

Chapitre 5 :

Diffusion en phase liquide

1. Aspect expérimental du phénomène de diffusion

On considère un flacon vertical de section S rempli d'une solution aqueuse de concentration molaire nulle (solvant pur). A l'instant $t = 0s$, on introduit une goutte d'une solution de $CuSO_4$ *bleu*, de concentration m_r ? **Fig 5.1**. La surface de séparation devient floue et les deux liquides (miscibles) finissent par se mélanger. On dit qu'il y a une diffusion du soluté du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré. Cette diffusion du soluté s'accompagne réciproquement par un flux de solvant en sens inverse (du milieu le moins concentré vers le milieu le plus concentré **[12]**).



Fig 5.1 Phénomène de la diffusion en phase liquide **[12]**

2. Aspect théorique du phénomène de diffusion : Loi de Fick

La loi qui régit le phénomène de la diffusion est inspirée à celle qui régit le phénomène de propagation de chaleur dans un conducteur supposant que :

La diffusion se produit dans une seule direction de l'espace; la concentration du soluté qui diffuse est constante dans tout le plan d'abscisse x .

Soit Δm la masse du soluté dans le compartiment 1 qui diffuse pendant le temps Δt d'un point x_1 vers x_2 :

$$\Delta m = -D \cdot \frac{C_1 - C_2}{x_1 - x_2} \cdot \Delta t \cdot S \quad (5.1)$$

S: Section du tube ;

D: Coefficient de diffusion

$$\Delta m = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X} \cdot \Delta t \quad (5.2)$$

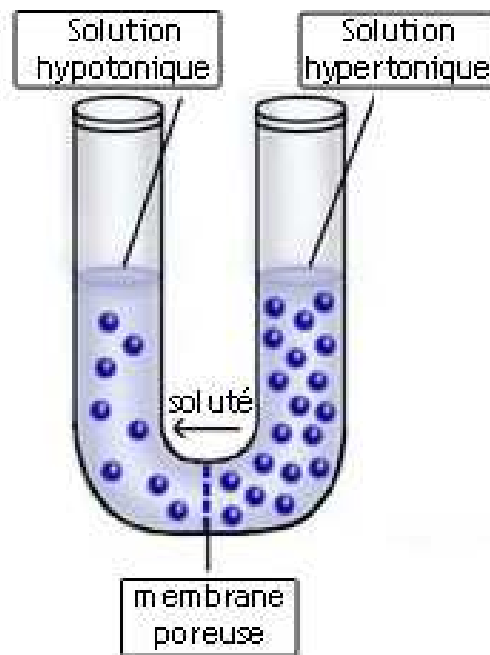


Fig 5.2 Expérience expliquant la loi de Fick [13]

Le signe (-) exprime le fait que la diffusion se fait du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré. En toute rigueur la loi de Fick n'est valable que pour des solutions idéales, car le coefficient de diffusion D est supposé indépendant de la concentration, donc D dépend de la nature du solvant et du soluté.

Si on considère le phénomène de diffusion sur une petite distance et pendant un temps très court, on peut écrire la loi de Fick sous forme différentielle :

$$dm = -D \cdot S \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt \quad (5.3)$$

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$: Débit massique,

$\frac{\Delta C}{\Delta x}$: Gradient de concentration.

On parle aussi de flux de diffusion qui s'exprime par la quantité de matière ayant diffusée à travers l'unité de surface pendant de temps du point x_1 vers le point x_2 :

$$\varphi = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X} = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t} \quad (5.4)$$

3. Expression du coefficient de diffusion à partir de la théorie cinématique

La probabilité pour une molécule animée du mouvement brownien, de s'écarter de son point de départ, s'exprime en terme de distance moyenne (ΔL :le libre parcours moyen). Ce mouvement brownien n'est qu'une image macroscopique de l'agitation thermique. La distance parcourue n'est pas la longueur du trajet effectué mais la distance moyenne ΔL entre la position du départ et le point d'arrivé.

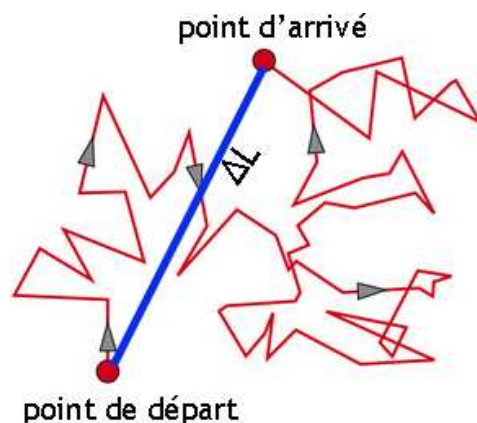


Fig 5.3 Trajectoire aléatoire d'une molécule du soluté baignant dans une solution [13]

D'après la formule probabiliste d'Einstein :

$$\Delta L^2 = 2 \cdot \frac{KT}{f} \Delta t \quad (5.5)$$

f : Coefficient de frottement,

T : Température absolue,

K : Constante de Boltzman ($k = 8,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}^\circ$).

