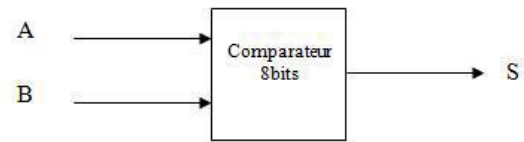


# Chapitre 2 : La diffusion

*Cellule télé enseignement*



# Table des matières



<b>Objectifs</b>	3
<b>Introduction</b>	4
<b>I - Diffusion des gaz à travers une membrane</b>	5
<b>II - Diffusion d'un soluté dans un solvant liquide</b>	7
1. Mise en évidence expérimentale des phénomènes régis par les lois de FICK .....	7
2. Première loi de Fick .....	8
3. Deuxième loi de Fick .....	10
4. Hypothèse simplificatrice : le régime stationnaire. ....	10
<b>III - Applications de la diffusion</b>	12
1. Diffusion à travers une membrane .....	12
2. Rein artificiel .....	12
<b>Références</b>	14
<b>Bibliographie</b>	15

# Objectifs

A l'issue de ce chapitre l'étudiant doit :

- Comprendre le phénomène de diffusion dans les solutions
- Mettre en évidence des phénomènes réagis par les lois de Fick.
- Établir les applications de la diffusion.

Pré-requis : l'étudiant est capable de :

- \*Calculer le coefficient diffusion à partir du première loi de Fick.
- \*Déterminer le débit ainsi que le flux de diffusion .

# Introduction



Pourquoi l'étude de la diffusion [p.15](#)  [p.14](#)  ?

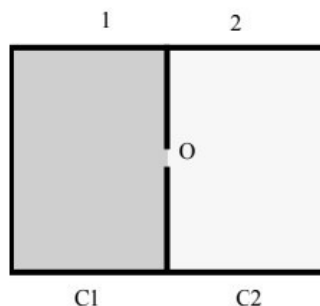
C'est un moyen d'échange des molécules :

- au sein d'un même compartiment,
- d'un compartiment à l'autre à travers une membrane. C'est un mode de transport passif, lié à l'agitation moléculaire (thermique) au même titre que d'autres types de transports (facilité ou actif).

C'est aussi un phénomène perturbateur du "rangement moléculaire" (l'entropie).

# Diffusion des gaz à travers une membrane

Considérons une enceinte constituée des deux compartiments séparés par une paroi percée d'un orifice O. Ils contiennent un gaz parfait (les molécules n'ont pas d'interactions entre elles) à des concentrations telles que  $C_1 > C_2$ , à la même température



Dans chaque compartiment, chaque molécule subit une série de translation successive effectuée au hasard, au gré de leurs chocs respectifs. Autour de l'orifice O, un certain nombre de translations entraîne les molécules à changer de compartiment. Il va donc se produire un double flux de particules (de 1 vers 2 et de 2 vers 1). Dans chaque direction, le flux est proportionnel à la concentration de molécules dans le compartiment d'origine, soit :

$$\text{de 1 vers 2: } \frac{dn_1}{dt} = k C_1, \text{ de 2 vers 1: } \frac{dn_2}{dt} = k C_2$$

Les propriétés de diffusion sont indépendantes du compartiment, donc les "k" sont les mêmes, et par conséquent, le flux net de diffusion est égal à la différence des flux, soit :

$$\frac{dn_o}{dt} = k (C_1 - C_2),$$

Le coefficient k dépend de :

- \*la nature de l'orifice O (↑ avec la surface, structure),
- \*a nature du gaz (↓ avec la taille, la polarité des molécules),
- \*la température (↑ avec la température.).

Si le gaz est parfait (aucunes interactions entre les molécules), k est indépendant de la concentration. Dans tous les cas, le gaz diffuse du compartiment ayant la plus forte concentration vers celui ayant la

plus faible concentration, jusqu'à l'équilibre des concentrations. Il faut noter que lorsque cet équilibre est atteint, il existe toujours des échanges, mais en quantités identiques entre les compartiments (bilan global nul).

