

4.4. Diffusion des particules chargées.

a) Flux total: le flux total ϕ_T résultant de la diffusion d'une particule chargée est : $\phi_T = \phi + \phi_E$

$$\text{avec : } \left\{ \begin{array}{l} \phi = -D \frac{dc}{dx} \text{ (effet du concentration)} \\ \phi_E = -D \frac{ZF}{RT} \cdot C \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \end{array} \right. \text{ (flux électrique = effet de potentiel électrique)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_E = -D \frac{ZF}{RT} \cdot C \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \\ F = \text{Faraday}, Z = \text{valence}, V = \text{pot. électrique} \end{array} \right.$$

b) Mobilité électrique: m_{el}

• pour un ion chargé, la charge totale $st^- = qF = Z \cdot q$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{el} = \frac{Zq}{F} \\ D = \frac{k_B T}{f} \end{array} \right. \Rightarrow D = m_{el} \cdot \frac{k_B T}{Zq}$$

$$k_B = \frac{R}{N_A} \rightarrow D = m_{el} \cdot \frac{RT}{N_A \cdot Zq}$$

$$F = \text{cte} = N_A \cdot q \Rightarrow D = m_{el} \cdot \frac{RT}{Z \cdot F}$$

unités: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$; $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$; $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$

$F = 9,652 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mole}^{-1}$; D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; T en $^\circ\text{K}$.

Z = Valence de l'ion (sans unité).

m_{el} : en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; colomb $C \Leftrightarrow \text{A.S}$, volt $V \Leftrightarrow \text{J} \cdot \text{C}^{-1}$

c) Équation de Nernst-Planck:

L'équilibre électrochimique se réalise quand $\phi_T = 0$.

$\phi_T = \phi + \phi_E = 0 \Rightarrow$ cette équation conduit à l'équation de Nernst-Planck :

$$\Delta V = V_2 - V_1 = -\frac{RT}{ZF} \cdot \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right)$$

elle signifie que l'effet de différence de potentiel électrique ΔV est le même que l'effet de concentration ΔC .

$$\rightarrow \text{En pratique: } \log_{10}(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)} \Rightarrow \ln(x) \approx 2,3 \log_{10}(x)$$

$$\text{on pose: } B = \left(\frac{RT}{F}\right) \ln(10) = 2,3 \left(\frac{RT}{F}\right)$$

$$\text{à } 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K} \Rightarrow B \approx 58 \text{ mV}$$

$$\text{à } 37^\circ\text{C} = 310^\circ\text{K} \Rightarrow B \approx 61,5 \text{ mV}$$

donc, on réécrit l'éq. de Nernst-Planck comme suit =

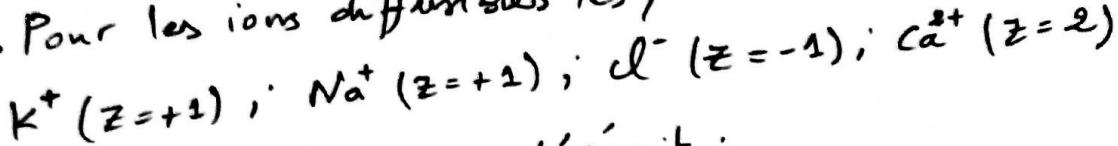
$$\Delta E = E_1 - E_2 = -\left(\frac{B}{z}\right) \log_{10}\left(\frac{c_1}{c_2}\right) \text{ en mV.}$$

d) E'quilibre de DONNAN: consiste que à l'équilibre électrochimique la ddp (ΔE) componse exactement tous les mouvements de diffusion passive dus aux différences de concentrations des ions diffusibles ($\alpha, \beta, \gamma, \chi, \dots$).

$$\Delta E = -\frac{RT}{z_F} \ln \frac{[\alpha]_e}{[\alpha]_1} = -\frac{RT}{z_B F} \ln \frac{[\beta]_e}{[\beta]_1} = \dots = -\frac{RT}{z_X F} \ln \frac{[x]_e}{[x]_1}$$

$$\text{d'où: } \left(\frac{[\alpha]_1}{[\alpha]_e}\right)^{\frac{1}{z_X}} = \left(\frac{[\beta]_1}{[\beta]_e}\right)^{\frac{1}{z_B}} = \dots = \left(\frac{[x]_1}{[x]_e}\right)^{\frac{1}{z_X}}$$

Pour les ions diffusibles les plus courants:



l'équilibre de Donnan s'écrit :

$$\frac{[K^+]_1}{[K^+]_e} = \frac{[Na^+]_1}{[Na^+]_e} = \frac{[Cl^-]_1}{[Cl^-]_e} = \sqrt{\frac{[Ca^{2+}]_1}{[Ca^{2+}]_e}}$$

