Système rénal – cours-TD 2.2

Diffusion : la première loi de Fick

Rappel : concentration inhomogène, flux

Dans le cours-TD 2.1 nous avons vu que sous l'action de l'agitation thermique, les molécules de solutés ont des mouvements permanents, et interagissent entre elles par des chocs qui les font suivre de chemins irréguliers en zig-zag, ce qu'on appelle la marche au hasard.

Nous avons vu que un flux net dans une direction peut en résulter lorsque les concentrations sont **inhomogènes,** car un nombre plus important de particules provient des régions plus denses par rapport à celles qui proviennent des régions moins denses. On s'attend à que plus la différence de concentration entre gauche et droite est importante, plus l'effet, donc le flux, sera important. Nous voulons aujourd'hui aller un peu plus loin et en donner une expression mathématique. Tout cela sera donné par la **loi de Fick**.

Les ingrédients

1) concentration C(x,t) :

conc. en molécules = nb. de particules de soluté / unité de volume de solution : $C(x,t) = \dfrac{\Delta N(x,t)}{\Delta V}$, $\quad [C] = L^{-3}$

concentration massique = masse de soluté / unité de volume de solution : $C_m(x,t) = \dfrac{\Delta m(x,t)}{\Delta V}$, $\quad [C_m] = ML^{-3}$

concentration molaire = moles de soluté / unité de volume de solution : $c(x,t) = \dfrac{\Delta n(x,t)}{\Delta V}$, $\quad [c] = L^{-3}$

2) Flux (ou courant) J(x,t) à travers une surface S donnée placée en position *x* : qui peut être

flux de molécules = nombre de particules de soluté qui traverse S pendant Δt : $J(x,t) = \dfrac{\Delta N(x,t)}{\Delta t}$, $\quad [J] = T^{-1}$

flux massique = masse de soluté qui traverse S pendant Δt : $J_m(x,t) = \dfrac{\Delta m(x,t)}{\Delta t}$, $\quad [J_m] = MT^{-1}$

flux molaire= nombre de moles de soluté qui traverse S pendant Δt : $J_{molaire}(x,t) = \dfrac{\Delta n(x,t)}{\Delta t}$, $\quad [J_{molaire}] = T^{-1}$

3) Densité de flux j(x,t) = flux par unité de surface :

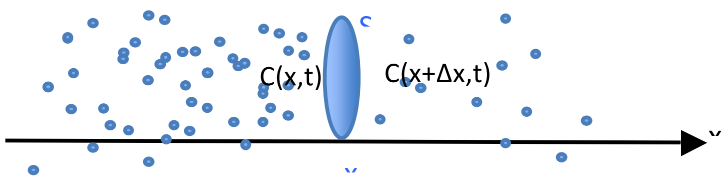
densité de flux de molécules = $j(x,t) = \dfrac{J(x,t)}{S} = \dfrac{1}{S}\dfrac{\Delta N(x,t)}{\Delta t}$, $\quad [j] = T^{-1}L^{-2}$

densité de flux massique = $j_m(x,t) = \dfrac{J_m(x,t)}{S} = \dfrac{1}{S}\dfrac{\Delta m(x,t)}{\Delta t}$, $\quad [j_m] = MT^{-1}L^{-2}$

densité de flux molaire = $j_{molaire}(x,t) = \dfrac{J_{molaire}(x,t)}{S} = \dfrac{1}{S}\dfrac{\Delta n(x,t)}{\Delta t}$, $\quad [j_{molaire}] = T^{-1}L^{-2}$

Remarque : tous ces rapports de variations Δ deviennent des dérivées pour des variations qui tendent à zéro !

Première loi de Fick



Si C(x,t) ≠ C(x+Δx), alors il y aura (entre t et t+Δt) un flux à travers S, positif si C(x+Δx,t) < C(x,t).

La première loi de Fick nous dit que le nombre ΔN de molécules de soluté qui passent à travers S pendant l'intervalle [t, t+Δt] est **proportionnel** au taux de variation de C(x,t) avec x, qu'on peut écrire comme :

$$\frac{dC}{dx}(x,t) \approx \frac{\Delta C}{\Delta x}(x,t) = \frac{C(x+\Delta x,t) - C(x,t)}{\Delta x}$$

Question : Ecrire le nombre ΔN de molécules de soluté qui passent à travers S pendant l'intervalle [t, t+Δt], en faisant intervenir une constante de proportionnalité notée D. Attention au signe.