 Remarque

---

1- si la paroi est percée de plusieurs trous (membrane poreuse),  $k$  représente la perméabilité de la membrane.

2- à la place de la concentration, on peut prendre la pression.

# Diffusion d'un soluté dans un solvant liquide

Mise en évidence expérimentale des phénomènes régis par les lois de FICK

Première loi de Fick

Deuxième loi de Fick

Hypothèse simplificatrice : le régime stationnaire.

7

8

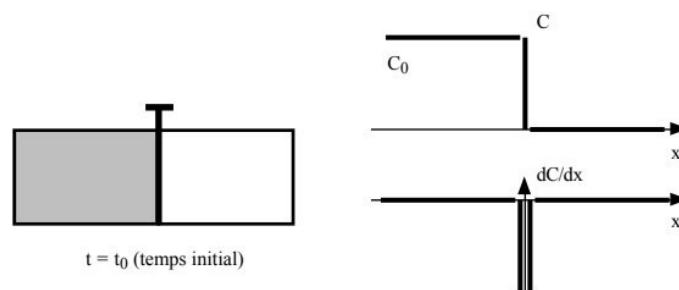
10

10

Elle intervient constamment : diffusion des métabolites, des macromolécules d'un compartiment liquidien (intra- ou extracellulaire) à un autre, d'une cellule à une autre, à l'intérieur du cytoplasme. Elle est à la base de techniques physico-chimiques : chromatographie, électrophorèse, ultracentrifugation à l'équilibre. L'expérience montre que la répartition d'un soluté, introduit dans un solvant, tend à devenir homogène. Il y a donc transport de soluté depuis la région où il a été déposé jusqu'aux régions où il n'était pas distribué, donc des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées, de façon à réaliser une égalité des concentrations. Cette évolution est irréversible.

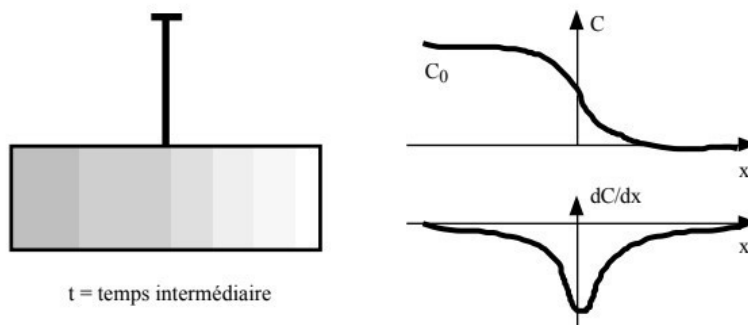
## 1. Mise en évidence expérimentale des phénomènes régis par les lois de FICK

Considérons un tube cylindrique (seul le paramètre des abscisses,  $x$ , est à prendre en compte) séparé en deux par une glissière. Le soluté est contenu dans le premier compartiment. Les fonctions de concentration en fonction de  $x$  et de gradient de concentration sont tracées à droite.



Quand on ouvre la glissière centrale les molécules diffusent progressivement de la façon indiquée sur les graphes, en fonction de  $x$ . En outre, à chaque instant, les courbes évoluent car les fonctions

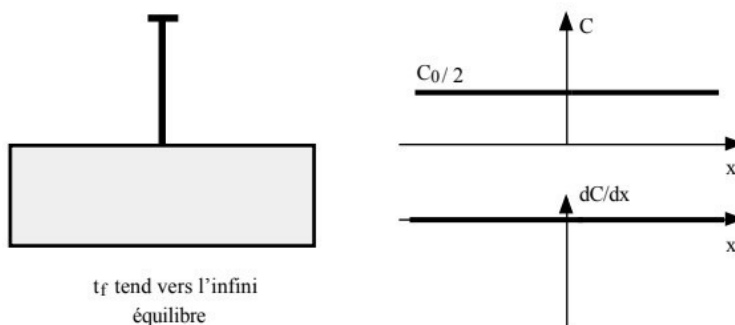
dépendent de x et de t.



