

TD6 - Diffusion de particules

1 Opérateurs vectoriels

- Q1.** On considère un espace muni d'un repère cartésien orthonormé $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$. Un point M de cet espace est repéré par ses coordonnées (x, y, z) . Soit f une fonction de classe \mathcal{C}^∞ définie par :

$$f(x, y, z) = \frac{xy}{\sqrt{y^2 + z^2}}$$

Calculer $\vec{A} = \overrightarrow{\text{grad}} f$, $\text{div} \vec{A}$ et Δf , avec Δ l'opérateur Laplacien.

- Q2.** On considère cette fois l'espace muni d'un repère cylindrique orthonormé $(O, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$, un point M de cet espace étant repéré par ses coordonnées (r, θ, z) . Soit g une fonction de classe \mathcal{C}^∞ définie par :

$$g(r, \theta, z) = \frac{r}{z} \sqrt{r^2 \cos^2(\theta) + z^2}$$

Calculer $\vec{B} = \overrightarrow{\text{grad}} g$, $\text{div} \vec{B}$ et Δg , avec Δ l'opérateur Laplacien.

- Q3.** On considère cette fois l'espace muni d'un repère sphérique orthonormé $(O, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_\varphi)$, un point M de cet espace étant repéré par ses coordonnées (r, θ, φ) . Soit h une fonction de classe \mathcal{C}^∞ définie par :

$$h(r, \theta, \varphi) = r \ln \left(\frac{\cos \theta}{\sqrt{1 + \sin^2 \varphi}} \right)$$

Calculer $\vec{C} = \overrightarrow{\text{grad}} h$, $\text{div} \vec{C}$ et Δh , avec Δ l'opérateur Laplacien.

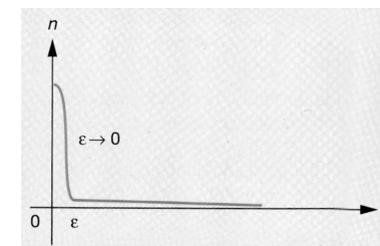
2 Diffusion d'atomes

On se propose d'examiner l'évolution du profil de concentration lors d'une diffusion d'atomes dans un milieu illimité. On raisonne dans le cas unidimensionnel : le long de l'axe (Ox) .

- Q1.** Quelle est la dimension du débit de particules $\phi = \frac{\delta N}{dt}$ à travers une surface et celle du coefficient de diffusion D intervenant dans la loi de FICK ?
- Q2.** Par un bilan, établir la relation entre $\frac{\partial j_N}{\partial x}$ et $\frac{\partial n}{\partial t}$ qui traduit la conservation du nombre de particules.
- Q3.** Dédurre de ce qui précède l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x, t)$$

À l'instant initial la concentration d'ions est nulle partout sauf sur une faible épaisseur située en $x = 0$ (figure ci-contre).



Soit N_s le nombre de moles de particules implantées à la surface du matériau par unité de surface sur cette très faible épaisseur. Au cours du processus de diffusion, la quantité de particules présentes dans le matériau reste constante (aucun atome ne quitte le matériau).

- Q4.** Vérifier que l'expression suivante de la densité de particules :

$$n(x, t) = \frac{N_s}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

satisfait à la fois l'équation de diffusion et la conservation des particules. On rappelle que $\int_0^{+\infty} \exp(-u^2) du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

- Q5.** Déterminer la profondeur de diffusion h pour laquelle :

$$n(h, t) = \frac{n(0, t)}{e}$$

(dans cette expression, e est la base des logarithmes népériens). Dans le cas de la diffusion d'atomes de bore dans le silicium, au bout d'une heure la profondeur de diffusion des atomes est égale à $5 \mu\text{m}$. Donner la valeur du coefficient de diffusion.

- Q6.** Représenter l'allure du profil de concentration des ions diffusés après 1 heure et 3 heures.