Question : En déduire une expression pour la densité de flux *j(x ,t)*. Montrer qu'on obtient ainsi la **première loi de Fick** :

$$\boxed{j(x,t) = -D\ \frac{\partial C}{\partial x}(x,t)}$$

D est le coefficient de diffusion

Question : Quelles sont les dimensions de D ?

Question : Quelle est son unité S.I ?

Voici quelques ordres de grandeur :

Dans l'air	$D(H_2)$	= 6,4	10^{-5}	$m^2\ s^{-1}$
Dans l'eau	D(glucose)	= 6,7	10^{-10}	$m^2\ s^{-1}$
Dans l'eau	D(hémoglobine)	= 6,9	10^{-11}	$m^2\ s^{-1}$
Dans l'eau	D(ADN)	= 1,3	10^{-12}	$m^2\ s^{-1}$

Régime stationnaire

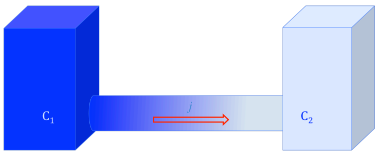
La loi de Fick décrit un système où la concentration et la densité de flux varient à la fois dans l'espace et dans le temps. On peut cependant imaginer de créer des situations ou la concentration ne varie pas dans le temps, tout en restant inhomogène dans l'espace, par exemple parce qu'on alimente un coté avec une source de particule et on enlève les particules de l'autre, ou parce qu'il y a deux très gros réservoirs dont la concentration ne varie que très lentement par rapport à nos temps d'observation.

Dans ce cas, C(x,t) = C(x) et bien évidemment la densité de flux elle aussi reste constante, sans être nulle :

$$j(x) = -D\frac{\partial C}{\partial x}(x).$$

Exercice : diffusion le long d'un canal cylindrique en régime stationnaire

On peut se poser la question de quelle va être l'intensité de flux à travers un canal de **section S et longueur L** qui relie deux récipients maintenus à deux concentrations différentes et fixées, **C_1 et C_2**. Le solvant est considéré comme immobile.



Question : Exprimer la densité de flux et le flux en utilisant la première loi de Fick.

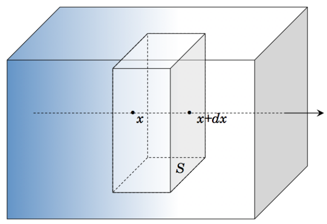
Question : Donner une valeur estimée, moyenne de la dérivée de la concentration par rapport à x dans le canal. En déduire une expression pour la densité de flux et le flux.

Question : Application numérique : imaginons d'avoir d'un coté un sirop de grenadine bien concentré, de l'autre de l'eau, et d'avoir une paille entre les deux. Quel est le flux de sucre à travers la paille ?

Paramètres plausibles : C_1 = 1000 kg / m^3 (1 g/mL) ; C_2 = 0 ; L = 20 cm = 0.2 m ; rayon = 6 mm.

Deuxième loi de Fick

La première loi de Fick nous dit donc que le flux à travers une surface dépend de la rapidité avec laquelle la concentration varie en correspondance de cette surface, sa dérivée. Or la conséquence de ce flux sera évidemment que la concentration change, suite au déplacement d'une partie des molécules. Le flux est donc lié à son tour à **une variation de C dans le temps**.



Pour lier le flux à cette variation temporelle de la concentration, il faut faire un **bilan** sur le nombre de particules :

Question : on considère un volume S Δx comme en figure. Ecrire la variation ΔN du nombre de molécule en ce volume pendant Δt en considérant les molécules qui y rentrent et celles qui en sortent.

Question : En déduire une relation entre la dérivée temporelle de la concentration en (x,t) et la dérivée par rapport à x du flux en (x,t).

Question : utiliser la première loi de Fick pour exprimer j en fonction de C et en déduire la **deuxième loi de Fick ou loi de diffusion :**

$$\boxed{\frac{\partial C}{\partial t}(x,t) = -D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}(x,t)}$$

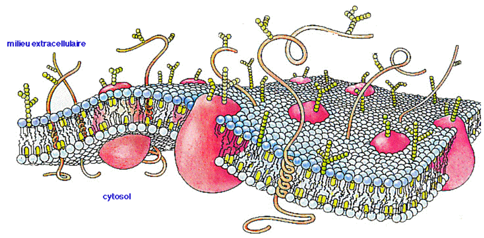
Diffusion à travers une membrane

Caractéristiques générales des membranes

La membrane constitue un obstacle qui va modifier les lois d'écoulement du solvant et du soluté.

