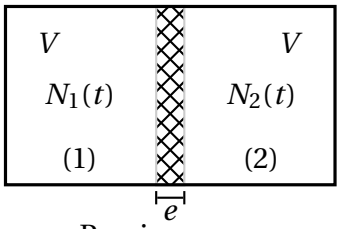
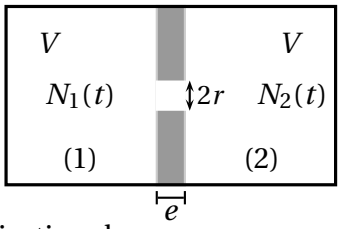
Diffusion de particules — Exercice

Diffusion à travers une paroi poreuse

On dispose de deux compartiments de même volume V, à la même température T, séparés par une paroi poreuse d'épaisseur e. On note $N_1(t)$ et $N_2(t)$ le nombre de particules présentes respectivement dans le compartiments (1) et (2).



Paroi poreuse



Modélisation des pores par un cylindre

À l'instant initial, on a N particules dans le compartiment (1) et le compartiment (2) est vide. On modélise les pores par un cylindre de rayon r et de longueur e le long duquel se produit la diffusion. On donne le flux de particules à travers la paroi dans le cadre de ce modèle :

$$\Phi = D\frac{\pi r^2}{eV}\left(N_1(t) - N_2(t)\right).$$

1. Rappeler la loi de Fick. Quelle est l'unité SI du coefficient de diffusion D ? Retrouver l'expression donnée de Φ en faisant l'hypothèse d'une diffusion stationnaire dans le cyclindre.

2. En effectuant des bilans de matière sur deux systèmes que l'on précisera, exprimer $\dfrac{\mathrm{d}N_1(t)}{\mathrm{d}t}$ et $\dfrac{\mathrm{d}N_2(t)}{\mathrm{d}t}$ en fonction de $N_1(t)$, $N_2(t)$ et des données.

3. Que peut-on dire de $N_1(t) + N_2(t)$? On en donnera la valeur en utilisant les conditions initiales.

4. Montrer que $F(t) = N_1(t) - N_2(t)$ vérifie une équation différentielle. La résoudre, en posant un temps caractéristique τ que l'on exprimera en fonction des données.

5. Déduire des deux questions précédentes $N_1(t)$ et $N_2(t)$. Tracer leur évolution sur le même graphe.

6. On place à l'instant initial dans le compartiment (1) un mélange de dihydrogène H_2 et de deutérium D_2 (le deutérium est un isotope de l'hydrogène dont le noyau est constitué d'un proton et d'un neutron). Calculer le rapport $\dfrac{\tau_{D_2}}{\tau_{H_2}}$ sachant que le coefficient de diffusion d'une espèce est inversement proportionnel à la racine carrée de sa masse molaire. Quelle application pratique peut-on trouver à ce système ?

7. On a fait l'hypothèse d'une diffusion stationnaire dans le tuyau. Est-ce exact ?
Quel est la durée caractéristique τ_{diff} du phénomène diffusif dans le cylindre de longueur e ?
À quelle condition sur τ_{diff} peut-on considérer le phénomène comme stationnaire ? Comment s'appelle cette hypothèse ?

Solution

1. Loi de Fick : $\vec{j_N} = -D\overrightarrow{\text{grad}}\, n$. L'unité de D se trouve facilement à partir de l'équation de la diffusion $\dfrac{\partial n}{\partial t} = D\dfrac{\partial^2 l}{\partial x^2}$: en $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.
On considère un phénomène diffusif unidimensionnel en cartésienne, en régime stationnaire. Le plus rapide est de partir de l'équation de la diffusion

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

En régime stationnaire, elle devient

$$\frac{\mathrm{d}^2 n}{\mathrm{d}x^2} = 0.$$

Le profil $n(x)$ est donc une fonction affine. Il est inutile de déterminer complètement $n(x)$ (on cherche le flux), il suffit d'écrire que $\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$ est constante, et de traduire que pour une fonction affine, la pente est égale à son taux de variation :

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} = \frac{n(e)-n(0)}{e-0} = \frac{n(e)-n(0)}{e}.$$

Le flux à travers le cylindre de section $S = \pi r^2$ s'en déduit avec la loi de Fick :

$$\Phi = -D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}S = D\frac{n(0)-n(e)}{e}\pi r^2.$$

