

Chapitre 3-1 :  
**Potentiel chimique et lois de Fick**

Pr. François ESTEVE

Dr. Jean-François ADAM, Pr. Jean-Philippe VUILLEZ

# Plan du cours

- Potentiel chimique
- Diffusion passive non ionique : les lois de Fick

# Objectifs pédagogiques du cours

- Notion de potentiel chimique ainsi que les lois de diffusion passive non ionique
- Pourquoi les solutés diffusent-ils spontanément et quelles lois régissent ces mouvements moléculaires

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Rappel de Thermodynamique

### 1.1.1. Potentiel chimique

#### 1.1.1.1. Définition

$$H = U + PV \quad (2) \rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

$$G = H - TS \quad (7) \rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T \quad (9)$$

$$\left. \begin{array}{l} P \text{ cte} \rightarrow \Delta P = 0 \\ T \text{ cte} \rightarrow \Delta T = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

$$\left. \begin{array}{l} 1. \text{ Principe} \quad \Delta U = q - w \quad (1) \\ 2. \text{ Principe} \quad T\Delta S \geq q \quad (6) \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta G \leq \cancel{q} - \cancel{w} + P\Delta V - \cancel{q}$$

Processus exergonique donc  $\Delta G \leq 0$  donc la variation minimale de  $G$  est égale à  $\Delta G = -w + P\Delta V$  et donc au minimum de variation d'énergie libre on a  $P\Delta V - w \leq 0$  puisque  $\Delta G$  est inférieur ou égal à 0 et inférieur à  $P\Delta V - w$  soit encore en multipliant par -1  $w - P\Delta V \geq 0$ , on pose  $w - P\Delta V = -\mu n$  on a alors  $\Delta G = \mu n$

$n$  particules de soluté dans une solution



modification des forces intermoléculaires autour des molécules de soluté



ces forces effectuent un travail proportionnel au nb. de particules

$$\mu = \Delta G/n$$

$\mu$  = potentiel chimique  
 $n$  = nombre de moles en solution

Le potentiel chimique  $\mu$  aussi appelé énergie libre molaire partielle, est la contribution de chaque mole de soluté à l'énergie libre  $G$  (ou enthalpie libre) de la solution

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Rappel de Thermodynamique

### 1.1.1. Potentiel chimique

#### 1.1.1.2. Equation de Gibbs-Duhem (1.1.1.2 et à ne pas apprendre par cœur)

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T \quad (9)$$

1. Principe  $\begin{aligned} \Delta U &= q - w \\ w &= P\Delta V - \mu \cdot n \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \Delta U = q - P\Delta V + \mu \cdot n$

$$\Delta G = q - P\Delta V + \mu \cdot n + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\Delta G = q + \mu \cdot n + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

$$T\Delta S = q \quad (6) \rightarrow \Delta G = T\Delta S + \mu \cdot n + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

Equation de Gibbs-Duhem

$$\boxed{\Delta G = \mu \cdot n + V\Delta P - S\Delta T} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} P \text{ cte} \rightarrow \Delta P &= 0 \\ T \text{ cte} \rightarrow \Delta T &= 0 \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \Delta G = \mu \cdot n$$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.1. Rappel de Thermodynamique

### 1.1.1. Potentiel chimique

#### 1.1.1.2. Equation de Gibbs-Duhem (1.1.1.2. ne pas apprendre par cœur)

Calculons la variation du gradient d'énergie libre en fonction du nombre de moles de particules  $\partial n$

$$\Delta G = \mu \cdot n + V\Delta P - S\Delta T$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \frac{\partial(\mu \cdot n)}{\partial n} + \frac{\partial(V\Delta P)}{\partial n} - \frac{\partial(S\Delta T)}{\partial n}$$

Cela revient à calculer une variation de potentiel chimique:

$$\Delta \mu = \frac{\partial(\mu \cdot n)}{\partial n} + \frac{\partial(V\Delta P)}{\partial n} - \frac{\partial(S\Delta T)}{\partial n}$$

$$\frac{\partial(\mu \cdot n)}{\partial n} = \Delta \mu^C : \text{variation de pot. chimique dépendant de la concentration}$$

$$\frac{\partial V}{\partial n} = v : \text{volume moléculaire moy.}$$

$$\frac{\partial(V\Delta P)}{\partial n} = \frac{\partial V}{\partial n} \Delta P = -v \Delta P$$

$$\Delta \mu = \Delta \mu^C + v \Delta P - \frac{\partial(S\Delta T)}{\partial n} \quad (11)$$

