

Propriétés cinétiques des solutions

Un fluide en équilibre thermodynamique est caractérisé par une température uniforme, une répartition homogène des particules, et une vitesse moyenne des molécules nulle lorsqu'il est au repos. En situation de déséquilibre, des phénomènes de transport se manifestent, tels que la conduction thermique ou la diffusion des particules.

Dans les cas simples, le déséquilibre se traduit par des inhomogénéités de température, de concentration, ou de distribution des vitesses des particules. Lorsqu'il y a une variation de concentration des particules (molécules, atomes, électrons, etc.) dans un milieu en équilibre thermique et mécanique, ces particules se déplacent des zones de forte concentration vers celles de faible concentration. Ce phénomène est appelé diffusion.



La diffusion se produit uniquement lorsque la concentration des particules n'est pas homogène. Ce phénomène reflète une situation hors équilibre, où le processus tend à uniformiser la concentration jusqu'à ce qu'elle devienne identique partout. Il s'agit d'un processus irréversible qui se déroule toujours dans le sens des concentrations décroissantes.

- **Diffusion** : Il s'agit d'un transport microscopique de matière.
- **Autodiffusion** : Lorsque les particules diffusantes sont de même nature que celles du milieu où elles se déplacent.
- **Convection** : Lorsque le transport de matière est associé à un mouvement macroscopique. Dans les solides, seul le transport par diffusion est possible.

Pour étudier la diffusion, nous utiliserons des modèles simplifiés afin d'obtenir des résultats approximatifs et de faciliter les calculs :

1. Le milieu dans lequel diffusent les particules est supposé immobile, sans convection.
2. L'analyse sera principalement unidimensionnelle, où la concentration varie uniquement dans une direction, entraînant un déplacement moyen des particules dans cette même direction.

II - FLUX DE PARTICULES ET COURANT VOLUMIQUE DE PARTICULES

Considérons un milieu quelconque (gaz, liquide, solide) dans lequel diffusent des particules.

Par définition, le flux ϕ de particules à travers la surface S par unité de temps est le nombre de particules qui traversent la surface S par unité de temps : (ϕ s'exprime en s⁻¹)

$$\Phi = \frac{dN}{dt}$$

III - LA LOI DE FICK

Considérons un milieu où la concentration de particules $n(x, t)$ ne dépend que d'une seule coordonnée d'espace Ox et du temps t.



La **loi de Fick**, qui est une **loi expérimentale** établie vers **1856** par Adolphe Fick, stipule que : $j = -D \frac{\partial n}{\partial x}$

Le coefficient **D**, qui est toujours **positif** est appelé **coefficient de diffusion** ou **diffusivité** du corps étudié. Il s'exprime en **m².s⁻¹**.

Sous forme vectorielle, la **loi de Fick** s'écrit : $\vec{j}(M, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}} n(M, t)$

Remarques :

La loi de Fick n'est plus valable si :

- le gradient de densité est trop important
- le gradient de densité varie trop vite dans le temps
- le milieu est anisotrope pour lequel la diffusivité dépend de la direction de l'espace

Le coefficient de diffusion dépend de la température et de la pression.

D croit quand la température augmente

D croit quand la pression diminue

Si le milieu est homogène $j=0$

IV.ÉQUATION DE LA DIFFUSION

$$; \text{ la loi de Fick : } \mathbf{j} = -D \frac{\partial n}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$$

Application médicale de la diffusion: Exemple de l'Hémodialyse

1.Introduction

L'hémodialyse est ce qu'on appelle une méthode de suppléance rénale, c'est à dire une technique permettant de survivre avec des reins qui ne fonctionnent plus ou presque plus. Elle permet de débarrasser le sang des déchets et de l'eau normalement éliminés par les reins et réalise ainsi une épuration extra-rénale de l'organisme.

C'est une méthode très efficace qui permet une bonne épuration en quelques heures et le plus souvent, trois séances d'hémodialyse de 3 à 4 heures par semaine sont suffisantes pour maintenir un bon état général.

