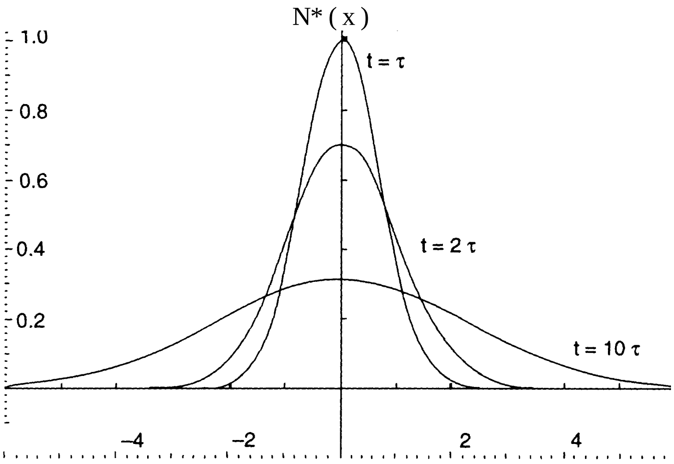
SERIES D'EXERCICES N° 24 : THERMODYNAMIQUE : DIFFUSION DE PARTICULES

Exercice 1 : diffusion dans un cylindre : un exemple de régime non stationnaire.

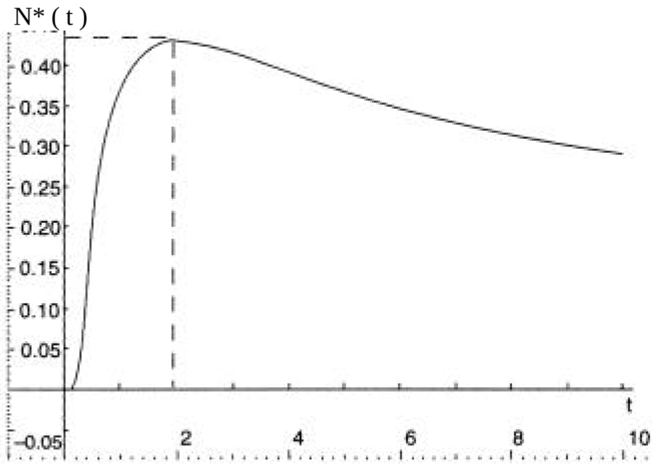
Considérons un problème de diffusion dans un cylindre de section S infiniment long s'étendant de $x = -\infty$ à $x = +\infty$, où à l'instant $t = 0$ on introduit N_0 particules dans un volume très restreint au voisinage de la section centrale d'abscisse $x = 0$, volume que nous supposerons infiniment mince dans le modèle adopté.

1. a) Exprimer la condition initiale donnant la densité particulaire $N^*(x \neq 0, t = 0)$.
Montrer qu'en revanche $N^*(x = 0, t = 0) \to \infty$ (cette donnée est remplacée par la donnée du nombre total N_0 de particules introduites).
b) Exprimer les conditions aux limites donnant les densités particulaires $N^*(x = -\infty, t)$ et $N^*(x = +\infty, t)$.

2. Vérifier que $N^*(x, t) = \dfrac{N_0}{S(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\dfrac{x^2}{4Dt}\right)$ est solution de l'équation de la diffusion (les méthodes de résolution de cette équation débordent largement le cadre du programme) ; et vérifier la cohérence de cette solution en vous aidant des graphes qui lui correspondent donnés ci-dessous (ces graphes peuvent être obtenus avec Maple)



N* (x) à trois instants successifs



N* (t) en un point donné ($x \neq 0$)

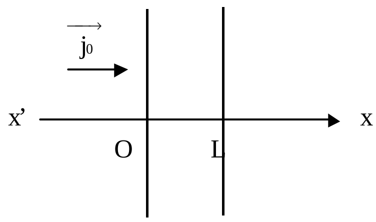
3. On définit à un instant t donné la largeur à mi-hauteur L_t par la condition : pour $|x| \leq L_t$ on a $N^*(x, t) \geq \dfrac{1}{2} N^*(0, t)$.
Donner l'expression de L_t en fonction de D et t. Conclure.

