

TD – bloc 3 – Diffusion de particules

Régime stationnaire : diffusion de particules en électrochimie

1. Paliers de diffusion dans les courbes intensité/potentiel

Le bloc 3 est consacré à la diffusion de particules. Cette partie sera traitée par analogie avec les autres phénomènes de transport évoqués (transport de charge, conduction thermique). On pourra également utiliser la loi de Fick pour interpréter les paliers de diffusion en électrochimie.

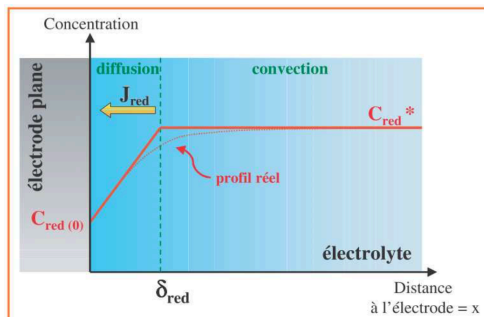
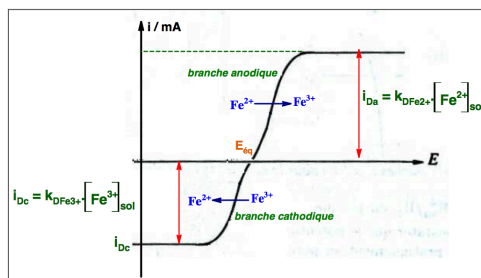


Illustration de la couche de Nernst / L'actualité chimique – janvier 2003



La courbe intensité - potentiel obtenue pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ avec une électrode inoxydable est présentée ci-dessus. Elle montre par exemple l'existence d'un palier de courant négatif (lorsqu'il y a réduction). La cinétique est alors dominée par le phénomène de diffusion des ions au voisinage direct de l'électrode, qui devient l'étape cinétiquement limitante. La concentration en ions y est alors très faible, et c'est le renouvellement en espèce électroactive au voisinage de l'électrode qui limite la vitesse globale du processus : on observe des « **paliers de diffusion** ». On cherche ici à **justifier l'existence de ce palier en régime stationnaire**.

On se place dans un problème unidirectionnel, selon une dimension : les ions Fe^{3+} se déplacent selon (Ox) orthogonalement à la cathode (de surface S). Leur concentration sur la cathode, en $x = 0$, est notée C_0 .

On suppose que hors d'une couche de diffusion de faible épaisseur δ dans laquelle $[\text{Fe}^{3+}]$ varie, on a $[\text{Fe}^{3+}] = c$ pour $x \geq \delta$.

1.1 En régime stationnaire, établir le profil de concentration régnant au voisinage de l'électrode, dans la zone comprise entre $x = 0$ et $x = \delta$. On considérera que la consommation électrochimique des ions se produit uniquement à la surface de l'électrode (on pourrait introduire un flux imposé de consommation à cette surface).

1.2 Énoncer la loi de Fick. En déduire l'expression de j_n nombre de moles d'ions de Fe^{3+} , qui diffusent par unité de temps et de surface en fonction du coefficient de diffusion D des ions Fe^{3+} , de c et c_0 et de δ .

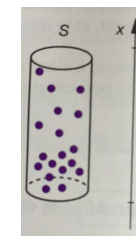
1.3 Montrer que la hauteur du palier est proportionnelle à la concentration c en solution (loin de l'électrode) : $i = -Kc$, lorsque le phénomène de diffusion devient limitant. Exprimer K en fonction de F , D , S et δ . On précisera quel est l'autre phénomène n'intervenant pas dans la cinétique car beaucoup plus rapide que la diffusion.

Rappel : la constante de Faraday F est le produit de la charge élémentaire e par le nombre d'Avogadro N_A : $F = e N_A$

Evaluation du coefficient de diffusion D d'une particule dans un fluide visqueux

2. Relation d'Einstein et sédimentation

On s'intéresse à de petites particules sphériques en suspension au sein d'un fluide. Ces particules sont suffisamment diluées pour ne pas interagir entre elles. On considère un tube cylindrique d'axe (Ox) vertical ascendant, de section S , de hauteur h , contenant de l'eau. Ce liquide contient N particules en suspension, de masse m chacune. On note ρ_p la masse volumique des particules et ρ celle du liquide. On suppose $\rho_p > \rho$. Dans l'état initial, le mélange a été rendu homogène par agitation.



2.1 Chaque particule est soumise à son propre poids, à la poussée d'Archimède de la part du liquide et à une force de frottement visqueux $-6\pi\eta R\vec{v}$, où η est la viscosité du liquide et R le rayon d'une particule. (Ox) est un axe vertical ascendant.

