courant électrique.

La mesure de la conductivité des liquides biologiques ne présente pas de difficulté majeure, si ce n'est qu'il faudra tenir compte de la présence des protéines qui vont gêner les déplacements ioniques.

Par contre, les tissus vivants comportent des membranes qui vont gêner, voire même empêcher, la migration des ions, ce qui conduira a une conduction différente selon que l'on utilise un courant continu ou un courant alternatif.

Un condensateur parfait ne laisse absolument pas passer le courant ionique. Evidemment on n'est jamais en présence d'un condensateur parfait dans l'organisme. Mais il n'empêche que les différentes membranes vont opposer une grande résistance au passage d'un courant continu. Le résultat de l'expérience nous donnera donc une resistance apparente.

Par contre si on utilise un courant alternatif de très haute fréquence (de 1000 a 10000Hz), il n'y aura plus de phénomène de polarisation et on pourra mesurer la résistance réelle des tissus étudies.

Ainsi, le dosage des liquides biologiques peut être effectuer si on met un liquide biologique dans la cuve du pont de Kohlrausch. Donc on pourra déterminer la concentration totale des ions que l'on trouve par exemple dans le plasma sanguin.

La difficulté c'est que les protéines vont ralentir le déplacement des ions, et on sera donc amène a calculer une conductivité corrigée a partir de la conductivité mesurée en faisant intervenir la concentration pondérale P en protéines exprimée en g/L.

$$\chi_{cor} = \chi_{mes} * \frac{100}{100 - 0{,}22P}$$

On peut constater, que la conductivité augmente avec la température.
Effectivement si T augmente, la viscosité η diminue. Si η diminue, la mobilité u augmente, donc χ augmente aussi.

Chapitre 2 : Etude des interfaces solides-liquides

1. Définition d'interface

L'interface est une surface de séparation entre deux milieux à la traversée de laquelle certaines variables physiques vont subir une discontinuité (ou une condition de saut).

2. Echange ioniques interface solide-liquide

Les corps solides comme les liquides possèdent de l'énergie superficielle. Cette énergie est définie par le travail moyen qu'il faut fournir pour créer de façon réversible et isotherme 1cm^2 de surface apparente. $\Delta W = \sigma.\Delta S$.

Un solide trempé dans un liquide peut en ressortir soit couvert d'une pellicule liquide, on dit alors qu'il y a mouillement comme il peut ressortir sec et dans ce cas on dit que le solide n'est pas mouillable.

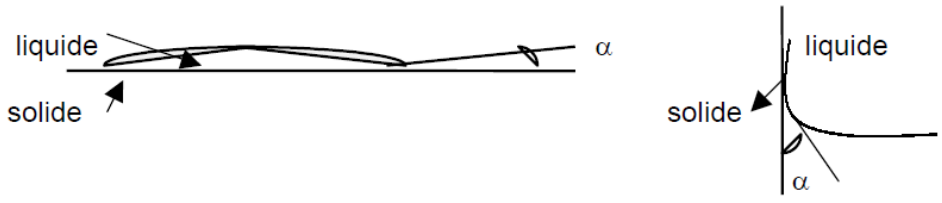
L'énergie totale du système qui définie ces caractéristiques de contact représente le travail qu'il faut fournir pour séparer le liquide du solide sur une surface de 1 cm^2.

2.1. Angle de raccordement d'un solide à un liquide

a. Mouillement et non mouillement

L'angle de contact d'un solide à un liquide (α) est défini par l'angle entre le plan du solide et la tangente à la surface libre du liquide et se mesure toujours à l'intérieur du liquide.

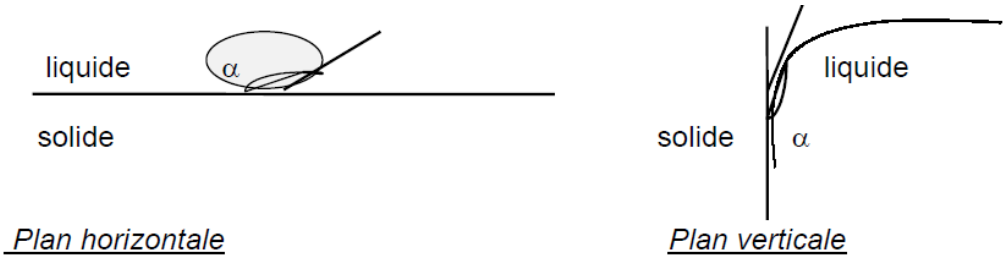
a1. $\alpha = 0$: cas de mouillement parfait (cas de l'eau pure avec du verre propre)



Plan horizontale *Plan verticale*

a2. $0 < \alpha < \pi / 2$: Cas de mouillement partiel (de l'eau avec du verre en présence d'impuretés)

a3. π / 2 < α < π: Cas de non-mouillement partiel (du mercure avec du verre en présence d'impuretés)



a4. α = π : cas de non-mouillement parfait (cas du mercure pure avec du verre propre)

Les cas (a1) et (a4) sont des cas limites, en pratique, l'angle de contact correspond soit au cas (a2) ou au cas (a3).

b. Agents mouillants

Ce sont des substances qui mises en solution dans un liquide favorisent le mouillement des solides pour ce liquide et agissent en formant une couche d'adsorption sur le solide.

Les propriétés mouillantes des sels biliaires étaient mises à profit dans la réaction de HAY destinée à détecter la présence de ces sels dans l'urine. Si on parsème la fleur du soufre sur la surface d'une urine ne contenant pas le sel biliaire, le soufre reste en surface, dans le cas contraire, la fleur de soufre tombe au fond.

c. Flottation

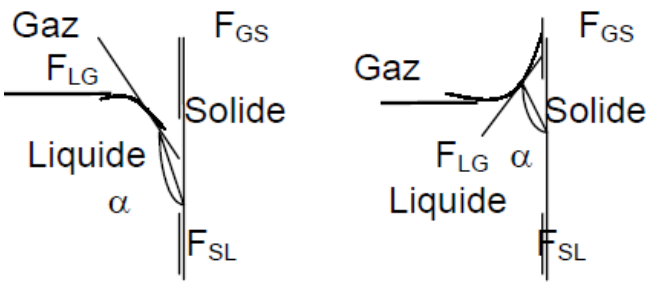
Une particule même plus dense que l'eau peut être maintenue en surface à condition de ne pas être mouillée. C'est le phénomène de flottation.

En bactériologie, l'étude des propriétés de flottation des bactéries permet d'avoir des renseignements sur les surfaces de celles-ci. Dans le groupe de Salmonella par exemple, les formes S (Smooth) ne sont pas flottables alors que les formes R (Rough) le sont.

La recherche des Bacilles de Koch dans l'urine où ils sont peu nombreux est possible grâce à leur propriétés non mouillables et donc facilement concentrées dans une mousse.

d. Relation de Young

Au voisinage des trois milieux (Liquide gaz solide), l'équilibre s'établis lorsque la résultante des forces agissantes sur l'élément (dL) au contact des trois milieux est nulle.



e. Adsorption

Lorsqu'on est en présence d'un flux gazeux à travers des particules solides, l'adsorption est dite gazeuse. Lorsqu'on est en présence d'un mélange liquide (solution), l'adsorption peut concerner certaines molécules et non pas d'autres, l'adsorption est dite sélective. Parmi les solides adsorbants on peut citer le charbon de bois, la silice, l'alumine... etc.

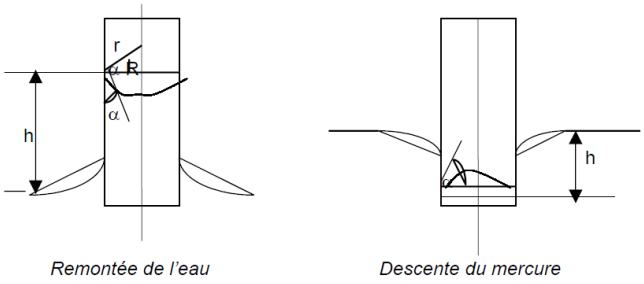
L'adsorption peut-être complète et peut aboutir au dégazage complet comme à la disparition totale d'un corps dissous dans une solution.

- **Adsorption physique:** Cette adsorption est liée aux forces de Van der Waals et correspond en générale à une faible énergie.
- **Adsorption chimique:** Cette adsorption est liée aux forces des liaisons chimiques (atomiques ou ioniques) leur énergie est donc plus importante.

f. Phénomène capillaire et loi de Jurin

L'apparition de l'angle limite aboutit à la formation d'une courbure de la surface du liquide au voisinage du plan du solide. Dans le cas des tubes capillaires cette courbure englobe toute la surface du liquide.

Lorsque le liquide est du type mouillant, la forme de la courbure est concave et lorsque le liquide est du type non mouillant la forme de la courbure est convexe.



Remontée de l'eau *Descente du mercure*

Soit r: le rayon de courbure

R: le rayon du tube

α: Angle de raccordement

La courbure du liquide en surface est une partie d'une sphère. La différence de pression alors entre l'intérieur et l'extérieur de la sphères est de [$2\sigma / r$]. A l'équilibre, cette pression est équivalente à la pression exercée par la colonne du liquide sur la surface de base du tube [$\rho.g.h$].

Le liquide se stabilise donc à un remontée ou une descente capillaire (h) selon la nature du liquide (mouillant ou pas) c'est à dire selon l'angle (α).

✓ Dans le cas de l'eau (mouillement): $0 < \alpha < \pi / 2 \Rightarrow \text{Cos}\alpha > 0 \Rightarrow h > 0 \Rightarrow$ remontée.

✓ Dans le cas du mercure (non-mouillement): $\pi / 2 < \alpha < \pi \Rightarrow \text{Cos}\alpha < 0 \Rightarrow h < 0 \Rightarrow$ descente.

g. Theorie de la double couche électrochimique

Il est très rare que la distribution des charges électriques dans une solution soit uniforme entre deux phases séparées par un isolant.

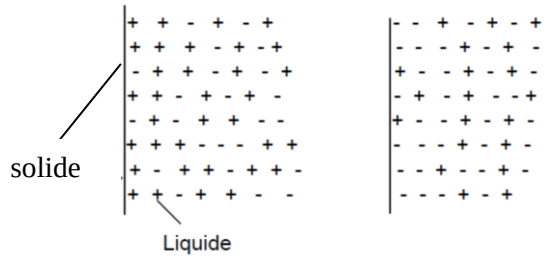
Chaque surface d'un solide (conducteur ou isolant) en contact avec de l'eau ou une autre solution ionique induit la formation des charges électriques portées par les molécules de la solution dont la distribution est graduelle de la surface en profondeur.

Une différence de potentiel apparaît alors entre la surface (interface solide-liquide) et la profondeur du liquide.

Cette charge superficielle est liée à la nature même de la matière et forme une densité ionique ou électronique majoritaire en surface (positive ou négative): hydroxyde de Fer [Fe^{3+}] forme des charges positives et les protéines par exemple forment des charges négatives.

L'effet de l'adsorption peut aussi induire la formation de cette charge et cela aura pour conséquence la formation d'une double couche électrochimique.

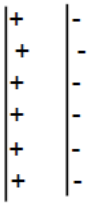
A proximité d'une surface solide, le liquide porte une charge électrique majoritaire en face de laquelle une charge opposée prend naissance pour sa neutralité électrique. La surface du liquide au contact avec le solide se trouve alors dans un niveau de potentiel électrique (V) décroissant en profondeur à quelques centaines d' A°.



Charges majoritaires (+) Charges majoritaires (-)

Suivant le modèle de Helmholtz, les charges électriques de valeurs absolues égales et de signes opposées se disposent de manière à neutraliser la surface et cela sous l'effet de l'attraction électrique de façon à former un condensateur plan de capacité (C). $C=\varepsilon.S/d$

ε: permittivité; S: surface des armatures ; d: distance entre les armatures



Le potentiel électrique

$$V = \frac{Q}{C} \Rightarrow v = \frac{Q.d}{\varepsilon.S}, \quad E = \frac{V}{d} \Rightarrow E = \frac{Q}{\varepsilon.S}$$

Un champ électrique d'intensité (E) apparaît alors entre la surface et la profondeur du liquide.

Selon ce modèle la charge superficielle est supposée fixe. En réalité, les charges superficielles peuvent diffuser en profondeur et vice versa.

Ces charges contenues dans un volume (v) de surface (S) et d'épaisseur (x) en forme de parallèle pipète rectangle.

3. Tension superficielle et d'écoulement des fluides

3.1. Introduction

Bien que l'acier ait une masse volumique plus de sept fois supérieure à celle de l'eau, on peut poser à la surface de l'eau une aiguille à coudre ou une lame de rasoir sans qu'elle ne coule au fond du récipient.

Certains insectes tels que les gerris se déplacent à grande vitesse (1 m/s) à la surface de l'eau comme s'ils glissaient sur un film souple.

Ces phénomènes donnent l'impression que la surface des liquides se comporte comme une membrane élastique tendue.

Le phénomène de tension superficielle fait apparaitre une grandeur intensive propre aux liquides, qui revêt une grande importance dans des cas bien définis.

Cette grandeur intervient principalement dans les phénomènes de capillarité et dans la formation des gouttes, des gouttelettes et des bulles, ainsi que dans les propriétés de mouillabilité des surfaces par les liquides.

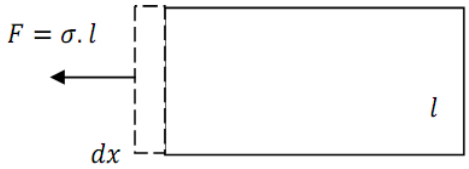
3.2. Définitions

Toute augmentation de surface dS nécessite une consommation d'énergie dW. Le coefficient de proportionnalité s'appelle « tension superficielle»: $dW=\sigma dS$.

Donc, de point de vu dimensionnel la tension superficielle représente une énergie par unité de surface en S.I. elle s'exprime en $J.m^{-2}$.

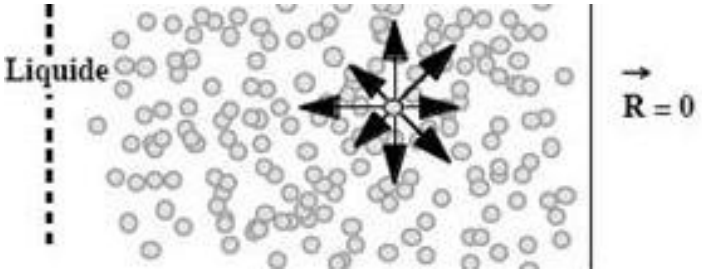
Une autre définition de la tension superficielle consiste à représenté σ comme force superficielle à la surface. Supposant une surface de liquide de longueur l l'énergie correspondante à une augmentation de surface $dS=ldx$ est : $dW= \sigma.l.dx= Fdx$.

