

### II-1 Introduction

La diffusion est connue comme un moyen d'échange des molécules de soluté d'un compartiment à l'autre à travers une membrane. Elle tend à uniformiser la distribution des particules (des ions ou des molécules non dissociables), donc s'effectuant dans le sens des concentrations décroissantes et alors les particules se déplacent d'une région de forte concentration vers une région de faible concentration[1][3].

### II-2 Diffusion du soluté à travers les membranes:

Afin d'étudier le mouvement des molécules de soluté à travers les pores membranaires, nous citons les deux lois fondamentales de Fick suivant[1]

#### a- Première loi de Fick

On appelle le débit molaire diffusif du soluté  $J_D$  le transfert molaire du soluté considéré qui correspond au nombre de moles  $n$  traversant une membrane de surface  $S$  dans un temps  $dt$

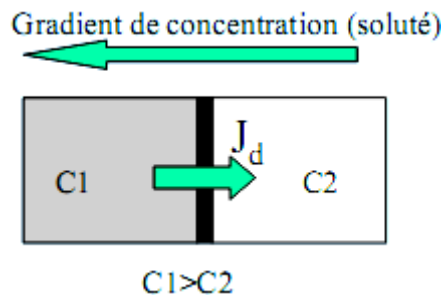
$$J_D = \frac{dn}{dt}$$

Il est donné par la première loi de Fick comme suit :

$$\text{A une dimension : } J_D = \frac{dn}{dt} = -DS_p \frac{dC}{dx} \quad (\text{mol.s}^{-1})$$

$$\text{Et à trois dimensions : } \vec{J}_D = -DS_p \vec{\text{grad}}(C) = -DS_p \vec{\nabla}C$$

Où  $\vec{\nabla}C = \frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \vec{k}$  est le gradient de concentration dans un repère cartésien.



Et le signe (-) exprime que le transfert diffusif se fait vers les concentrations les plus faibles.

Avec  $D \left[ \frac{m^2}{s} \right]$  est le coefficient de diffusion des molécules du soluté dans la solution.

Et  $S_p$  représente la surface totale des pores perméables au soluté, qui peut être donnée par l'expression suivante:  $S_p = N\pi a^2 = pS\pi a^2$ .

Où  $N$  est le nombre total de pores,  $a$  : le rayon des pores,  $p$  : le nombre de pores par unité de surface et  $S$  : la surface totale de la membrane.

## Chapitre II : Phénomènes de Diffusion

---

La loi de Fick peut facilement s'interpréter par le fait que le nombre de particules (ions ou molécules) se déplaçant dans une direction donnée, suite au mouvement désordonné, est proportionnel au nombre totale de ses particules et donc à la concentration. Donc le nombre de particules qui traversent la membrane en un temps déterminé est proportionnel à la concentration dans le volume de départ. Ainsi si nous comptabilisons les passages dans les deux sens, nous aurons un bilan global venant du volume le plus concentré car on aura plus de particules venant de ce volume où la concentration est la plus grande comparé au nombre de particules passant par la membrane et venant du volume où la concentration est faible. Ce bilan sera proportionnel à la différence de concentration et la constante de proportionnalité traduira les caractéristiques physiques de la solution et ses constituants et aussi celles de la membrane. La géométrie de la membrane (son épaisseur et sa capillarité) joue aussi un rôle dans ce phénomène vu qu'elle est le facteur qui entrave la libre circulation des particules entre les différentes zones de la solution.

Comme le coefficient de diffusion  $D$  joue un rôle primordial dans le phénomène de diffusion, il est commode d'étudier explicitement l'expression de ce coefficient qui est donné par :

$$D = RTb$$

Où  $R = 8,31 [J.K^{-1}.mol^{-1}]$ ,  $T [K]$  et  $b [s.kg^{-1}]$  représentent respectivement le coefficient de gaz parfaits, la température et la mobilité mécanique molaire.

Lorsqu'on considère une particule sphérique de rayon  $r [m]$  dans un milieu de viscosité  $\eta [pa.s]$ , l'équation de la mobilité mécanique devient comme :  $b^{-1} = N_A 6\pi\eta r$

Avec  $N_A = 6,023.10^{23}$  est le nombre d'Avogadro.

Qui peut nous mener à une nouvelle expression de coefficient de diffusion comme  $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$

Car  $k_B = R / N_A = 1,38.10^{-23} [J.K^{-1}]$  représente la constante de Boltzmann.

Dans un modèle de molécule sphérique, la masse est proportionnelle au volume et donc  $m \propto r^3$ , le coefficient de diffusion  $D$  prend la forme suivante :

$$D = \frac{CT}{\eta} \sqrt[3]{\rho/M}$$

Où  $C$  est une constante,  $\rho$  : la masse volumique et  $M$  : la masse molaire.

D'une façon plus générale pour une particule de forme géométrique quelconque:  $D = \frac{AT}{\sqrt[3]{M}}$

avec  $A$  est une constante.

