

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE L'ÉTHYLÈNEDIAMINE EN SOLUTION AQUEUSE EN VUE DE L'ÉTUDE DE "TRANSPORTS-RÉACTIONS"

C. AHMED, S. ROUDESLI

*Laboratoire de chimie des polymères, Département de chimie,
Faculté des sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie.*

(Soumis en septembre 1995, accepté en février 1996)

RESUME

Une méthode de détermination des coefficients de diffusion d'espèces moléculaires en solution est proposée. Cette méthode est issue de celle de Stokes et utilise la diffusion unidirectionnelle à travers une membrane microporeuse hydrophile. Elle est appliquée à une série de composés possédant une fonction amine et de taille voisine. Les résultats sont comparés à ceux de la littérature. La bonne concordance entre ces valeurs permet d'estimer avec une relativement bonne précision le coefficient de diffusion de l'éthylènediamine (EDA). Celui-ci n'était pas connu jusqu'ici et il est nécessaire pour la suite de notre étude du "Transport-Réaction" de l'EDA à travers une membrane échangeuse d'ions.

SUMMARY

A method for determination of the molecular species diffusion coefficients in solution is proposed. This method is adapted from Stokes one and involves the unidirectional diffusion through a microporous hydrophilic membrane. It is applied to a series of near size aminated compounds. The results are compared to literature. The good agreement allows to estimate with a good accuracy the ethylenediamine (EDA) diffusion coefficient. The latter, which is unknown in the literature, is necessary to our study on EDA "Transport-Reaction" in ion-exchange membranes.

I- INTRODUCTION

Le transport-réaction d'une espèce moléculaire dissoute à travers une membrane échangeuse d'ions (M.E.I.) a été décrit à plusieurs reprises par différents auteurs [1-5] On peut distinguer deux cas: le transport facilité (T.F.) et l'extraction facilitée (E.F.).

Le transport facilité met en jeu une réaction réversible entre le perméant (S) et le contre-ion choisi (T^Z) comme transporteur avec une phase d'association (formation de ST^Z) sur une face de la membrane et une phase de dissociation sur l'autre face. Alors qu'en extraction facilitée, la phase de dissociation sur la face aval est remplacée par un échange d'ions entre le transporteur (T^Z) et le complexe formé (ST^Z).

Les travaux antérieurs [5-7] ont montré l'influence de la polarisation sur le transport. Celle-ci se traduit par un effet limitatif dû à la résistance à la diffusion dans les couches de Nernst. Pour la modélisation du processus de transport, il est nécessaire de caractériser ces couches limites. En extraction facilitée, le flux d'extraction tend vers un flux critique [3] qui est proportionnel à la concentration du perméant dans la solution agitée et inversement proportionnel à l'épaisseur du film de Nernst. Ceci constitue un moyen d'étalonner l'épaisseur des couches de Nernst connaissant la diffusivité en solution du perméant; inversement, connaissant l'épaisseur des couches, on peut estimer le coefficient de diffusion. Cependant, cette méthode de caractérisation des films de Nernst n'est valable que dans l'hypothèse où la réaction entre perméant et transporteur est complète.

Dans notre cas nous nous sommes intéressés au transport de l'éthylènediamine (EDA.). Cette molécule constitue un modèle en raison, d'une part, de ses deux fonctions amines et d'autre part du fait qu'elle intervient dans différents systèmes soit comme transporteur, perméant ou produit (Figure 1).

A notre connaissance l'étude de la diffusion de l'EDA n'a jamais été abordée de ce point de vue de sorte que nous n'avons pas trouvé dans la littérature de référence faisant intervenir le coefficient de diffusivité en solution de l'EDA. L'objectif, ici, est de déterminer ce coefficient. La méthode d'extraction facilitée par H^+ , qui aurait permis la détermination de ce dernier n'a pu être appliquée dans ce cas du fait que l'éthylènediamine donne lieu à deux réactions équilibrées:



où $\overline{H^+}$, $\overline{EDAH^+}$ et $\overline{EDAH_2^{2+}}$ représentent les contre-ions dans la membrane et EDA est l'éthylènediamine moléculaire en solution.

Il a fallu chercher une autre voie pour obtenir le coefficient de diffusivité en solution. Ainsi a-t-on adapté la méthode de mesure décrite par Stokes, en utilisant le dispositif spécialement mis au point pour l'étude du "Transport - Réaction" de l'EDA à travers une membrane échangeuse d'ions.