Nous pouvons déterminer $n(0)$ et $n(e)$ avec la continuité de la densité volumique de particules aux extrémités du cylindre.
En $x = 0$, la densité $n(0)$ est égale à la densité volumique de particules dans le compartiment (1), soit $\dfrac{N_1}{V}$.
En même en $x = L$, on a $n(e) = \dfrac{N_2}{V}$, densité volumique de particules dans le compartiment (2).
On obtient donc l'expression demandée :

$$\boxed{\Phi = D\frac{N_1(t)-N_2(t)}{eV}\pi r^2}.$$

2. Prenons comme système le compartiment (1) qui contient $N_1(t)$ particules. Le bilan de matière pendant $\mathrm{d}t$ s'écrit

$$\mathrm{d}N_1(t) = -\Phi\,\mathrm{d}t$$

où Φ est le flux sortant de ce compartiment, d'où

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = -D\frac{\pi r^2}{eV}\left[N_1(t)-N_2(t)\right]}. \qquad (1)$$

Faisons de même un bilan de particules pour le compartiment (2) :

$$\mathrm{d}N_2(t) = +\Phi\,\mathrm{d}t$$

car le flux rentre dans ce compartiment, d'où

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = +D\frac{\pi r^2}{eV}\left[N_1(t)-N_2(t)\right]}. \qquad (2)$$

3. Additionnons les équations (1) et (2) :

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = 0.$$

On a donc $N_1(t) + N(t) = \text{cte}$. Avec les conditions initiales, on a $N_1(0) + N_2(0) = N_0$, d'où

$$\boxed{N_1(t) + N_2(t) = N}. \qquad (3)$$

4. Soustrayons l'équation (2) à l'équation (1) :

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = -2D\frac{\pi r^2}{eV}\left[N_1(t)-N_2(t)\right].$$

En posant $F(t) = N_1(t) - N_2(t)$, on a donc

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = -2D\frac{\pi r^2}{eV}F(t)$$

soit

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} + \frac{F(t)}{\tau} = 0 \quad \text{avec} \quad \boxed{\tau = \frac{eV}{2D\pi r^2}}.$$

La solution est

$$F(t) = F(0)\,\mathrm{e}^{-t/\tau}.$$

La condition initiale est

$$F(0) = N_1(0) - N_2(0) = N$$

d'où

$$\boxed{N_1(t) - N_2(t) = N\,\mathrm{e}^{-t/\tau}}. \qquad (4)$$

5. En additionnant (3) et (4) on obtient

$$2N_1(t) = N + N\,\mathrm{e}^{-t/\tau},$$

d'où

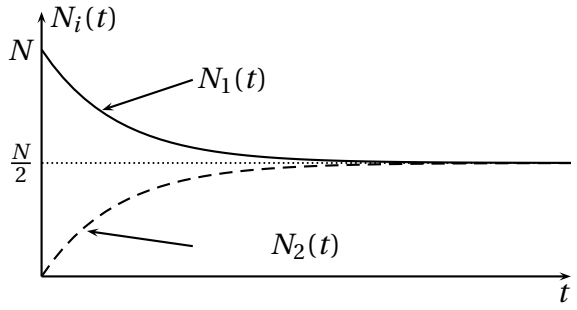
$$\boxed{N_1(t) = \frac{N}{2}\left(1+\mathrm{e}^{-t/\tau}\right)}.$$

En soustrayant (4) de (3) on obtient

$$2N_2(t) = N - N\,\mathrm{e}^{-t/\tau}$$

d'où

$$\boxed{N_2(t) = \frac{N}{2}\left(1-\mathrm{e}^{-t/\tau}\right)}.$$



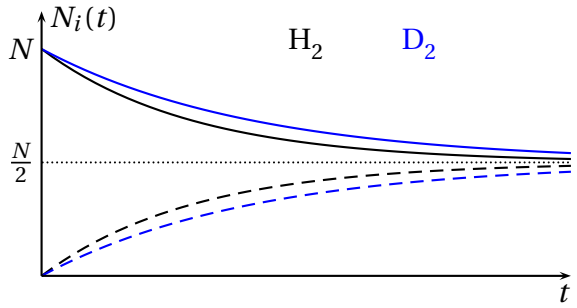
Le système tend vers un état où $N_1 = N_2$: des deux compartiments ont la même densité de particules ; la diffusion a bien homogénéisé la concentration en particules, par diffusion du compartiment de concentration la plus élevée vers le compartiment de concentration la plus faible.

6. D'après l'expression de τ établie, le temps est inversement proportionnel au coefficient de diffusion, donc

$$\frac{\tau_{D_2}}{\tau_{H_2}} = \frac{D_{H_2}}{D_{D_2}} = \frac{\sqrt{M_{D_2}}}{\sqrt{M_{H_2}}} = \frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} \approx 1{,}4\,.$$

On reprendre en trait plein les concentrations dans le compartiment (1) et en tirets les concentrations dans le compartiment (2).