2.2 Montrer que v_x , la composante selon \vec{u}_x de la vitesse, tend vers une valeur limite v_L que l'on exprimera en fonction de la masse apparente $m^* = m(1 - \frac{\rho}{\rho_p})$. Vers quelles limites tendent v_y et v_z ?

2.3 On suppose que la vitesse limite v_L est atteinte très rapidement. On note $n(x, t)$ la densité particulaire en x à l'instant t . Exprimer le vecteur densité de flux de particules \vec{j}_1 résultant du mouvement décrit ci-dessus.

Du fait de ce mouvement, il se crée dans le liquide un gradient de concentration particulaire, donnant lieu à un phénomène diffusif. On notera D le coefficient de diffusion des particules dans le liquide. Exprimer le vecteur densité de flux de particules \vec{j}_2 dû à la diffusion.

2.4 Au bout d'un certain temps un équilibre finit par s'établir. A quelle équation différentielle obéit alors la concentration particulière ?

2.5 Résoudre et faire apparaître une distance caractéristique H dite de sédimentation (hauteur typique de la répartition au fond du récipient).

2.6 L'expression obtenue précédemment pour la concentration obéit aussi à la loi de répartition de Boltzmann $n(x) = A \exp\left(\frac{-e_p}{k_B T}\right)$,

où e_p est l'énergie potentielle apparente de la particule, $k_B = \frac{\mathfrak{R}}{N_A}$ la constante de Boltzmann.

En déduire la relation d'Einstein $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$

2.7 Evaluer H pour deux molécules de même masse volumique et de masses molaires différentes : $\mu_p = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

urée : $M = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

hémoglobine : $M' = 68000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $D' = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

On prendra $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $\mathfrak{R} = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Diffusion du dioxygène en milieu liquide et en géométrie sphérique – régime stationnaire

3. Taille critique d'une bactérie aérobique

Une bactérie est modélisée par une sphère de centre O fixe, de rayon R et de masse volumique $\mu = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. La bactérie évolue dans l'eau et on note $n(r)$ le nombre de molécules de dioxygène dissous par unité de volume à $r > R$. Dans l'eau, O_2 diffuse avec un coefficient de diffusion $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le régime est stationnaire. Loin de bactérie, la concentration molaire en dioxygène dissous vaut $c_\infty = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

3.1 Exprimer le flux $\Phi(r)$ de molécules de O_2 traversant la sphère de centre O et de rayon $r > R$ dans le sens des r croissants par unité de temps. Justifier que le flux ne dépend pas de r . En déduire l'expression de $n(r)$ en fonction de Φ , D , R , N_A et de c_∞ .

3.2 La consommation en O_2 d'une bactérie est proportionnelle à sa masse avec un taux massique horaire $A = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Exprimer Φ en fonction de N_A , A , R et μ .

3.3 En déduire une expression de $n(R)$ en fonction de N_A , A , μ , R , D et c_∞ . Montrer que la bactérie ne peut survivre que si son rayon est inférieur à R_C . Vérifier l'homogénéité de la relation, et calculer R_C .

Diffusion de particules en régime variable avec terme source

4. Diffusion de neutrons

Exemple de solution stationnaire à variables séparées $n(x,t) = f(x)g(t)$

On étudie la diffusion unidirectionnelle de neutrons dans un barreau de plutonium cylindrique d'axe Ox et de section droite d'aire S , s'étendant entre les abscisses $x = 0$ et $x = L$. On note $n(M, t)$ le nombre de neutrons par unité de volume. Cette diffusion satisfait à la loi de Fick, avec un coefficient de diffusion $D = 22 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Par ailleurs, du fait de réactions nucléaires entre les neutrons et la matière, des neutrons sont produits : pendant une durée dt , dans un élément de volume $d\tau(M)$, il apparaît $\delta^2 N_p = Kn(M, t) d\tau(M) dt$ neutrons, où $K = 3,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ est une constante positive homogène à l'inverse d'un temps et caractéristique des réactions nucléaires.

On admettra en première approximation que n doit s'annuler à tout instant aux extrémités du cylindre ($x = 0$ et $x = L$). En revanche on supposera que $n(x, t)$ ne s'annule pas à l'intérieur du cylindre.

1. Montrer que $n(x, t)$ est solution de l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + Kn.$$

2. Déterminer $n(x)$ à une constante multiplicative près en régime stationnaire. Montrer que ce régime n'est possible que pour une valeur particulière L_s de la longueur L du barreau et calculer L_s .