3 Production de neutrons

On considère un milieu de géométrie sphérique de centre O siège d'une diffusion de neutron. Le coefficient de diffusion des neutrons dans le milieu est noté D . Un volume de forme sphérique de centre O et de rayon R , appelé cœur, est le siège d'une réaction nucléaire produisant des neutrons. On suppose que le nombre de neutrons émis par unité de temps et de volume, p est constant et homogène. L'étude est conduite en régime permanent.

- Q1.** Donner l'équation différentielle vérifiée par la densité de neutrons dans le cœur n_c . En déduire n_c en fonction de r , p , D et d'une constante a .
- Q2.** Faire de même à l'extérieur du cœur, sachant que la densité de particules n_e y est nulle lorsque $r \rightarrow \infty$. On fera intervenir une deuxième constante b .
- Q3.** Écrire les conditions à l'interface cœur-extérieur et déterminer les constantes.

4 Oxydation du cuivre

On étudie la corrosion du cuivre par le dioxygène atmosphérique. Après adsorption chimique du dioxygène sur le substrat de cuivre, germination de l'oxyde, puis croissance latérale de germes, la surface du métal se recouvre uniformément d'une couche d'oxyde Cu_2O , dont l'épaisseur $e(t)$ croît avec le temps. La croissance s'explique grâce à un mécanisme en trois étapes :

- passage très rapide d'ions Cu^+ dans l'oxyde à l'interface Cu / oxyde ;
- diffusion lente des ions Cu^+ dans l'oxyde ;
- réaction très rapide à l'interface oxyde/ O_2 , donnant Cu_2O .

Les concentrations en Cu^+ aux deux interfaces de l'oxyde peuvent être considérées comme constantes au cours du temps. On note $C(z)$ la concentration particulière en ions Cu^+ à l'abscisse z , et D le coefficient de diffusion.

Q1. À l'aide de la loi de FICK, et en désignant par C_0 et C_e les concentrations (constantes) en Cu^+ dans l'oxyde respectivement en $z = 0$ et $z = e$, exprimer le vecteur densité de flux de particule \vec{j}_d en régime permanent.

L'augmentation de de la couche d'oxyde pendant dt est proportionnelle à j_d trouvé précédemment : $de = \gamma j_d dt$, avec γ positif.

Q2. En déduire la loi de croissance $e(t)$.

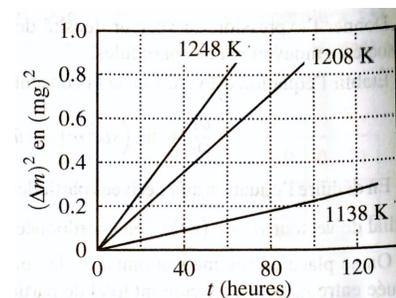
Pour un échantillon de cuivre à 903K, les expériences ont fourni les résultats suivants :

$e(\mu\text{m})$	4,9	9,9	14,8	23
t (heures)	9	36	81	196

Q3. Par une construction graphique simple, montrer que la loi précédente est vérifiée.

Si l'épaisseur de la couche d'oxyde évolue suivant une loi parabolique, l'évolution de la variation de masse de l'échantillon peut être contrôlée en fonction du temps, au moyen de thermobalances très précises. La loi s'écrit alors $(\Delta m)^2 = \alpha t$.

La cinétique de l'oxydation dépend de la température à laquelle celle-ci se produit, comme le montre la figure ci-contre.

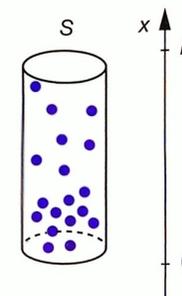


Q4. En utilisant la figure, évaluer les constantes d'oxydation α aux températures suivantes : 1138 K et 1248 K.

Q5. Écrire la loi de variation de la constante α en fonction de la température, sachant qu'elle obéit à la loi d'ARRHÉNIOUS. Calculer l'énergie d'activation E_a de cette réaction d'oxydation entre 1138 K et 1248 K.