La tension superficielle $\sigma=F/l$ apparaît comme une force par unité de longueur, elle s'exprime en $N.m^{-1}$ en S.I.



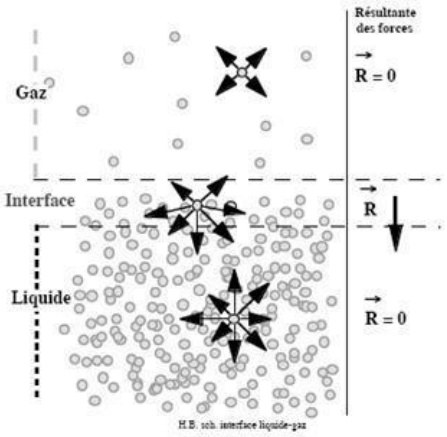
La tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre.

Au sein d'un liquide au repos, chaque molécule est soumise à l'attraction des proches voisines. La résultante de ces forces, dirigées dans toutes les directions, est nulle en moyenne

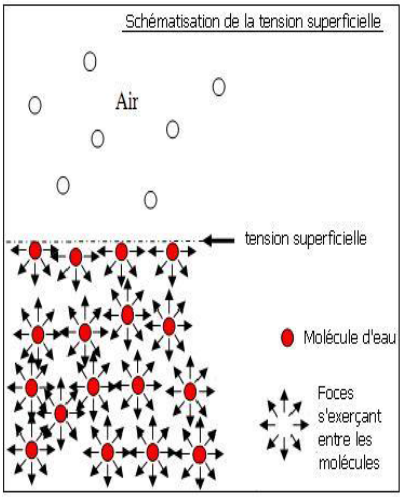


A la surface de séparation entre le liquide et le gaz qui le surmonte, les forces de cohésion ne présentent plus cette symétrie moyenne : chaque molécule subit de la part des molécules

placées à l'intérieur du liquide, des forces d'attraction dont la résultante, normale à la surface est dirigée vers l'intérieur du fluide, n'est compensée par aucune autre force.



Ces molécules de surface se comportent donc comme une membrane tendue sur les autres molécules, comme pour les retenir, membrane qui comprime le liquide dans certains cas. D'où le terme de tension superficielle. L'épaisseur de cette couche superficielle de molécules varie entre 1 et 100nm.



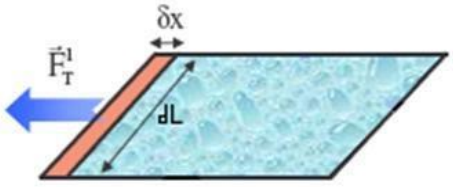
Ceci explique par ailleurs que tout liquide tend spontanément à diminuer sa surface. Ainsi se forment les gouttes et les bulles. La forme sphérique présente le plus faible rapport surface/volume.

3.3. Equations

Pour accroitre la surface il faut donc apporter de l'énergie. Il y a une proportionnalité entre le travail dW que l'on fournit et l'augmentation dA de l'aire de la surface liquide ; on écrit simplement : $dW = \sigma\, dA$, le coefficient de proportionnalité σ est appelé coefficient de la Tension superficielle.

Quand le liquide considéré est en contact avec un autre liquide non miscible, on définit de la même façon un coefficient de proportionnalité que l'on désigne par le terme de tension interfaciale.

Remarquons que l'énergie dépensée pour augmenter l'aire superficielle correspond au travail d'une force F: $dF = \sigma\, dl$



La tension superficielle est donc la force de traction par unité de longueur agissant sur un élément de surface, situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci. Elle est due à l'attraction entre les molécules et elle mesure la résistance à l'augmentation de surface.

3.4. Unités

La tension superficielle est mesurée par le quotient de la norme de la force f par la longueur l sur laquelle elle s'exerce.

L'unité de mesure de la tension superficielle est: $N.m^{-1}$ qui est équivalent aux ($J.m^{-2}$) ou (dyne/cm).

On notera que la tension superficielle diminue lorsque la température augmente : cela s'explique par le fait que les forces de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique.

4. Application en biologie : la respiration chez les êtres vivants

La fonction principale du poumon est de permettre des échanges gazeux, c'est-à-dire à l'oxygène de l'air atmosphérique de pénétrer dans le sang veineux et au gaz carbonique d'en sortir. En plus de cette fonction **hématosique**, le poumon exerce des fonctions d'épuration (élimination des particules pénétrant dans l'arbre aérien) et des fonctions métaboliques (rôle particulier joué par les cellules endothéliales).

La fonction hématosique est assurée d'abord par des échanges de gaz entre l'air ambiant et les alvéoles (ventilation), puis par le passage de ces gaz à travers la membrane alvéolo-capillaire (diffusion), enfin par le transport de ces gaz dans le sang (circulation). Ces 3 étapes vont être analysées successivement.

La surface des poumons est augmentée par la présence des alvéoles. La dilatation des poumons requiert un travail considérable car la tension superficielle qui colle les membranes alvéolaires est élevée.

Pour faciliter la ventilation, des surfactants réduisent la tension superficielle à la surface interne des alvéoles.

La présence de ces surfactants réduit le travail nécessaire à la dilatation des poumons : Lorsque l'alvéole se dilate, la concentration des surfactants par unité de surface diminue, la tension superficielle augmente. La résistance à la dilatation augmente et protège les alvéoles contre l'éclatement.

Chapitre 3 : Etude des interfaces liquides-gaz

1. Mise en évidence de l'interface liquide-gaz

Soit un liquide avec une surface libre en contact de l'aire. Une molécule à l'intérieur de liquide subit de la part de ces voisines des forces d'attraction (forces de Van der Waals). Son environnement étant symétrique, celles-ci en compensent, en conséquence la résultante est nulle en moyenne. A la surface, se n'est plus le cas: la situation est alors dissymétrique. Les attractions dues aux molécules du liquide sont beaucoup plus grandes que celles des molécules du gaz (moins nombreuses et plus éloignées) et tendent à faire replonger la molécule de la surface vers l'intérieur.

Il subsiste à la surface une résultante non nulle, dirigée vers l'intérieur du liquide.
Il faut donc fournir de l'énergie pour amener une molécule en surface et créer ainsi l'interface.

Il est courant de diviser l'interface gaz-liquide en trois parties distinctes :

- **Le ménisque:** zone centrale qui occupe l'essentiel du rayon du capillaire. Dans cette région, les équations de transport sont influencées par la pression capillaire.
- **La zone de transition:** lien entre le ménisque et le film adsorbé à la paroi. Le comportement du liquide est influencé par la pression capillaire et par l'effet des interactions avec la paroi, exprimé au travers de la pression de disjonction.
- **Le film adsorbé** sur la paroi du capillaire. Dans ce domaine, les interactions avec la paroi dominent les effets capillaires. Les équations résolues se basent généralement sur la théorie de la lubrification.

Nous devons donc tenir compte de deux pressions particulières dans la résolution de nos équations de transport : la pression capillaire et la pression de disjonction.

✓ **La pression capillaire**: c'est la différence de pression existant de part et d'autre d'une interface liée à l'existence d'une tension de surface.

✓ **La pression de disjonction:** Lorsqu'un fluide est proche d'un solide, des interactions physico-chimiques, principalement les interactions de Van der Waals, modifient l'écoulement du fluide. Pour les liquides, une technique courante consiste à prendre en compte ses interactions au travers d'un terme de pression appelée pression de disjonction [98]. L'impact de ces forces se marque principalement aux niveaux des interfaces entre le liquide et un autre fluide.

Le flux de gaz à travers l'interface entre gaz et liquide par unité de surface est donné par : $F=SK\Delta c$, S est la surface d'échange, K est la vitesse de transfert, Δc est le gradient de concentration.

Le transfert entre le gaz et l'eau se fait à travers un film d'eau en surface qui joue le rôle d'interface. Le gaz circule dans un sens et dans l'autre à travers cette interface. S'il y a des turbulences, la diffusion est beaucoup plus rapide, car la surface d'échange est beaucoup plus grande.

2. Dissolution des gaz, loi de Poiseuille, loi de Fick et applications biologiques

Les échanges possibles entre un solide ou un liquide et un gaz sont la *sublimation*, l'*évaporation* et la *condensation*. La sublimation d'un solide ou l'évaporation d'un liquide donnent naissance à une phase gazeuse dont la pression à l'équilibre est appelée *pression de vapeur saturante.* Cet équilibre correspond, en fait, à un échange incessant de molécules entre chaque phase : il y a autant de molécules qui passent en phase gazeuse que de molécules qui se condensent. Leur nombre par unité de temps et de surface (*n*) est égal au nombre de chocs de molécules gazeuses à l'interface.

Lorsque la phase gazeuse et la phase condensée sont de nature différente, il peut y avoir adsorption en surface, éventuellement suivie d'une dissolution en volume dont la cinétique est contrôlée par la vitesse de diffusion. À l'équilibre, la concentration du gaz en solution dans un liquide est, aux faibles teneurs, proportionnelle à la pression.

2.1. Loi de Fick

Elle décrit le rapport direct entre la diffusion d'un gaz, la surface à traverser et le gradient de concentration de part et d'autre de la surface à traverser. Cette loi établit également un rapport inverse entre la diffusion et l'épaisseur de la surface.

La diffusion d'un gaz à travers un tissu est régie par la loi de Fick: la diffusion est proportionnelle à la surface du tissu et inversement proportionnelle à l'épaisseur de ce tissu; elle est aussi proportionnelle au gradient de concentration de part et d'autre du tissu; elle est enfin proportionnelle à une constante de diffusion (D) qui tient compte des caractéristiques du gaz (cette constante est proportionnelle à la solubilité du gaz et inversement proportionnelle à la racine carrée de son poids moléculaire.

a. Diffusion du CO2.

La pression partielle de CO_2 dans l'alvéole est de 40 mm Hg, alors que la pression partielle de CO_2 dans le sang qui entre dans le capillaire pulmonaire est de 45 mmHg. Ce gradient de pression permet la diffusion du CO_2 du sang capillaire vers l'alvéole.

Dans des conditions physiologiques, les pressions partielles de CO_2 dans le sang et dans l'alvéole s'équilibrent alors que le globule rouge n'a parcouru qu'un tiers de la longueur du capillaire. Il existe donc de bonnes réserves de diffusion pour le CO_2 aussi.

2.2. Loi de Poiseuille

L'écoulement d'un gaz d'un point à un autre dépend directement du gradient de pression entre les deux points. Mais il est limité par la résistance lui opposée pas la voie conductrice. La résistance des voies aériennes (Rva) à l'air résulte de la friction de l'air sur la surface des voies aériennes.

L'inverse de la résistance est la conductance. C'est donc le gradient de pression atmosphérique et alvéolaire et la Rva qui influent sur l'écoulement de l'air pendant la respiration.

Ecoulement (ou flux) = différence de pression/résistance: $J = \Delta P/R$

A vitesse faible, on décrit un flux laminaire; a vitesse très élevée, le flux devient turbulent.

Flux laminaire:

La loi de Poiseuille permet d'établir la relation entre d'une part la résistance d'une voie cylindrique d'écoulement et d'autre part la distance à parcourir par le fluide (dans ce cas-ci un gaz), la surface à franchir et la viscosité du gaz.

$R = 8\ \eta\ l/(\pi\ r^4)$, R = résistance, η = coefficient de viscosité de l'air, l = longueur du conduit, r= rayon du tube

La résistance dépend donc en grande partie de la géométrie de la voie. Plus le rayon est petit ou plus longue et la voie, plus grande est la résistance qu'elle offre.

Tout comme pour les résistances électriques, les résistances à l'écoulement d'un gaz s'additionnent directement pour des voies placées en série (les unes après les autres; Rtotale=R1 + R2 + …) ou inversement pour des voies placées en parallèle (les unes à côté des autres; 1/Rtotale = 1/R1 + 1/R2 + … i.e. il y a addition directe des conductances).

S'agissant des voies respiratoires, ce sont plutôt les bronches de moyen calibre qui offrent la plus grande résistance. Le grand nombre de petites bronches et leur disposition en parallèle minimisent la résistance qu'elles peuvent offrir.

La Rva subit l'influence:

✓ Du volume pulmonaire; celui-ci fait subir une traction radiaire aux bronches comme aux vaisseaux extra-alvéolaires (volume bas: Rva élevé).

✓ Du tonus de la musculature lisse bronchique sur lequel peuvent agir divers médiateurs chimiques. Le muscle lisse bronchique est sous contrôle du tonus vagal. La stimulation cholinergique est bronchoconstrictive via les récepteurs muscariniques et la stimulation adrénergique est dilatatrice via les récepteurs β2. Il existe à ce niveau de nombreux autres récepteurs à différents médiateurs: récepteurs à l'histamine, à la sérotonine, aux leucotriènes, etc.

✓ De la densité et de la viscosité du gaz inspiré.

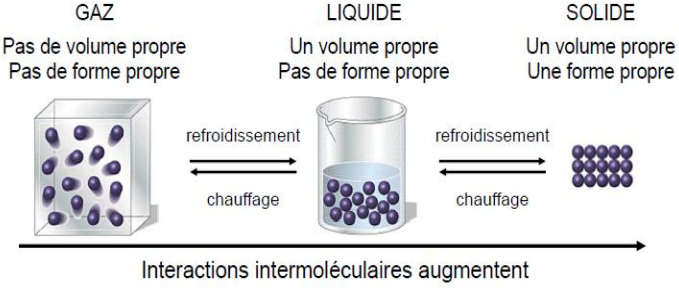
Il importe d'évoquer la participation secondaire de la résistance tissulaire qui représente environ 20 % de la résistance totale offerte au gaz (résistance pulmonaire).

