

LES PHENOMENES DE TRANSPORT

1. Diffusion

1.1 Définition

Le processus de diffusion est un transport de matière tendant à uniformiser la distribution donc s'effectuant dans le sens des concentrations décroissantes.

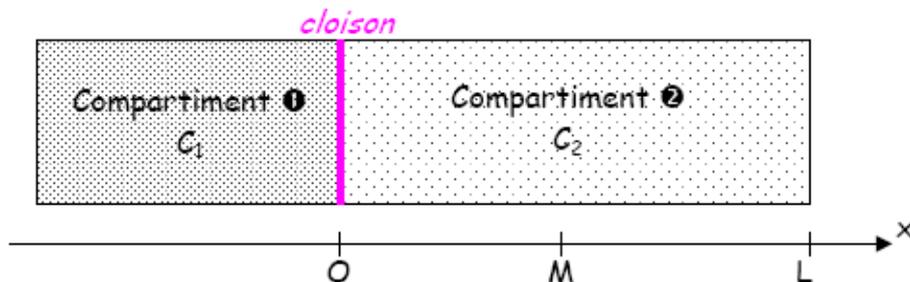
Il existe deux types de diffusion de la matière :

- Lorsque la diffusion est régie uniquement par le mouvement d'une espèce sous le seul effet de l'agitation thermique (mouvement brownien), elle est appelée auto-diffusion.

- La migration peut aussi avoir lieu sous l'effet d'une force, par exemple une force électrostatique dans le cas d'espèces chargées, ou bien une force chimique, ou encore sous l'effet d'un gradient de température et/ou de concentration ; dans ce cas ce mouvement se superpose et se combine à l'auto-diffusion et, est appelée simplement diffusion.

1.2. Loi de Fick

Considérons une enceinte fermée :



à $t = 0$, on enlève la cloison. On observe la diffusion des molécules de soluté du compartiment le plus concentré ① vers le compartiment le moins concentré ②.

Le flux J de molécules traversant S de ① vers ② est donné par la loi de Fick :

$$J = -D \times S \times \frac{dC}{dx}$$

J : flux de particules c'est à dire la quantité transportée par unité de temps ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

$\frac{dC}{dx}$: gradient de concentration ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-4}$) si C est exprimé en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

S : surface délimitant les deux zones (m^2)

D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Remarque : Si C est exprimé en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, alors le flux de particules J est exprimé en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$.

1.3 Coefficient de diffusion

D dépend de trois facteurs :

- de la température : D augmente lorsque la température augmente
- de la nature des particules : D augmente quand le rayon de la particule diminue
- de la viscosité de la solution : D augmente lorsque η diminue.

Ordre de grandeur :

$$\text{Dans l'air } D(\text{H}_2) = 6,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Dans l'eau } D(\text{glucose}) = 6,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Dans l'eau } D(\text{ADN}) = 1,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

2. La sédimentation (décantation, centrifugation et ultracentrifugation)

2.1 Définition

La sédimentation est une technique d'analyse permettant de séparer une dispersion d'un solide au sein d'un liquide ou d'une dispersion d'un liquide au sein d'un autre liquide non miscible et de densité différente.

Cette séparation peut se faire d'elle-même sous l'action de la pesanteur lorsque la dispersion est formée d'une substance beaucoup plus dense que le liquide : décantation.

Lorsque la sédimentation est gênée par l'agitation thermique, il faut avoir recours à des champs de force plus intense. La centrifugation permet de remplacer l'accélération de la pesanteur g par une accélération centrifuge à développé à grande vitesse (jusqu'à 20000 tours par minutes).

L'ultracentrifugation utilise des vitesses de rotation allant jusqu'à 100000 tours par minutes.

