

Chapitre 1

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 $t = 0$, on introduit une goutte d'une solution de $CuSO_4$ 'bleu', de concentration m_r . 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.



Fig 5.1 Phénomène de la diffusion en phase liquide [10].

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

Fick a exprimé la loi qui régit le phénomène de la diffusion par une expression qui cadre bien avec celle régissant le phénomène de propagation de chaleur dans un conducteur. On supposera 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 .

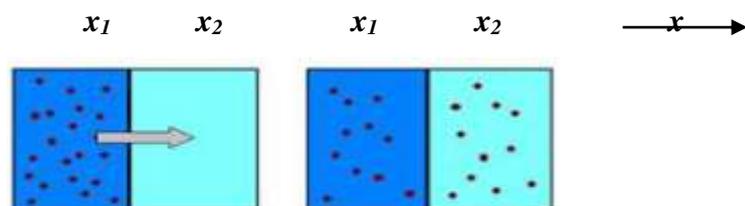


Fig 5.2 Phénomène de diffusion.

Soit Δm la masse du soluté qui diffuse pendant le temps Δt d'un point x_1 vers x_2 dans le compartiment **Fig 5.2**.

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

Soit

$$\Delta m = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot \Delta t \quad (5.1)$$

S : Section du tube,

D : Coefficient de diffusion

Unité :

- Δm en Kg; g; mole.
- ΔC en Kg/m³; g/cm³; mole/m³; mole/cm³.
- Δx en m ; cm.
- Δt en s.
- D en m²/s; cm²/s.

Remarque

- ✓ 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.
- ✓ Pour une diffusion faible, la vitesse est faible alors on trouve parfois l'unité de coefficient de diffusion D est cm²/jour.
- ✓ 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

$$dm = -D \cdot S \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt \quad (5.2)$$

$\frac{dC}{dx}$: 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

$$\phi = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t} \quad (5.3)$$

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$: Débit de diffusion,

3. Expression du coefficient de diffusion-À partir de la théorie cinématique-

La probabilité pour une molécule animée du mouvement **brownien**¹, de s'écarter de son point de départ, s'exprime en terme de distance moyenne ΔL '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'arrivée.

Important

✚ **brownien**¹: aléatoire.

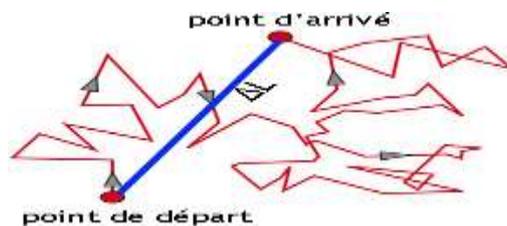


Fig 5.3 Trajectoire aléatoire d'une molécule du soluté dans une solution [10].

D'après la formule probabiliste d'*Einstein*

$$\Delta L^2 = 2 \cdot \frac{KT}{f} \Delta t \quad (5.4)$$

f : Coefficient de frottement,

T : Température absolue,

K : Constante de Boltzman ; $K = 8,38 \cdot 10^{-23} JK^\circ$.

Remarque

- ✓ Si la particule est sphérique de rayon r , La force de frottement est donnée par la loi de *Stokes* : $F = f \cdot v = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$; d'où $f = 6\pi \cdot \eta \cdot r$

Considérons à présent que le mouvement de la particule est aléatoire circulant dans un tube de section S ou la diffusion se fait dans le sens de la flèche ' $C_1 > C_2$ '.

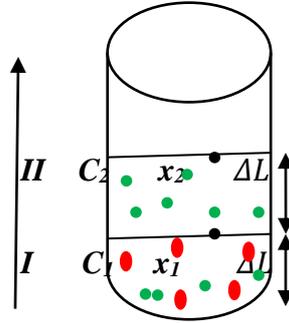


Fig 5.4 Le mouvement aléatoire des particules.

Considérons dans ce tube deux volumes de hauteur ΔL '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 le bas et l'autre moitié vers le haut dans un temps et vaut $\frac{1}{2} \cdot S \cdot \Delta L \cdot C_1$

De même, la moitié du soluté contenu dans le volume **II** diffuse également vers le bas 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

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

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

Or

$$\Delta L^2 = 2 \cdot \frac{KT}{f} \Delta t$$

On trouve

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = S \cdot \frac{KT}{f} \cdot \frac{(C_1 - C_2)}{\Delta L}$$

On voit l'apparition des différents facteurs de la loi de Fick S et $\frac{(C_1 - C_2)}{\Delta L}$.

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

On obtient

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

Remarque

✓ Pour des molécules supposée sphérique, le coefficient de diffusion est donné par

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

✓ D est proportionnel avec la température T . ' T en K° '.

✓ D est proportionnel avec la racine au carrée de $M^{-1/3}$. ' M en g/mol '.

✓ L'aspect cinétique du phénomène de diffusion nous permet de remarquer que

- La diffusion est orientée.
- La diffusion concerne aussi bien le soluté que le solvant et les deux 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. Diffusion à travers les membranes artificielles

4.1 Coefficient de perméabilité

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 inférieure 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.

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

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

Le coefficient de perméabilité devient

$$P = \frac{D}{e} \tag{5.7}$$

e : épaisseur de la membrane 'taille des pores',

Remarque

- ✓ Les membranes *sélectives* ont pour rôle de séparer les grosses des petites molécules dans un mélange. C'est le principe de *dialyse*.

4.2 Application

4.2.1 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 hémodialyse. Le patient est relié pendant plusieurs heures, deux à trois fois par semaine, à une machine dans laquelle va transiter le sang qui sera

- 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.
- **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.
 - **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.
 - **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.
 - **L'adsorption** : L'adsorption résulte des forces qui existent entre les molécules présentés 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.

Exercices

Une membrane poreuse de surface totale des pores $S = 0,05m^2$ sépare deux compartiments contenant du saccharose aux concentrations 0,5 et 0,2 mol/l respectivement. Ces concentrations sont maintenues constantes aux cours de la diffusion des molécules de saccharose à travers la membrane. On suppose le régime stationnaire établi.

1. Quelle est la valeur du débit ?

On donne: le coefficient de diffusion du saccharose $D_{\text{saccharose}} = 8.10^{-10} m^2/s$, épaisseur de la membrane $e = 10 \mu m$.

Solution

1. Le Débit

La loi de *Fick*

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

A.N :

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -(8.10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}) \cdot (5.10^{-2} m^2) \cdot \frac{(0,2-0,5) \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot m^{-3}}{10 \cdot 10^{-6} m}$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = 1,2.10^{-3} \text{ mol} \cdot s^{-1}$$