Chapitre 4 : Forces appliquées dans les interactions des molécules biologiques

1. Forces attractives, force répulsives

a. Forces intermoléculaires

- Les liens chimiques maintiennent les atomes de la molécule ensemble. Mais qu'est-ce qui maintient les molécules ensemble ? Ce sont surtout des attractions physiques (forces) intermoléculaires qui assurent la cohésion de la matière.
- Il existe des interactions entre les molécules, ce qui explique l'état physique de composés : Solide-Liquide-Gaz. Les forces responsables de la cohésion entre les molécules sont appelées forces de Van der Waals. Elles sont de trois types (interaction dipôle, forces de London, ponts hydrogènes).
- Selon les conditions physiques (température, pression…...), la matière peut se trouver généralement sous 3 états : solide, liquide ou gazeux.
- Dans ces différents états, les molécules sont les mêmes: la différence dépend de la nature des interactions entre les molécules.
- Un état de la matière est la conséquence d'une compétition entre des forces d'attraction qui tendent à rapprocher les particules et des causes d'éloignement qui les dissocient.



b. Passage entre les différents états de la matière

b.1. Les gaz

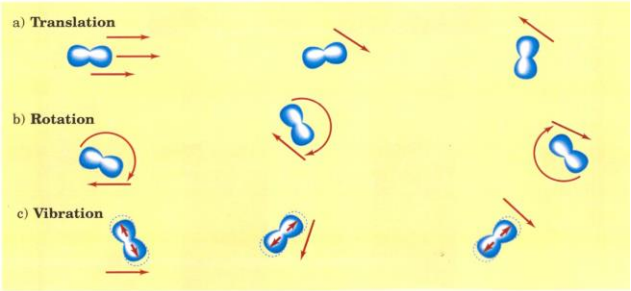
Les molécules dans les gaz sont désordonnées et mobiles. Elles occupent tout l'espace disponible.

Les mouvements qui animent ces molécules sont :

✓ Le mouvement de translation (les particules se déplacent en ligne droite dans l'espace)

✓ Le mouvement de rotation (les particules tournent sur elles mêmes)

✓ Le mouvement de vibration (les atomes qui composent les particules vibrent les uns par rapport autres)



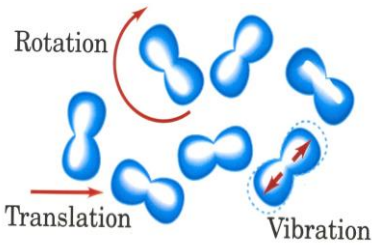
b.2. Les liquides

Comme les gaz, les mouvements des liquides qui interviennent sont:

✓ Le mouvement de translation

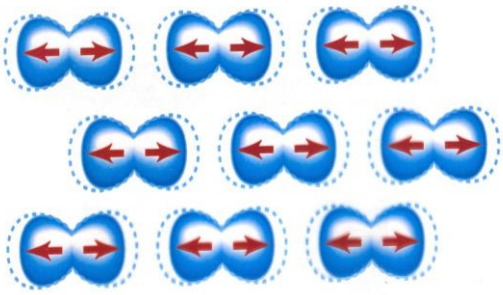
✓ Le mouvement de rotation

✓ Le mouvement de vibration



b.3. Les solides

Quant aux solides, seulement le mouvement de vibration qui intervient.



c. Forces d'attraction

On distingue trois forces d'attraction entre les particules :

- Les forces entre ions;
- Les forces entre molécules neutres;

- Et les forces entre ions et molécules;

c.1. Forces entre ions

Les forces d'attraction F entre anions et cations obéissent à la loi de coulomb:

$$F = k.q.q' /\varepsilon.d^2$$

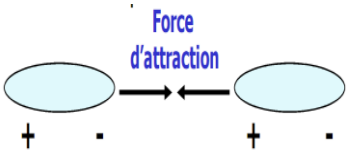
d : distance entre ions; ε : constante diélectrique; q et q' : charges opposées; k: constante.

Cette loi indique que la force d'attraction entre ions de signes opposés est inversement proportionnelle à la constante diélectrique ε.

c.2. Forces entre molécules neutres

C'est une forces de liaison physique appelée Forces de Van Der Waals: F=K/r où r est la distance entre deux dipôles

Il existe des forces d'attraction dues à l'inégalité de répartition des charges électriques à l'intérieur de la molécule; celle-ci se comporte alors comme un dipôle électrique et produit donc un champ électrique capable d'attirer d'autres dipôles.



Pour les substances moléculaires pures, les forces de Van der Waals sont les forces qui attirent les molécules entre elles.

✓ Pour les solides ces interactions sont fortes
✓ Pour les liquides elles sont plutôt faibles
✓ Pour les gaz elles sont très faibles ou nulles.

Pour les substances moléculaires pures, ces forces intermoléculaires se divisent en trois groupes :

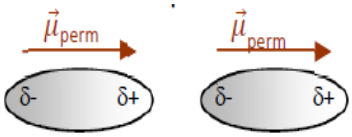
✓ Les forces d'attraction dipôle-dipôle ou les interactions de Keesom.
✓ Les forces d'attraction par dipôles instantanés ou les forces de dispersion de London
✓ Les liaisons Hydrogène

- **Les forces de Van der Waals**

✓ <u>Les interactions dipôle-dipôle</u> : liées à l'attraction électrostatique entre molécules polaires.

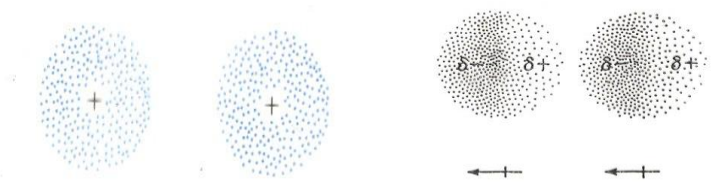
La présence des atomes fortement électronégatifs induit dans la molécule des dipôles électriques d^+/d^- permanents.

Il existe entre deux molécules polaires des forces d'attraction électrostatiques, le pôle (+) de l'une attirant le pôle (-) de l'autre. Forces d'autant plus fortes que les moments dipolaires sont élevés.



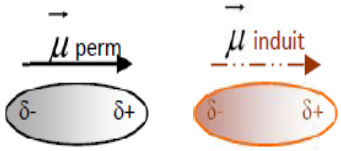
✓ <u>Les forces de dispersion de London</u> : Ce sont les interactions qui existent entre des molécules covalentes apolaires. Ces molécules, à cause de la mobilité des électrons, même si celles-ci sont apolaires, possèdent un moment dipolaire instantané due à un déséquilibre des charges. Ce déséquilibre des charges se produit lorsque deux molécules entrent en contact. Les deux premières molécules n'ont pas de dipôle. Lorsqu'elles sont proche l'une de l'autre,

les mouvements des électrons s'influencent mutuellement de manière à ce que les dipôles instantanés (les moments dipolaires instantanés) s'alignent tête-à-queue.



Plus une molécule est massive, c'est-à-dire plus elle possède d'électrons, plus le nuage électronique est mobile et plus elle sera polarisable. Ce type d'interaction est responsable de la condensation des gaz non polaires.

✓ <u>Interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit</u> : forces de Debye (entre une molécule polaire et une molécule non) : Une molécule polaire crée autour d'elle un champ électrique et si une molécule vient dans son voisinage, elle subit l'influence de ce champ.



Exemple : H-Cl et Cl-Cl

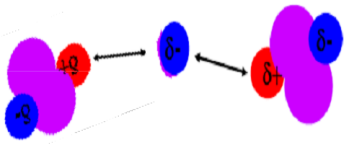
H Cl ------ Cl Cl
d^+ d^- d^+ d^-

Induction d'un dipôle (F_D)

- Cl_2 est plus près de Cl^{d-} que de H^{d+};
- Les e- de Cl_2 sont repoussés par Cl^{d-} plus fortement qu'ils ne sont attirés par H^{d+}.
- Le nuage électronique de Cl_2 s'éloigne de HCl.
- Il y a apparition d'un dipôle induit.

c.3. Forces entre ions et dipôles moléculaires

En présence des ions et des dipôles moléculaires, les ions attirent la partie du dipôle qui porte une charge opposée aux dipôles moléculaires. Ils se trouvent ainsi entourés d'une ou de plusieurs molécules de solvant: c'est le phénomène de solvatation.



Une molécule polaire (qui possède un moment dipolaire qui est un grandeur vectorielle (du moins vers le plus)) est un dipôle électrostatique.

En conséquence, on peut dire que :

➢ Les ions ont beaucoup d'affinité avec l'eau, solvant polaire.

➢ Dans les molécules de taille importante, les zones chargées sont hydrophiles.

d. Forces de répulsion

d.1. Forces de répulsion intermoléculaire : $F=K/r^{13}$

Elles n'interviennent que lorsque les molécules sont très rapprochées. Ces forces sont dues à l'impossibilité de deux nuages électroniques de s'interpénétrer : c'est la Règle d'exclusion de Pauli.

d.2. Agitation thermique : Mouvement Brownien:

Elle est la principale cause d'éloignement entre les molécules. Toute particule (atome, molécule, ion…) est spontanément soumise à une agitation désordonnée, c'est-à-dire s'effectuant dans toutes les directions, dont l'intensité augmente de façon proportionnelle à la température absolue.

2. Notion d'affinité, d'avidité et applications biologiques

a. Notion de ligand, agoniste et antagoniste

a.1. définitions

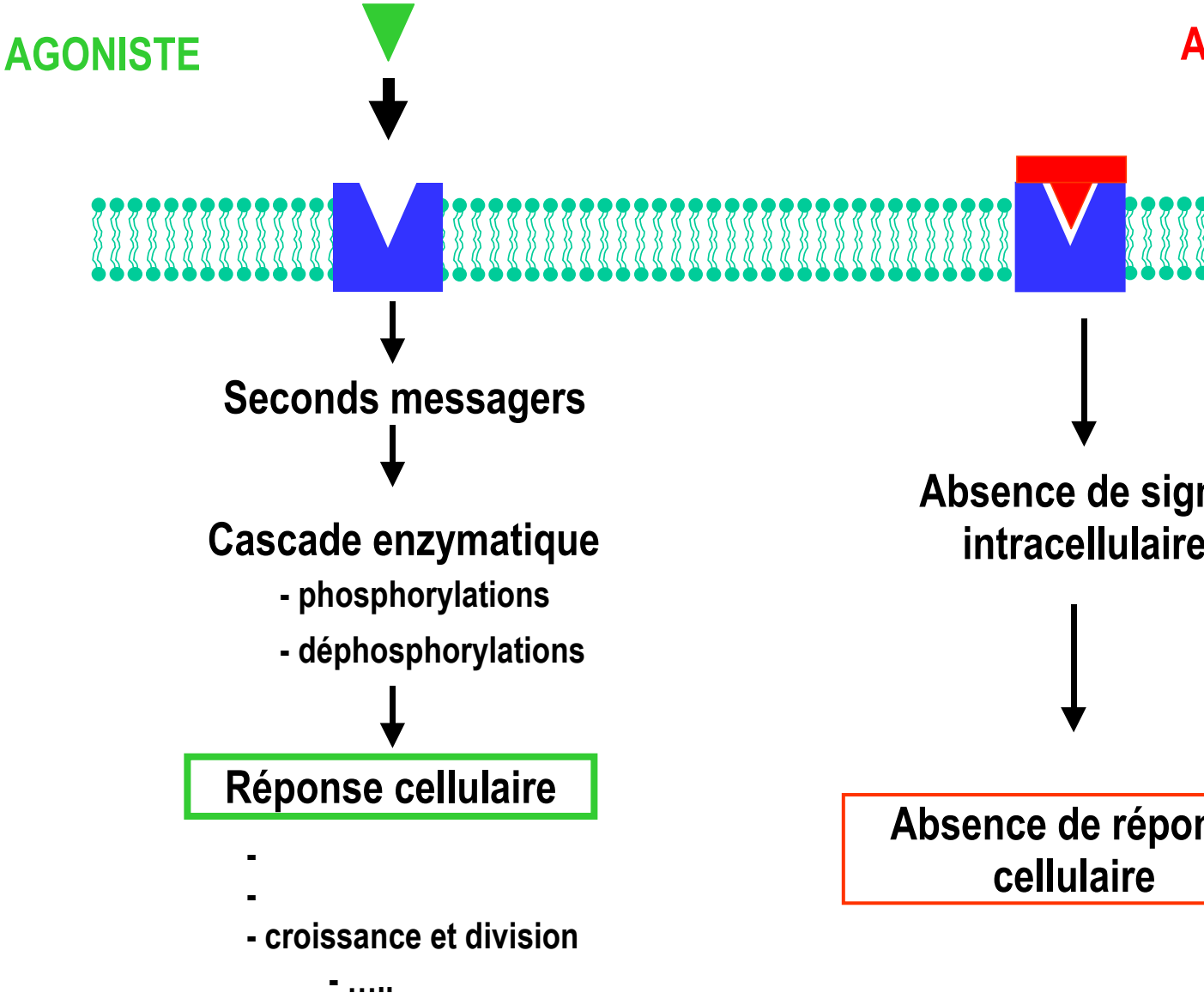
- ✓ Ligand : toute molécule se liant à un récepteur.
- ✓ Agoniste : molécule capable d'engendrer, par sa liaison à ses récepteurs, une réponse biologique semblable à celle du médiateur endogène.
- ✓ Antagoniste : molécule dont l'interaction avec les mêmes récepteurs ne déclenche pas de réponse biologique et s'oppose à l'effet du médiateur endogène.

a.2. Cas des récepteurs

Il s'agit généralement d'une protéine qui reconnait spécifiquement un LIGAND.