5 Relation d'Einstein

On s'intéresse à de petites particules 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 vertical, de section S , de hauteur h et contenant de l'eau (figure ci-contre). 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. On note g le champ de gravitation.



On montre que la vitesse limite atteinte par une particule de rayon R est donnée par :

$$\vec{v}_L = -\frac{m^* g}{6\pi\eta R} \vec{u}_x$$

où $m^* = m \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right)$ est la masse apparente des particules dans le liquide et η est la viscosité dynamique du liquide. Les composantes de la vitesse suivant Oy et Oz sont considérées nulles durant l'observation.

Q1. On suppose que la vitesse limite v_L est atteinte très rapidement. On note $n(x, t)$ la densité particulière en x à l'instant t . Calculer la densité de flux de particules \vec{j}_1 (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) résultant du mouvement des particules décrit ci-dessus. Ce vecteur est le vecteur densité de courant de convection.

- Q2.** Du fait de ce mouvement, il se crée dans le liquide un gradient de concentration particulière, donnant lieu à un phénomène diffusif. On notera D le coefficient de diffusion des particules dans l'eau. Calculer la densité de flux de particules \vec{j}_2 due à la diffusion.
- Q3.** Au bout d'un certain temps, un équilibre finit par s'établir. À quelle équation différentielle obéit alors la concentration particulière ?
- Q4.** Résoudre cette équation et faire apparaître une distance caractéristique H .
- Q5.** 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 et $k_B = R_{GP}/N_A$ la constante de BOLTZMANN (R_{GP} : constante des gaz parfaits; N_A : nombre d'AVOGADRO). En déduire la relation d'EINSTEIN $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$.

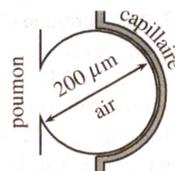
- Q6.** Évaluer H pour deux molécules de même masse volumique $\rho_p = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et de masses molaires différentes : urée ($M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) et hémoglobine ($M' = 68000 \text{ g.mol}^{-1}$, $D' = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) dans l'eau à 20°C ($\eta = 10^{-3} \text{ USI}$). On prend $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $R_{GP} = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Conclusion ?

Question supplémentaire

- Q7.** 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 $f_v = -6\pi\eta R \vec{v}$, où η est la viscosité dynamique du liquide et R le rayon d'une particule. Montrer que la composante selon \vec{u}_x de la vitesse notée v_x tend vers une limite v_L qu'on calculera en fonction de la masse « apparente » des particules dans le liquide m^* . Vers quelles limites tendent v_y et v_z ?

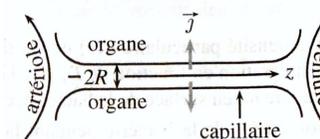
6 Diffusion de l'oxygène dans le sang

Le sang joue un rôle prépondérant dans l'acheminement de l'oxygène et des nutriments vers les organes du corps, et dans celui du transport des déchets produits par ces organes vers les reins. Le cœur joue le rôle de pompe en faisant circuler le sang au travers du corps. Le sang arrive au contact des organes en passant par les artères, les artérioles et enfin les capillaires. Il revient d'abord par les capillaires puis les veinules et pour finir par les veines.



- Q1.** Sachant que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans un milieu aqueux est de l'ordre de $D_{\text{aq}} = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, estimer le temps nécessaire au transport de l'oxygène à travers le corps par diffusion. Quel est le mode de transport prépondérant de l'oxygène par le sang ?
- Q2.** Le sang se charge en oxygène par diffusion de l'oxygène contenu dans les alvéoles pulmonaires vers un capillaire situé en périphérie. On suppose l'alvéole sphérique, le capillaire étant en contact avec la demi-sphère située à l'intérieur du corps. On donne le rayon de l'alvéole $R_{\text{alv}} = 0,1 \text{ mm}$, ainsi que la vitesse moyenne du sang dans le capillaire, $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$.
Donner la durée de contact du sang avec l'alvéole.
- Q3.** L'épaisseur du capillaire est $e = 10 \mu\text{m}$, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air est $D_{\text{air}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Estimer le temps de diffusion de l'oxygène par ce mécanisme en supposant qu'il est la somme du temps de diffusion dans l'air et du temps de diffusion dans le milieu aqueux que constitue le capillaire. Conclure sur l'efficacité de ce procédé.