*Exercice 2 : relation qualitative entre l'échelle spatiale L et l'échelle de temps **t** dans un problème de diffusion.*

1. En supposant que le problème de diffusion possède une échelle spatiale caractéristique L, chercher à obtenir une échelle de temps caractéristique τ en opérant le changement de variable $x' = \dfrac{x}{L}$ et $t' = \dfrac{t}{\tau}$ dans l'équation de la diffusion. En adoptant l'idée que les échelles spatiale L et temporelle τ choisies sont *adaptées* lorsque les *poids relatifs* des deux membres de cette équation aux dérivées partielles sont analogues, en déduire la relation qualitative entre L, D et τ. Confronter le résultat à celui de l'exercice précédent.
2. Calculer l'ordre de grandeur de la durée que mettrait du dioxyde de carbone à diffuser dans une salle dont le volume vaut $V = 50\ m^3$. On donne le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone dans l'air $D = 0{,}14.10^{-4}\ m^2.s^{-1}$.

Exercice 3 : réaction nucléaire.

Un faisceau monocinétique de neutrons, de densité de flux j_0, arrive en $x = 0$ dans un milieu contenant N noyaux de bore par unité de volume. Lors de la collision entre un neutron et un noyau de bore, il se produit une réaction nucléaire au cours de laquelle le neutron est absorbé par le bore.



1. Déterminer, en régime stationnaire, la densité de flux de neutrons $j(x)$ en un point d'abscisse x du milieu en fonction de j_0, N et de la section efficace σ de la collision neutron - bore.
2. Calculer la proportion de neutrons absorbés par une longueur L de milieu. On donne $N = 5{,}0.10^{24}\ m^{-3}$; $L = 12$ cm et $\sigma = 284$ barns (le barn est une unité de surface réservé à la section efficace : 1 barn $= 10^{-28}\ m^2$).

Exercice 4 : évaluation du libre parcours moyen pour un gaz.
On considère la diffusion d'un gaz dans un autre, les deux gaz étant à la même température et à la même pression.
1.a) Rappeler l'expression du libre parcours moyen $\bar{l}$ en fonction de la densité moléculaire du gaz support (cible) N_c^* et de la section efficace de collision σ si les particules cibles sont supposées immobiles.
b) On adopte le modèle des sphères dures pour le gaz diffusant (molécules de rayon r) et pour le gaz support (molécules cibles de rayon r_c). Par contre, pour le calcul de la densité moléculaire du gaz support N_c^* on néglige le covolume, ce qui revient à adopter pour ce calcul le modèle du gaz parfait.
Evaluer alors $\bar{l}$ à la pression P et à la température T en fonction de P , T , r , r_c et k_B la constante de Boltzmann. Quelle est la dépendance en T et P ?
2. Calculer le libre parcours moyen pour l'autodiffusion (diffusion d'une substance à travers elle-même) dans le diazote à $T = 300$ K et sous $P = 1$ bar . Les molécules de diazote seront assimilées à des sphères dures de rayon 0,15 nm ; $k_B = 1{,}38.10^{-23}$ J.K^{-1} .

Exercice 5 : évaluation du coefficient de diffusion pour un gaz.
On considère la diffusion d'un gaz dans un autre, les deux gaz étant à la même température et à la même pression.
1.a) Rappeler l'expression du coefficient de diffusion D d'un gaz en fonction de la vitesse moyenne $\bar{v}$ et du libre parcours moyen $\bar{l}$ de ses molécules.
b) On se place dans les conditions de l'exercice précédent pour obtenir l'expression de $\bar{l}$ en fonction de P , T , r , r_c et k_B .
On identifie $\bar{v}$ à la vitesse quadratique moyenne et on adopte pour son calcul le modèle du gaz parfait monoatomique pour le gaz diffusant. Exprimer alors D en fonction de P , T , r , r_c , k_B et m la masse d'une molécule diffusante. Commentez la dépendance en T et P .
2. Calculer le coefficient de diffusion du monoxyde de carbone dans le diazote à $T = 300$ K et sous $P = 1$ bar . Les molécules de monoxyde de carbone et celles de diazote seront assimilées à des sphères dures de rayon 0,15 nm . On donne les masses molaires atomiques du carbone $C = 12$ g.mol^{-1} et de l'oxygène $O = 16$ g.mol^{-1} ; $k_B = 1{,}38.10^{-23}$ J.K^{-1} et $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1} .

