

D I F F U S I O N

I - DEFINITION

La diffusion est le transport de matière dû à l'agitation thermique, c'est à dire au mouvement BROWNIEN (désordonné) des molécules. Elle est responsable du mélange de 2 corps différents en contact, qu'ils soient à l'état gazeux, liquide ou solide.

Elle est importante en biologie parce qu'elle est responsable en partie du mouvement moléculaire entre les différents compartiments du milieu intérieur.

Elle est la cause de ce qu'on appelle les propriétés colligatives des solutions abordées dans le chapitre suivant :

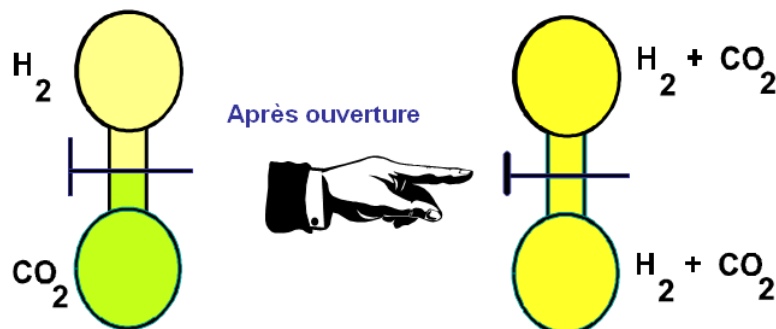
- pression osmotique
- cryoscopie.

Les phénomènes de diffusion sont d'autant plus importants que la température est élevée.

II - MISE EN EVIDENCE

II.1 - DIFFUSION DES GAZ

Soient 2 ballons identiques communiquant entre eux par l'intermédiaire d'un robinet avec :



- H_2 dans le ballon supérieur
- CO_2 dans le ballon inférieur.

Les 2 gaz sont à la même pression et l'ensemble du système est maintenu à température constante.

En ouvrant le robinet et au bout d'un certain temps suffisant, les 2 ballons sont remplis du même mélange à parties égales des deux gaz.

On en conclut que des mouvements se sont produits : les gaz ont diffusé selon le schéma suivant :

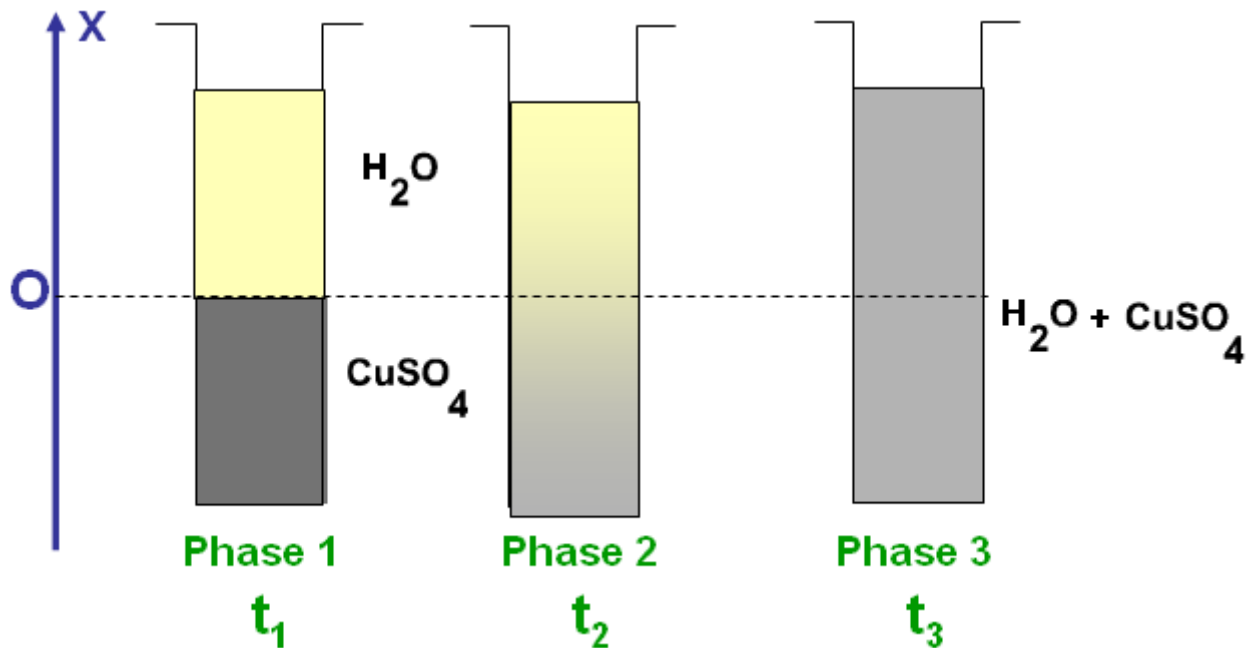
II.1.1 - Au début : dans le ballon supérieur, la pression d' H_2 était P et nulle dans le ballon inférieur.