L'équation complète de la concentration est :

$$C(x, t) = 2 \cdot C_0 \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^Z e^{-\frac{s^2}{2}} ds \right] \quad \text{Avec: } Z = \frac{x}{\sqrt{2Dt}} \quad \text{pour } t \geq 0$$

A un temps intermédiaire, on remarque l'allure sigmoïde décroissante de C(x,t) en fonction de x et l'allure en cloche (courbe de Gauss) de sa dérivée (fonction gradient de concentration). En laissant évoluer la concentration, on aboutit à un équilibre qui se traduit par une concentration homogène dans les deux compartiments :



## 2. Première loi de Fick

Elle permet de décrire un flux de matière, ( $\Phi$  = débit massique ou volumique, nombre de particules, molaire, moléculaire, atomique, subatomique ou photonique, par unité de temps à travers une surface) en fonction des paramètres :

- surface offerte à la diffusion, S,
- gradient de concentration en fonction de la distance,  $\partial C/\partial x$ , où  $\partial$  indique une dérivée partielle (c.à.d. que la fonction est dérivée par rapport à x seulement, en considérant t constant),
- coefficient de diffusion, caractéristique des interactions soluté-solvant, D.

$$\Phi = - D S \frac{\partial C}{\partial x}$$

Évidemment, les unités doivent rester cohérentes :



MKS, D en m<sup>2</sup>/s, S en m<sup>2</sup>, x en m, C en mole/m<sup>3</sup> ==> Φ en mole/s

ou bien en unités usuelles, D en cm<sup>2</sup>/s, S en cm<sup>2</sup>, x en cm, C en mg/cm<sup>3</sup> ==> Φ en mg/s.

On remarque la présence du signe “-” dans la formule. Il indique que, physiquement, le flux de diffusion se fait toujours dans le sens contraire du gradient, donc de la zone la plus concentrée en soluté vers celle la moins concentré en soluté.

Tableau illustrant l'évolution de D en fonction des molécules :

Molécules	M (g/mole)	D.10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> /s
H <sub>2</sub>	2	5,2
O <sub>2</sub>	32	
NaCl	58,5	1,98
Lactose	342	1,39
Myoglobine	17500	0,48
Hémoglobine	68000	0,11
Autre Macromol	2946000	0,063
	2	0,018

On constate que D diminue lorsque M augmente (donc quand la taille de la molécule augmente). En fait, D est une fonction des caractéristiques du milieu (température, T) et du soluté (coefficient de friction, f). Soit :

$$D = \frac{KT}{f}$$

formule d'Einstein où k est la constante de Boltzmann :  $R = k \cdot N$ .

La diffusion (D) <sup>p.15</sup> augmente lorsque la température augmente (plus d'agitation moléculaire) ou lorsque f diminue (moins de frottements). Par ailleurs, Stokes a relié le coefficient de friction, f, avec le coefficient de viscosité du milieu, η, et le rayon, r, de la particule supposée sphérique. Soit :

$$f = 6\pi\eta r$$

où l'on voit que f augmente quand la viscosité du milieu augmente ou que la particule est plus grande.

La formule d'Einstein devient :

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r}$$

Dans le cas où la particule est sphérique (approximativement vrai pour les grosses molécules), on a :

$$m = \rho V = \frac{M}{N} \quad r = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho N}}$$

D'où il vient :

$$D = \frac{AT}{\sqrt[3]{M}}$$

Avec

$$A = \frac{K}{\frac{6\pi\eta}{\sqrt{\frac{4\pi\rho N}{3}}}}$$

Une fois A évalué, on a pu calculer les masses molaires des macromolécules par la méthode de diffusion.