2.Les principes physiques de l'hémodialyse

L'hémodialyse est un système qui permet d'épurer le sang en éliminant de nombreuses petites molécules et permet d'extraire l'eau en excès. Ce mot vient du grec : hémé veut dire le sang et dialyse signifie séparer. Pour arriver à cela, on fait circuler le sang du patient au contact d'une fine membrane qui ressemble à une feuille de cellophane ou de plastique percée de trous microscopiques à travers lesquels vont passer de l'eau et des petites molécules.

Deux principes physiques règlent ce passage d'eau et de molécules à travers une membrane : la diffusion et l'ultrafiltration.

A.La diffusion

On parle de diffusion à travers une membrane pour décrire le mouvement des molécules qui passent du côté de la membrane où elles sont très nombreuses, très concentrées vers le côté où elles sont absentes ou en faible concentration. Le mouvement se poursuit jusqu'au moment où il y a autant de molécules de chaque côté. Pour bien comprendre, on peut imaginer qu'on met dans un sac de cellophane de l'eau contenant de minuscules particules de couleur, bleu par exemple. Si on plonge le sac dans un bocal avec de l'eau, on va voir la couleur bleue passer lentement du sac vers l'eau du bocal jusqu'à ce que tout soit de la même couleur bleu clair. Ceci s'explique par la diffusion de petites molécules bleues à travers le sac.

Pour obtenir une diffusion à partir du sang du patient, il est nécessaire de faire circuler un liquide de l'autre côté de la membrane. Ce liquide s'appelle le dialysat. C'est de l'eau dans laquelle ont été rajoutées des molécules comme du sodium, du calcium et quelques autres molécules qui ne doivent pas sortir du sang. En effet, si on faisait circuler de l'eau pure, des quantités énormes de ces molécules sortiraient et cela déséquilibrerait la composition du sang de façon dangereuse.

Mais si la diffusion permet d'épurer de nombreuses petites molécules qui s'accumulent dans le corps d'un sujet insuffisant rénal, elle ne permet pas de faire perdre du poids c'est à dire d'extraire l'eau qui s'accumule entre chaque dialyse chez les sujets qui n'urinent plus ou très peu.

B. L'ultrafiltration
Il est nécessaire d'utiliser un autre principe pour que de l'eau contenue dans le sang traverse la membrane : c'est l'ultrafiltration. Dans ce mouvement, l'eau passe du côté où la pression hydrostatique est plus forte vers celui où la pression est plus faible. L'eau entraîne avec elle des petites molécules. Si on reprend l'exemple précédent : à la fin de la première expérience, l'eau du bocal et du sac est de la

même couleur et la quantité d'eau contenue dans le sac n'a pas bougé. Mais, si vous pressez le sac avec vos mains, on augmente la pression et on fait passer de l'eau bleue du sac dans le bocal. Ce passage d'eau sous l'effet de la pression est ce qu'on appelle une ultrafiltration.

Dans l'hémodialyse, pour obtenir une ultrafiltration, on crée une pression négative dans le dialysat qui circule et qui ainsi « aspire » de l'eau à travers la membrane.

3. La dialyse péritonéale

La dialyse péritonéale est l'autre technique de dialyse qui peut être proposée. Dans cette technique, l'organisme est épuré en introduisant dans l'abdomen un liquide de dialyse. Pour cela, on place chirurgicalement en le fixant solidement un petit tuyau ou cathéter dans l'abdomen. Ce cathéter reste en place pendant toute la période où le patient est en dialyse, c'est à dire pendant des mois si nécessaire. L'épuration se fait par diffusion comme dans l'hémodialyse grâce à des échanges comme ceux décrits précédemment entre le sang contenu dans les petits vaisseaux du péritoine qui est la fine membrane qui tapisse les parois de la cavité abdominale et le liquide de dialyse. L'eau est de plus extraite du patient en ajoutant une quantité importante de sucre (15 à 25 fois que la concentration sanguine) qui permet d'attirer l'eau par un phénomène appelé osmose.