Membranes biologiques :

La cellule eucaryote est limitée par la membrane plasmique et divisée en compartiments (volumes aqueux) par un système membranaire interne.

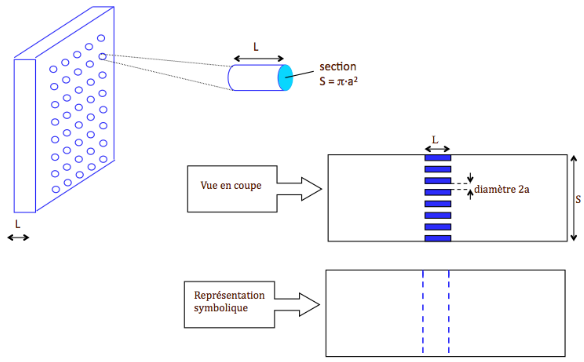


Cette membrane est une bicouche lipidique contenant aussi des protéines membranaires hydrophobes (canaux, pompes, pores…).

Epaisseur : 8-10 nm

Modèle de membrane :

Dans notre cas, nous allons oublier toute la complexité des membranes biologiques réelles, et construire un model très simplifié de la membrane, supposée très mince, d'épaisseur L, et percée de nombreux pores (ou canaux) assimilés à des cylindres, comme celui de l'exercice que nous avons fait.



Comportement de la membrane vis-à-vis de l'écoulement du solvant et du soluté

SOLVANT

Question : Le solvant peut toujours s'écouler à travers les pores, mais dans quel cas on observera un écoulement dirigé vers un des cotés de la membrane ?

SOLUTÉ

Selon les cas, le soluté ne passe pas toujours à travers la membrane, ce qui amène à définir différents types de membranes :

membranes perméables : le soluté passe librement à travers les pores (a > 100 Å en général).

membranes hémi-perméables (ou semi-perméables) : le soluté est bloqué et ne passe pas (a < 10 Å en général). Seul le solvant peut traverser la membrane s'il existe un gradient de pression.

membrane dialysante : le soluté est partiellement bloqué.

Flux de soluté à travers une membrane : cas général – et cas du TP !

Hypothèses

Nous allons nous intéresser maintenant au cas où le solvant est considéré immobile. Dans ce cas, si les pores sont suffisamment grands pour le faire passer, il peut y avoir diffusion du soluté en présence d'un gradient de concentration. On est alors dans un système **hors d'équilibre** : une diffusion s'établit et si on attend très longtemps les deux compartiments finissent par avoir la même concentration en soluté.

Cependant,

1) **si les compartiments sont suffisamment grands**, et
2) **si on n'observe le système que pendant un court intervalle de temps,**

on peut faire l'hypothèse que pendant ce temps **les concentrations C_1 et C_2 ne varient pas** :

nous pouvons alors supposer que nous sommes dans le cadre d'un **régime permanent** :

$$\frac{\partial C}{\partial x} \neq 0 \;\; \forall t \quad mais \;\; \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

la concentration ne varie pas au cours du temps, ni à l'extérieur, ni à l'intérieur du pore, tout en étant inhomogène spatialement.

Concentration C(x) dans le pore (Deuxième loi de Fick)

Question : Que nous dit la deuxième loi de Fick sur la concentration C(x) à l'intérieur du pore en régime permanent ?

Densité de flux j et flux J dans le pore (Première loi de Fick) ; perméabilité

Question : Quel est alors la densité de flux qui traverse un pore ? Toute la membrane ? Et que vaut le flux total ?

Pérméabilité membranaire

On définit P = Perméabilité membranaire : $\boxed{P = \frac{NS_{pore}}{S_{tot}} \frac{D}{L}}$

P est donc un paramètre intéressant pour comparer des membranes aux comportements différents. Mais attention : il dépend de la membrane (perméable, semiperméable, épaisseur…) et du soluté (D).

$$[P] = \left[\frac{NS_{pore}}{S_{tot}}\right]\left[\frac{D}{L}\right] = \left[\frac{D}{L}\right] = LT^{-1}$$

Unité S.I. : m/s

Evolution temporelle de la concentration $C_1(t)$

Le flux peut donc être calculé à un instant donné en fonction des concentrations C_1 et C_2. Ce qu'on suppose, est que les concentrations varient lentement, pour qu'on puisse se mettre à chaque instant dans des conditions stationnaires pour ce qui est du calcul du flux. Mais même si elles évoluent lentement, ces concentrations évoluent, et on peut se demander **comment évolue C_1(t) au cours du temps** ?

