Partie C
Diffusion moléculaire à travers une membrane

Deux compartiments ($\mathbf{C_1}$) et ($\mathbf{C_2}$), séparés par une membrane verticale poreuse notée (**M**), sont remplis d'une solution aqueuse contenant le même soluté moléculaire [les molécules sont notées (***m***)] mais à des concentrations molaires (unité : mol m^{-3}) différentes c_1 et c_2, avec $c_1 > c_2$ et $\Delta c = (c_1 - c_2)$. Leurs volumes constants sont notés V_1 et V_2 (figure **C.1**). Les molécules (***m***) sont stables et sans action chimique sur le solvant eau. La membrane (**M**), d'épaisseur L, comporte, par unité de surface, N^* (unité : m^{-2}) pores cylindriques d'axe horizontal normal aux deux parois verticales. Chacune de ces deux faces est en contact avec la solution aqueuse sur une surface S.

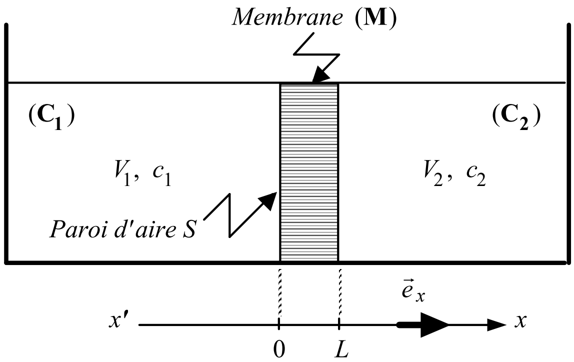

Figure **C.1**

Les pores (ou capillaires) sont supposés identiques. Dans chacun d'eux s'établit un flux macroscopique unidimensionnel (variable x) et unidirectionnel (transport axial, parallèlement au vecteur $\vec{e}_x$) de molécules (***m***). Le régime est permanent : la concentration c de ces molécules à l'intérieur des pores ne dépend que de l'abscisse x.
Ce phénomène de diffusion, <u>à l'intérieur d'un capillaire</u> noté (**p**), est conforme à la loi de Fick, de constante de diffusion (ou diffusivité) D et de vecteur densité molaire de diffusion $\vec{j}_p(x) = j_p(x)\,\vec{e}_x$, lié à $c(x)$ par la relation :

$$\vec{j}_p(x) = -D\left(\frac{dc(x)}{dx}\right)\vec{e}_x = j_p(x)\,\vec{e}_x\,.$$

Aucun courant d'eau ne circule dans les capillaires : le solvant y est supposé sans turbulences. L'influence de la température et des forces de pression est négligée.

1. La diffusion des molécules (***m***) est étudiée à l'intérieur d'un seul pore (**p**), de section droite d'aire s et de longueur L. Dans ce paragraphe, les volumes V_1 et V_2 sont considérés comme infinis : les concentrations c_1 et c_2 des solutions sont supposées constantes et uniformes.

a) Rappeler le sens de la diffusion moléculaire à l'intérieur du capillaire.

b) Conformément à la loi de Fick, la concentration $c(x)$ en molécules (***m***), à l'intérieur du pore, vérifie l'équation différentielle $\left(\dfrac{d^2c(x)}{dx^2}\right) = 0$ (relation qui n'est pas à redémontrer).

Aux limites, cette concentration vaut $c(x) = c_1$ pour $x \le 0$ et $c(x) = c_2$ pour $x \ge L$: établir la fonction de distribution $c(x)$ dans ce capillaire (**p**).

c) En déduire l'expression de j_p, norme de $\vec{j}_p$, vecteur densité molaire de diffusion à travers (**p**), en fonction de D, L et Δc.

d) Tracer l'allure de la courbe représentative de la fonction $c(x)$, pour $0 \le x \le L$.

e) Soit Φ_p (unité : mol s^{-1}), le flux molaire à l'intérieur du capillaire. Par analogie avec la loi d'Ohm $V_A - V_B = R_{él}\, I$, la résistance à la diffusion R_{diff} du pore peut être définie par $c_1 - c_2 = R_{diff}\,\Phi_p$. Exprimer R_{diff} en fonction des données de l'énoncé.

2. Les volumes des compartiments sont maintenant considérés comme finis. Les concentrations dans les compartiments vont donc évoluer au cours du temps. A une date t, les concentrations, maintenues homogènes sur les volumes V_1 et V_2, s'écrivent respectivement $c_1(t)$ et $c_2(t)$. Soit $\Delta c(t) = c_1(t) - c_2(t)$. L'étude du transport des molécules (***m***) d'un compartiment à l'autre, à travers la membrane, nécessite d'envisager <u>l'ensemble</u> des pores de (**M**).

a) Soit $\vec{j}_M = j_M\,\vec{e}_x$ (unité : mol m^{-2} s^{-1}), le vecteur densité molaire de diffusion à travers la membrane. Etablir l'expression de j_M, d'abord en fonction de N^*, j_p et s, puis ensuite en fonction de N^*, D, s, L et $\Delta c = (c_1 - c_2)$.

b) Le vecteur $\vec{j}_M$ se met donc sous la forme $\vec{j}_M = K\,\Delta c\,\vec{e}_x$, avec K, constante homogène à une vitesse d'infiltration. Exprimer la constante K en fonction de N^*, D, s et L.

c) Application numérique : $K = 10^{-4}$ m s^{-1} ; $N^* = 10^{10}$ pores m^{-2} ; $L = 10^{-5}$ m ; $D = 10^{-9}$ U.S.I.

Calculer l'aire s de la section droite du pore.

d) Déterminer la quantité élémentaire de matière dn (nombre de moles positif) transférée d'un compartiment à l'autre, à travers la membrane de surface S et pendant la durée élémentaire dt, en fonction de K, Δc, S et dt.

e) Exprimer d'une part, $\left(\dfrac{dc_2(t)}{dt}\right) = \dfrac{1}{V_2}\left(\dfrac{dn_2(t)}{dt}\right)$ en fonction de K, S, Δc et V_2 et d'autre part $\left(\dfrac{dc_1(t)}{dt}\right) = \dfrac{1}{V_1}\left(\dfrac{dn_1(t)}{dt}\right)$ en fonction de K, S, Δc et V_1.

f) En posant $\dfrac{1}{\tau} = K\,S\left(\dfrac{1}{V_1} + \dfrac{1}{V_2}\right)$, formuler $\left(\dfrac{d\Delta c(t)}{dt}\right)$ en fonction de Δc et τ.

g) Sachant qu'à $t = 0$, $\Delta c(t = 0) = C$ (constante positive), établir l'expression de $\Delta c(t) = f(t)$.

h) Tracer l'allure de la courbe représentative de la fonction $\Delta c(t) = c_1(t) - c_2(t)$.

Fin de l'énoncé.