2.2 La décantation

Étude sur des particules de rayon r , de masse m , dans une solution de viscosité η

La particule est soumise à trois forces :

- Le poids : $P = mg$
- La poussée d'Archimède : $A = m'g$ (m' = la masse de liquide déplacée)
- Force de frottement : $F = 6\pi\eta r v$ avec v = vitesse de sédimentation

Condition : $P > A + F$

Quand une particule décante sa vitesse est constante, le mouvement est rectiligne uniforme :

$$P + A + F = 0$$

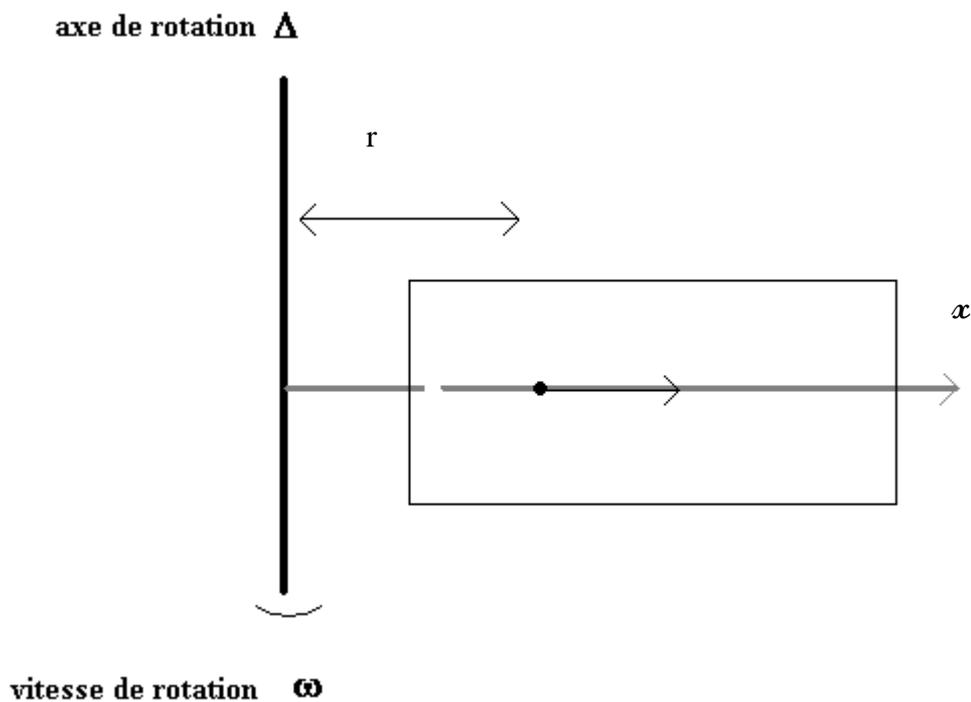
$$- \rho_{par} V g + \rho_{liq} V g + 6\pi r \eta V_{lim} = 0$$

$$(- \rho_{par} + \rho_{liq}) V g + 6\pi r \eta V_{lim} = 0$$

$$\text{D'où } V_{lim} = \frac{(\rho_{par} - \rho_{liq}) V g}{6\pi r \eta} \quad \text{or } V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\text{Donc } V_{lim} = \frac{2(\rho_{par} - \rho_{liq}) r^2 g}{9\eta}$$

2.3 La centrifugation



Au cours de la rotation, la particule (solide ou gouttelette) se déplace dans le sens de l'axe Ox sous l'action de la force centrifuge.

L'accélération centrifuge a est donnée par la relation :

$$\mathbf{a} = \omega^2 \mathbf{r}$$

a accélération en m.s^{-2}

r rayon moyen de centrifugation

ω vitesse de rotation en rad.s^{-1}

avec $\omega = 2\pi f$ où f est la vitesse de rotation en tours.s^{-1}

Remarque : On peut déterminer le nombre de « g » noté N_g :

$$N_g = a/g$$

Pour l'expression de la vitesse de sédimentation, on démontre que c'est la même expression que dans le cas de la décantation sauf que l'accélération de la pesanteur g est remplacée par l'accélération centrifuge a d'où :

$$V_{\text{lim}} = \frac{2(\rho_{\text{par}} - \rho_{\text{liq}})r^2 a}{9\eta}$$

2.4 L'ultracentrifugation

Il s'agit de macromolécules dispersées dans un liquide. Le nombre de g est supérieur à 100000.

Cette technique permet de déterminer la masse molaire M de la macromolécule.