On s'intéresse maintenant à l'alimentation d'un organe en nutriment. Le sang circule dans le capillaire suivant un axe noté z . Il s'agit d'un tube cylindrique de rayon R et de longueur L joignant une artériole à une veinule. Lors du passage du sang dans le capillaire, les nutriments diffusent à travers ses parois. On note $C_c(z)$ la concentration en nutriments dans le capillaire et C_{org} la concentration en nutriments dans l'organe à proximité de la surface du capillaire et supposée indépendante de la position et du temps.



- Q4.** Le capillaire cède à l'organe le nutriment avec une densité de flux $j = \gamma(C_c(z) - C_{\text{org}})$. Donner l'unité du paramètre constant γ .
- Q5.** En écrivant le bilan de quantité de nutriment pour une tranche dz du capillaire en régime stationnaire, donner l'équation différentielle vérifiée par $C_c(z)$. On notera V_s la vitesse du sang dans le capillaire.
- Q6.** En déduire l'expression de $C_c(z)$ en fonction de C_{org} , $C_c(0)$ la concentration à l'entrée du capillaire et de la longueur caractéristique $L_0 = \frac{Rv_s}{2\gamma}$.
On considère que l'organe est correctement alimenté si $\left| \frac{C_c(L) - C_{\text{org}}}{C_c(0) - C_{\text{org}}} \right| \geq 30\%$
- Q7.** Déterminer la valeur maximale de γ pour que l'organe soit suffisamment alimenté sachant que $v_s = 2,8 \text{ mm.s}^{-1}$, $R = 10^{-5} \text{ m}$ et $L = 1 \text{ mm}$.

7 Centrifugeuse (*)

On considère une ultracentrifugeuse dont la partie mobile (le rotor) est percée de cavités cylindriques perpendiculaires à l'axe de rotation. Chaque cavité peut recevoir une cellule constituée d'un cylindre de métal creux dans lequel on place une solution composée d'un solvant et de particules microscopiques identiques, constituant le soluté. Le rotor est animé d'un mouvement de rotation de vitesse angulaire ω constante.

Les particules de soluté sont animées, par rapport à la cellule, d'un mouvement radial. Elles atteignent très rapidement la vitesse limite $\vec{v}_{\text{lim}} = s\omega^2 r \vec{u}_r$, où s est un coefficient dépendant à la fois des particules et du solvant. On note D le coefficient de diffusion du soluté dans la solution, cette diffusion vérifiant la loi de FICK. La concentration particulaire $c(r, t)$ de la solution, en m^{-3} , ne dépend que de la distance r à l'axe et du temps t .

Q1. À l'aide d'une analyse dimensionnelle, donner l'expression du vecteur densité de courant convectif des particules \vec{j}_{conv} , c'est à dire associé au mouvement des particules, en fonction de $c(r, t)$ et de \vec{v}_{lim} .

Q2. Établir l'équation d'évolution de la concentration :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} \left(s\omega^2 r c(r, t) \vec{u}_r - D \vec{\text{grad}}(c)(r, t) \right) = 0$$

Q3. En déduire l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $c(r, t)$. On rappelle que la divergence d'un champ radial de vecteur $\vec{a} = a(r, t) \vec{u}_r$ en coordonnées cylindriques est $\text{div}(\vec{a}) = \frac{1}{r} \frac{\partial(ra)}{\partial r}$.