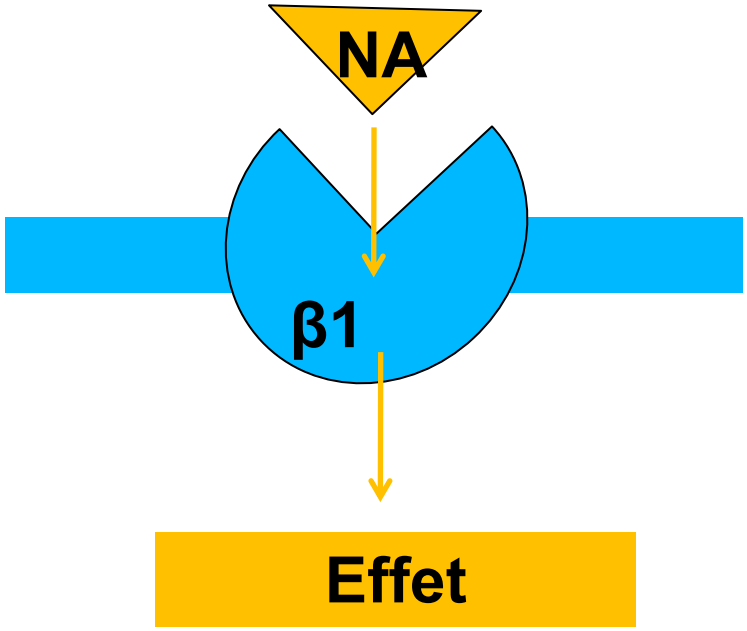
LIGAND + RECEPTEUR = EFFET biologique

Ex de ligand : Médicament, toxine …

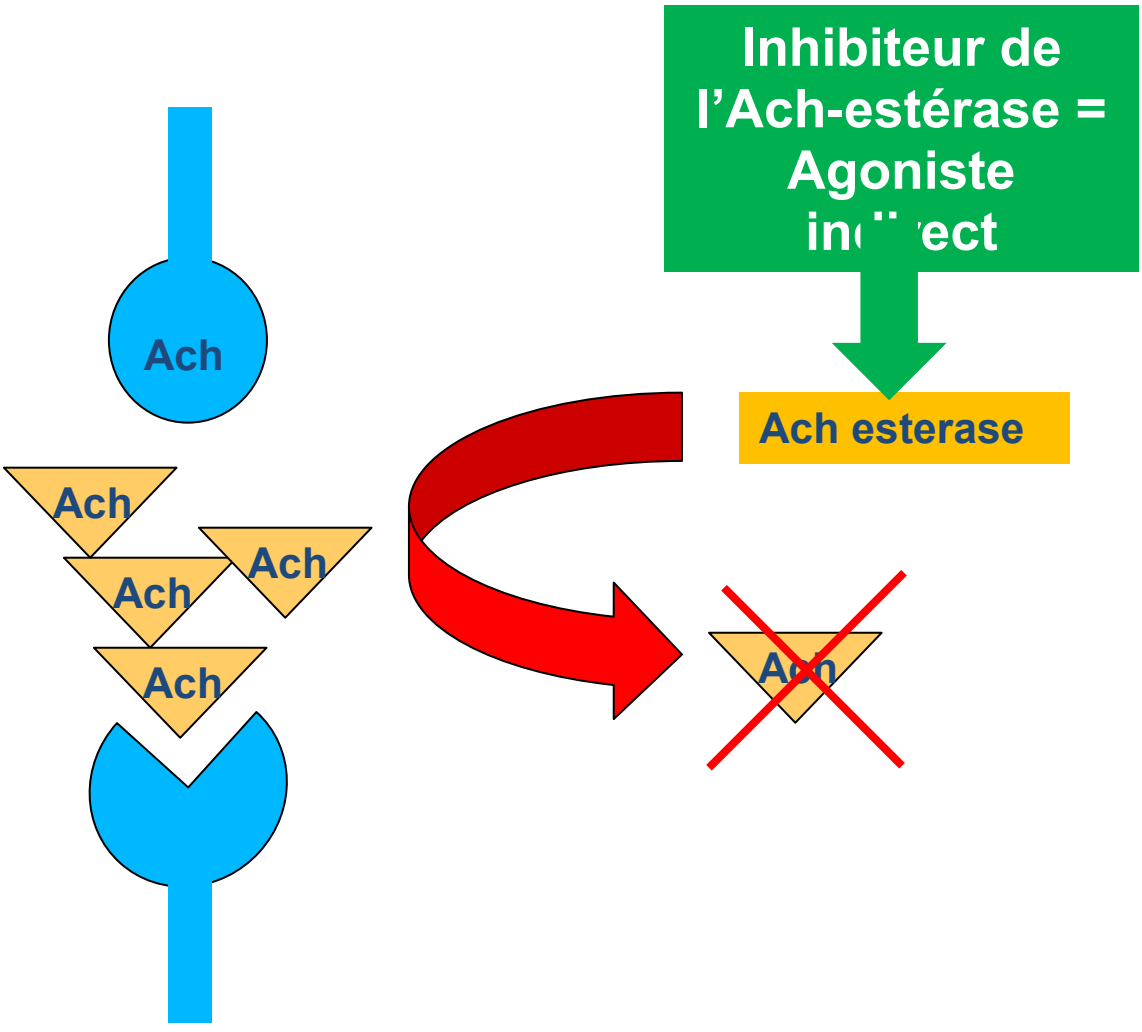


- **Les agonistes:** « Ligands d'un récepteur capable de mimer une réponse cellulaire de type physiologique ». Il existe plusieurs types d'agonistes.

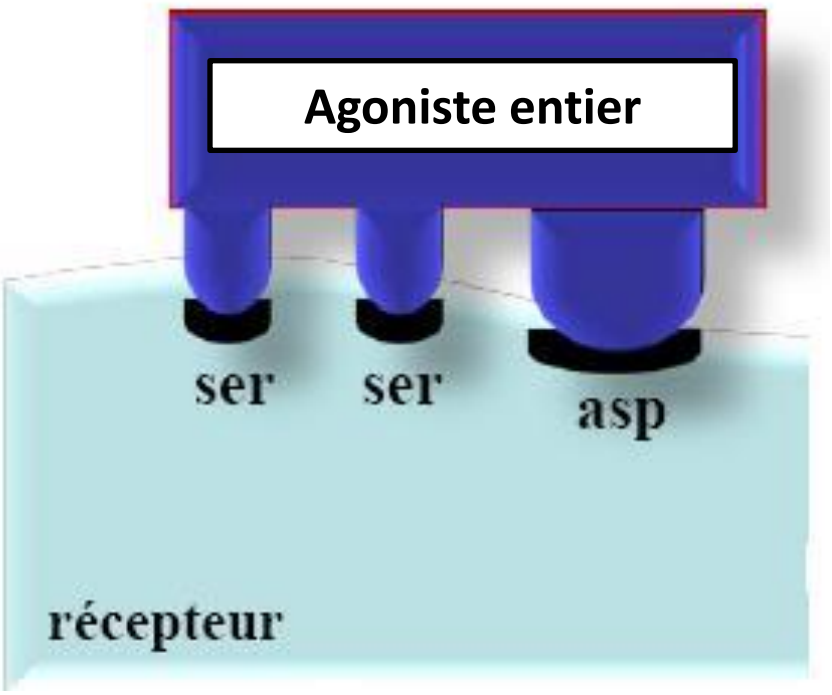
Les agonistes directs: Ces substances se lient directement sur le récepteur.



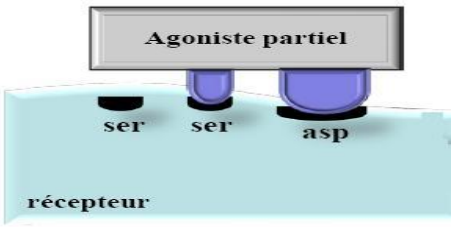
Les agonistes indirects: Ces substances ne sont pas réellement des agonistes au sens strict. Mais cette notion est très répandue. Elles n'ont pas d'action sur le récepteur, mais augmentent l'activité d'un agoniste direct.



Les agonistes complets (ou « vrais »): Ce sont des substances qui provoquent l'action biologique maximum du récepteur. Ex: la morphine sur un récepteur μ.



Les agonistes partiels: Ce sont des substances qui provoquent une action biologique partielle du récepteur.

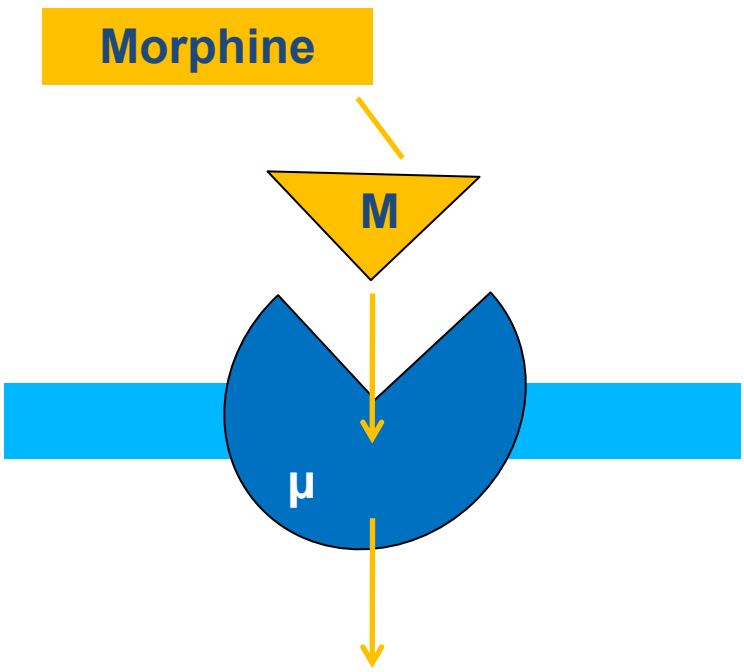


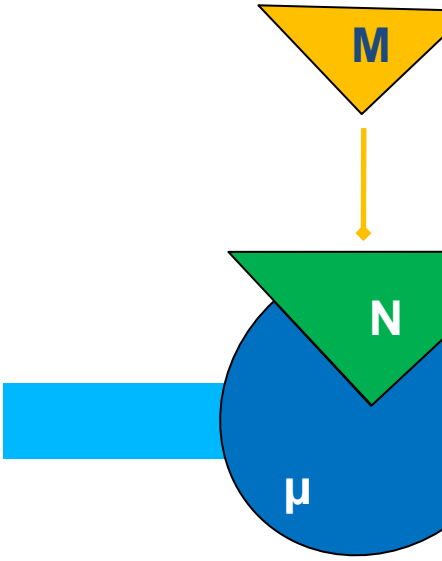
Les agonistes inverse: « Ligands produisant l'effet inverse des agonistes classique », il est relativement rare.

- **Les antagonistes:** « Substance ayant une affinité pour un récepteur mais ne déclenchant pas de réaction cellulaire ». Les antagonistes n'ont pas d'action pharmacologique propre.

On distingue ainsi plusieurs types d'antagonistes:

✓ Antagoniste + agoniste endogène





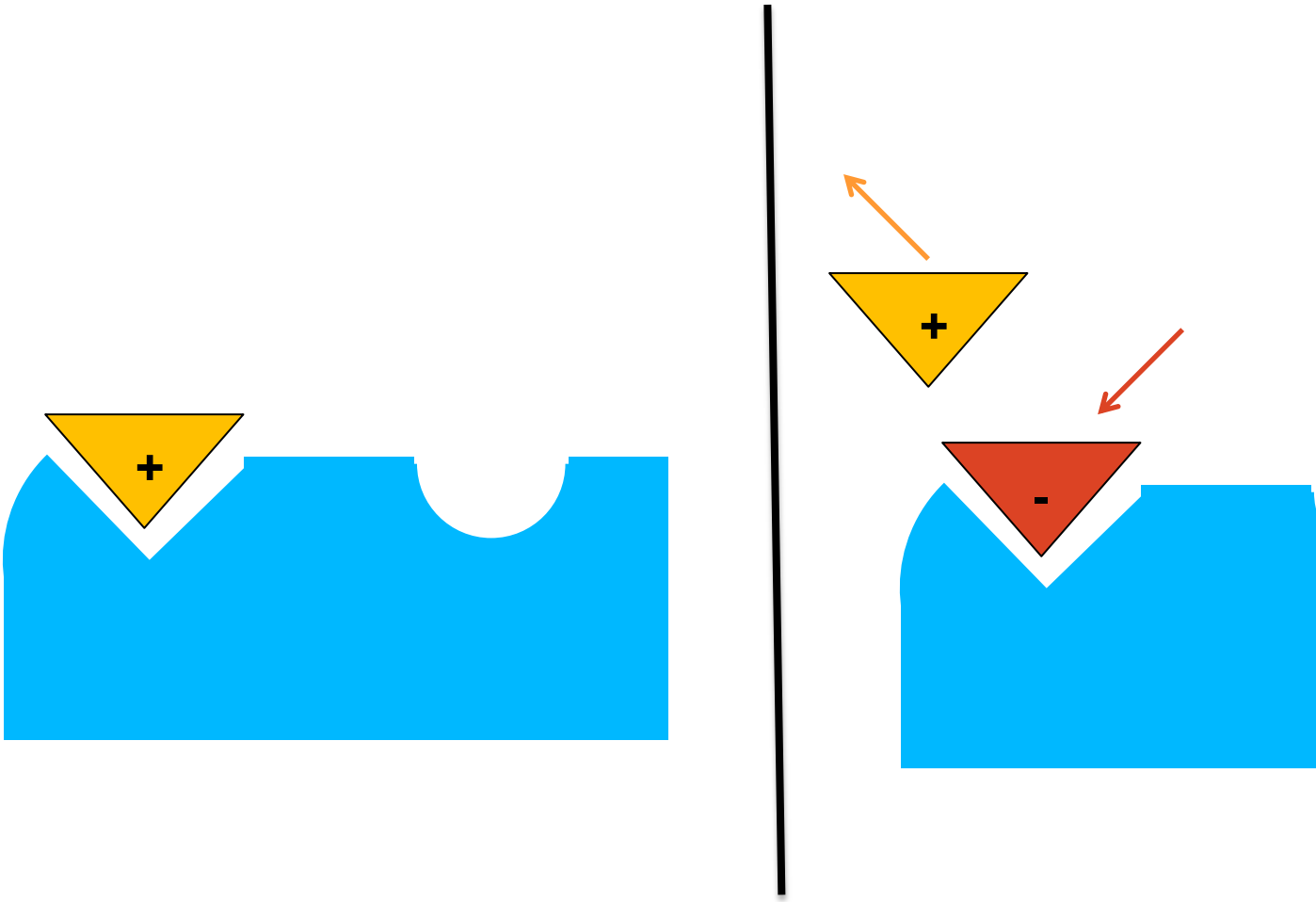
Effet antalgique **Ø**

✓ <u>Les antagonistes compétitifs</u>: «Se fixent sur le même site d'action que les agonistes. ».
L'antagoniste prend la place de l'agoniste sur le récepteur.