EXTRACTION FACILITEE				
	AMONT	MEMBRANE SULFONIQUE		AVAL
1	<i>EDA</i>	$\xleftarrow{\text{EDAH}_2^{2+}}$ $\xrightarrow{2 \text{ EDAH}^+}$		EDAH_2^{2+} EDAH^+
2	EDAH^+	$\xleftarrow{2 \text{ H}^+}$ $\xrightarrow{\text{EDAH}_2^{2+}}$		H^+ EDAH_2^{2+}
3	<i>EDA</i>	$\xleftarrow{\text{EDAH}_2^{2+}}$ $\xrightarrow{2 \text{ EDAH}^+}$	$\xrightarrow{\text{EDAH}_2^{2+}}$ $\xleftarrow{2 \text{ H}^+}$	H^+ EDAH_2^{2+}

TRANSPORT FACILITE				
	AMONT	MEMBRANE SULFONIQUE		AVAL
4	<i>EDA</i>	$\xleftarrow{\text{EDAH}_2^{2+}}$ $\xrightarrow{2 \text{ EDAH}^+}$		<i>EDA</i>
5	CO_2	$\xleftarrow{2 \text{ EDAH}^+}$ $\xrightarrow{\text{EDAH}_2^{2+}}$ $\xrightarrow{\text{EDACO}_2^+}$		CO_2

- (1) E.F. de l'EDA par le transporteur EDAH_2^{2+} ; (2) E.F. de EDAH^+ par le transporteur H^+ ;
 (3) E.F. de l'EDA par le transporteur EDAH_2^{2+} .
 (4) T.F. de l'EDA par le transporteur EDAH_2^{2+} ; (5) T.F. du CO_2 par le transporteur EDAH^+ .

Italique: perméant; Gras: Transporteur, Italique et gras: complexe intermédiaire

Figure 1: Représentation des différents systèmes de Transport-Réaction impliquant l'Éthylènediamine.

II- PRINCIPE

La méthode expérimentale adoptée par Stokes [8] utilise la diffusion unidirectionnelle à l'état stationnaire. La cellule de mesure (Figure 2A) est constituée de deux compartiments de volume V et V' séparés par un diaphragme placé horizontalement, en verre fritté N°4 de porosité voisine de $15 \mu\text{m}$. La cellule est thermostatée et le contenu des compartiments est agité.

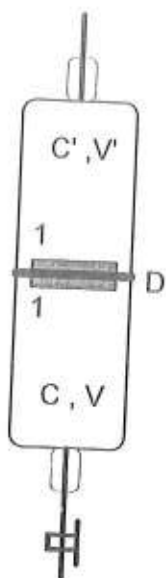


Figure 2: A- Représentation schématique de la cellule de Stokes.

(1) barreaux magnétiques; (D) diaphragme poreux; (C et C') concentrations; (V et V') volumes

Le principe de la méthode peut être résumé de la façon suivante: le compartiment (I) contient initialement ($t = 0$) une solution de concentration connue C_0 du soluté étudié, alors que le compartiment (II) contient initialement de l'eau pure ou une solution de concentration $C_0' < C_0$.

En considérant qu'il s'établit un régime quasi stationnaire de diffusion entre les deux compartiments, à un temps t donné, le flux $J(t)$ de soluté est le même en tout point du diaphragme bien qu'il ne soit pas indépendant du temps.

Si A est la section efficace des pores du fritté et ℓ la longueur effective des pores et si C et C' sont les concentrations de part et d'autre du diaphragme au temps t , la vitesse de variation de ces concentrations est exprimée de la façon suivante:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{A J(t)}{V}$$

$$\frac{dC'}{dt} = \frac{A J(t)}{V'}$$

soit:
$$-\frac{d(C-C')}{dt} = A J(t) \left(\frac{1}{V} + \frac{1}{V'} \right) \quad (1)$$

Cette équation peut être intégrée en considérant, au temps t , pour le soluté, un coefficient de diffusion moyen $\bar{D}(t)$ pour le domaine de concentration compris entre C et C' :

$$\bar{D}(t) = \frac{1}{C-C'} \int_c^c D dc = -\frac{1}{C-C'} \int_{x=0}^{\ell} D dx = \frac{\ell J(t)}{C-C'} \quad (2)$$

où $J(t) = -D \frac{dc}{dx}$ est constant en tout point du diaphragme (Figure 2B) et D est le coefficient de diffusion différentiel du soluté.