3. En régime quelconque, on cherche une solution de la forme $n(x, t) = h(x) \exp(-t/\tau)$. Déterminer $h(x)$ et τ . En déduire que $n(x, t)$ diverge si L est supérieure à L_s .

Pour aller plus loin...

Aspect microscopique de la diffusion de particules : marche au hasard

5. Evaluation de coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion du dioxygène dans l'air est $D_a \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ alors qu'il n'est que de $D_e \approx 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'eau, à P et T ambiantes. Le but de cet exercice est d'estimer ces ordres de grandeur par une approche microscopique dans le modèle de la marche aléatoire.

Considérons le cas simple unidimensionnel dans lequel une molécule fait périodiquement des sauts de distance constante, égale au libre parcours moyen \bar{l} , le long de l'axe des x .

A l'instant initial, la molécule est en O, origine de l'axe. Le sens du déplacement se fait aléatoirement avec changement de direction, tantôt selon x^+ ou x^- , avec la même probabilité.

On raisonne dans le cas où il y a indépendance entre chaque saut (perte de mémoire).

5.1 Déterminer l'abscisse moyenne $\langle x_N \rangle$ après le N-ième saut et la moyenne quadratique $\langle x_N^2 \rangle$ en fonction de N et \bar{l} (on précise que la moyenne de deux variables indépendantes est égale au produit des valeurs moyennes).

En déduire l'expression de $L = \sqrt{\langle x_N^2 \rangle}$.

5.2 Evaluer le temps nécessaire t pour effectuer n déplacements, le temps moyen entre deux déplacements étant égal à la durée moyenne entre deux collisions τ . Etablir alors l'expression de $L(t)$ la distance atteinte en fonction du temps t .

5.3 Comparer cette expression à la forme connue du temps caractéristique de la diffusion $\tau_{diff} = L^2/D$ pour en déduire l'expression de D en fonction de \bar{l} et τ .

5.4 Exploiter la vitesse quadratique d'agitation thermique (pour $T = 300$ K), pour estimer D_a et D_e . On rappelle les ordres de grandeur du lpm : lpm (gaz) $\approx 0,1 \mu\text{m}$ lpm (liquide) $\approx 0,1 \text{nm}$.

5.5 Comparer avec la relation d'Einstein $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$ qui donne D pour une particule de rayon a dans un milieu de viscosité η .
a typiquement de $0,1 \text{nm}$ et $\eta_e \approx 10^{-3} \text{PI}$; $\eta_a \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{PI}$ et $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

Bilan de particules avec convection en régime variable

5. Diffusion d'un polluant dans l'air D'après Centrale

On étudie la diffusion d'un effluent gazeux émis par une cheminée dans l'air (Fig. 17). Deux phénomènes sont en cause dans cette dispersion : la diffusion dans l'air et un transport par « diffusion turbulente ». Ce deuxième mécanisme est dû à des mouvements turbulents de l'air, c'est-à-dire à des fluctuations de la vitesse de l'air autour d'une valeur moyenne. Bien que s'effectuant avec des échelles de temps et de distance différentes, ces deux phénomènes sont décrits par des lois analogues.

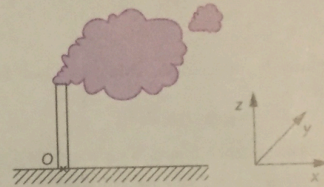


Figure 17

- a) On appelle $c(M, t)$ la concentration massique en effluent au point M (en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). Sachant que la diffusion obéit à la loi de Fick, établir l'équation locale de diffusion dans l'air en l'absence de tout mouvement. Dans cette question, contrairement à la suite du problème, on suppose que la diffusion se fait de manière isotrope, avec le coefficient de diffusion D .
- b) Désormais, la diffusion est turbulente. Les coefficients de transport considérés dépendent de la direction et du point considéré. On les note D_x , D_y et D_z . Près du sol, les mouvements verticaux et horizontaux de l'air n'ont pas la même échelle caractéristique. Expliquer pourquoi.
- c) En présence de vent de vitesse $U \vec{u}_x$, justifier que l'équation aux dérivées partielles satisfaite par $c(x, y, z, t)$ s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + U \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

- d) En régime stationnaire, la concentration massique est donnée par la relation semi-expérimentale suivante, qui est solution de l'équation aux dérivées partielles précédente :