Q4. On se place en régime stationnaire : la concentration ne dépend que de r . La cellule est située entre r_m et r_M , rayons interne et externe de la cellule. Le courant total de particules (convectif + diffusif) est nul en $r = r_m$ et $r = r_M$. Établir la relation :

$$c(r) = c(r_m) \exp \left(\frac{s\omega^2}{2D} (r^2 - r_m^2) \right)$$

Qu'en conclure quant à la répartition des particules dans l'éprouvette de la centrifugeuse ?

8 Évaporation d'éther (*)

Un tube cylindrique de hauteur totale L est rempli sur une hauteur h d'éther liquide. À la surface de l'éther, la pression partielle d'éther est égale à la pression de vapeur saturante de l'éther à la température ambiante $T_0 = 293$ K. À la sortie du tube, la pression partielle de l'éther est négligeable.

On donne les grandeurs suivantes :

- masse molaire de l'éther $M = 74,1 \text{ g.mol}^{-1}$;
- masse volumique de l'éther $\mu = 626 \text{ kg.m}^{-3}$;
- coefficient de diffusion de l'éther dans l'air $D = 1,50.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$;
- pression de vapeur saturante de l'éther à 293 K : $P_s = 0,583 \text{ bar}$.

Q1. On suppose que la durée caractéristique de variation de la hauteur $h(t)$ est beaucoup plus grande que la durée caractéristique de diffusion de l'éther dans l'air, de telle sorte que l'on puisse considérer que la diffusion de l'éther dans l'air se fait en régime quasi-permanent. En déduire la densité moléculaire $n(z, t)$ de la vapeur d'éther dans l'air en fonction de L , $h(t)$, z et des données. L'axe Oz sera pris dirigé vers le bas avec son origine en haut du tube.

Q2. Exprimer le nombre de molécules d'éther qui s'évaporent entre t et $t + dt$.

Q3. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par la hauteur d'éther $h(t)$. En déduire le temps nécessaire à l'évaporation de l'éther contenu sur une hauteur de 15 cm dans un tube de 20 cm.

Q4. Vérifier l'hypothèse de régime quasi-permanent effectuée à la première question.

9 Méthode des variables séparées

On considère la diffusion de particules dans un liquide suivant la direction (Ox). On suppose qu'il n'y a ni production ni absorption des particules dans le liquide. On appelle $C(x, t)$ la concentration volumique de particules et D le coefficient de diffusion.

Pour certaines conditions initiales, que l'on suppose réalisées ici, il est possible de chercher une solution de la forme :

$$C(x, t) = C_0 + f(x)g(t) \quad \text{avec} \quad C_0 = \text{cste}$$

Q1. Déterminer les fonctions $f(x)$ et $g(t)$. On ne cherchera pas à déterminer les éventuelles constantes d'intégration apparaissant au cours du calcul.

*Aide : lorsqu'une fonction d'une variable est égale à une fonction d'une deuxième variable **indépendante de la première**, alors les deux fonctions sont égales à une même constante*

Q2. On suppose qu'à $t = 0$, $C(x, 0) = C_1 + C_2 \sin(px)$ où C_1 , C_2 et p désignent des constantes. Montrer que la solution ci-dessus convient et déterminer complètement cette solution.

Remarque : la solution obtenue dépend d'un paramètre entier : il s'agit d'un **mode** de diffusion. Or toute combinaison linéaire de solutions est également solution du problème : la solution générale précédente peut s'écrire sous la forme d'une série de FOURIER selon la variable x :

$$C(x, t) = C_0 + \sum_{k=1}^{+\infty} C_n \exp(-k^2 Dt) \sin(kx)$$

Aides pour les exercices

Exercice 2

- Q2. $\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = -\frac{\partial j_N}{\partial x}(x, t)$
- Q3. Utiliser la loi de Fick.
- Q4. Injecter cette expression dans l'équation de la diffusion. On mène les calculs jusqu'au bout !
- Q5. $h(t) = 2\sqrt{Dt}$
- Q6. L'étalement de la densité de particules doit être clairement visible.