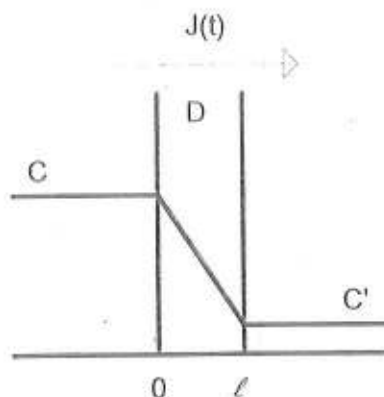


Figure 2.B- Représentation du profil de concentration du soluté dans le système de diffusion utilisé.

(C et C') concentrations de part et d'autre du diaphragme; (D) diaphragme; (l) épaisseur du diaphragme; (J(t)) Flux de diffusion.

En combinant les équations (1) et (2) on obtient la relation :

$$-\frac{d \ln(C-C')}{dt} = \frac{A}{\ell} \left(\frac{1}{V} + \frac{1}{V'} \right) \bar{D}(t) \quad (3)$$

Cette équation est à son tour intégrée en introduisant un coefficient de diffusion moyen dans le temps \bar{D} , qui tient compte de l'évolution des bornes C et C' entre le début ($t = t_1$, $C = C_1$, $C' = C'_1$) et la fin ($t = t_2$, $C = C_2$, $C' = C'_2$) de la mesure :

$$\ln \frac{C_1 - C'_1}{C_2 - C'_2} = \frac{A}{\ell} \left(\frac{1}{V} + \frac{1}{V'} \right) (t_2 - t_1) \bar{D} \quad (4)$$

avec $\bar{D} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \bar{D}(t) dt$

Le coefficient accessible à l'expérience par la méthode de Stokes est finalement

$$\bar{D} = \frac{1}{\beta(t_2 - t_1)} \ln \frac{C_1 - C'_1}{C_2 - C'_2} \quad (5)$$

où $\beta = \frac{A}{\ell} \left(\frac{1}{V} + \frac{1}{V'} \right)$

III- PARTIE EXPERIMENTALE

1/ Choix du système

Nous avons utilisé un dispositif expérimental, précédemment mis au point pour étudier le transport d'espèces moléculaires ou ioniques dans les M.E.I. en régime quasi stationnaire [3], différent de celui de Stokes. Il est constitué d'une cellule usinée en Plexiglas (Figure 3) dans laquelle une membrane millipore de surface utile a ($a = 4,15 \text{ cm}^2$) et d'épaisseur ℓ sépare verticalement deux compartiments (I) et (II). Les solutions contenues dans ces compartiments sont thermostatées à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ et homogénéisées par agitation magnétique pour réduire les couches de polarisation.

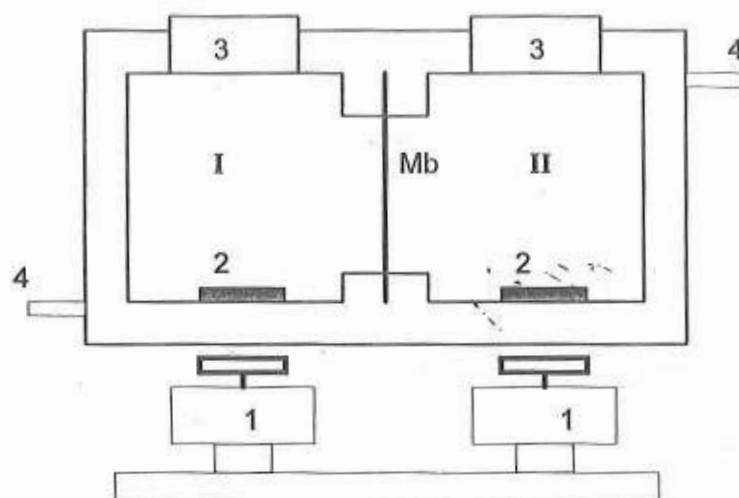


Figure 3: Représentation schématique de la cellule de mesure.

(I et II) compartiments donneur et récepteur; (1) agitateurs magnétiques; (2) barreaux magnétiques; (3) bouchons; (4) circuit de thermostatation de la cellule; (Mb) membrane.