L'hydrogène a donc diffusé des régions de haute pression vers les régions de basse pression.

II.1.2 - A l'équilibre : la pression partielle d' H_2 est la même dans les 2 ballons et elle vaut $P/2$.

On appelle pression partielle d'un gaz contenu dans un volume V (avec un ou plusieurs autres gaz) la pression qu'il développerait s'il était seul dans le volume V .

II.2 - DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE



Dans la partie inférieure d'une éprouvette se trouve une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$.

Dans la partie supérieure de l'eau est versée doucement de telle sorte que la frontière soit nette au début.

Avec le temps, la frontière devient floue puis disparaît. La solution devient homogène au bout d'un temps très long. La diffusion est ici lente du fait de la viscosité du milieu qui fait intervenir un facteur de frottement.

II.3 - DIFFUSION EN PHASE SOLIDE

2 solides mis en contact l'un avec l'autre, diffusent dans certaines conditions.

III - MECANISMES

3 causes peuvent être à l'origine du mélange des 2 milieux. Citons-les par importance décroissante :

- 1 - les secousses mécaniques, vibrations
- 2 - les inégalités de température entre les 2 milieux, engendrant des courants de convection.

3 - l'agitation thermique des molécules : mouvement Brownien.

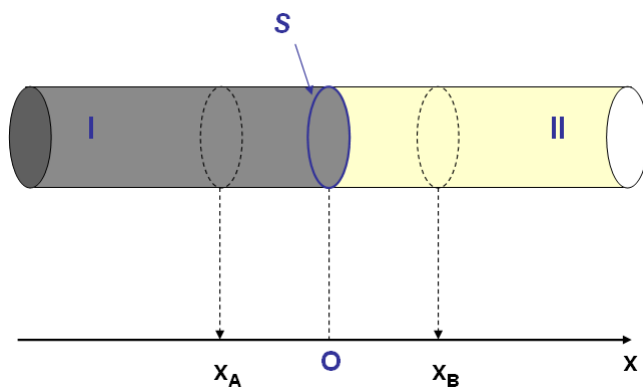
La diffusion est, par définition le mélange dû exclusivement à l'agitation thermique :

- * Elle est plus rapide lorsque la température augmente.
- * Elle est d'autant plus faible que la viscosité du milieu augmente.
- * C'est une conséquence du 2^{ème} principe de thermodynamique qui prédit qu'un système isolé abandonné à lui-même tend à devenir homogène. Le désordre maximum est l'évolution la plus probable du système. On dit que son entropie (tendance au désordre) ne peut qu'augmenter.

* Le phénomène de diffusion est général et il n'est pas toujours nécessaire de considérer un mélange de 2 corps. Un liquide diffuse à l'intérieur de lui même. On peut le prouver en marquant certaines molécules : par exemple en ajoutant dans l'eau pure de l'eau lourde D_2O

IV - LOIS DE LA DIFFUSION

IV.1 - LOI QUANTITATIVE - LOI DE FICK



Soit une grande cuve de dimensions infinies comprenant 2 compartiments théoriques séparés par une surface fictive S.