### Remarque

Le phénomène de diffusion a historiquement été mis en évidence pour le soluté, mais il affecte de la même façon toutes les molécules (soluté et solvant)

## 3. Deuxième loi de Fick

Nous avons vu (première loi) que les mouvements de soluté prélèvent la matière à un endroit pour la transporter en un autre. Ceci implique, qu'en tout point, la concentration évolue avec le temps. Pour trouver cette fonction, la deuxième loi de Fick nous fournit une relation entre variation temporelle et variation spatiale :

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

La résolution du système composé par les deux lois de Fick devrait nous donner la solution C(x,t).

## 4. Hypothèse simplificatrice : le régime stationnaire.

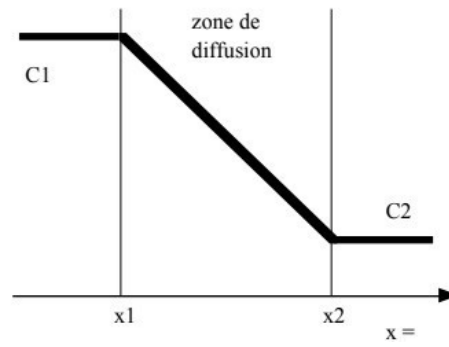
Un régime est dit stationnaire lorsque ses paramètres sont indépendants du temps. Dans notre cas, cela signifie qu'un équilibre de diffusion s'est établi, tel que la concentration est à une valeur fixe, ne dépendant que de la position, pas de l'instant. De même, le flux de diffusion est fixé en tout point, quelque soit le moment. Mathématiquement, on peut écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \text{ et donc } \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$$

ce qui conduit à : C ( x ) = A·x + B et une réécriture de la première loi :

$$\Phi = - D S \frac{\partial C}{\partial x}$$

où les Δ représente les variations (globales) de concentration d'un compartiment à l'autre.



$$\Phi = D S \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}$$

et dans la zone de diffusion. Cette simplification permettra de comprendre l'essentiel des phénomènes de diffusion.

# Applications de la diffusion



Diffusion à travers une membrane  
Rein artificiel

12  
12

## 1. Diffusion à travers une membrane

Ce qui a été expliqué au paragraphe précédent s'applique aussi bien à un mélange de gaz qu'à un mélange de liquides (soluté-solvant). Dans tous ces cas, on suppose que les interactions de type soluté-soluté, soluté-solvant ou solvant-solvant sont du même ordre ; cette hypothèse est correcte dans le cas des liquides lorsque la dilution du soluté est très grande (infinie !). Ceci revient à considérer la diffusion d'un gaz pur dans lui-même, ce qui existe évidemment en raison de l'agitation moléculaire. Dans un cas réel, la communication entre deux compartiments contenant des solutions "idéales" à concentrations  $C_1$  et  $C_2$  sera assurée par une membrane poreuse traversée par un flux net  $\Phi$  de 1 vers 2, si on a  $C_1 > C_2$ . On aura :

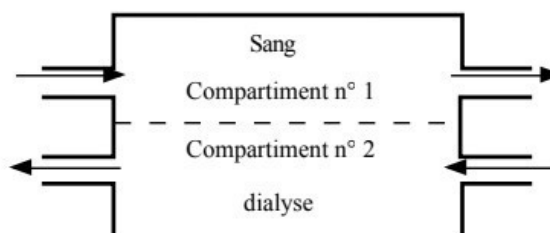
$$\Phi = \frac{dn}{dt} = K \cdot (C_1 - C_2)$$

où  $K$  représente le coefficient de perméabilité, dépendant de la membrane et du soluté. Dans le cas d'une solution biologique, il faudra considérer les  $K_i$  selon le type de chaque molécule. Il contient le paramètre  $D$ , donc plus la molécule sera grosse, moins elle diffusera. Dès que sa taille atteint celle des pores (supposons les cylindriques), la molécule ne traverse plus la membrane. Cet effet de diffusion transmembranaire différentielle s'appelle la dialyse. Elle peut permettre d'isoler des macromolécules à des fins d'analyse, de purification ou de préparation. Ce principe sera appliqué au rein artificiel.