Le transfert de matière se fait par diffusion pure de la solution concentrée (compartiment donneur (I)), vers la solution diluée (compartiment récepteur (II)).

Une expérience préalable nous a permis de montrer que t_1 et t_2 (cf equ 4) pouvaient, sans inconvénient, être pris respectivement égaux à 0 et ≈ 5 h. La méthode de mesure nécessite que les prélèvements de solution doivent être réalisés lorsque le régime quasi-stationnaire de diffusion est établi. Le temps t_2 doit être choisi de manière à avoir, dans le compartiment (II), une concentration suffisante du soluté étudié pour pouvoir le doser précisément. Le temps d'établissement du régime quasi-stationnaire peut être évalué d'après la valeur du "time lag" ou "retard à la diffusion ($t_\ell = \ell^2 / 6D$)", soit pour notre système $t_\ell \approx 30$ s (voir figure 4). En pratique, tout se passe comme si l'enrichissement du compartiment récepteur commençait à

l'instant t_ℓ et qu'il était gouverné par un régime quasi-stationnaire de diffusion correspondant sur la figure 4 à la portion quasi-linéaire représentée en trait plein. Le fait de négliger $t_\ell \approx 30$ s devant ≈ 5 h n'entraîne, sur cet intervalle de temps, qu'une erreur inférieure à 2 %. Ceci est justifié a posteriori par les valeurs de diffusivité obtenues qui sont en accord avec celles de la littérature.

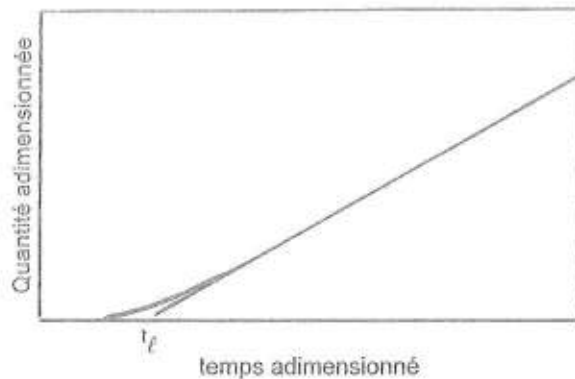


Figure 4: Evaluation du temps d'établissement du régime quasi-stationnaire.

L'équation (5) s'écrit alors:

$$\bar{D} = \frac{1}{\beta \cdot t_2} \ln \frac{C_0}{C_2 - C_2'} \tag{6}$$

avec $C_1 = C_0$ (car $t_1=0$) et $C_1' = C_0' = 0$

La seconde différence par rapport à la méthode décrite par Stokes réside dans le choix d'une membrane poreuse pour remplacer le diaphragme de verre fritté utilisé comme séparateur dans la cellule décrite par la Fig.1A. Il s'agit d'une membrane millipore du commerce, aux propriétés connues et reproductibles. Son diamètre moyen de pores, égal à $0,45 \mu\text{m}$, permet de considérer l'absence de flux convectif. Pour calculer la surface effective A offerte à la diffusion à partir de la surface utile a , il est nécessaire d'introduire un facteur d'obstruction τ correspondant au rapport de la porosité à la tortuosité. Compte tenu de la forte porosité nous admettons que le facteur de tortuosité est pratiquement égal à 1; de ce fait le facteur d'obstruction sera assimilé à la porosité ($= 0,79$). Les mesures effectuées sur des molécules étalon nous ont permis de justifier cette approximation.

$$A = \tau a \quad \text{soit: } \beta = \frac{\tau a}{\ell} \quad \text{dans l'équation (6).}$$

2/ Protocole expérimental

Nous avons adopté le protocole expérimental suivant: le filtre placé verticalement entre les deux compartiments remplis chacun avec 100 ml d'eau ultra pure (milliQ water system, Millipore) et thermostatés à 25°C , est équilibré pendant une nuit sous agitation magnétique. Ensuite, après avoir bien nettoyé la cellule, nous introduisons simultanément 100 ml d'une solution de l'espèce i à étudier de concentration C_0 dans le compartiment (I) et 100 ml d'eau (milliQ) dans le compartiment (II). Le temps de diffusion est compté à partir de cet instant. Les

solutions des deux compartiments sont thermostatées à 25°C et agitées pendant un temps suffisamment long ($t \geq 5$ heures) pour que le régime quasi stationnaire soit établi. Les solutions initiales et finales sont dosées. Pour ces dernières nous prélevons simultanément le même volume des deux compartiments. Pour les espèces NH_3 et EDA, nous avons utilisé un dosage potentiométrique. Pour les acides aminés nous avons utilisé à la fois la méthode potentiométrique de Soerensen [9] et la méthode à la ninhydrine [10]. L'urée a été dosée par l'uréase employée dans la méthode colorimétrique enzymatique(11). Les concentrations de la phénylalanine ont été mesurées par spectrophotométrie d'absorption UV (à 257.25 nm).