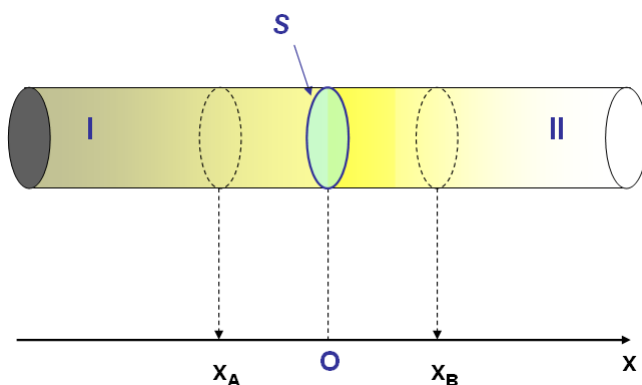
- Au départ

.. le compartiment I contient une solution de glucose de concentration pondérale C_I

.. le compartiment II contient de

l'eau : solvant pur.

- Par diffusion



.. le glucose quitte I vers II

.. l'eau se déplace dans les 2 sens : II $\leftrightarrow$ I

Considérons la masse de glucose Δm qui va traverser la surface S d'un point A à un point B, pendant une période d'observation courte Δt . Elle va dépendre d'un certain nombre

de paramètres :

- Elle est proportionnelle : - à la surface S de séparation

- à la différence de concentration $C_B - C_A$
- à la période d'observation Δt

- Elle est inversement proportionnelle à la distance $X_B - X_A$

Comme $C_B - C_A < 0$ et que Δm est une quantité de masse positive, on peut écrire :

$$\Delta m = -D.S. \frac{C_B - C_A}{X_B - X_A} . \Delta t$$

Soit :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -D.S. \frac{C_B - C_A}{X_B - X_A}$$

C'est la **première loi de FICK**.

D est un coefficient de proportionnalité appelé **COEFFICIENT DE DIFFUSION**. Il dépend du corps diffusant. Le signe moins s'explique : Le glucose est perdu par le compartiment I.

Le terme suivant

$$\frac{C_B - C_A}{X_B - X_A}$$

est le **gradient de concentration**.

En remplaçant les accroissements finis par les différentielles on obtient le débit de masse instantané :

$$\frac{dm}{dt} = -D.S. \frac{dC}{dx}$$

Comme la concentration est fonction de l'espace et du temps, $C = f(x, t)$, on doit utiliser la dérivée partielle c'est à dire des ∂ :



$$\frac{dm}{dt} = -D.S. \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{1ère loi de FICK}$$

$\frac{dm}{dt}$: débit de masse instantané. $\frac{dC}{dx}$ = gradient de concentration

IV.2 - COEFFICIENT DE DIFFUSION D

D'après la loi de FICK

$$\text{Si } dt = 1 \text{ s}$$

$$S = 1 \text{ cm}^2$$

$$C = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$x = 1 \text{ cm}$$

D = Quantité de matière (exprimée en grammes) qui traverse une surface de 1 cm² en une seconde quand la concentration varie de 1 g par cm³ sur 1 cm.

Cette constante D est extrêmement petite car la diffusion est très lente et on utilise souvent comme unité de temps l'heure, le jour.

*** Dimension de D**

L². T⁻¹ soit des cm²/seconde

*** Ordre de grandeur : D en cm²/seconde**

- **urée** : 1,25.10⁻⁵ à 20°C à dilution infinie
- **HCL** : 2,7.10⁻⁵
- **NaCl** : 1,25.10⁻⁵

*** Signification du coefficient de diffusion D (en cm²/sec)**

Si on applique la théorie cinétique de la diffusion on peut dire que les molécules du corps qui diffuse, se comportent comme les molécules d'un gaz qui diffuse dans 1 autre gaz. Le coefficient de diffusion D tient compte de deux forces antagonistes : une force motrice due à l'agitation thermique et proportionnelle à T, une force résistante de frottement, dépendant de la viscosité du milieu.

$$D = \frac{R.T}{N.f}$$

Cas général

f = coefficient de frottement = k . η, η étant le coefficient de viscosité

N = nombre d'Avogadro

T = Température absolue du milieu

R = Constante des gaz parfaits.