Exercice 6 : calcul plus juste du libre parcours moyen d'un gaz.
On considère la diffusion d'un gaz dans un autre, les deux gaz étant à la même température et à la même pression.
1. Exprimer le temps moyen entre deux collisions $\bar{\tau}$ en fonction de la densité moléculaire du gaz support (cible) N_c^* , de la section efficace de collision σ et de la vitesse moyenne des molécules diffusantes $\bar{v}$, le libre parcours moyen étant calculé pour des molécules cibles supposées immobiles.
Dans cette expression du temps moyen entre deux collisions, si les molécules cibles ne sont plus considérées comme immobiles, $\bar{v}$ est identifiée à la vitesse quadratique moyenne u' telle que : $u'^2 = \dfrac{1}{N^*} \Sigma \left(\overrightarrow{v} - \overrightarrow{v_c} \right)^2$ où $\overrightarrow{v} - \overrightarrow{v_c}$ est la vitesse relative d'une molécule diffusante par rapport à une molécule cible.
En déduire l'expression de $\bar{\tau}$ en fonction de N_c^* , σ et u , vitesse quadratique moyenne des molécules de gaz diffusant ou de gaz support, si on suppose les répartitions des vitesses $\overrightarrow{v}$ et $\overrightarrow{v_c}$ statistiquement indépendantes.
2. Exprimer alors le libre parcours moyen des molécules diffusantes en fonction de N_c^* et σ en supposant que celles-ci se déplacent à la vitesse moyenne u . Comparer cette expression à celle écrite au 1.

Exercice 7 :équilibre d'une atmosphère isotherme.
On considère l'équilibre d'une atmosphère isotherme de gaz parfait.
1. Donner les expressions de la masse volumique $\rho(z)$ du gaz en fonction de la masse m des molécules, de l'altitude z , de l'énergie d'agitation thermique $k_B T$, de l'accélération g de la pesanteur, supposée indépendante de z , et de la masse volumique au sol ρ_0 .
2. Montrer en utilisant la loi de Fick en régime stationnaire, qu'il existe un courant de diffusion dirigé vers le haut. Calculer la vitesse moyenne u associée à ce courant en fonction du coefficient de diffusion D et des données du problème.
3. En déduire qu'il doit exister un courant descendant de molécules de vitesse moyenne $-u$. Quel en est le *moteur* ?
Montrer alors que les collisions subies par une molécule de gaz sont en moyenne équivalentes à une force de friction αu dirigée en sens inverse de la vitesse $-u$. Exprimer le coefficient de friction α en fonction de D et des données du problème.
Calculer u et α pour une atmosphère de diazote à 0°C . On donne la masse molaire atomique de l'azote $M = 14$ g.mol^{-1} ; la constante des gaz parfaits $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1} ; $k_B = 1{,}38.10^{-23}$ J.K^{-1} ; $g = 9{,}8$ m.s^{-2} et le coefficient d'autodiffusion du diazote $D = 1{,}8.10^{-5}$ m^2.s^{-1} .

Réponses.

Exercice 1.

1.a) $N^*(x \neq 0, t = 0) = 0$. 1.b) $N^*(x = -\infty, t) = N^*(x = +\infty, t) = 0$. 3) $L_t = \sqrt{4 D t \ln 2}$.

Exercice 2.

1) $L^2 = D \tau$. 2) $\tau = \dfrac{V^{2/3}}{D} = 11{,}2$ jours .

Exercice 3.

1) $j(x) = j_0 \exp(-N_B^* \sigma x)$. 2) $\dfrac{j(0) - j(L)}{j(0)} = 1 - \exp(-N_B^* \sigma L) = 1{,}7\ \%$.

Exercice 4.

1.a) $\bar{l} = \dfrac{1}{N_c^* \sigma}$. 1.b) $\bar{l} = \dfrac{k_B T}{P \pi (r + r_c)^2}$. 2) $\bar{l} = 1{,}5.10^{-7}$ m .

Exercice 5.

1.a) $D = \dfrac{\bar{l}\,\bar{v}}{3}$ .1.b) $D = \dfrac{k_B^{3/2}\, T^{3/2}}{P \pi (3 m)^{1/2} (r + r_c)^2}$. 2) $D = 2{,}5.10^{-5}$ m^2.s^{-1} .

Exercice 6.

1) $\bar{\tau} = \dfrac{1}{N_c^* \sigma \bar{v}}$; $\bar{\tau} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\, N_c^* \sigma u}$. 2) $\bar{l} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\, N_c^* \sigma}$.

Exercice 7.

1) $\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\dfrac{m g z}{k_B T}\right)$. 2) $j_z(z) = +\dfrac{D g}{k_B T} \rho_0 \exp\left(-\dfrac{m g z}{k_B T}\right)$ et $u = \dfrac{D g m}{k_B T} > 0$. 3) *moteur* : poids des molécules ; $\alpha = \dfrac{k_B T}{D}$

A.N. : $u = \dfrac{D g M}{R T} = 2{,}2$ nm.s^{-1} et $\alpha = 2{,}1.10^{-16}$ N.m^{-1}.s .