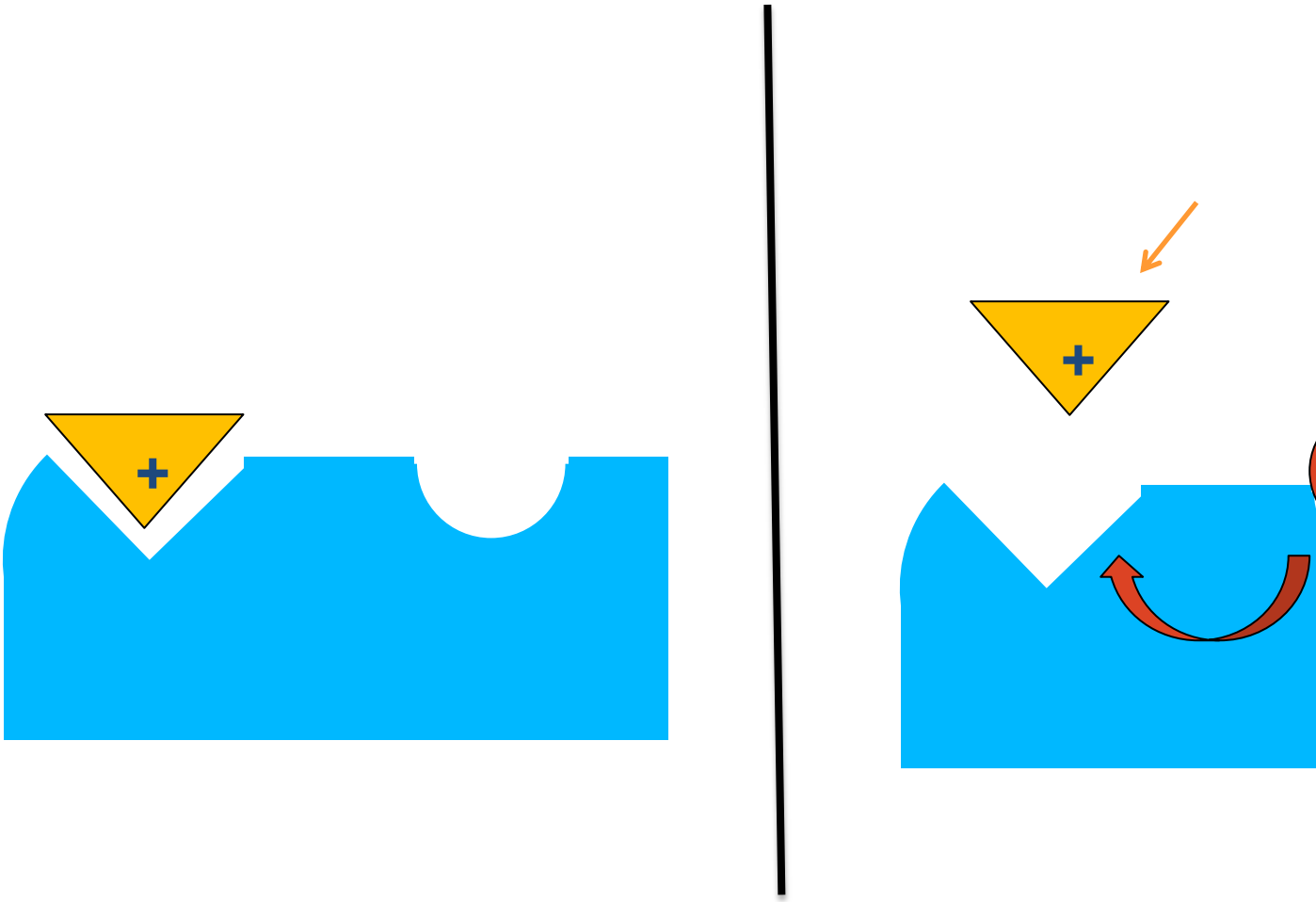
➔ A faible dose d'agoniste: il n'y a pas d'effet

➔ Il faut augmenter les doses d'agoniste pour déplacer l'antagoniste.

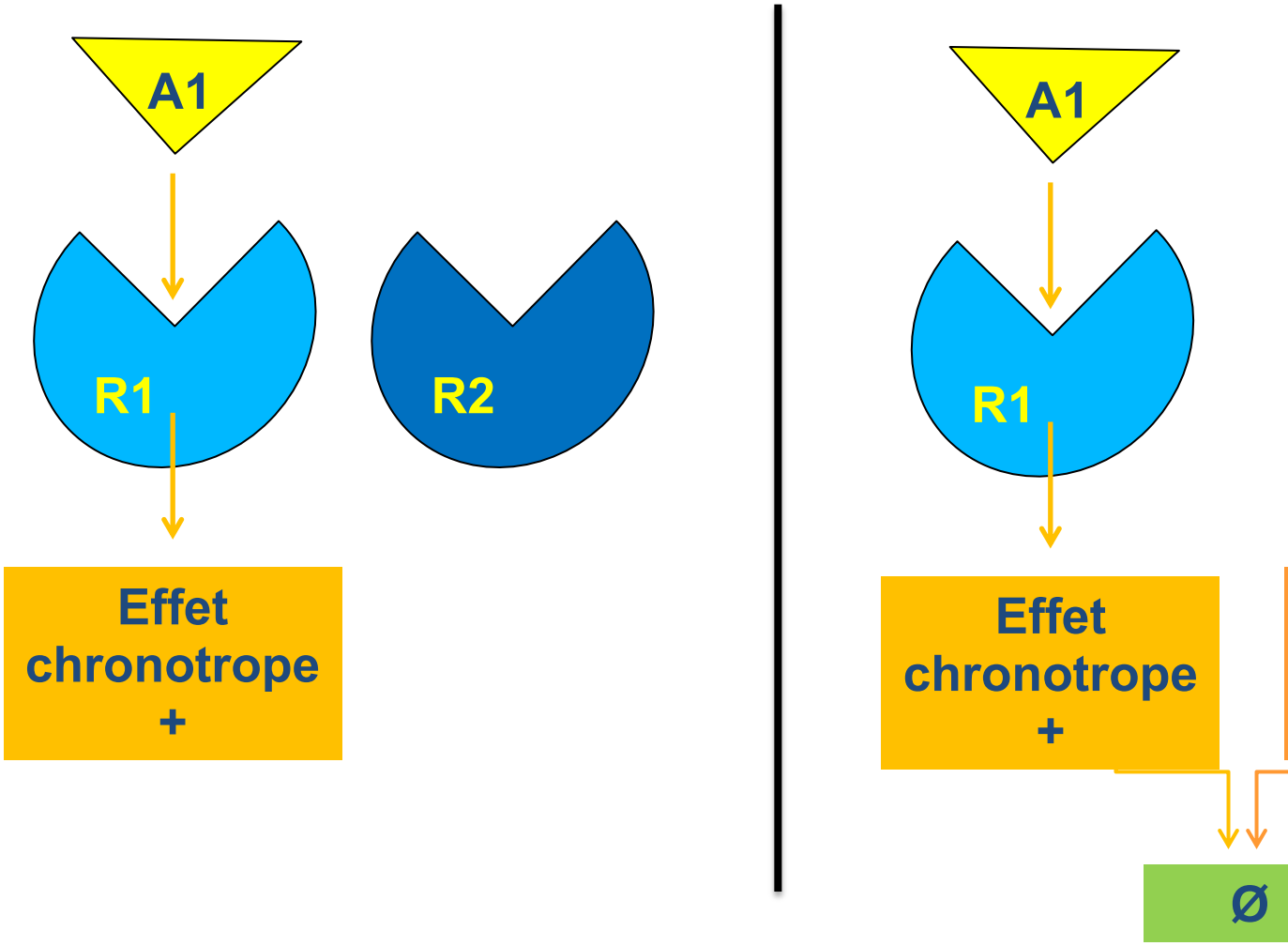
✓ <u>Les antagonistes compétitifs</u>



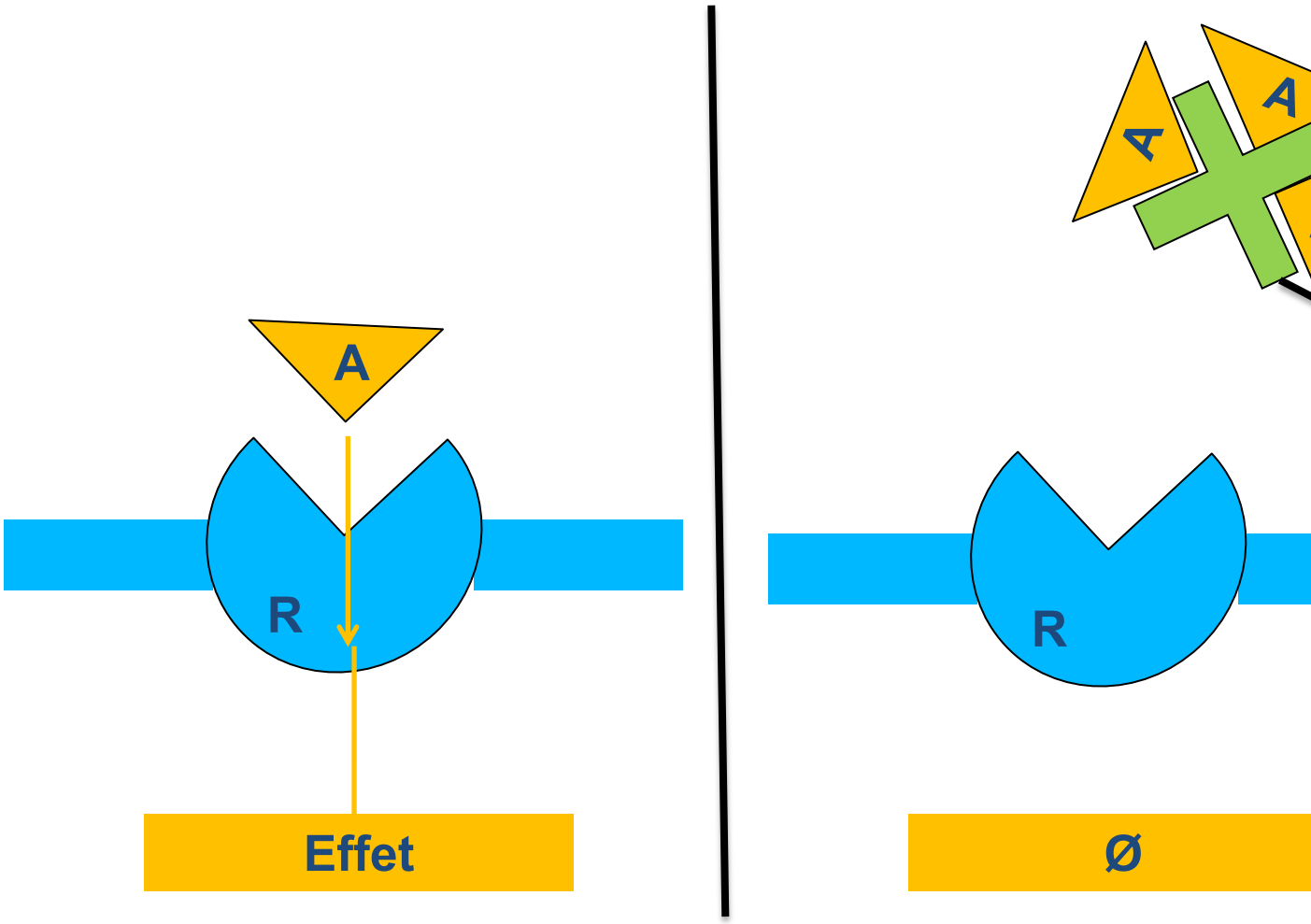
✓ Les antagonistes non compétitifs: « Ces antagonistes se fixent sur le même récepteur que l'agoniste mais sur un site de liaison différent » ou « Ils se fixent sur le même site, mais de façon covalente (c'est-à-dire par une fixation chimique définitive) ».



✓ <u>L'antagonisme fonctionnel</u>: « Lorsque deux agonistes se fixent sur deux récepteurs différents ayant des actions contraires. ». Il ne s'agit pas d'antagonistes au sens pharmacologique.



✓ L'antagonisme chimique: « Interaction chimique entre l'agoniste et l'antagoniste sans aucun lien avec une interaction sur un récepteur ». Il ne s'agit pas d'antagoniste au sens pharmacologique du terme.



a.3. Affinité de la liaison Ligand-Récepteur

L'affinité est la capacité d'un ligand à se lier à un récepteur. Ainsi, sur deux ligands présent en concentration égale, celui qui aura la plus grande constante d'affinité se liera au récepteur préférentiellement. En outre, celui ayant la plus faible affinité peut néanmoins prendre sa place si ca concentration augmente.

Pour les petits ligands, hormones et neurotransmetteurs par exemple, l'interaction est déterminée par des liaisons très localisées de nature électrostatique (longue et courte distance, attractive ou répulsive) et du type forces de « van der Waals » (courte distance, toujours attractive).

Pour les grands ligands il s'ajoute une attraction hydrophobe qui concerne des surfaces très étendues. L'interaction est réversible, le ligand s'associe à son récepteur puis, après un certain temps, s'en sépare.

Lorsque l'on étudie la liaison ligand-récepteur dans un espace temporel donné (quelques secondes), et qu'on mesure la durée de l'association, une durée faible caractérise un ligand à faible affinité (pour son récepteur), alors qu'une longue durée caractérise un ligand à forte affinité. Pour occuper le maximum de récepteurs pendant un certain temps, un ligand de faible affinité doit donc être présent en forte concentration. Ou contraire, une faible concentration suffit pour un ligand de forte affinité.

L'avantage de la faible affinité est la réversibilité rapide de l'interaction alors que l'avantage de la forte affinité est une économie dans la production du ligand lui-même.

L'acétylcholine, dont le récepteur est un canal sodium/potassium, est un exemple d'un ligand de faible affinité permettant des contractions musculaires transitoires et rapides.