Cas des particules sphériques :

$$f = 6 \pi \eta r \quad r = \text{rayon de la sphère}$$

RT

d'où :
$$D = \frac{RT}{6 \pi \eta r N}$$

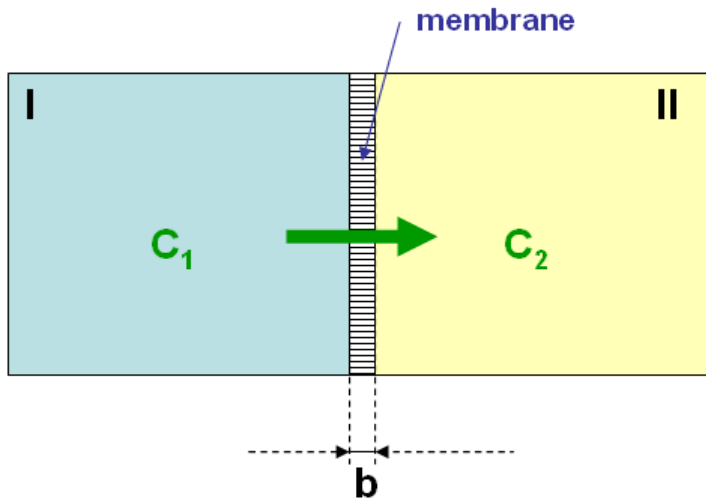
Cette formulation fait apparaître que le coefficient de diffusion augmente avec la température et est **inversement proportionnel** au rayon des molécules ou à **V^{1/3}**, ou à **M^{1/3}**, V étant le volume et M la masse molaire.

$$D = \frac{RT}{6 \pi \eta r N} = \% V^{-1/3}, M^{-1/3}$$

Exemple des protéines globulaires : La masse molaire peut être déterminée en utilisant la formule :

V - APPLICATIONS BIOLOGIQUES DE LA DIFFUSION

V.1 - DIFFUSION A TRAVERS UNE MEMBRANE



Soient 2 compartiments 1 et 2 séparés par une membrane et contenant 2 solutions à des concentrations différentes.

Le problème est simplifié car la diffusion à travers une membrane est un phénomène beaucoup plus lent que la diffusion libre dans les solutions..

On peut considérer que les compartiments ont le temps de devenir homogènes et que la

diffusion ne survient qu'au sein de la membrane, on peut assimiler le gradient de concentration à :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_2 - C_1}{b}$$

$C_1 - C_2$ = différence de concentration de part et d'autre de la membrane
 b = épaisseur de la membrane.

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{C_2 - C_1}{b} DS$$

→ le débit de matière est

V.2 - DIALYSE :

La dialyse est le terme utilisé lorsque la membrane est perméable au solvant et au soluté (micromolécule) mais imperméable aux grosses molécules.

La perméabilité est exprimée par le rapport des coefficients de diffusion D/D_0 (D = coefficient de diffusion à travers la membrane, D_0 = coefficient de diffusion en l'absence de membrane).



La perméabilité est liée au diamètre des pores. En effet si le diamètre des pores d est trop petit, la perméabilité est nulle. Si le diamètre des pores d est nettement plus grand que le diamètre

d_0 des molécules, la perméabilité est maximale et la diffusion devient identique à celle que l'on obtient en l'absence de membrane. Entre les deux, la perméabilité augmente avec le rapport d/d_0 .

La dialyse est utilisée en thérapeutique pour épurer l'organisme de certaines substances toxiques comme l'urée, l'ion K^+ .

Si le bain de dialyse est suffisamment large pour considérer que la substance à épurer est négligeable ($C_2 \neq 0$), le gradient de concentration est égale à :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{C}{b} DS$$

C : concentration de la substance = C_1

b : épaisseur de la membrane

Si V est le volume de compartiment sanguin à épurer et sachant que $m=C.V$ alors $dm= V.dC$ et

$$\frac{dm}{dt} = \frac{V.dC}{dt}$$

si on considère que le débit de masse est positif et sachant que $dC=-C$ est négatif on doit

écrire :
$$\frac{dm}{dt} = \frac{-V.dC}{dt}$$

Si:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{-V.dC}{dt} = D.S.\frac{C}{b}$$