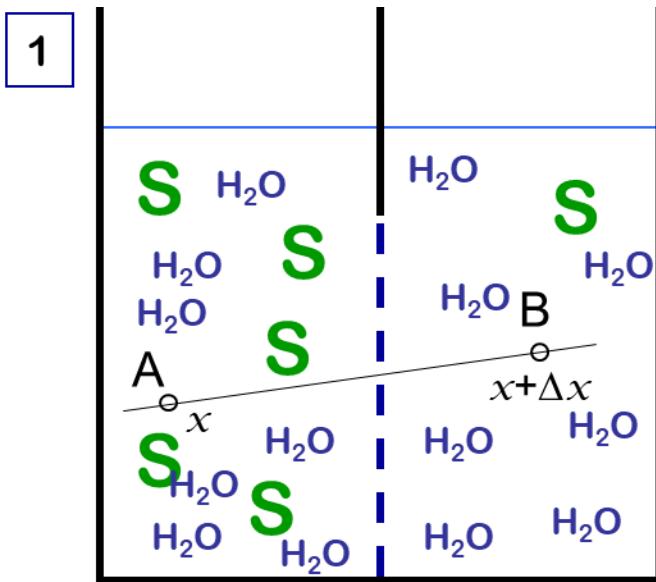
# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.1. Solution en équilibre

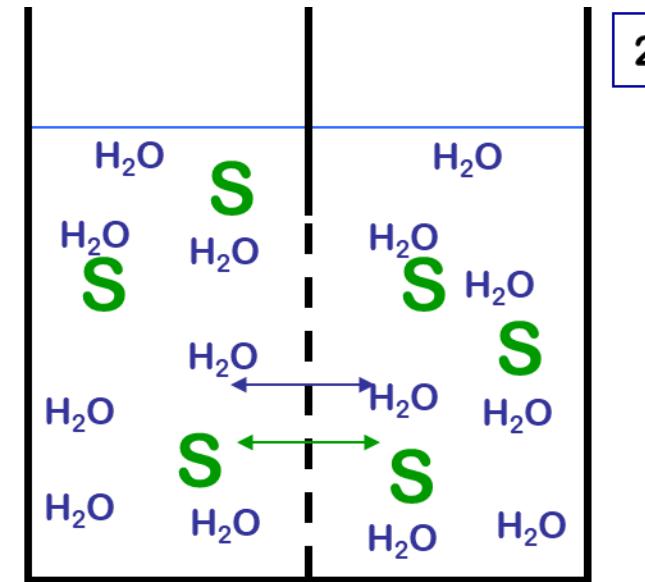
- solution contenant un soluté (S)
- membrane totalement perméable:
  - perméable à l'EAU
  - perméable au SOLUTE



deux points A,B dans une solution

#### Etat initial

[ ] inégales:  $[S]_1 > [S]_2$



#### Etat final

[ ] égales:  $[S]_1 = [S]_2$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.1. Solution en équilibre

deux points A,B dans une solution

caractéristiques du soluté

A	$x$	B	$x + \Delta x$	
C		$C + \Delta C$		$C = \text{concentration molaire}$
$\mu$		$\mu + \Delta \mu$		$\mu = \text{potentiel chimique}$

$$(II) \rightarrow \Delta \mu = \Delta \mu^C + \frac{1}{v} \Delta P - \frac{\partial(S\Delta T)}{\partial n}$$

$$\frac{1}{v} = C : \text{conc. moléculaire} \rightarrow \Delta \mu = \Delta \mu^C + \frac{\Delta P}{C} - \frac{\partial(S\Delta T)}{\partial n} \quad \times$$

Théorie cinétique:  $P = k_B \cdot T \cdot C$   $\Rightarrow \Delta P = k_B \cdot T \cdot \Delta C + k_B \cdot \Delta T \times C$

T cte :  $\Delta T = 0$

$$\Delta \mu = \Delta \mu^C + \frac{k_B \cdot T \cdot \Delta C}{C} \quad (IIb)$$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.1. Solution en équilibre

à l'équilibre:

$$\Delta\mu = \Delta\mu^C + \frac{k_B \cdot T \cdot \Delta C}{C} \xrightarrow{\Delta\mu \rightarrow 0, \Delta\mu^C \rightarrow d\mu, \Delta C \rightarrow dC} d\mu = -k_B T \frac{dC}{C} \quad (12)$$

$d\mu$  = travail effectué par le mouvement Brownien (*agitation thermique*) pour équilibrer les concentrations

Calculons le gradient de pot. chimique selon la direction  $x$  au point A

$$\left( \frac{d\mu}{dx} \right)_A = \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{d\mu}{dx}$$