Les courbes relatives à H_2 sont en noir, celles relatives à D_2 en bleu.



La constante de temps relative à D_2 est sensiblement plus grande que celle relative à H_2 : la concentration en D_2 décroît plus lentement dans le compartiment (1).

En se plaçant à un instant « intermédiaire » (de l'ordre de τ), le mélange dans le compartiment (1) sera enrichi en deutérium. Cela pourrait être un procédé pour enrichir le mélange en deutérium : on laisse diffuser pendant une durée de l'ordre de τ, puis on bloque la diffusion. On vide de nouveau le compartiment (2) et on recommence : le mélange s'enrichit un peu plus à chaque étape.

Bien sûr, si l'on attend trop longtemps, on aura les mêmes compositions finales dans chaque compartiment.

7. Avec les expressions obtenues, on voit que le flux dépend du temps :

$$\Phi(t) = D\frac{\pi r^2}{eV} N\,\mathrm{e}^{-t/\tau}\,.$$

On remarque même qu'il tend vers zéro : la diffusion diminue au fur et à mesure que la différence de densité entre les deux compartiments se réduit, jusqu'à s'annuler dans l'état limite où les densités sont les mêmes.

Il est donc inexact de dire que l'on est en régime stationnaire…

Dans le cylindre, on a un phénomène diffusif sur une longueur caractéristique e. Le temps caractéristique associé est donc

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{e^2}{D}\,.$$

Un phénomène diffusif stationnaire est caractérisé par un profil affine de densité dans le cylindre. Si on modifie la valeur de n à une extrémité, le système relaxe vers le profil stationnaire affine avec le temps caractéristique τ_{diff}. Si cette durée de relaxation est beaucoup plus courte que la durée caractéristique des variations de la densité aux extrémités, on peut considérer que le système « a le temps » de relaxer vers le profil affine à chaque instant. Il faut donc

$$\tau_{\text{diff}} \ll \tau$$

soit

$$\frac{e^2}{D} \ll \frac{eV}{2D\pi r^2}$$

soit

$$\boxed{\pi r^2 e \ll V/2}\,.$$

- On peut considérer qu'on est en **régime quasi-stationnaire**. Le profil est affine (caractéristique du régime stationnaire), mais se pente varie lentement avec le temps.
- La condition revient à négliger le volume du cylindre devant celui des compartiments (à un facteur 2 près, qui ne change rien en ordre de grandeur).
- Si on néglige le volume du cylindre, on néglige le nombre de particules qu'ils contient, ce qui est cohérent avec le résultat $N_1(t) + N_2(t) = N$: la somme des particules contenues dans les deux compartiments est égale à chaque instant au nombre de particules contenues dans le compartiment (1) ; on néglige donc celle qui sont dans le cylindre au cours du phénomène diffusif.

Complément culturel : le deutérium

Le deutérium est un isotope de l'hydrogène. Il est très faiblement présent sur Terre : la proportion de l'isotope ^{2}H (deutérium) par rapport à ^{1}H (hydrogène) est de 0,015 6 %, d'où la nécessité de l'enrichissement en deutérium évoquée dans l'exercice.
Nous avons vu lors d'exercices traitant sur la production de neutrons que des réacteurs nucléaires fonctionnent sur la réaction de fission de l'uranium :

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow ^{92}_{36}\mathrm{Kr} + ^{141}_{56}\mathrm{Ba} + 3\,^{1}_{0}\mathrm{n}$$

➤ Un neutron provoque une fission libérant trois neutrons qui peuvent eux-mêmes provoquer chacun une fission : principe de la **réaction en chaîne**.

La fission de ^{235}U nécessite un neutron « lent » ; les neutrons émis lors de la fission sont trop rapides : il faut les ralentir à l'aide d'un modérateur.
Le premier réacteur nucléaire français utilisait l'eau lourde comme modérateur : l'eau lourde a pour formule D_2O ; les hydrogènes de l'eau sont remplacés par du deutérium.