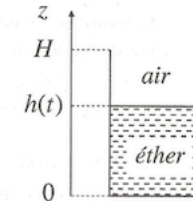
$$c(x, y, z) = \frac{q_m}{2\pi\sqrt{D_y D_z x}} \exp\left(-\frac{y^2 U}{4D_y x} - \frac{(z - H_{ef})^2 U}{4D_z x}\right)$$

où q_m est le débit massique du polluant sortant de la cheminée et H_{ef} la hauteur efficace de la cheminée, grandeur introduite pour tenir compte de la vitesse d'éjection non nulle des gaz à la sortie de la cheminée réelle de hauteur h . La cheminée considérée émet du dioxyde de soufre avec un débit $q_m = 32,6 \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$, $H_{ef} = 180 \text{m}$, $D_y = 36 \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_z = 9,0 \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour un vent de vitesse $U = 3,0 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, représenter la concentration au sol dans l'axe du panache en fonction de la distance x à la cheminée jusqu'à 100km de celle-ci.

- e) La valeur maximale réglementaire pour le dioxyde de soufre est $36,7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Cette valeur est-elle atteinte au sol ?
- f) Quels paramètres peut-on modifier pour diminuer la concentration en polluant au sol ?

Évaporation de l'éther (*)

Un béccher cylindrique contient de l'éther liquide. À l'instant initial l'éther remplit une hauteur $h_0 = 5 \text{cm}$ dans un béccher de hauteur $H = 8 \text{cm}$. À l'interface $h(t)$, la pression partielle d'éther est égale à sa pression de vapeur saturante à la température ambiante $T_0 = 293 \text{K}$ et à la sortie du béccher, la pression partielle de l'éther est négligeable (il est évacué par l'air) ; les vapeurs d'éther sont assimilées à un gaz parfait.



La durée caractéristique de diffusion de l'éther dans l'air étant très inférieure à la durée caractéristique de la vaporisation de l'éther, elle s'effectue en régime quasi permanent.

- a) Dans ces conditions, déterminer la densité particulaire $n(z)$ d'éther entre l'interface $z = h(t)$ et l'extrémité $z = H$.
- b) En déduire le flux Φ d'éther à l'interface, en notant S la section du béccher.
- c) Établir l'équation différentielle vérifiée par la hauteur d'éther $h(t)$ et l'intégrer.
- d) En déduire le temps τ nécessaire à l'évaporation totale de l'éther ; commentaire.
On donne :
- la masse molaire de l'éther : $M = 74,1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - masse volumique de l'éther : $\mu = 626 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 - le coefficient de diffusion de l'éther dans l'air : $D = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 - la pression de vapeur saturante de l'éther à 293K : $P_s = 0,58 \text{bar}$
- e) Vérifier l'hypothèse faite du régime quasi permanent.

Exemple de sujet d'écrit : diffusions thermique et particulaire centrale PSI

Les parties suivantes étudient de manière extrêmement simplifiée la possibilité d'un stockage géologique de ces déchets, sous une couche argileuse d'épaisseur $l = 50$ m (Figure 3). Les vecteurs seront notés en gras.

II.A - Aspect thermique

Du fait de la radioactivité des produits de fission, les déchets sont très exothermiques. Le champ de température $T(x, t)$ est supposé unidimensionnel, dans un cylindre d'argile (masse volumique ρ_a , conductivité thermique K_a , capacité calorifique massique c_a , diffusivité thermique D_T) de section S . L'énergie thermique s'évacue suivant la loi de Fourier :

$$\mathbf{j}_T(x, t) = -K_a \text{grad}(T).$$

II.A.1) Quel est le nom et l'unité du vecteur $\mathbf{j}_T(x, t)$?

II.A.2) Établir l'équation de la chaleur vérifiée par $T(x, t)$.

II.A.3) Relier D_T aux caractéristiques de l'argile.

II.A.4) Interpréter le résultat obtenu lorsqu'on remplace t par $-t$ dans l'équation de la chaleur de la question II.A.2.

Après 30 ans d'entreposage en surface, N colis de déchets C sont uniformément répartis sur la surface S en $(x, t) = (0, 0)$. La puissance dégagée par un colis suit approximativement la loi $p(t) = p_0 e^{-t/\tau}$ avec $p_0 = 1$ kW et $\tau = 43$ ans.

II.A.5) Interpréter les conditions aux limites :

$$T(x, 0) = T_0 ; T(l, t) = T_0 ; \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = \frac{Np(t)}{2K_a S}.$$

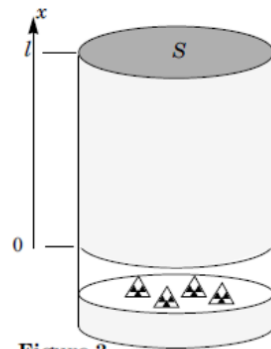


Figure 3

La solution $T(x, t)$ est représentée sur l'annexe 1, au bout de 10, 40 et 100 ans, avec $T_0 = 25^\circ \text{C}$, dans le cas où la température maximale tolérée est de 100°C .