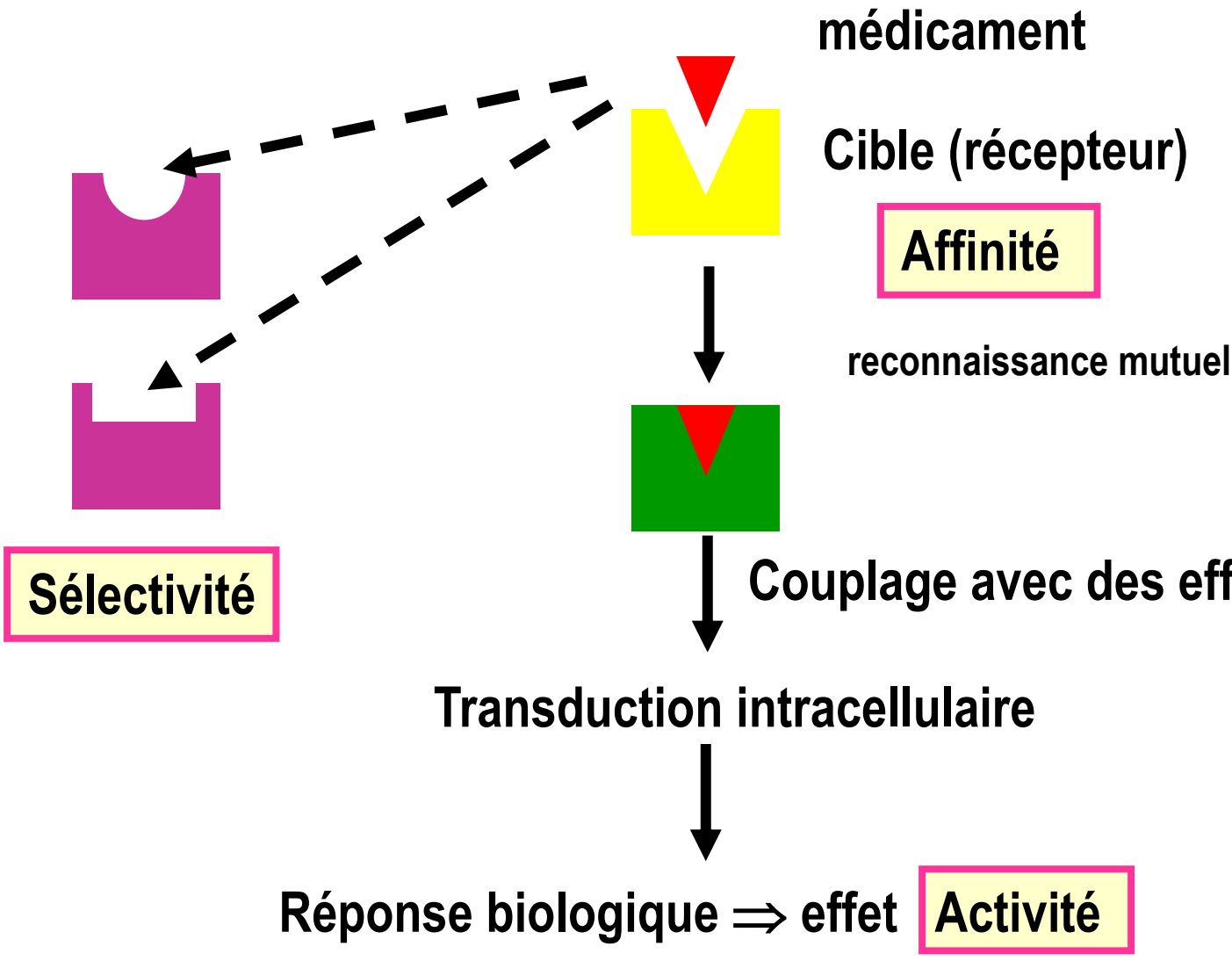
Les récepteurs de surface sont en général au nombre de 10.000 copies par cellule. Ceci est nécessaire pour assurer un signal même en cas de faible concentration du ligand et donc de faible pourcentage de récepteurs occupés.

c. Propriétés de l'interaction Ligand - Récepteur

Les 3 propriétés importantes sont:

- ✓ Affinité : traduit la puissance de l'interaction physico-chimique entre le ligand et son récepteur. Elle à une capacité de reconnaissance entre les 2 partenaires en présence des liaisons non covalentes (hydrophobes, ioniques, H, van der Walls).
- ✓ Réponse : effet ou activité du ligand suite à sa fixation sur le récepteur.
- ✓ Sélectivité :

- affinité préférentielle d'un ligand pour un récepteur par rapport à un autre
- liée à la concentration utilisée



b. La réaction antigène-anticorps

b.1. Les bases moléculaires de la réaction

b.1.1. Le paratope (ou site anticorps)

- ➢ **Définition**

Au sein des molécules de reconnaissance spécifique de l'antigène (anticorps, BCR, TCR) on appelle paratope (ou site de liaison) la zone qui va interagir de façon stéréospécifique avec la structure complémentaire appelée épitope ou déterminant antigénique sur la molécule d'antigène.

b.1.2. Les caractéristiques de la réaction entre un anticorps et antigène monovalent (haptène)

La réaction antigène-anticorps dépend du point de vue thermodynamique de l'affinité. Elle est spécifique, réversible et exothermique libérant de la chaleur (2 à 40 kCal par mole).

- **La spécificité:**

Les réactions immunitaires tirent leur originalité de leur haute spécificité qui est l'élément essentiel de la définition des antigènes et des anticorps. La spécificité d'un anticorps est définie comme étant sa capacité à discriminer (distinguer) entre des épitopes différents mais de structures semblables (très voisines).

Donc la spécificité c'est la capacité du paratope d'un anticorps de ne réagir qu'avec un seul épitope ou encore la capacité d'une population de molécules d'anticorps de ne réagir qu'avec un seul antigène en se liant à lui avec des affinités différentes. Les anticorps peuvent distinguer des différences dans la structure primaire, secondaire ou tertiaire d'un antigène et dans ses différentes formes isomériques. Une modification mineure de la structure de l'antigène empêche sa reconnaissance par l'anticorps. La spécificité des anticorps antioligosaccharidiques peut être déterminer par un seul sucre comme le montre l'exemple des groupes sanguins A et B. En effet, la différence de structure entre ces deux antigènes est due exclusivement à la nature du sucre situé en bout de la chaîne (un galactose pour le groupe B et N-acétylgalactosamine pour le groupe A).

La spécificité est d'autant plus grande que l'affinité est plus élevée. En pratique, la spécificité d'un anticorps se définit en général par rapport à une famille d'antigène ou d'haptènes (on mesure l'affinité de l'anticorps vis-à-vis de plusieurs antigènes ou haptènes).

- **La rapidité**

La réaction entre un haptène et un anticorps est très rapide. Elle est de l'ordre de quelques secondes, à 0°C, mais elle est 10 à 100 fois plus lente quand il s'agit d'une réaction entre une protéine et un anticorps.

- **La réversibilité**

Etant donné que l'interaction antigène-anticorps se produit via des liaisons non-covalentes, elle est par nature réversible. Elle obéit aux principes de base de la thermodynamique de toutes les interactions bimoléculaires réversibles (réaction enzyme-substrat, interaction entre: une hormone, une cytokine, un neurotransmetteur, une toxine et leur récepteur respectif, liaison d'un oligosaccharide à une lectine, etc.) et elle est caractérisée par des constantes d'association et de dissociation mesurables, permettant de calculer l'affinité intrinsèque de cette interaction.

- **L'affinité**

L'affinité d'un anticorps mesure la force de liaison entre le paratope de cet anticorps et l'épitope qui lui est spécifique à la surface d'un antigène monovalent ou d'un haptène. Elle est la somme des forces attractives et répulsives opérant entre le déterminant antigénique et le site anticorps telle qu'elle est illustrée dans la Donc, le terme affinité est réservé aux constantes

d'association intrinsèque à un haptène monovalent (la détermination quantitative de l'affinité d'un anticorps est exposée plus loin).

b.1.3. Les caractéristiques des réactions entre des anticorps et des macromolécules

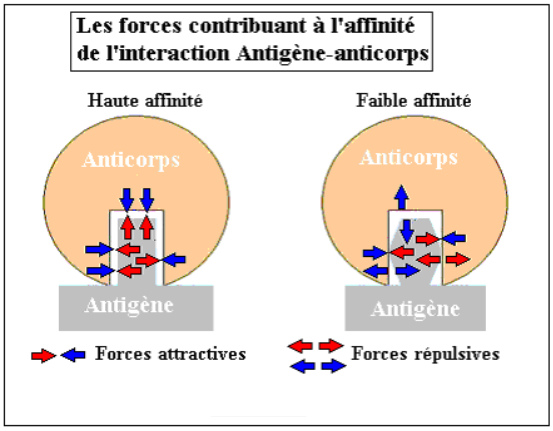
Les macromolécules présentent de multiples déterminants antigéniques dont le nombre par molécule est souvent inconnu. Il peut s'agir de déterminants identiques répétés (cas des polysaccharides) ou de déterminants différents (cas des protéines).

- **Les anticorps dirigés contre les macromolécules**

Dans le cas des antigènes multivalents, l'antisérum est constitué d'un mélange d'anticorps d'affinité différente et de spécificité épitopique différente mais ils ont en commun la capacité de se lier à un même antigène. Ils sont généralement appelés des anticorps polyclonaux.

- **Nature de la liaison anticorps-antigène macromoléculaires**

- Les antigènes macromoléculaires ont la propriété de précipiter en présence de certains anticorps.
- Les antigènes homopolymériques présentent des épitopes répétés qui favorisent la liaison bivalente (les deux paratopes d'un même anticorps se fixent sur deux épitopes identiques de l'antigène homopolymérique).
- Les anticorps qui se fixent sur des épitopes différents d'un même antigène peuvent former de grands complexes multimériques stables.
- La force d'interaction augmente lorsque les anticorps et les antigènes forment des complexes multivalents



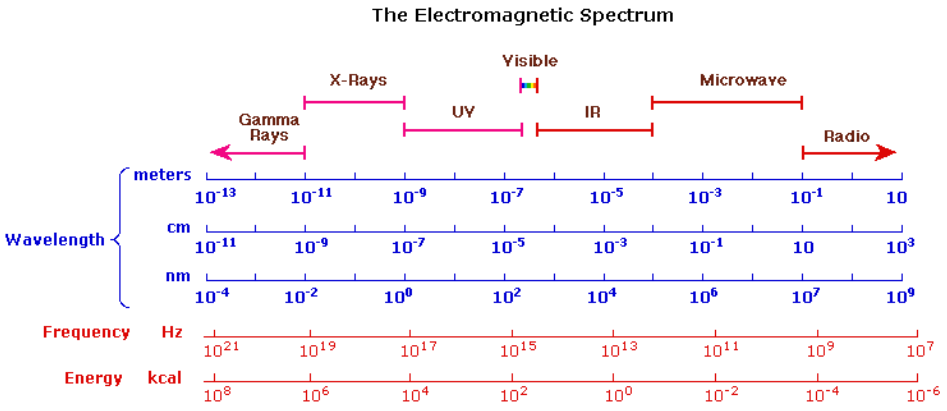
- **La notion d'avidité**

Les seuls anticorps homogènes sont les anticorps monoclonaux et ceux dirigés contre certains polysaccharides. Dans ce cas l'affinité est homogène. Cependant, dans le cas des anticorps polyclonaux, les forces d'association des molécules d'anticorps et d'antigène ne dépendent pas uniquement des constantes d'association mais aussi du nombre de liaisons par molécules d'antigène. Donc, dans le cas d'un antisérum il est en règle impossible de définir une constante d'association intrinsèque K pour un anticorps donné. C'est la raison pour laquelle on utilise souvent le terme d'avidité (la mesure de l'avidité est exposée plus loin).

Deuxième partie : Interaction des ondes et des particules avec la matière biologique

1. Rappel du spectre électromagnétique

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400 ; 400-800 ; 800-1100 nm). L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure. Le document de base fourni par les spectrophotomètres, appelé spectre, correspond au tracé des variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents.



Le spectre électromagnétique

L'énergie totale d'une molécule est la somme d'une énergie électronique notée *E*élec, caractéristique des orbitales moléculaires construites à partir des orbitales atomiques des atomes qui constituent la molécule, d'une énergie de vibration notée *E*vib et d'une énergie de rotation notée *E*rot.

L'énergie de vibration correspond au déplacement des noyaux d'une molécule les uns par rapport aux autres (vibration autour de la distance d'équilibre). Elle est quantifiée ; sachant qu'une liaison dont la fréquence de vibration est n ne peut absorber une radiation qu'à la condition que celle-ci ait cette fréquence, l'énergie de la liaison en question ne s'accroîtra que de hn, énergie d'un photon. La théorie quantique précise les conditions de transition (règles de sélection). L'expression simplifiée donnant les valeurs possibles de *E*vib s'écrit :

$$Evib = h \times (V + 1/2)\ n$$

avec $V = 0, 1, 2$ ... nombre quantique de vibration. *V*, en absorption, ne peut varier que d'une unité ce qui donne D*E*vib = hn. A température ordinaire, les molécules sont dans l'état fondamental $V = 0$ soit *E*vib = 1/2 hn. C'est la vibration de point zéro. Les différents niveaux de vibration sont équidistants.

L'énergie de rotation est attribuée aux mouvements de rotation de la molécule autour de directions internucléaires privilégiées. Elle est également quantifiée et a pour expression simplifiée :

$$Er = J\ .\ (J+1).\ h^2\ .\ 1/2I \text{ (molécule diatomique)}$$

où *J* est le nombre quantique de rotation qui peut prendre toutes les valeurs entières 0, 1, 2... et *I* le moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe considéré. La distance entre niveaux voisins croit avec *J*. Le nombre quantique de vibration ne peut varier que d'une unité au cours d'une transition : D$J = \pm 1$

L'absorption dans le domaine de l'UV / visible correspond au passage d'un niveau électronique à un autre. Mais il y a également variation des termes Evib et Erot avec les règles de sélection suivantes : DV = ±1 & DJ = ±1

La figure ci-dessous reprend un diagramme énergétique et montre des transitions permises sous l'effet d'un rayonnement UV/visible.

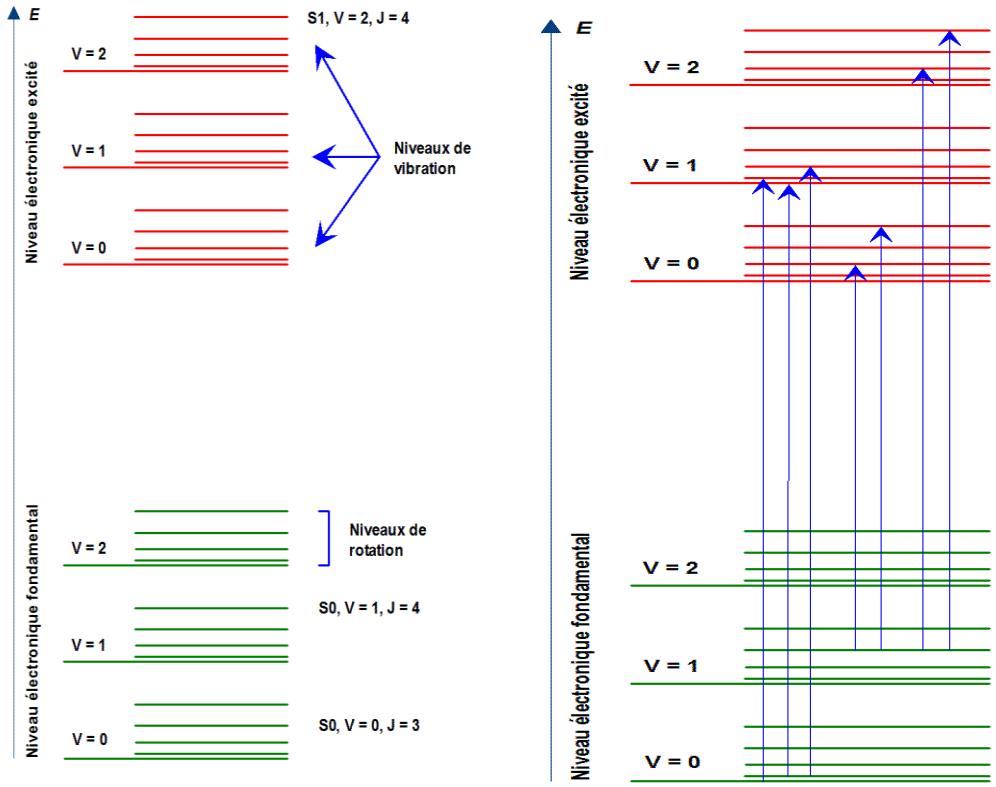


Diagramme énergétique d'une molécule et quelques-unes des transitions permises.