Complément mathématique* : équations différentielles couplées

Nous avons établi les équations différentielles couplées vérifiées par $N_1(t)$ et $N_2(t)$:

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} &= -\dfrac{1}{2\tau}\left[N_1(t) - N_2(t)\right] \\ \dfrac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} &= \dfrac{1}{2\tau}\left[N_1(t) - N_2(t)\right] \end{cases}$$

Nous avons obtenus des équations découplées en effectuant la somme et la soustraction de ces deux équations.
On peut adopter une écriture matricielle de ce système (on notera A la matrice 2×2 :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/(2\tau) & 1/(2\tau) \\ 1/(2\tau) & -1/(2\tau) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t) \end{pmatrix}$$

Découpler le système revient à diagonaliser la matrice et à chercher des vecteurs propres.
Les valeurs propres λ sont racines de

$$\det(A - \lambda I) = 0$$

soit

$$(-1/(2\tau)-\lambda)^2 - 1/(4\tau^2) = 0 = (1/(2\tau)+\lambda)^2 - 1/(4\tau^2)\,.$$

On a donc

$$\frac{1}{2\tau} + \lambda = \pm\frac{1}{2\tau}\,.$$

Les deux valeurs propres sont $\lambda_1 = 0$ et $\lambda_2 = -1/\tau$.
Pour trouver la valeur propre associée à $\lambda_1 = 0$, on résout $AY = 0$, soit

$$\begin{pmatrix} -1/(2\tau) & 1/(2\tau) \\ 1/(2\tau) & -1/(2\tau) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}\,.$$

On a donc

$$-\frac{1}{2\tau}y_1 + \frac{1}{2\tau}y_2 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{1}{2\tau}y_1 - \frac{1}{2\tau}y_2 = 0$$

d'où $y_1 = y_2$. On peut donc prendre comme vecteur propre $Y_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$.
Pour trouver la valeur propre associée à $\lambda_1 = -1/\tau$, on résout $AY = -1/\tau\, Y$, soit

$$\begin{pmatrix} -1/(2\tau) & 1/(2\tau) \\ 1/(2\tau) & -1/(2\tau) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = -/\tau\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}\,.$$

On a donc

$$-\frac{1}{2\tau}y_1 + \frac{1}{2\tau}y_2 = -\frac{1}{\tau}y_1 \quad \text{et} \quad \frac{1}{2\tau}y_1 - \frac{1}{2\tau}y_2 = -\frac{1}{\tau}y_2$$

d'où $y_2 = -y_1$. On peut choisir $Y_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$
La matrice de passage P (formée par les vecteurs colonnes Y_1 et Y_2) est

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

La matrice diagonalisée est

$$D = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -1/\tau \end{pmatrix}$$

On a $D = P^{-1}AP$.
On pose introduit $Z(t)$ tel que $N(t) = PZ(t)$.
Le système $\dfrac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = AN(t)$ s'écrit alors

$$P\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}t} = APZ(t)\,,$$

d'où

$$\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}t} = P^{-1}APZ(t) = DZ(t)\,.$$

En notant $Z(t) = \begin{pmatrix} Z_1(t) \\ Z_2(t) \end{pmatrix}$, on a donc

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} Z_1(t) \\ Z_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -1/\tau \end{pmatrix}\begin{pmatrix} Z_1(t) \\ Z_2(t) \end{pmatrix}$$

On se ramène donc au système découplé

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}Z_1}{\mathrm{d}t} &= 0 \\ \dfrac{\mathrm{d}Z_2}{\mathrm{d}t} &= -\dfrac{1}{\tau}Z_2(t) \end{cases}$$

On a donc

$$Z_1(t) = C_1 \quad \text{et} \quad Z_2(t) = C_2\,\mathrm{e}-t/\tau\,.$$

La relation $N(t) = PZ(t)$ conduit à

$$N_1(t) = Z_1(t) + Z_2(t) \quad \text{et} \quad N_2(t) = Z_1(t) - Z_2(t)\,.$$

On a donc

$$N_1(t) = C_1 + C_2\,\mathrm{e}^{-t/\tau} \quad \text{et} \quad N_2(t) = C_1 - C_2\,\mathrm{e}^{-t/\tau}\,.$$

À $t = 0$, on a

$$N_2(0) = 0 = C_1 - C_2$$

d'où $C_1 = C_2$, et

$$N_1(0) = N = C_1 + C_2 = 2C_1\,.$$

On en déduit

$$N_1(t) = \frac{N}{2}\left(1 + \mathrm{e}^{-t/\tau}\right) \quad \text{et} \quad N_2(t) = \frac{N}{2}\left(1 - \mathrm{e}^{-t/\tau}\right).$$

➤ Le système étant très symétrique, on cherche naturellement à le découpler en effectuant la somme et la différence des deux équations couplées ; il est inutile de mener les calculs matriciels !

Ce complément a pour objet de vous montrer une application des outils vus en mathématiques (même si leur utilisation en physique n'est pas du tout au programme !).