Si la particule est sphérique de rayon r , La force de frottement est donnée par la formule de Stocks : $F = f \cdot v = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$, η étant le coefficient de viscosité du liquide.

Considérons à présent que le mouvement de la particule est aléatoire circulant dans un tube ou la diffusion se fait dans le sens de la flèche **Fig 5.4**. Considérons dans ce tube 2 volumes de hauteur L (le libre parcours moyen) dans lesquels les concentrations sont C_1 , C_2 . Les volumes I et II contiennent les quantités de soluté m_1 et m_2 égales respectivement à $S \cdot \Delta L \cdot C_1$ et $S \cdot \Delta L \cdot C_2$. La diffusion s'effectuant dans tous les sens, la moitié du soluté du volume I diffuse vers la droite et l'autre moitié vers la gauche dans un temps

$$dt = \frac{1}{2} \cdot S \cdot \Delta L \cdot C_1.$$

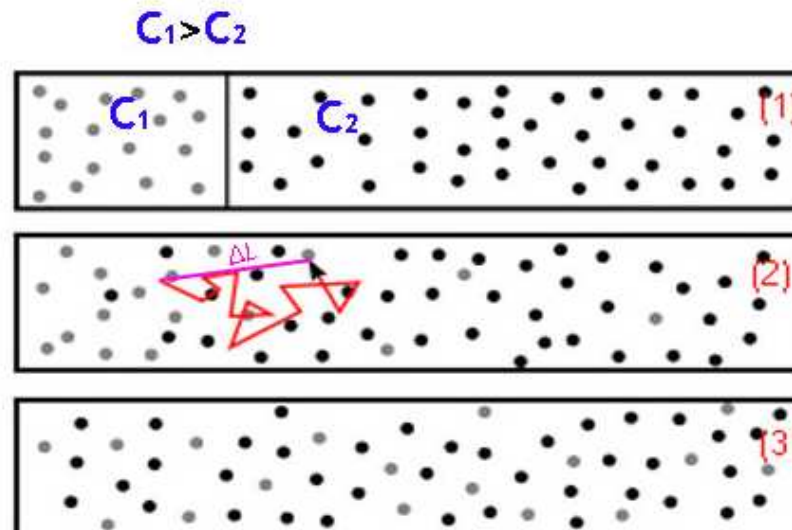


Fig 5.4 Expérience expliquant la loi d'Einstein [13]

De même, la moitié du soluté contenu dans le volume II diffuse également vers la droite dans un temps vaut à : $\frac{1}{2} \cdot S \cdot \Delta L \cdot C_2$. Le bilan de migration s'écrit :

$$\Delta m = \frac{1}{2} \cdot S \cdot \Delta L \cdot (C_1 - C_2)$$

Soit :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot S \cdot \frac{\Delta L}{\Delta t} \cdot \Delta L \cdot (C_1 - C_2) \cdot \frac{\Delta L}{\Delta L} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta L^2}{\Delta t} \cdot \frac{(C_1 - C_2)}{\Delta L} \cdot S$$

$$\text{Ou : } \Delta L^2 = 2 \cdot \frac{KT}{f} \Delta t \rightarrow \frac{\Delta m}{\Delta t} = S \cdot \frac{KT}{f} \cdot \frac{(C_1 - C_2)}{\Delta L}$$

La quantité $\frac{KT}{f}$ est égale à $\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta L^2}{\Delta t}$, donc égale au coefficient de diffusion

$$\text{La formule devient : } D = \frac{\Delta L^2}{2\Delta t} = \frac{RT}{Nf}$$

Et pour des molécules supposée sphérique :

$$D = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (5.6)$$

D est proportionnel à la température en degré kelvin (K°) et à l'inverse de la racine cube de la masse molaire ($M^{-1/3}$) en g/mol.

L'aspect cinétique du phénomène de diffusion nous permet de remarquer que **[12]** :

- La diffusion est orientée.
- La diffusion concerne aussi bien le soluté que le solvant et les 2 débits de diffusion sont égaux.
- Le phénomène de diffusion existe même s'il s'agit d'un seul liquide.
- La mesure du coefficient de diffusion couplée avec d'autre méthode nous permet d'étudier la forme, le volume et la masse des grosses molécules.
- Le phénomène de diffusion permet de donner une idée sur les méthodes utilisées pour la séparation des constituants selon les tailles des molécules.