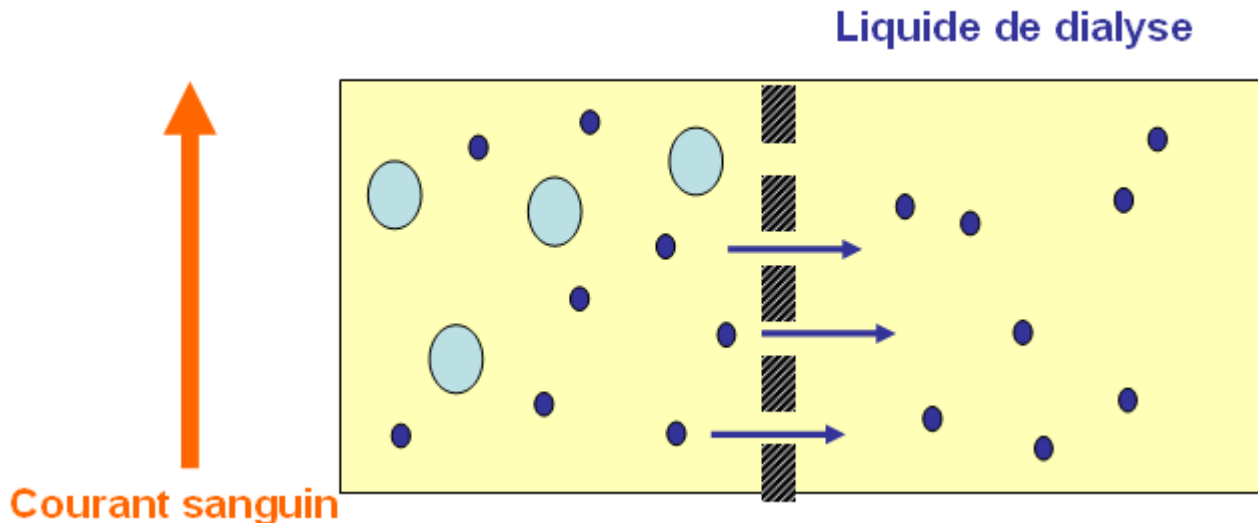
$$\frac{dC}{C} = -\frac{D.S}{V.b}.dt$$

équation différentielle du 1^{er} ordre à coefficient constant dont la solution est de la forme :

$$C = C_0 e^{-(D.S.t)/v.b}$$

APPLICATIONS MEDICALES : *Le rein artificiel*

Dans certains cas où les reins sont défaillants on est amené à utiliser le principe de



la dialyse pour éliminer du sang les substances toxiques, produits du catabolisme :

PRINCIPE DE L'EPURATION EXTRA-RENALE

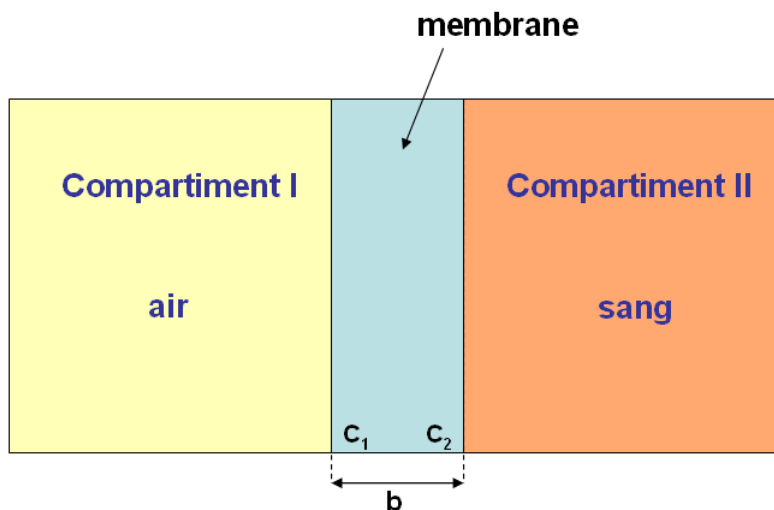
L'hémodialyse consiste à utiliser une membrane dialysante, les métabolismes sanguins vont diffuser vers le liquide de dialyse qui circule à contre courant et où la concentration de départ est nulle. L'application de la loi de FICK à travers cette membrane permet ainsi en quelques heures de ramener la concentration sanguine des substances à éliminer à des taux acceptables. On peut également exploiter le caractère dialysant des capillaires péritonéaux : c'est *la dialyse péritonéale*.

V.3 - DIFFUSION ALVEOLOCAPILLAIRE DE L'OXYGENE ET DU GAZ CARBONIQUE : O₂ - CO₂

La membrane alvéolocapillaire sépare la phase gazeuse dont la composition est celle de l'air alvéolaire, de la phase liquide sanguine.