3/ Matériels et produits utilisés

pHmètre:ensemble TITRIMAT type TAT6 (TACUSSEL).

Spectrophotomètre SHIMADZU, UV-190 à double faisceau (lampe de tungstène W).

Les longueurs d'onde choisies sont 570nm et 257.25 nm. Les cuves utilisées sont en quartz et de type 100-QS d'épaisseurs 1cm.

Spectrophotomètre AMS (RA 50).La longueur d'onde affichée est 590 nm.

HCL et NaOH: solutions standards (FLUKA).

Formol, Ninhydrine, Ammoniac, Ethylènediamine (FLUKA).

Urée et Phénylalanine (SIGMA)

IV- RESULTATS ET DISCUSSION

Dans le tableau I nous avons porté la concentration de la solution initiale C_0 et les concentrations C_2 et C'_2 des compartiments donneur et récepteur après diffusion. Nous avons calculé le coefficient de diffusion moyen \bar{D} à partir de la relation (6) en considérant l'épaisseur de la membrane gonflée, mesurée à l'aide d'un palmer.

Tableau I: Coefficient de diffusion moyen \bar{D} d'espèces moléculaires en solution aqueuse à 25°C.

espèce	C_0 (mol.l ⁻¹)	C_2 (mol.l ⁻¹)	C'_2 (mol.l ⁻¹)	\bar{D} (m ² .s ⁻¹)
NH ₃	0.950	0.550	0.390	$2.05.10^{-9}$
EDA	0.950	0.550	0.400	$1.14.10^{-9}$
Alanine	0.495	0.270	0.220	$0.923.10^{-9}$
Alanine*	0.510	0.262	0.224	$1.05.10^{-9}$
Glycine	0.490	0.265	0.210	$1.04.10^{-9}$
Glycine*	0.495	0.268	0.218	$0.91.10^{-9}$
Urée	0.460	0.324	0.143	$1.36.10^{-9}$
Phénylalanine	0.084	0.069	0.018	$0.74.10^{-9}$

*NH₃, EDA, Alanine et Glycine sont dosés par potentiométrie

Alanine* et Glycine* sont dosées par la méthode à la ninhydrine

Urée est dosée par la méthode colorimétrique enzymatique (longueur d'onde: 590 nm)

Phénylalanine est dosée par spectrophotométrie UV (longueur d'onde: 257.25 nm)

Nous résumons dans le tableau II nos résultats et les valeurs correspondantes tirées de la littérature. Celles-ci concernant l'alanine et la glycine [11] ont été obtenues à 25°C comme dans nos propres mesures alors que le coefficient de diffusion de NH_3 l'a été à 18°C [12]. Si l'on tient compte d'une variation de D avec la température de 2 % par degré, nous avons sur l'ensemble des résultats une très bonne concordance avec un écart entre \bar{D} et D_ℓ qui ne dépasse pas 4%. Il faut remarquer que les techniques employées sont totalement différentes [11,12] et que la valeur du coefficient de diffusion de l'EDA est très proche de celles des acides aminés. Ceci semble être lié à la taille des molécules comme le confirme la valeur de D trouvée pour l'ammoniac, la molécule la plus petite.

Sur la figure 5, nous avons rassemblé les schémas des différentes molécules étudiées en représentant leur volume de Van der Waals à l'aide du logiciel "SYBYL Molecular Modeling Software version 6.1" [13]. Ces schémas montrent qualitativement la relation entre l'encombrement et la diffusivité des molécules.

La relation [14,15]:

$$D_i / D_j = (V_j / V_i)^{0,6} \quad (7)$$

permet d'établir une corrélation quantitative entre la diffusivité en solution aqueuse et le volume de Van der Waals. La figure 6, regroupant les courbes, relatives aux coefficients de diffusion, obtenues aussi bien à partir des valeurs expérimentales que des valeurs de la littérature (Tableau II) montre le meilleur accord de nos valeurs expérimentales avec cette théorie.