4. La diffusion à travers les membranes artificielles

Les membranes artificielles telles que la cellophane et certains plastiques, ne sont pas parfaitement imperméables, elles ont des pores de taille dépendant du mode de fabrication. Ainsi donc, les molécules de taille supérieure à celle des pores peuvent passer à travers ces membranes. On définit alors un coefficient de perméabilité de la membrane qui est proportionnel au rapport de diamètre des pores et de la molécule [13].

$$P = \frac{D}{e} \cdot \frac{S_{pores}}{S_{totale}}$$

Et tandis que : $S_{pores} \approx S_{totale}$,

La formule de la perméabilité devient :

$$P = \frac{D}{e} \quad (5.6)$$

e : épaisseur de la membrane (taille des pores),
D : coefficient de diffusion.

les membranes selectives ont pour rôle de séparer les grosses des petites molécules dans un mélange (la dialyse).

4.1. Application médicale : le rein artificiel

Le rein artificiel est un dispositif thérapeutique permettant d'assurer de manière temporaire ou définitive les fonctions d'un rein défaillant, notamment en cas d'insuffisance rénale terminale : élimination des toxines dans le sang, régulation de l'équilibre hydrique...etc.

Ce procédé médical est également appelé hémodyalyse. Le patient est relié pendant plusieurs heures, 2 à 3 fois par semaine, à une machine dans laquelle va transiter le sang qui sera débarrassé artificiellement des molécules indésirables. Cette pratique permet également d'extraire une quantité d'eau non éliminée par le rein défaillant et de réguler les taux sanguins de certaines molécules [13].

Une autre méthode utilisant la membrane du péritoine appelée dialyse péritonéale est également possible.

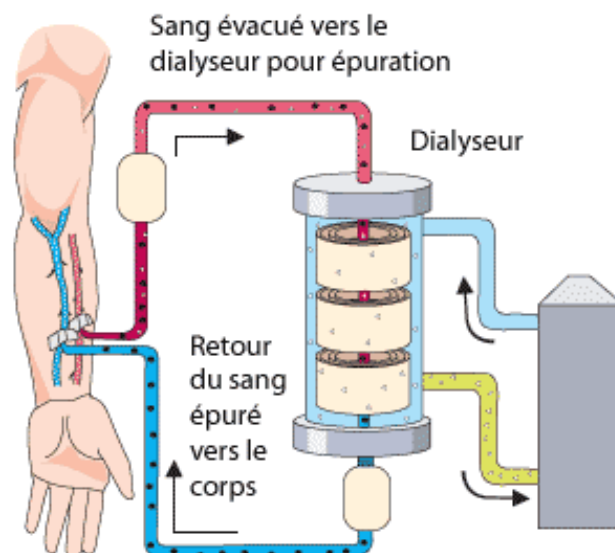


Fig 5.5 Opération d'hémodyalyse [13]

- **Principe**

Les échanges s'effectuent au travers d'une membrane semi-perméable ou semi-sélective au sein du dialyseur. Cette membrane autorise le passage de l'eau, des électrolytes et des solutés de faible poids moléculaire, mais non celui des protéines et des éléments figures du sang (globules rouges, globules blancs et plaquettes).

Le transfert des solutés et de l'eau fait intervenir deux mécanismes fondamentaux : la diffusion et la convection, auxquels s'ajoutent un transfert par osmose et une capture de certaines substances par adsorption. Ces quatre principes sont présentés ci-dessous :

4.1.a La diffusion

Le transfert par diffusion est un transport passif de solutés au travers de la membrane de dialyse, sans passage de solvant. Le débit de transfert diffusif dépend de la différence de concentration des solutés présents dans le sang et dans le bain de dialyse.

4.1.b. La convection

Le transfert par convection est un transfert simultané du solvant et d'une fraction des solutés qu'il contient sous l'effet d'une différence de pression hydrostatique.

4.1.c L'osmose

Au cours de sa traversée dans le dialyseur, le sang voit sa concentration en protéines augmenter du fait de la perte d'eau par convection. La différence de concentration entre les deux milieux engendre un transfert d'eau de la solution diluée le *dialysat* vers la solution concentrée, le *sang*, ce qui restaure le volume sanguin en circulation. La pression différentielle encore appelée pression transmembranaire a une incidence directe sur le transfert. Lorsque cette pression atteint la valeur de la pression différentielle osmotique, liée à la différence de concentration entre les deux solutions, le transfert par osmose est stoppé.

4.1.d. L'adsorption

L'adsorption résulte des forces qui existent entre les molécules présentées à proximité de la membrane et la membrane elle-même. Ces molécules peuvent s'y coller de deux façons : soit par liaisons physiques, soit par liaisons chimiques. Ce mécanisme contribue en partie à l'extraction de protéines présentées dans le sang.