## Chapitre II : Phénomènes de Diffusion

### Remarques :

1- l'expression de flux molaire à une dimension est donnée par :

$$J = \frac{J_D}{S_p} = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$$

2- Chaque soluté donné diffuse indépendamment des autres solutés présents dans la solution et toujours vers le compartiment où il est le moins concentré (où sa concentration est moindre).

### Exemple

Soit une membrane d'épaisseur 0,1mm séparant deux compartiments A et B, le compartiment A contient une solution de glucose à 0.2 mol/l, la concentration de glucose dans le compartiment B est de 0.1mol/l.

1- Calculer le flux molaire initial de diffusion du glucose à 25°C sachant que le rayon de ces molécules supposées sphériques est  $r = 3\text{Å}$ .

2- Quel serait le flux molaire initial de diffusion du glucose à 0°C?

On donne:  $k_B = 1,38.10^{-23} JK^{-1}$  et la viscosité de glucose;  $\eta_g = 10^{-3} Pa.s$ .

1- Calcul de flux molaire initial de diffusion du glucose  $J_{g_I}$  à 25°C:

$$\text{On a : } J_g = -D_{g_{25^\circ}} \frac{dC}{dx} \Rightarrow \int_0^h J_{g_I} dx = -\int_{C_A}^{C_B} D_{g_{25^\circ}} dc.$$

$$\text{Avec un calcul direct, on aura } J_{g_I} = \frac{D_g (C_A - C_B)}{h}.$$

A ce point, on doit déterminer le coefficient de diffusion  $D_{g_{25^\circ}}$  à 25°C :

$$\text{Par définition, on a } D_{g_{25^\circ}} = \frac{k_B \cdot T_{25^\circ}}{6\pi\eta_g r_g} = \frac{1,38.10^{-23} \cdot (25 + 273)}{6,3,14.10^{-3} \cdot 3.10^{-10}} = 7,28.10^{-10} m^2.s^{-1}.$$

$$\text{Alors } J_{g_I} = \frac{7,28.10^{-10} (0,2 - 0,1) \cdot 10^{+3}}{0,110^{-3}} = 7,28.10^{-4} mol.m^{-2}.s^{-1}.$$

2- Calcul de flux molaire initial de diffusion du glucose  $J'_{g_I}$  à 0°C.

Tout d'abord, il faut qu'on détermine la valeur de  $D_{g_{0^\circ}}$  à 0°C.

$$\text{Nous avons: } \frac{D_{g_{0^\circ}}}{D_{g_{25^\circ}}} = \frac{T_{0^\circ}}{T_{25^\circ}} \Rightarrow D_{g_{0^\circ}} = \frac{T_{0^\circ}}{T_{25^\circ}} D_{g_{25^\circ}} = \frac{(0 + 273)}{(25 + 273)} 7,28.10^{-10} = 6,67.10^{-10} m^2.s^{-1}.$$

$$\text{Finalement: } J'_{g_I} = \frac{6,67.10^{-10} (0,2 - 0,1) \cdot 10^{+3}}{0,110^{-3}} = 6,67.10^{-4} mol.m^{-2}.s^{-1}.$$

## Chapitre II : Phénomènes de Diffusion

---

### b- Deuxième loi de Fick

Au cours de la migration moléculaire à travers les pores de la membrane, la concentration unidimensionnelle  $C(x,t)$  en un point quelconque du système dépend de la position  $x$  et aussi du temps  $t$  et elle est une solution de l'équation du second ordre par rapport à la position, qui est donnée par la deuxième loi de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Dans le régime stationnaire, la concentration est indépendante du temps (cas de variation de la concentration à l'intérieur du pore)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \Rightarrow C = f(x)$$

Ce qui implique que la concentration devient une fonction linéaire du premier ordre en  $x$ .

#### Exemple

Soit une membrane poreuse qui sépare deux compartiments contenant du saccharose avec comme concentration 0,5 et 0,2 mol.l. Ces concentrations sont maintenues constantes au cours de la diffusion des molécules de saccharose à travers la membrane. On suppose le régime permanent (stationnaire) établi.

- Trouver le coefficient de diffusion du saccharose?
- Etablir la loi de variation de la concentration à l'intérieur de la membrane. Quelle est la valeur du flux de saccharose?

On donne: Le débit molaire du saccharose  $J_D = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Surface totale des pores de la membrane  $S_p = 0,05 \text{ m}^2$ .

Epaisseur de la membrane  $h = 10 \mu\text{m}$ .

- Calcul de coefficient de diffusion du saccharose  $D_s$  :

D'après l'expression de débit molaire:  $J_{D_s} = -S_p \cdot D_s \cdot \frac{dC}{dx}$ .