2. Effet des rayonnements UV, visibles et infrarouge sur les biomolécules

2.1. Principe

Si on envoie un faisceau lumineux à travers une molécule, elle va présenter un certain nombre de mouvements en fonction de l'énergie donnée à cette molécule. On a :

✓ Mouvements de rotation (essentiellement) : Rotation de la molécule autour de son centre de gravité → La molécule va emmagasiner de l'énergie qu'on appelle l'énergie de rotation.

✓ Mouvements de vibrations : Vibration des liaisons inter-atomiques → On assiste à des attractions ou des répulsions et il y'a possibilité d'emmagasiner de l'énergie qu'on appelle énergie de vibration.

✓ Mouvements électroniques : Passage d'un électron d'un état fondamental à un état excité et on va avoir l'énergie électronique.

Ces différents mouvements sont quantifiés et correspondent à l'énergie totale de la molécule : Et= Er+ Ev+ Ee.

L'infrarouge fait intervenir uniquement l'énergie de rotation et de vibration.

Le visible et l'ultraviolet font intervenir la variation de l'énergie électronique et font donc intervenir au même temps l'énergie de rotation et de vibration. la différence entre le visible et l'ultraviolet n'est pas importante. On peut voir ceci par le diagramme des niveaux énergétiques qui montre quelques-uns des variations d'énergie accompagnant l'absorption, la relaxation non rayonnante et la fluorescence d'une espèce moléculaire.

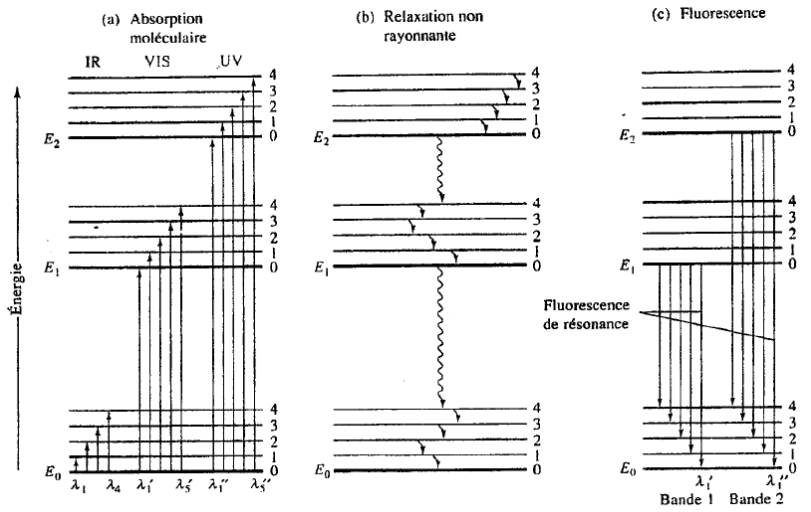


Diagramme des niveaux énergétiques montrant quelques-unes des variations d'énergie accompagnant l'absorption, la relaxation non rayonnante et fluorescence d'une espèce moléculaire

2.2. Spectrophotométrie dans l'ultraviolet et le visible

a. Domaine de l'ultraviolet et le visible

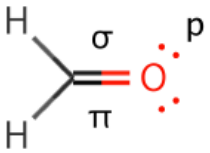
La longueur d'onde dans l'ultraviolet et le visible est comprise entre 190 et 800 nm sachant, qu'entre 190 et 380, on a l'ultraviolet et, entre 380 et 800, on a le visible.

Pour l'ultraviolet, l'énergie est comprise entre 140 et 80 kcal/mol et pour le visible l'énergie est comprise entre 80 et 35 kcal/mol. L'ultraviolet concerné est celui qui est exploitable. Pour une longueur inférieure à 190 nm, on est dans l'ultraviolet lointain c'est-à-dire qui n'est pas exploitable sur le plan pratique.

b. Origine du spectre : Différents types de transitions

On prend l'exemple de formaldéhyde (molécule intéressante). Cette molécule a trois types d'orbitales :

- ✓ Orbitale σ
- ✓ Orbitale π
- ✓ Orbitale p



Les orbitales σ et π sont appelés orbitales liantes car elles portent des liaisons entre deux atomes. L'orbitale n est appelée orbitale non liante et elle correspond généralement à l'hétéroatome.

À la suite d'une excitation à l'aide d'une source lumineuse bien déterminée, ces électrons vont passer à d'autres orbitales des niveaux énergétiques supérieurs. On passe donc des orbitales liantes σ et π aux orbitales anti-liantes σ* et π*.

On va donc avoir différentes types de transitions :

- ✓ $\sigma \rightarrow \sigma^*$

- ✓ $\pi \rightarrow \pi^*$
- ✓ $n \rightarrow \pi^*$

2.3. Spectrophotométrie dans l'infrarouge

Elle est surtout utilisée sur le plan qualitatif (et un peu moins sur le moins quantitatif) notamment dans l'identification des molécules, pour l'analyse structurale et pour la détermination de la pureté.

a. Domaine de l'infrarouge

Le spectre infrarouge correspond à la variation simultanée de l'énergie de vibration et de l'énergie de rotation. Cette variation est plus faible que la variation de l'énergie électronique. On peut diviser le domaine de l'infrarouge en trois parties :

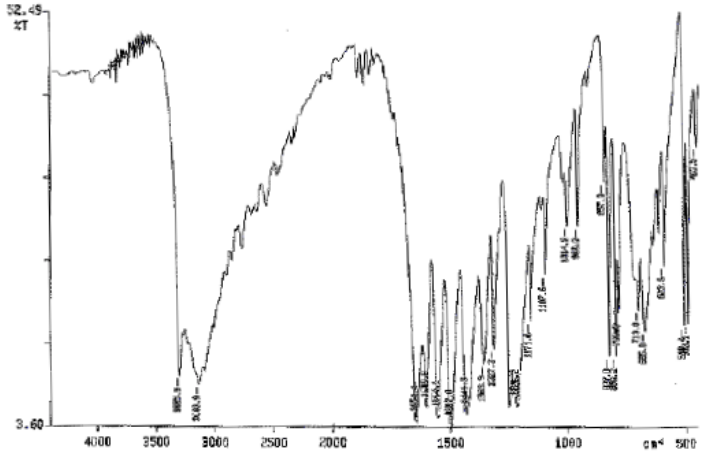
Exemple de spectre infrarouge du paracétamol :

IR proche : 0,75 - 2,5 µm

IR moyen : 2,5 - 15 µm (exploitable)

IR lointain : 15 - 1000 µm !

Unité utilisée (Nombre d'onde) : $\nu' = 1/\lambda (cm^{-1})$ $\nu' = 10^7/\lambda$ (nm)



Spectre IR du paracétamol dans KBr

$\%T = I/I0 \times 100$

Chaque bande correspond à un groupement ou liaison bien déterminés.

b. Origine du spectre infra-rouge

Le spectre IR provient de divers modes de vibration de la molécule :

b.1. Cas d'une molécule bi-atomique

On simplifie ce schéma en assimilant les deux masses M1 et M2 qui vibrent à une distance r à une seule masse attachée à un point x et que le mouvement à cette masse correspond presque à un ressort. On détermine la fréquence ou le nombre d'onde d'une vibration. On déplace la masse d'une certaine distance x. Cette masse va être soumise à une force qu'on appelle force de rappel F : $F = -kx$ F : Force de rappel, k : Constante de rappel

La fréquence dépend de la constante de rappel et de la masse réduite. Pour que la molécule puisse vibrer et qu'on observe dans l'infrarouge, Il faut que :

✓ La fréquence de la radiation électromagnétique soit égale à la fréquence de la vibration de la molécule.

✓ La molécule possède un moment dipolaire.

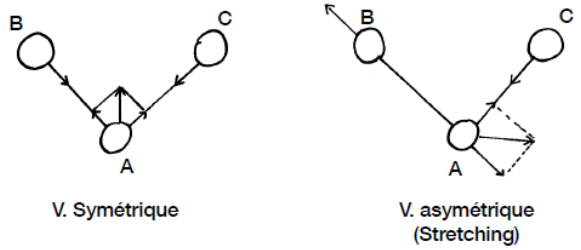
b.2. Cas d'une molécule poly-atomique

On observe deux types de vibrations :

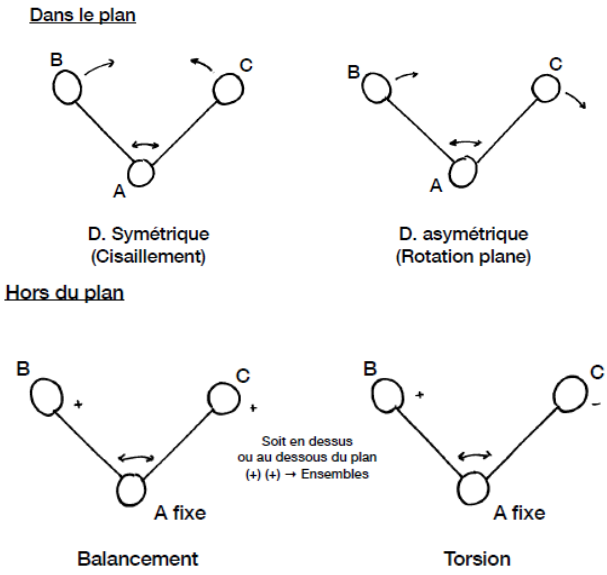
✓ Vibrations de valence : Ces vibrations n'altèrent pas l'angle de valence. Ces vibrations ne sont pas sensibles à l'environnement atomique (ne sont pas affectés par les autres atomes).

✓ Vibrations de déformation : Ces vibrations déforment l'angle de valence (entre les différentes liaisons).

- **Vibration de valence**



- **Vibration de déformation**



2.4. Obtention d'un spectre d'absorption caractéristique d'une biomolécule

a. Définition du phénomène d'absorption

L'énergie interne d'une molécule est composée, outre l'énergie éventuelle de translation, de l'énergie de rotation, de l'énergie de vibration et de l'énergie électromagnétique. Ici on ne considérera pas l'énergie électromagnétique qui, du fait de son ordre de grandeur, relève de la spectrométrie dans les domaines ultraviolet et invisible.

Ces énergies sont quantifiées, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent prendre que des valeurs discrètes, et la lumière émise par l'équipement ne sera absorbée par l'échantillon que si elle permet à la molécule constituant cet échantillon de passer de son état énergétique initial E1 à un état énergétique supérieur E2, l'énergie apportée par le quantum de lumière hu étant exactement égale à la différence d'énergie (E2-E1) entre les deux états. Il y aura alors, à cette fréquence υ, affaiblissement du rayonnement continu émis par l'appareil, et donc apparition d'une bande d'absorption.

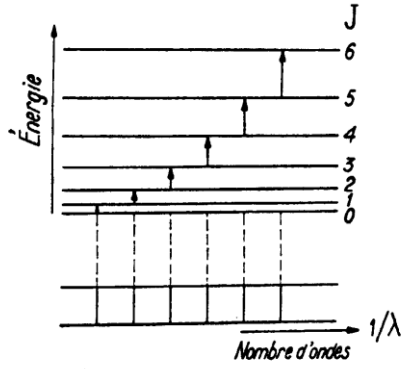
Cette bande d'absorption est liée à un petit fragment de la molécule où, s'il on considère ce fragment comme isolé, différents phénomènes élémentaires peuvent se produire :
✓ vibration de valence : due au battement de deux atomes (l'un par rapport à l'autre). Cette vibration n'est pure que pour une vibration diatomique.
✓ vibration de déformation : variation angulaire entre deux liaisons de valence dans ou hors du plan principal de la molécule.

b. Les spectres caractéristiques

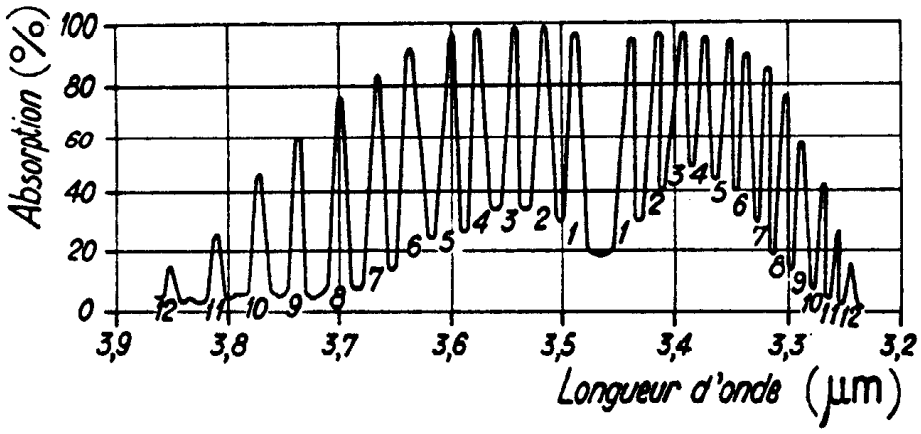
b.1. Spectres de molécules diatomiques

• **Spectres de rotation pure**

Le spectre de rotation pure d'une molécule diatomique est formé de raies équidistantes en fréquence. De ce fait l'étude du spectre de rotation pure permet de calculer le moment d'inertie d'une molécule diatomique. Notons qu'en absorption, seules les molécules ayant un moment dipolaire électrique permanent ont un spectre de rotation pure.