Question : Ecrire la variation ΔC_1 pendant Δt en fonction de la variation ΔN du nombre de particules dans le volume. En déduire dC_1/dt, faisant l'hypothèse que le volume V_2 est très grand par rapport au volume V_1.

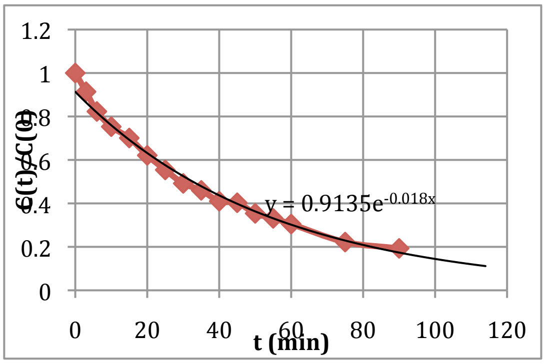
→ Le résultat une équation différentielle du type $\frac{\partial C_1}{\partial t}(t) = -KC_1(t)$:

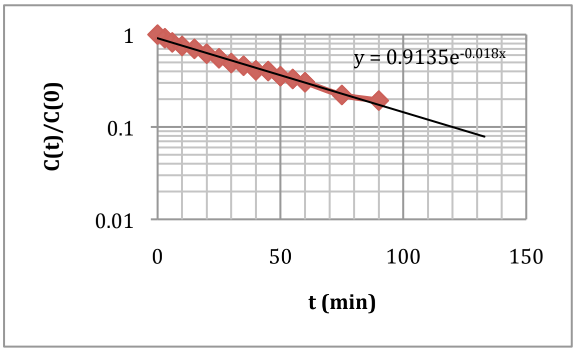
Sa solution générale est la **fonction exponentielle :** $C_1(t) = C_0 \; e^{-Kt}$ **avec K = SP/V_1 :** $C_1(t) = C_0 \; e^{-\frac{SP}{V_1}t}$

si on peut déterminer K, et on a S et V_1, on aura alors la perméabilité P.

Exploitation des données du TP

C(t) est ce que nous avons trouvé en TP, où nous avons tracé $C(t)/C(0) = C(t)/C_0$:





on a rajouté ici une courbe de tendance qui est ajustée aux données, et on voit que c'est une exponentielle. Si on prend une échelle logarithmique, on obtient bien une droite, comme en TP.

Question : On considère une fonction f(t) = A exp(-Kt). Comment le paramètre K est lié à la pente de la courbe représentée en échelle logarithmique (en base de 10) ? Montrer qu'on peut donc déduire la perméabilité P de la membrane comme **$P = 2.3\ V_1$ pente /S.**

De la pente à la perméabilité

Or cette pente vous l'avez évaluée à partir des graphes, ainsi que S et V_1 ! Voici ce que cela donne :

V1 (ml)	V1 (m3)	S (cm2)	S (m2)	pente (10-3 min-1)	pente (s-1)	Δpente (10-3 min-1)	permeabilité P = 2.3 V1 pente /S
10	1.00E-05	17.5	1.75E-03	11.5	1.92E-04	3	2.52E-06
10	1.00E-05	31.6	3.16E-03	13.6	2.27E-04	0.1	1.65E-06
18	1.80E-05	54.9	5.49E-03	11	1.83E-04	2	1.38E-06
10	1.00E-05	15.5	1.55E-03	10.2	1.70E-04	0.6	2.52E-06
10	1.00E-05	30	3.00E-03	10.5	1.75E-04	0.5	1.34E-06
12	1.20E-05	43.2	4.32E-03	10	1.67E-04	2	1.06E-06
12	1.20E-05	48	4.80E-03	10	1.67E-04	2	9.58E-07
15	1.50E-05	25	2.50E-03	10	1.67E-04	0.9	2.30E-06
18	1.80E-05	62.5	6.25E-03	12.8	2.13E-04	8	1.41E-06
13	1.30E-05	39.3	3.93E-03	10	1.67E-04	2	1.27E-06
20	2.00E-05	57.1	5.71E-03	9.6	1.60E-04	10	1.29E-06
32	3.20E05	54	540E-03	15.6	2.60E-04	1.2	3.54E-06

Les valeurs ne sont pas très proches les unes des autres mais on trouve un ordre de grandeur de 10^{-6} m/s.

Remarque : Le coefficient de diffusion du KMnO4 dans l'eau est D = 7× 10-6 cm2 /s = 7× 10-10 m2 /s. Si on avait l'épaisseur de la membrane, on pourrait en déduire la fraction de surface occupée par des pores !