La diffusion survient au sein de la membrane si les 2 compartiments sont homogènes.

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{C_2 - C_1}{b} DS$$



C_1 et C_2 = concentrations du gaz à l'intérieur de la membrane à ses limites.

Si P_1 et P_2 sont les pressions partielles du gaz considéré de part et d'autre de la membrane, les concentrations C_1 et C_2 sont égales à :

$$C_1 = \frac{\alpha \cdot P_1}{760} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{\alpha \cdot P_2}{760}$$

α : le coefficient de solubilité.

α représente le nombre de ml de gaz (conditions standards de température et de pression) contenu dans un ml de liquide lorsque la pression partielle du gaz est 760 mm Hg et à température de l'expérience.

On déduit l'équation de la diffusion des physiologistes.:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D \cdot S}{760 \cdot b} \cdot \alpha \cdot (P_1 - P_2)$$

Le coefficient D de diffusion pour 1 gaz est inversement proportionnel à la racine carrée de son poids moléculaire :

$$D = \frac{k}{\sqrt{M}}$$

$$\frac{\left[\frac{dm}{dt} \right]_{CO_2}}{\left[\frac{dm}{dt} \right]_{O_2}} = \frac{D_{CO_2}}{D_{O_2}} \cdot \frac{\alpha_{CO_2}}{\alpha_{O_2}} \cdot \frac{P_1 CO_2 - P_2 CO_2}{P_1 O_2 - P_2 O_2}$$

Comparons D_{CO_2} et D_{O_2} ; sachant que :

et que : $M_{CO_2} = 44$ $M_{O_2} = 32$

On a :
$$\frac{D_{CO_2}}{D_{O_2}} = \sqrt{32 / 44} < 1$$

Ce rapport donne l'avantage à l'oxygène sur le plan de la vitesse de diffusion.

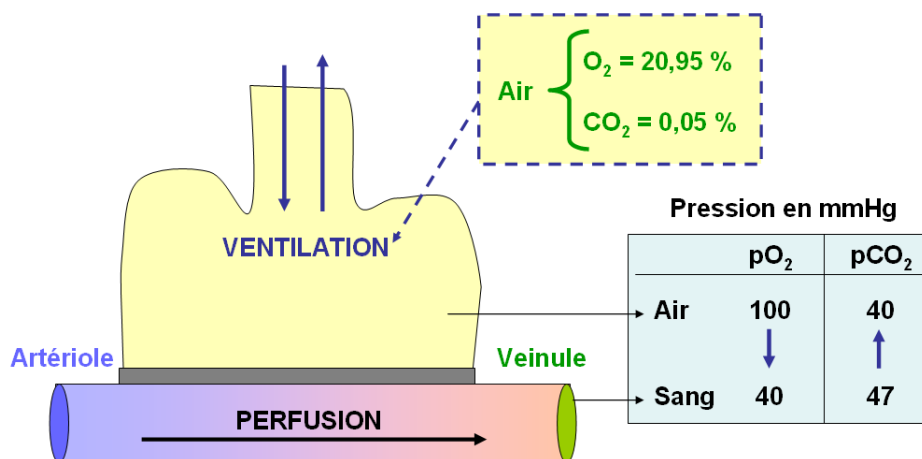
Il n'en est rien puisque le coefficient de solubilité α intervient et à 37° C :

$$\frac{\alpha_{CO_2}}{\alpha_{O_2}} = \frac{0,51}{0,0236}$$

Ce qui explique pourquoi le gaz carbonique diffuse approximativement 20 fois plus que l'oxygène.

$$\frac{D_{CO_2}}{D_{O_2}} \cdot \frac{\alpha_{CO_2}}{\alpha_{O_2}} = \sqrt{\frac{32}{44}} \cdot \frac{0,51}{0,023} = 18,6 \approx 20$$

Cette diffusion plus rapide du CO₂ est atténuée au niveau des débits finaux par le fait que la



différence de pression $P_1 - P_2$ est plus faible avec le CO₂ qu'avec l'O₂.

Le signe de $P_1 - P_2$ donne le sens de déplacement de chaque gaz.