TABLEAU II: Rapport des coefficients de diffusion D_i/D_{NH_3} en fonction du rapport des volumes de Van Der Waals $(V_{\text{NH}_3}/V_i)^{0,6}$

espèce	NH_3	EDA	Alanine	Glycine	Urée	Phenylalanine
$D_\ell (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$1.90 \cdot 10^{-9}$	-----	$0.91 \cdot 10^{-9}$	$1.05 \cdot 10^{-9}$	$1.38 \cdot 10^{-9}$	-----
$\bar{D} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$2.05 \cdot 10^{-9}$	$1.14 \cdot 10^{-9}$	$0.923 \cdot 10^{-9}$	$1.04 \cdot 10^{-9}$	$1.34 \cdot 10^{-9}$	$0.735 \cdot 10^{-9}$
$D_\ell^\circ / D_{\ell\text{NH}_3}$	1	-----	0.479	0.555	0.725	-----
$\bar{D} / \bar{D}_{\text{NH}_3}$	1	0.556	0.450	0.570	0.651	0.358
$V (\text{\AA}^3)$	23.7	47.5	74.4	65.0	129.91	47.8
$(V_{\text{NH}_3} / V)^{0,6}$	1	0.503	0.546	0.656	0.659	0.360

D_ℓ coefficients de diffusion trouvés dans la littérature; \bar{D} coefficients de diffusion déterminés expérimentalement. V Volume de Van der Waals de la molécule.

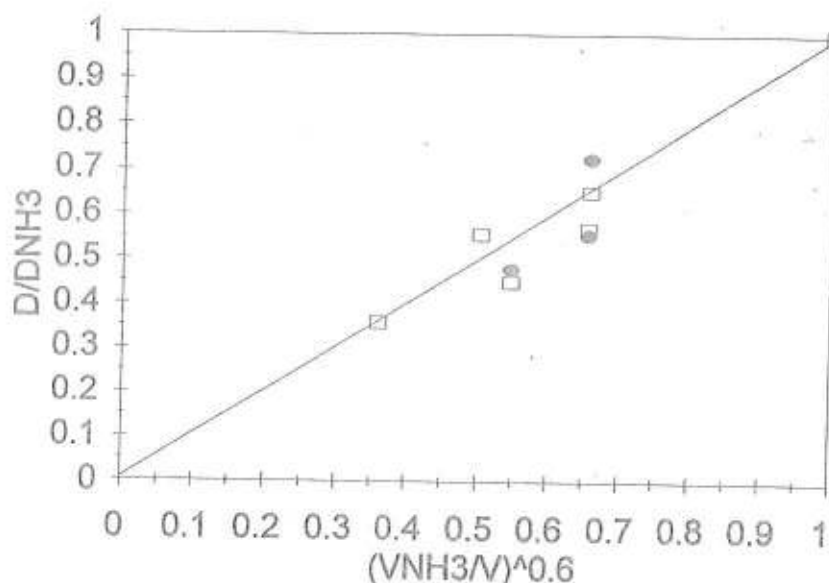


Figure 6: Rapport des coefficients de diffusion D_i/D_{NH_3} en fonction du rapport des volumes de Van Der Waals $(V_{NH_3}/V_i)^{0.6}$. □: valeurs expérimentales; ●: valeurs de la littérature.

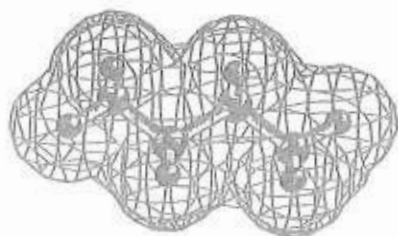
V- CONCLUSION

Dans le cadre de notre étude de transport-réaction des espèces moléculaires à travers les membranes échangeuses d'ions, nous avons mis au point une méthode de détermination du coefficient de diffusion de ces espèces en solution. Cette méthode, adaptée de celle décrite par Stokes, est rapide et facile à mettre en œuvre. Elle utilise une membrane microporeuse du commerce (millipore 0,45 μm) et le dispositif de mesure destiné par ailleurs à nos études de transport et d'extraction facilités.