Exercice 3

- Q1. $\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dn_c}{dr} \right) + p = 0$ puis $n_c(r) = -\frac{p}{6D} r^2 + a$
- Q2. $\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dn_e}{dr} \right) = 0$ d'où $n_e(r) = -\frac{b}{r}$
- Q3. $a = \frac{p}{2D} R^2$ et $b = -\frac{p}{3D} R^3$

Exercice 4

- Q1. $\vec{j}_d = -D \frac{C_e - C_0}{e} \vec{u}_z$ en régime permanent.
- Q2. $e(t) = \sqrt{2\alpha t}$
- Q3. Régression linéaire : e en ordonnée, \sqrt{t} en abscisse.
- Q4. $\alpha(T_1) \simeq 6.1 \times 10^{-19} \text{ kg}^2 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha(T_2) \simeq 3.6 \times 10^{-18} \text{ kg}^2 \text{ s}^{-1}$
- Q5. $E_a \simeq 191 \text{ kJ mol}^{-1}$

Exercice 5

- Q1. $\vec{j}_1(x, t) = n(x, t) \vec{v}_L$
- Q2. $\vec{j}_2(x, t) = -D \frac{\partial n}{\partial x} \vec{u}_x$
- Q3. À l'équilibre, les deux flux se compensent : $\frac{dn}{dx} + \frac{v_L}{D} n = 0$
- Q4. $H = \frac{6\pi\eta RD}{m^* g}$
- Q5. Avec $e_p = m^* g x$, on retrouve le résultat.
- Q6. $H_{urée} \simeq 1.8 \times 10^4 \text{ m}$ et $H_{hémogl} \simeq 16 \text{ m}$.
- Q7. La poussée d'Archimède n'est pas négligeable.

Exercice 6

- Q1. $\tau \simeq \frac{\ell^2}{D} \simeq 32 \text{ ans}$
- Q2. $\Delta T \simeq 0.3 \text{ s}$
- Q3. γ s'exprime en m s^{-1}
- Q4. $\frac{dC_c}{dz}(z) + \frac{2\gamma}{v_s R} C_c(z) = \frac{2\gamma}{v_s R} C_{\text{org}}$
- Q5. $C_c(z) = (C_c(0) - C_{\text{org}}) \exp\left(-\frac{z}{L_0}\right) + C_{\text{org}}$
- Q6. $\gamma_{\text{max}} = 2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$.

Exercice 7

- Q1. $\vec{j}_{\text{conv}} = c(r, t) \vec{v}_{\text{lim}}$.
- Q2. Reprendre la démonstration vue en cours en posant $\vec{j}_{\text{tot}} = \vec{j}_{\text{diff}} + \vec{j}_{\text{conv}}$, avec \vec{j}_{diff} le vecteur courant de diffusion de particules.
- Q3. $\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(s\omega^2 r^2 c(r, t) - rD \frac{\partial c}{\partial r} \right) = 0$
- Q4. La concentration augmente lorsqu'on s'éloigne de l'axe de rotation.

Exercice 8

- Q1. $n(z, t) = \frac{P_s N_A}{RT_0} \frac{z}{L - h(t)}$
- Q2. $\delta N_{\text{vap}} = D \frac{P_s N_A}{RT_0} \frac{1}{L - h(t)} S dt$
- Q3. $(h(t) - L) \frac{dh}{dt} = \frac{DMP_s}{\mu RT_0}$ et $t_f \simeq 4.4 \times 10^5 \text{ s}$
- Q4. $\tau \simeq 2.67 \times 10^3 \text{ s} \ll t_f$.

Exercice 9

- Q1. $f(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$ et $g(t) = g(0) \exp(\alpha t)$ avec α une constante telle que $\alpha < 0$ et k telle que $k^2 = -\frac{\alpha}{D}$.
- Q2. $C(x, t) = C_0 + C_2 \sin(px) \exp(-Dp^2 t)$ respecte la condition initiale et l'équation de la diffusion.