## 2. Rein artificiel

Un des rôles majeurs du rein est l'échange des molécules solubles avec l'extérieur : certains ions sont réabsorbés ou excrétés ( $\text{Na}^+$ ), d'autres molécules (produits du catabolisme comme l'urée, la créatinine) sont éliminées. Lors d'une insuffisance rénale grave, cette fonction devient insuffisante et il faut la remplacer. On utilise le rein artificiel dont le principe repose sur la dialyse, d'où le nom de séances de dialyse. Du sang est prélevé en continu à un patient, pour être purifié et réinjecté au immédiatement au patient. Ce processus dure quelques heures (env. 3-4). Le rein artificiel fonctionne sur le principe suivant. Deux compartiments sont séparés par une membrane dialysant : dans l'un, on

fait circuler le sang qui contient eau, ions, micro-molécules (urée, glucose, ...), macromolécules (protéines) et cellules (GR, GB, plaquettes) ; dans l'autre, circule le liquide de dialyse dont la concentration en ions et micro-molécules est fixée (par renouvellement ou par utilisation d'un très grand volume liquidien). Ne peuvent être échangés que les ions et les micro-molécules.



La composition du compartiment de dialyse est ajustée à trois types de valeur :

- idéale de façon à maintenir une concentration correcte.
- en excès pour compenser des pertes (absence de réabsorption)
- en défaut pour compenser des accumulations (absence d'élimination).

Le but du rein artificiel est donc d'éliminer des produits toxiques présents dans le sang (urée, créatinine) et de corriger sélectivement la concentration anormale d'autres éléments (Na, Cl, ...). Par exemple, on peut créer un liquide dialyse ayant la composition suivante :

Cations	Dialysat mEq/l	Sang mEq/l	ANIONS	Dialysat mEq/l	Sang mEq/l
Ca <sup>++</sup>	3	3	3,5 Cl <sup>-</sup>	100,5	114
Mg <sup>++</sup>	1,5	1,5	1,5 CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	38	38
K <sup>+</sup>	2	2	2 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0	152
Na <sup>+</sup>	132	132	145 HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0	152
Glucose	0	0			

### ▼ Rappel

On rappelle que la concentration équivalente (mEq/l) est le produit : molarité x charge.

Le premier rein artificiel a été construit par KOLFF qui faisait baigner un tube de cellophane dans un bain de dialyse non renouvelé. On a également proposé, pour les cas d'urgence les dialyses péritonéales : le liquide de dialyse est injecté dans le péritoine, sac abdominal péri-intestinal, puis retiré après un temps supposé suffisant pour les échanges. Ensuite les échangeurs ont été constitués par des plaques avec un liquide dialyse circulant et renouvelé. A noter que sang et dialysat circulent à contre sens l'un de l'autre (contre-courant) pour accroître l'efficacité des échanges.

Aujourd'hui, les reins artificiels sont constitués par de tout petits cylindres (20 cm long et 5 cm Ø), parcourus par plusieurs milliers de fibres creuses et poreuses de quelques microns de diamètre, réalisant quelques m<sup>2</sup> d'échange, à contre-courant.

# Références



*1*

<http://e.lavoisier.fr/produit/45551/9782257705648/Biophysique%20%284%20Ed%29>

# Bibliographie



Thomas Y. Biophysique des solutions, Bréal, Paris (1986)

Chang, Raymond. Physical Chemistry for the Biosciences. University Science Books, California 2005

Atkins, Peter and de Paula, Julio. Physical Chemistry for the Life Sciences. W.H. Freeman and Company, New York 2005

Cours Phénomène de Transport- Prépa PC Hichem Chaabane- E. P. A. M. Sousse Année 2010