Le bon accord observé entre les valeurs de \bar{D} déterminées expérimentalement et celles de la littérature démontre la validité de cette méthode. Nous avons pu attribuer à l'EDA une valeur de \bar{D} égale à $1.14 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Celle-ci est plausible puisqu'elle est comparable à celles d'espèces moléculaires de taille voisine et sera utilisée comme paramètre dans notre modèle de transport appliqué à l'EDA. De plus pour les mêmes raisons nous donnons la valeur de la diffusivité de la phénylalanine ($\bar{D} = 0.735 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) qui n'existe pas dans la littérature.

REMERCIEMENTS

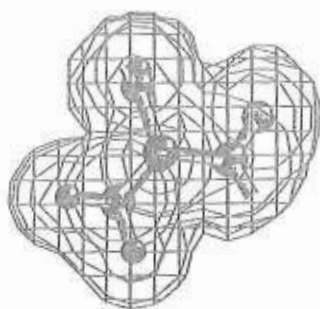
Les auteurs remercient Messieurs Métayer et Langevin pour les discussions fructueuses et leur soutien permanent sur les plans tant théorique que pratique.



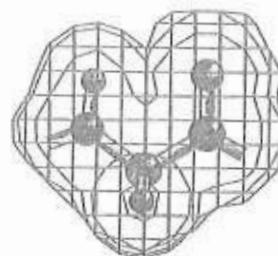
Ethylenediamine



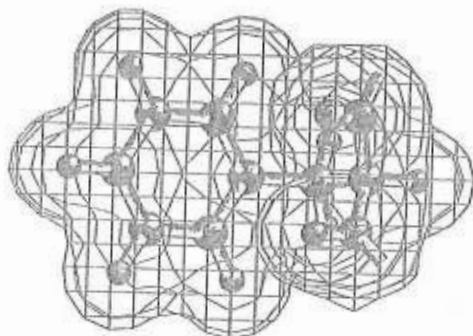
Ammonia



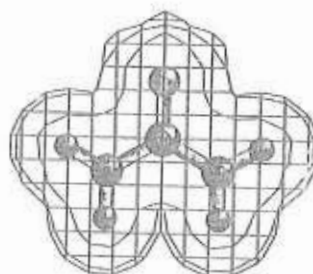
Alanine



Glycine



Phenylalanine



Urea

Figure 5: Représentations schématiques des molécules suivant leur volume de van der Waals obtenues par modélisation moléculaire.

REFERENCES

- [1] O.H. Leblanc, W.J. Ward, S.L. Matson and S.G. Kimura, *J. Membrane Sci.*, 6 (1980) 339.
- [2] J.D. Way, R.D. Noble, D.L. Reed, J.M. Ginley and L.A. Jarr, *AIChE J.* 33 (1987) 480.
- [3] M. Métayer, D. Langevin, B.A. El Mahi et M. Pinoche, *J. Membrane Sci.*, 61 (1991) 191.
- [4] D.Langevin, M.Pinoche, E.Sélégny, M.Métayer et R.Roux, *J.Membrane Sci.*, 82 (1993) 51.
- [5] M. Métayer, ESMST XIth annual summer School "Functional membranes", Glasgow, U.K, 1994.
- [6] M. Métayer, D. Langevin, M. Labbé and N. Lair, *Effective Membrane Process, new perspectives*, R. Paterson Ed., MEP London, 19 (1993).
- [7] M. Métayer, D. Langevin, S. Roudesli and S. Ouahid, *Ion-exchange membranes from synthesis to applications*, Proceedings of the International Conference on Membrane Electrochemistry, ANAPA'94, 123 (1994).
- [8] R.A. Robinson and R.H. Stokes, *Electrolyte solutions*, London Butterworths, Chap. 10 (1970).
- [9] Soerensen, S.P.L., *Biochem. Z.*, 7 (1908) 45.
- [10] S. Moore and W.H. Stein, *J. Biol. Chem.* 176 (1948) 367.
- [11] L. G. Longworth, *J. Biol. Chem.* 58 (1954) 770.
- [12] B.E. Conway, *Electrochemical Data*, Elsevier (1952).
- [13] I. Motoc and G.R. Marshall, *Chemical Physics Letters*, 116 (1985) 415-419.
- [14] G.F. Versteeg and W.P.M. Van Swaij, *J. Chem. Eng. Data.*, 33 (1988) 29-34.
- [15] R.J. Littel, B. Filmer, G.F. Versteeg and W.P.M. Van Swaij, *Chem Eng. Sci.*, 46 (1991) 2302-2313.