II.A.6) Compléter le diagramme de l'annexe 1 en identifiant les trois courbes et en justifiant rapidement.

II.A.7) $K_a = 1,5 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. À partir de ce diagramme, expliquer comment on peut accéder à la surface nécessaire à l'enfouissement du stock des déchets C français, estimé à 36 000 colis. Donner une estimation numérique de cette surface.

II.C - Barrière géologique

On s'intéresse maintenant à une espèce non retenue au voisinage du colis. Cette espèce est alors susceptible de diffuser dans l'argile environnante. La géométrie utilisée est la même que dans la partie II.A (figure 3), et le problème est encore considéré unidimensionnel. On négligera ici la décroissance radioactive des concentrations.

Simultanément à la diffusion, une partie des déchets se fixe dans l'argile (phénomène de sorption). On écrit donc la concentration totale de l'espèce considérée (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) sous la forme $c_t(x, t) = c(x, t) + c_f(x, t)$, où $c(x, t)$ et $c_f(x, t)$ représentent respectivement la concentration en espèce mobile et la concentration en espèce fixée. Ces deux concentrations sont liées par $c_f(x, t) = K_s c(x, t)$, où K_s est une constante.

Le vecteur densité de courant de particules (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) s'obtient alors par la loi de Fick, à partir de la concentration $c(x, t)$ en espèce mobile $\mathbf{j}_c(x, t) = -D \text{grad}(c)$, où D est le coefficient de diffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de l'espèce mobile.

II.C.1) À l'aide d'un bilan de matière dans une tranche d'argile de section S , comprise entre x et $x+dx$, montrer que $c(x, t)$ vérifie une équation de diffusion :

$$D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t},$$

où l'on exprimera D' en fonction de D et K_s .

On impose les conditions aux limites :

$$c(0, t) = C_0$$

$$c(l, t) = 0$$

$$c(0 < x < l, 0) = 0$$

II.C.2) Justifier que la solution $c_0(x)$ de l'équation de la diffusion en régime permanent soit une fonction affine de x . Expliciter complètement cette solution. On pose $c(x, t) = c_0(x) - c'(x, t)$.

II.C.3) Donner l'équation et les conditions aux limites vérifiées par $c'(x, t)$. On cherche pour c' une solution de la forme $c'(x, t) = f(x)g(t)$ où $f(x)$ et $g(t)$ sont deux fonctions à déterminer.

II.C.4) Montrer que $g(t)$ est nécessairement de la forme $Ae^{-t/\tau}$, où A et τ sont deux constantes. Justifier $\tau > 0$.

II.C.5) En déduire la forme de $f(x)$. En tenant compte des conditions aux limites en $x = 0$ et $x = l$, montrer que τ ne peut prendre que les valeurs discrètes $\tau_n = \tau_1/n^2$, où n est un entier non nul, et préciser la valeur de τ_1 en fonction de D' et l .

La fonction $c_0^*(x)$, périodique de période $2l$, impaire, et qui coïncide sur $]0, l[$ avec $c_0(x)$ admet comme développement en série de Fourier :

$$c_0^*(x) = \frac{2C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n} \sin\left(n\pi\frac{x}{l}\right).$$

II.C.6) Vérifier soigneusement que

$$c(x, t) = \left[c_0(x) - \frac{2C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n} \sin\left(n\pi\frac{x}{l}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right]$$

est solution de ce problème de diffusion.

II.C.7) Donner l'expression littérale du flux $\phi(l, t)$ à travers la surface S , en $x = l$.

II.C.8) En déduire la quantité de matière $N(t)$ évacuée à la surface entre 0 et t ; on donne :

$$\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = -\frac{\pi^2}{12}.$$

II.C.9) Montrer que $N(t)$ admet une asymptote pour $t \gg \tau_1$, dont les paramètres permettent de déterminer les valeurs de D et de D' .

La courbe expérimentale de l'Annexe 3 a été réalisée pour une expérience modèle de diffusion des cations lithium Li^+ dans une argile, avec $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $S = 30 \text{ cm}^2$ et $l = 0,5 \text{ cm}$.

II.C.10) En déduire graphiquement les valeurs numériques de D et D' . Calculer K_s .

II.C.11) Déterminer l'ordre de grandeur du temps nécessaire au lithium pour atteindre la biosphère, que l'on considérera distante de 50 m. Quel serait ce temps en l'absence de sorption ?

Annexe 3