On peut trouver  $\int_0^h J_{D_s} \cdot dx = -S_p \cdot D_s \cdot \int_{C_1}^{C_2} dC \Rightarrow D_s = \frac{J_{D_s} \cdot h}{(C_1 - C_2)}$

Application numérique:  $D_s = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-6}}{0,3 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour établir la loi de variation de la concentration à l'intérieur de la membrane, on utilise la

deuxième de Fick:  $\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ .

## Chapitre II : Phénomènes de Diffusion

Qui se réduit dans le cas de régime permanent à  $\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$ .

Ce qui nous conduit à l'expression de la concentration suivante:  $C(x) = ax + b$

Où a et b sont des constantes à déterminer en utilisant les conditions aux limites de la membrane :

$$x = 0 \Rightarrow b = C_1 = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$x = h \Rightarrow ah + b = 0,2 \Rightarrow a = \frac{0,2 - b}{h} = -3 \cdot 10^4 \text{ mol.m}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$$

Donc la loi de variation de la concentration C(x) s'écrit comme :

$$C(x) = -3 \cdot 10^4 x + 0,5 \quad \text{avec } x \text{ en m.}$$

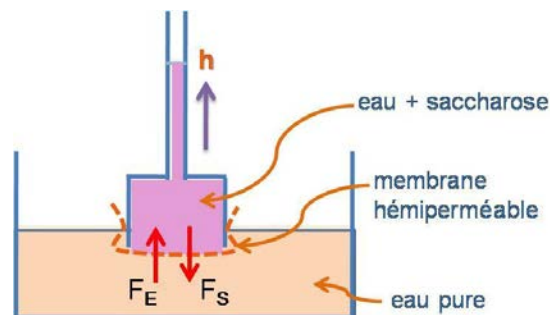
- Calcul du flux de saccharose, on a

$$J_s = -D_s \cdot \frac{dC}{dx} = -D_s \cdot (-3 \cdot 10^4) = 8 \cdot 10^{-10} \cdot 3 \cdot 10^4 = 24 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

### II-3 Diffusion du solvant à travers les membranes: phénomène d'Osmose

C'est un cas particulier des transports membranaires, plus précisément c'est un phénomène de transfert de molécules de solvant d'un compartiment à l'autre à travers une membrane imperméable au soluté considéré dans la solution, c'est-à-dire à travers la membrane qui supprime le flux de diffusion du soluté.

Physiquement, il faut bien comprendre la notion de la pression osmotique qui a été induite par Dutrochet (1826) en proposant un appareil (osmomètre) constitué d'un réservoir de verre rempli d'une solution (eau + soluté) colorée ( sorte de cylindre vertical dont la base est obturée par une membrane hémiperméable, donc imperméable au soluté : seul le solvant peut diffuser dans les deux sens, et dont la partie supérieure est reliée à un long tube vertical de petit calibre) et plongé dans un cristalliseur contenant de l'eau.



Au départ, le flux de solvant entrant  $F_e$  est très supérieur au flux sortant  $F_s$ , puis on atteint l'équilibre. A ce moment la pression hydrostatique  $p = h\rho g$  est égale à la pression osmotique. Donc la pression osmotique d'une solution est la pression hydrostatique qu'il

## Chapitre II : Phénomènes de Diffusion

---

faudrait exercer sur la solution pour empêcher le solvant pur de traverser la membrane. Elle est établie empiriquement à partir de nombreuses études expérimentales et finalement exprimées sous forme théorique par Vant'Hoff.

$$\pi = iC_mRT \quad \text{en [ Pa ] ou [ N / m^2 ]}$$

Avec :  $i$  est le coefficient d'ionisation qui peut être donné par  $i = 1 + \alpha(\beta - 1)$  pour un électrolyte faible et  $i = \beta$  pour un électrolyte fort.

$C_m$  : concentration molaire,  $R$  : constante des gaz parfaits et  $T$  : la température.

Dans cette expression, on peut également raisonner en osmolarité:  $\pi = \omega RT$ .

Exemple :

Calculer la pression osmotique à 27°C d'une solution aqueuse contenant 9g de glucose et 2,92g de NaCl par litre.

Avec :  $R=8,31 \text{ J.K.mol}^{-1}$ ,  $M_{NaCl}=58,5 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{glucose}=180 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Pour une solution avec plusieurs solutés:  $\pi = \sum_{i=1}^n \omega_i RT$

On note ici, que la solution contient deux solutés (n=2): glucose et NaCl

$$\pi = \pi_g + \pi_{NaCl} = (\omega_g + \omega_{NaCl})RT = \left( \frac{C_{P_{glucose}}}{M_{glucose}} + \frac{2C_{P_{NaCl}}}{M_{NaCl}} \right) RT$$
$$\pi = \left( \frac{9 \cdot 10^3}{180} + 2 \frac{2,92 \cdot 10^3}{58,5} \right) 8,31 \cdot 300 = 373 \cdot 10^3 \text{ pascal}$$