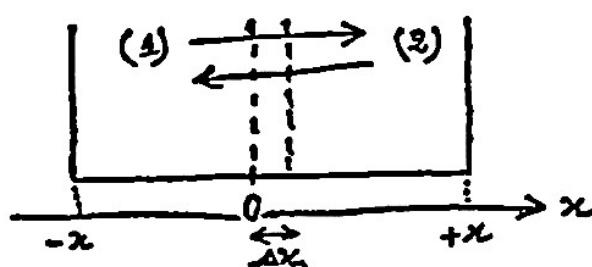


4.2. Diffusion des particules neutres

- soient deux compartiments (1) et (2), pris à la même température, de concentrations pondérales respectives $C_{P,1}^{(1)}$ et $C_{P,2}^{(2)}$ et séparés par une membrane poreuse. Si $C_{P,1}^{(1)} > C_{P,2}^{(2)}$, le soluté diffuse de (1) vers (2), jusqu'à égalité de concentrations. Le soluté diffuse de (2) vers (1).



$$\left\{ \begin{array}{l} (1): \text{à } t=0 \\ 0: \text{origine } x=0 \\ \Delta x: \text{épaisseur de la membrane.} \\ \rightarrow \text{sens de diff. (1) vers (2).} \\ \leftarrow \text{ " " " (2) vers (1).} \end{array} \right.$$

- Le débit massique du soluté diffusant de (1) vers (2) est donné par la 1ère loi de Fick :

$$\left(\frac{dm}{dt} \right) = -D \cdot S \cdot \frac{\partial C_P}{\partial x} \quad \text{avec: } \left\{ \begin{array}{l} D = \text{coefficent de diffusion.} \\ S = \text{surface utile de la membrane.} \end{array} \right.$$

Unités dans le système cgs : $\left(\frac{dm}{dt} \right)$ en g/s ; S en cm^2 .

D en cm^2/s ; C_P en g/cm^3 ; x en cm .

- $\left(\frac{\partial C_P}{\partial x} \right)$ représente un gradient de concentration pondérale; en $\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^4} \right)$
- Le flux net massique, par définition égal au débit massique.

par unité de surface : $\phi_P = -D \frac{\partial C_P}{\partial x} = \frac{(dm/dt)}{S}$

Si $\Delta x = h$ représente l'épaisseur de la membrane, le débit massique initial est = $\left(\frac{dm}{dt} \right)_0 = -D \cdot S \cdot \frac{C_{P,2}^{(2)} - C_{P,1}^{(1)}}{\Delta x}$

Expressions molaires:

on a $\left\{ \begin{array}{l} m = n \cdot M \\ C_P = M \cdot c \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} dm = M \cdot dn \\ \partial C_P = M \cdot \partial c \end{array} \right.$

$$\left\{ \begin{array}{l} m = n \cdot M \\ C_P = M \cdot c \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} dm = M \cdot dn \\ \partial C_P = M \cdot \partial c \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \text{le débit molaire est: } \dot{n} = \left(\frac{dn}{dt} \right) = -D \cdot S \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

avec: $(\frac{dn}{dt})$ en moles/s ; D en cm^2/s ; S en cm^2 ; $(\frac{\partial C}{\partial x})$ en $\frac{\text{moles}}{\text{cm}^3}$

\Rightarrow le débit molaire initial:

$$(\frac{\partial n}{\partial t})_0 = -D \cdot S \frac{C_2^{(0)} - C_1^{(0)}}{\Delta x}$$

\Rightarrow le flux net molaire = $\phi = -D \frac{\partial C}{\partial x}$ (1^{ère} loi de Fick)

• $(\frac{\partial C}{\partial x})$ = représente un gradient de concentration molaire.

\Rightarrow la 2^{ème} loi de Fick s'obtient à partir de l'équation de continuité en physique = $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$

donc =

$$\phi = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}} \quad (\text{représente la 2^{ème} loi de Fick})$$

- C'est une équation de seconde ordre aux dérivées partielles, sa résolution permet de connaître les profils de concentrations en fonction de x et t.

* Coeff. de diffusion D = ?

il est donné par la relation d'Enstein :

K_B = clé de Boltzmann; T = température.

$$D = \frac{K_B T}{f} = \frac{R T}{W_A \cdot f}$$

f = coeff. de friction; R = clé. des gaz parfaits

N_A = nombre d'Aragadro.

- Si la particule diffusante est sphérique et de diamètre nettement supérieur à celui du solvant: $D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$

avec: $f = 6\pi\eta \cdot r$ (relation de Stokes).

η = viscosité, r = rayon de la particule.

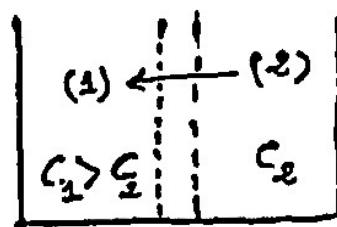
- Pour des macromolécules à Temp. ordinaire: $D = 3,21 \times 10^{-5} \frac{1}{\sqrt[3]{M}}$

M = masse molaire de la substance diffusante

- Si la particule diffusante à un diamètre du même ordre de grandeur que celui du solvant: $D = \text{cte.} \frac{1}{\sqrt{M}}$

4.3. Diffusion du solvant (Osmose)

- Considérons deux compartiments (1) et (2) pris à la même Temp. et contenant des solutions de concentrations c_1 et c_2 ($c_2 > c_1$).



- Les 2 compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable parfaite (ne laisse passer que l'eau H_2O) \Rightarrow L'eau va diffuser du milieu le moins concentré^{meilleur} (2) vers le milieu le plus concentré (1).
- Le Compartiment (2) exerce une pression hydrostatique sur (1); et à l'équilibre la résultante de toutes les pressions exercées sur la membrane étant nulle \Rightarrow on dit que (1) exerce sur (2) une pression osmétique (ou contre pression hydrostatique).
- La pression osmotique d'une solution opposée à son solvant par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable parfaite et mesurée par la pression mécanique qu'il faut exercer sur cette solution pour empêcher le solvant de diffuser vers la solution.
- Pour une solution diluée (\approx gaz parfait) opposée à son solvant Pfeffer établit la loi empirique : $\boxed{\Pi = R \cdot T \cdot \omega}$
 Π = pression osmotique ; R = conste des gaz parfaits, T = Température ; ω = osmolarité.
- Travail osmotique = par définition et $dW = -\Pi dV$
où dV = variation de volume.

$$\Pi = RT\omega = \frac{n}{V} \cdot RT \quad \text{et} \quad n = \text{nombre d'osmolles.}$$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (\text{à } T = \text{ct})$$

$$= nRT \cdot \ln \left(\frac{\Pi_2}{\Pi_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \right).$$