Force thermodynamique dans la direction  $x$

$$\frac{d\mu}{dx} = -k_B T \frac{dC}{C dx} \quad (13)$$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

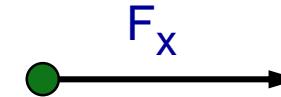
## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.2. Flux de diffusion : 1ère loi de FICK

La force thermodynamique permet le déplacement du soluté dans la direction  $x$

$F_x$  : Force de traction  $\Rightarrow$  déplacement:



$$F_x = -k_B T \frac{dC}{C dx}$$

Dès qu'il y a traction dans une direction il existe une force de friction (frottement) en sens opposé:

$F_f$  : Force de friction



$$F_f = f v$$

$v$  = vitesse

$f$  = coefficient de friction moléculaire soluté/solvant  
(inverse de mobilité)

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

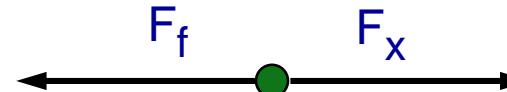
## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.2. Flux de diffusion : 1ère loi de FICK

EQUILIBRE: la somme des forces de traction  $F_x$  et de friction  $F_f$  est nulle:

$$F_x + F_f = 0 \quad \Rightarrow \quad F_f = -F_x$$



$$\Rightarrow f v = k_B T \frac{dC}{C dx}$$

$$\Rightarrow C v = \frac{k_B T}{f} \frac{dC}{dx}$$

$$\Rightarrow \boxed{-C v} = - \boxed{\frac{k_B T}{f}} \frac{dC}{dx}$$

$\boxed{-C v} = J$        $\boxed{\frac{k_B T}{f}} = D$

(14)

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.2. Flux de diffusion : 1ère loi de FICK

$$\Rightarrow -C v = -\frac{k_B T}{f} \frac{dC}{dx} \quad (14)$$

$$J = -C v \quad (15)$$

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad (16)$$

Si on considère **C** et **dC** exprimés en concentrations molaires au lieu de nb. de molécules par volume, la relation (14) ne change pas.

1ère loi de FICK

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (17)$$

$J$  = flux  $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$   
 $D$  = coeff. de diffusion du soluté  $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$   
 $C, dC$  = concentration molaire  $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$   
 $dx$  = longueur  $[\text{m}]$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.3. Coefficient de diffusion

D : le **coefficient de diffusion** dépend des deux forces antagonistes:

- force de traction due au mouvement Brownien ( $\Rightarrow$  dépendance de la température)
- force de frottement ( $\Rightarrow$  dépendance de la viscosité du milieu)

Relation de **EINSTEIN**:  $D = f(\text{solvant}, \text{soluté})$

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (16)$$

T = température absolue [° K]

f = coefficient de friction moléculaire soluté/solvant [kg.s<sup>-1</sup>]

$k_B$  = Cte. de BOLTZMANN

$= R / N_A = 8.314 / 6 \cdot 10^{23} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ [J.}^\circ \text{ K}^{-1}]$

R = Cte. des gaz parfaits = 8.314 [J.° K<sup>-1</sup>.mole<sup>-1</sup>]

N<sub>A</sub> = nombre d'AVOGADRO

Considérons une particule sphérique de rayon  $r$  dans un milieu de viscosité dynamique  $\eta$

$\Rightarrow$  friction :  $f = 6\pi\eta r$

$$\Rightarrow D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad \eta = \text{viscosité dynamique} \text{ [kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.3. Coefficient de diffusion

La masse volumique est une caractéristique de chaque molécule

$$k_{mVol} = \frac{\text{masse}}{\text{volume}}$$

Pour un volume sphérique (volume =  $4/3 \pi r^3$ ) la masse  $M$  d'une molécule:  $M \propto r^3$

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r} \Rightarrow D = Cte \frac{T}{M^{1/3}}$$

*Cte = f(forme de la molécule, viscosité)*

**Exemples de coefficients de diffusion en milieu aqueux:**

M.M.	D $\times 10^{-5}$ [cm $^2$ .s $^{-1}$ ]
H <sub>2</sub>	2
O <sub>2</sub>	32
NaCl	58.5
Lactose	342
Myoglobine	17500
Hémoglobine	68000

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.4. Caractéristiques de la diffusion non ionique

$$J = - C \cdot v$$

Rappel:  $C = \frac{n}{Volume} = \frac{n}{dS \times dx}$  et  $v = \frac{dx}{dt} \Rightarrow$

$$J = - n \frac{dx}{dS \times dx \times dt} = - \frac{n}{dS \times dt}$$

(18)