L'énergie des différents niveaux est proportionnelle à J(J + 1)



spectre de rotation-vibration

• **Spectres de vibration-rotation**

Dans une molécule diatomique, les mouvements de vibration correspondent à des variations périodiques de la distance r séparant les deux noyaux. Pour des vibrations de faible amplitude, on peut admettre qu'en première approximation la force de rappel s'exerçant sur les noyaux est proportionnelle à leur écart par rapport à la position d'équilibre; les vibrations sont alors sinusoïdales ou harmoniques.

• **Spectres de rotation**

On classe les molécules (après analyse de leurs éléments de symétrie) en quatre catégories.

- ✓ les molécules linéaires : un des moments d'inertie est nul. Les niveaux d'énergie ont même expression que dans le cas des molécules diatomiques.
- ✓ les toupies sphériques : les trois moments d'inertie sont égaux ; le moment dipolaire est nul ; elles n'ont pas de spectre de rotation en absorption.
- ✓ les toupies symétriques : deux moments d'inertie égaux ; non linéaires et ayant un axe de symétrie supérieur à deux.
- ✓ les toupies asymétriques : les trois moments d'inertie sont différents.

• **Vibrations moléculaires**

Ici, les calculs des énergies de vibration pour une molécule polyatomique sont très complexes, car les N atomes qui la composent forment un système de N oscillateurs couplés. Un tel système possède 3N degrés de liberté dont 3 pour le rotation et 3 pour la translation, il reste donc 3N-6 mouvements internes constituant les vibrations fondamentales (3N-5 pour les molécules linéaires). Le mouvement résulte donc de la superposition de 3N-6 vibrations, et pour chacune d'elles, les atomes effectuent des oscillations de même fréquence, fréquence toutefois différente suivant les vibrations.

Notons que des considérations de symétrie jouent un rôle primordial dans la détermination des vibrations fondamentales, et on peut même dans certains cas prévoir la forme des vibrations. Ces considérations permettent également de déterminer les vibrations actives. En effet, l'émission ou l'absorption de raies vibrationnelles exigent qu'il y ait variation du moment dipolaire électrique de la molécule au cours de l'oscillation.

L'analyse du spectre infrarouge et le dénombrement des bandes fondamentales de vibration-rotation apportent donc de sérieux renseignements sur la symétrie de la molécule, ce qui peut permettre de lever l'indétermination entre plusieurs structures possibles.

Enfin, on peut reconnaître le mode symétrie d'une oscillation en analysant la structure rotationnelle de la bande de vibration-rotation correspondante

3. Etude de la fluorescence naturelle ou à l'aide de fluorophores des molécules biologiques

3.1. Définitions

La fluorescence ou luminescence est l'émission d'énergie radiative sous l'effet d'une excitation externe. A ce phénomène s'associe toute une terminologie caractérisant l'émission (fluorescence, phosphorescence) ou l'excitation (radioluminescence, cathodo-luminescence, photoluminescence, thermoluminescence, chimiluminescence, bioluminescence).

Les fluorochromes ou fluorophores sont des substances chimiques capables d'émettre de la lumière de fluorescence après excitation. Les fluorophores solides minéraux sont appelés luminophores.

La luminescence peut prendre naissance dans toutes les formes de la matière: condensée ou non, organique ou inorganique, cristalline ou amorphe.

3.2. Origine de l'émission

Un centre optiquement actif (ion, ou molécule) a la propriété d'absorber de l'énergie d'excitation et d'en restituer sous forme de lumière de fluorescence.

Une fois l'énergie d'excitation absorbée, le centre émetteur se trouve dans un état énergétique excité. Le retour à l'état fondamental peut alors se faire de différentes manières: en particulier par émission d'un photon, c'est le phénomène de fluorescence.

L'énergie émise est en général inférieure à l'énergie d'excitation. Cela provient du fait que le centre retourne à l'état fondamental à partir du niveau de vibration le plus bas de l'état excité. Cette différence est appelée déplacement de Stokes. L'énergie d'émission peut aussi être égale à l'énergie d'excitation c'est la fluorescence de résonance.

* Dans le cas des fluorophores organiques, le siège de l'émission est une molécule qui possèdent en général des électrons délocalisés sur des doubles liaisons conjuguées: par exemple la rhodamine 6G, la fluorescéine…

Les propriétés des niveaux d'énergie caractéristiques des molécules fluorescentes sont en relation avec l'identité des molécules, la structure moléculaire et les processus énergétiques et chimiques que ces molécules peuvent subir.

L'énergie totale d'une molécule est la somme de plusieurs énergies:

E(total) = E(électronique) + E(vibration) + E(translation) + E(rotation) + E(orientation électronique de spin) + E(orientation nucléaire de spin)

L'énergie électronique est l'énergie de mouvement des électrons au sein de la liaison moléculaire.

L'absorption d'un photon induit le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire (n, σ ou π) vers une orbitale (σ* ou π*) d'énergie supérieure.

* Dans le cas des fluorophores solides minéraux (luminophores) le siège de l'émission peut être:

- ✓ un défaut, ou une impureté dans un réseau ou dans une matrice (M).
- ✓ certains dopants ou centres dits activateurs (A) et d'autres dits sensibilisateurs (S ou D).
- ✓ la matrice elle même dans certains cas.

Les Centres activateurs sont en général des terres rares ou des éléments de transition.

L'émission est due à des transitions électroniques entre états énergétiques caractéristiques de l'activateur (ion ou molécule fluorescente). D'où la nécessité de connaître le diagramme énergétique de l'activateur considéré.

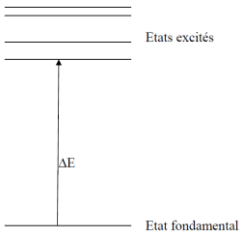
Une transition entre deux états de l'activateur correspond à une transition électronique au cours de laquelle un ou plusieurs électrons changent d'orbitales: par exemple les transitions 4f → 4f, 4f → 5d pour les ions terres rares.

I-2- Transitions entre états

a. Spectroscopie d'absorption

Dans une substance chimique (ex.: cristal) le centre émetteur (ion ou molécule) possède plusieurs niveaux énergétiques:

- ✓ un niveau fondamental qui est l'état naturel du centre.
- ✓ des niveaux excités.



Si la substance est soumise à une action extérieure par exemple une radiation électromagnétique d'énergie (hυ) et si le passage du centre activateur de l'état fondamental vers un état excité est possible le phénomène d'absorption qui caractérise ce passage se produit.

Cette transition entre deux états de l'activateur correspond à la transition électronique au cours de laquelle un ou plusieurs électrons changent d'orbitales.

L'absorption n'est pas automatique. Une condition nécessaire mais non suffisante pour que le phénomène d'absorption se produise est que l'énergie d'excitation soit suffisante: hυ> DE.

Le phénomène d'absorption dépend aussi de la nature de l'interaction rayonnement – matière:

- si l'absorption est due à l'interaction du champ électrique du rayonnement incident avec le moment dipolaire électrique de l'électron les transitions sont dites dipolaires électriques (DE). Ces transitions sont prédominantes et intenses.
- si l'absorption est due à l'interaction du champ magnétique de l'onde incidente avec le moment magnétique de spin de l'électron les transitions sont dites dipolaires magnétiques (DM). Ces transitions sont rares et peu intenses: les moments magnétiques de spin des électrons étant plus difficiles à perturber.

L'intensité des transitions DM est comparable à celle d'une transition DE interdite.

b. Processus d'émission

Dans le processus d'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique, l'émission de rayonnement par les activateurs résulte de deux processus distincts:

✓ l'émission spontanée responsable des phénomènes précédents.
✓ l'émission stimulée ou induite

Dans l'émission spontanée les photons sont émis de manière aléatoire et dans toutes les directions.

Dans l'émission stimulée, un photon frappe un atome excité et le force revenir à l'état fondamental en émettant un photon de caractéristiques parfaitement identiques à celles du photon incident.

Les ondes associés aux deux photons (incident et émis) sont dites «en accord de phase» d'où la notion de lumière cohérente. La «cohérence» implique un rayonnement monochromatique et stable à une très grande distance de la source. Le faisceau possède ainsi une très grande directivité.

Dans le domaine optique, entre l'Ultra Violet et l'Infra Rouge, l'émission stimulée est négligeable comparée à l'émission spontanée. Elle ne devient possible que si la population de l'état excité devient supérieure à celle de l'état fondamental: c'est l'inversion de population.

Le processus impliqué est appelé pompage optique. L'inversion de population peut être réalisée par exemple dans un système à 3 niveaux:

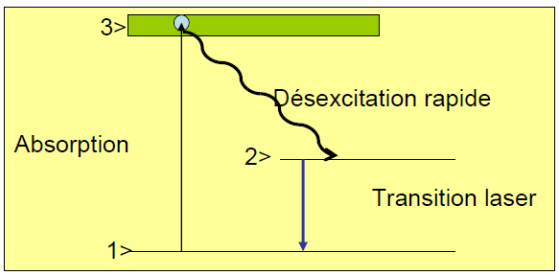


Schéma du pompage optique utilisant un système à 3 niveaux

4. Interaction des ultrasons et de la matière biologique

4.1. Définition

Sur l'échelle des fréquences, on distingue les infrasons (de fréquence inférieure à 20Hz) des sons audibles (de fréquence comprise entre 20Hz et 20kHz), les ultrasons étant caractérisés par des fréquences supérieures à 20kHz.

Les ultrasons ont de nombreuses applications en physique-chimie, en technologie et en médecine. Les ondes ultrasonores sont utilisées depuis longtemps pour la détection et la communication sous-marines dans les sonars, très employés pour la navigation.

4. 2. Principes physiques

En physique, les ultrasons servent à déterminer certaines propriétés de la matière telles que la compressibilité, les chaleurs spécifiques et les constantes élastiques. Les ultrasons permettent de réaliser des émulsions, telles que le lait homogénéisé. On les utilise également pour détecter les défauts de certains matériaux. Les ultrasons dont les fréquences sont de l'ordre du GHz peuvent être utilisés pour obtenir un « microscope acoustique », capable de visualiser des détails inférieurs à 1µm.

4.3. Principes biologiques

Les effets des ultrasons ne sont pas encore complètement élucidés mais il est clair, cependant, qu'ils ont des effets sur les tissus organiques. On remarque que l'énergie mécanique est convertie en énergie thermique.

a. Effet mécanique

Les vibrations provoquent dans les tissus des compressions alternées à des expansions selon une périodicité correspondant à leur fréquence, ce qui cause des variations de pression. Cet effet mécanique provoque de véritables micro-massages qui peuvent aboutir à une dilacération des fibres du tissu conjonctif. Cet effet est appelé, effet *fibrolytique* ou *scérolytique*, mis à profit dans le traitement des adhérences et des cicatrices.

b. Effet thermique

La mesure de la température de la peau et du tissu sous-jacent montre qu'elle augmente au niveau du territoire soumis aux vibrations ultrasonores. Elle s'accompagne évidemment d'une *vasodilatation* c'est-à-dire d'une augmentation du calibre des vaisseaux sanguins. Simultanément à cette augmentation de la température, se produit une modification de la perméabilité des membranes. L'effet thermique résulte des frictions moléculaires provoquées par les vibrations. La modification de perméabilité des membranes s'explique par ces mobilisations moléculaires. Les réactions thermiques se produisent essentiellement aux sites de réflexion (c'est-à-dire aux niveaux des plans de séparation). Du fait des différences de coefficient d'absorption, des réflexions et des interférences, la production de chaleur dans le champ d'action des ultrasons n'est pas homogène. On compense cette absence d'homogénéité

par un déplacement continu du projecteur. Il y a production de chaleur en particulier dans le tissu osseux, les cartilages, les tendons, le tissu musculaire et la peau.

c. Effet antalgique

La conductibilité nerveuse peut subir un ralentissement voire une interruption momentanée. Ceci s'expliquerait par une dépolarisation des fibres nerveuses afférentes due à l'effet thermique. Par contre l'effet des ultrasons sur le système nerveux central est assez néfaste. Il apparaît que le système nerveux central est très sensible aux ultrasons, on peut observer des lésions allant jusqu'à destruction complète.

d. Effet destructeur

L'application des ultrasons, non plus sur un tissu humain, mais *in vitro*, fait apparaître, à condition d'augmenter considérablement la puissance par cm^2, un effet destructeur important, avec libération de bulles gazeuses dans les tissus : c'est le phénomène de *cavitation*.

4.4. Utilisation des ultrasons en médecine

a. Imagerie médicale

D'un point de vue général, on entend par imagerie médicale l'ensemble des techniques permettant de visualiser une partie du corps humain ou d'un organe et d'en conserver une image, dans l'objectif de réaliser un diagnostic, de guider un geste thérapeutique tel qu'une ponction, ou de suivre à moyen terme les résultats d'un traitement.

Dans le domaine de l'imagerie médicale, deux facteurs ont considérablement contribué à développer les procédés : la mise en œuvre d'un grand nombre de traitements divers et ensuite l'évolution des techniques de l'instrumentation, due aux progrès de la micro-électronique, ce qui a entraîné :

- ✓ l'amélioration de l'image,
- ✓ l'amélioration du rapport signal/bruit,
- ✓ des facilités d'extraction de l'information,
- ✓ une meilleure reconnaissance des formes.

L'échographie utilise la réflexion des ultrasons par les organes. Lorsque les ondes ultrasonores atteignent un tissu, elles sont réfléchies en fonction de la densité et de l'élasticité du tissu. Le plus souvent, il s'agit d'échotomographie, fournissant des images en coupe. Avec un scalpel ultrasonique, un chirurgien peut pratiquer une incision plus fine qu'avec un scalpel conventionnel. De telles techniques sont utilisées pour la chirurgie du cerveau et de l'oreille.

b. Thérapie par ultrasons

Du point de vue thérapeutique, on peut retenir deux applications principales des ultrasons :

✓ La première, peu originale, constitue une thermothérapie qui se distingue de celle produite par les infrarouges et même par les ondes électromagnétiques, par une profondeur d'action plus grande. La thermothérapie par ultrasons, également thermothérapie par conversion, présente la forme la plus profonde d'application de chaleur.

✓ La seconde propriété, tout à fait spécifique des ultrasons, est représentée par son action fibrolytique, qui résulte de ce micro-massage profond exercé dans les milieux biologiques. L'affinité particulière des ultrasons pour les processus inflammatoires ou dégénératifs péri-articulaires, tendineux ou aponévrotiques, relève probablement de cette propriété.