Applications

Exercice 1 :

Déterminer le rayon approximatif à 41°C d'une molécule supposée sphérique d'un gaz sachant que :

$$= 10^{-5} \text{ Pl (J.s.m}^{-3} \text{ kg.m}^{-1} \text{ .s}^{-1} \text{) ; } K = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \text{ ; } D = 0,069 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ /s.}$$

Exercice 2 :

On étudie à la même température, la diffusion de macromolécules comme la ribonucléase et le virus de la mosaïque de tabac à travers une membrane identique. Dans ces conditions, déterminer la masse molaire du virus de la mosaïque du tabac sachant que :

$$D \text{ ribonucléase} = 10,68 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ /s ;}$$

$$D \text{ virus de la mosaïque du tabac} = 0,73 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ /s ;}$$

$$M \text{ ribonucléase} = 13700 \text{ g/mol.}$$

Exercice 3 :

Démontrer que le coefficient de diffusion d'une molécule sphérique est inversement proportionnel à la racine cubique de sa masse moléculaire.

Exercice 4 :

Une solution d'hémoglobine à 10^{-4} mol/l , diffuse à travers une membrane de surface

$$S = 20 \text{ cm}^2 \text{ jusqu'à la concentration de } 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l.}$$

Déterminer la masse de l'hémoglobine qui s'est déplacée de 5 cm pendant 1mn.

$$\text{On donne : } D \text{ Hb} = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ /s ; } M \text{ Hb} = 68000 \text{ g/mol.}$$

Exercice 5 :

Une membrane de section $S = 0,5 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur $l = 0,8 \text{ mm}$, sépare deux

compartiments A 1 et A 2 . L'un de ses cotés est en contact permanent avec le compartiment contenant une solution, de concentration pondérale $C_p = 1 \text{ g/l}$, formée d'une substance A et d'un solvant B.

L'autre côté est en contact avec le compartiment contenant un milieu absorbant de la substance A.1- Donner l'équation de diffusion de la substance A à travers la membrane.

2- En supposant que les concentrations de part et d'autre de la membrane sont constantes et sont égales à $C_p = 1 \text{ g/l}$ et $C_{pl} = 0,1 \text{ g/l}$, déterminer en régime permanent, la solution de cette équation de diffusion.

3- Tracer la loi de variation de la concentration dans le système.

4- Déterminer la masse de la substance A absorbée par seconde.

On donne : Le coefficient de diffusion de la substance A dans le solvant B est $D = 0,52 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Exercice 6 :

Soit un récipient divisé en deux compartiments par une membrane diffusante de surface $S = 10 \text{ cm}^2$, qui laisse passer les molécules d'urée et de mannitol.

1- Quelle est la valeur du gradient de concentration du mannitol et de l'urée dans le système MKSA ?

2- Sachant que la masse de mannitol qui traverse la membrane par heure est de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ g}$: Quelle est en centimètre l'épaisseur Δx de la paroi diffusante ?

On donne : $D_{\text{mannitol}} = 0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$; $M_{\text{mannitol}} = 182 \text{ g/mol}$

Exercice 7

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont justes

1. L'unité du coefficient de diffusion est le m^2/s .

2. La diffusion est un mode de transport passif liée au gradient de concentration .

3. Une membrane de dialyse est perméable aux solutés micromoléculaires.

4. Une membrane de dialyse est perméable aux protéines.

5. On observe un lien entre le déplacement de molécules en solution et l'agitation thermique le cadre d'une diffusion de soluté.

6. La diffusion augmente quand la viscosité du solvant augmente.

7. La diffusion diminue quand la masse molaire du soluté diminue.

8. La diffusion est un mode de transport actif

9. L'unité de la densité de flux est le m^2/s