Flux = débit de matière par unité de surface

Rappel:  $F_x = - f v$  et mobilité = 1 / friction  $\Rightarrow$

$$J = C \times \frac{F_x}{f}$$

(19)

Flux = concentration x force x mobilité

- non saturable  $\propto \Delta C$
- la diffusion non ionique tend à annuler  $\Delta C \rightarrow$  **EQUILIBRE énergétique**
- la diffusion non ionique est **PASSIVE** ( $\Delta G \leq 0$ )

$\Rightarrow$  les molécules se déplacent de manière aléatoire, c'est à dire selon un **mouvement Brownien**, du (+) concentré vers le (-) concentré

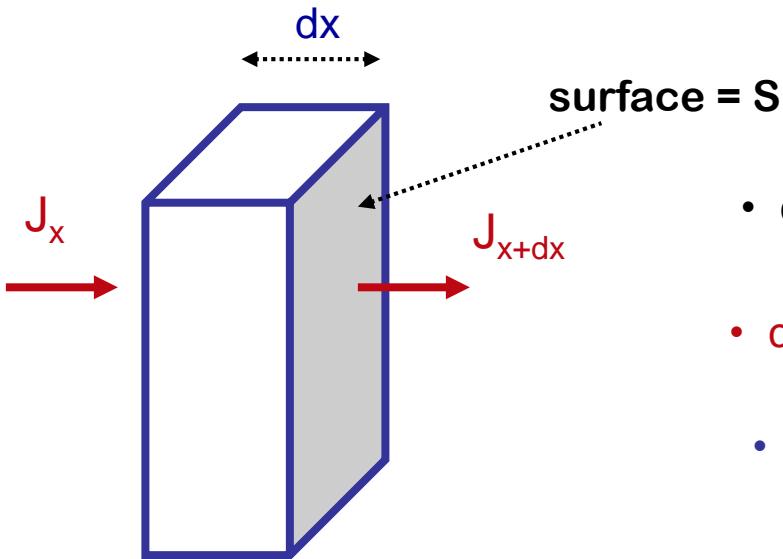
- la diffusion non ionique est **SPONTANÉE**
  - $\Rightarrow$  pas d'interaction SOLUTE/MEMBRANE
  - $\Rightarrow$  pas d'inhibition par analogues structuraux du SOLUTE ni par POISONS

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.5. Flux de diffusion : 2ème loi de FICK



- considérons un élément de volume  $dV = S \times dx$
- considérons les flux entrant ( $J_x$ ) et sortant( $J_{x+dx}$ )
- en sachant que le soluté nécessite un temps  $dt$  pour parcourir la distance  $dx$

Calculons la quantité de soluté diffusé dans le volume  $dV$ :

Rappel: Flux = débit de matière par unité de surface

Quantité de soluté diffusé = (Flux entrant - Flux sortant)  $\times S \times dt$

$$Q_1 = (J_x - J_{x+dx}) \times S \times dt = \frac{(J_x - J_{x+dx})}{dx} \times S \times dx \times dt = - \frac{dJ}{dx} \times \underbrace{(surface \times dx) \times dt}_{\text{volume}} \quad (20)$$

# 1. PROPRIETES DES MEMBRANES ET DES MILIEUX AQUEUX

## 1.2. Diffusion

### 1.2.1. Diffusion passive non ionique

#### 1.2.1.5. Flux de diffusion : 2ème loi de FICK

Calculons la quantité de soluté diffusé par une deuxième méthode:

Rappel: concentration = quantité de substance par unité de volume

Quantité de soluté diffusé dans le volume  $dV$  dans le temps  $dt$

$$= (\text{Concentration finale}_{(\text{temps} = t + dt)}) - (\text{Concentration initiale}_{(\text{temps} = t)}) \times dV$$

Concentration finale =  $C_{x,t+dt}$

Concentration initiale =  $C_{x,t}$

$$Q_2 = (C_{x,t+dt} - C_{x,t}) \text{ (surface} \times dx) = \frac{dC}{dt} \text{ (surface} \times dx) dt \quad (21)$$

$$Q_2 = Q_1 \Rightarrow \frac{dC}{dt} \text{ (surface} \times dx) dt = - \frac{dJ}{dx} \text{ (surface} \times dx) dt$$

2ème loi de FICK

$$\boxed{\frac{dC}{dt} = - \frac{dJ}{dx}} \quad (22)$$

1ère loi de Fick:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \Rightarrow \boxed{\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}} \quad (23)$$

# Messages essentiels du cours

- Origine et mécanisme de la diffusion non ionique
- Les gradients de concentration tendent naturellement à s'annuler et sont à l'origine des lois de Fick

# Mentions légales

---

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.