

3.2 Diffusion de particules-Exercice 13

Un récipient contient un liquide homogène, de masse volumique ρ , dans lequel on ajoute des macromolécules insolubles de masse m , de masse volumique $\rho_0 > \rho$ et de masse molaire M .

La solution obtenue est maintenue homogène jusqu'à la date $t = 0$. A partir de cet instant elle est abandonnée à elle-même et, sous l'action des forces de pesanteur, les macromolécules se déplacent lentement vers le fond du récipient.

Les macromolécules sont soumises à une force de frottement, due à la viscosité η de l'eau, dont l'expression est donnée par la formule de Stokes : $\vec{f} = -6\pi\eta R\vec{v}$ où R est le rayon des macromolécules et $\vec{v}$ leur vitesse.

On note Oz l'axe vertical ascendant avec l'origine au fond du récipient.

a-Quelles sont les trois forces auxquelles est soumise chaque macromolécule ?

En déduire l'équation différentielle du mouvement d'une macromolécule et montrer que ces particules atteignent une vitesse limite $\vec{v}_\ell$.

b-Cette vitesse limite étant atteinte rapidement, exprimer le vecteur densité de courant de particules $\vec{j}_E$ associé à ce mouvement d'entraînement, en fonction de la concentration molaire $c(z)$ et de la vitesse limite.

c-Justifier qu'il existe un courant ascendant $\vec{j}_D$ de particules. On note D le coefficient de diffusion.

d-Calculer la concentration molaire $c(z)$ en régime permanent.

e-On donne : $\frac{\rho}{\rho_0} = 0,8$; $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$; relation d'Einstein $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$ où k_B est la constante de Boltzmann.

Des mesures optiques montrent qu'à 25°C : $c(z=0) = 2c(z=2\text{cm})$.

En déduire la masse molaire M des macromolécules.

a- Une macromolécule M est soumise à son poids, la poussée d'Archimède et la force de frottement.

Principe fondamental de la dynamique selon Oz : $m\dot{v} = -mg + \rho \frac{4}{3}\pi R^3 g - 6\pi\eta R v$

Sachant que $\frac{4}{3}\pi R^3 g = \frac{m}{\rho_0}$, on a : $\dot{v} + \frac{6\pi\eta R}{m} v = g\left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1\right)$

La vitesse limite est atteinte quand $\dot{v} = 0$: $v_\ell = \frac{mg}{6\pi\eta R} \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1\right) < 0$

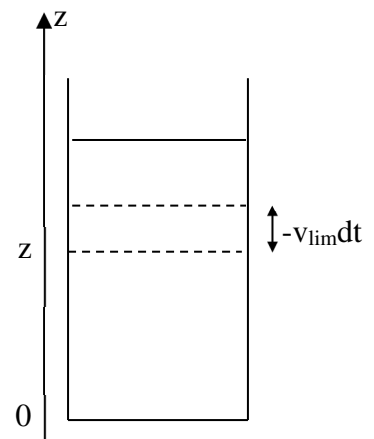
Soit vectoriellement : $\vec{v}_\ell = \frac{mg}{6\pi\eta R} \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1\right) \vec{u}_z$

b-Le nombre de particules qui traversent la section S de cote z , orientée selon $-\vec{e}_z$

est : $dN = N_A c(z) \cdot S \cdot (-v_{\text{lim}}) dt$

Par définition de $\vec{j}_E$: $dN = \vec{j}_E \cdot (-S\vec{e}_z) dt = -j_E S dt$

D'où : $j_E = N_A c(z) v_{\text{lim}}$ et $\vec{j}_E = N_A c(z) \vec{v}_{\text{lim}}$



c-A cause du mouvement d'entraînement, les macromolécules sont plus concentrées au fond du récipient qu'au-dessus. Il y aura alors un phénomène de diffusion vers le haut.

Loi de Fick : $\vec{j}_D = -D \vec{\text{grad}}(N_A c(z)) = -D N_A \frac{dc}{dz} \vec{e}_z$

d- En régime stationnaire, le flux net de particules à travers la section de cote z est nul : $\vec{j}_E + \vec{j}_D = \vec{0}$

Selon Oz : $-D \frac{dc}{dz} + c v_{\text{lim}} = 0$ soit : $\frac{dc}{dz} - \frac{v_{\text{lim}}}{D} c = 0$

La solution est : $c(z) = c(0) e^{-\frac{z}{h}}$ avec $h = -\frac{D}{v_{\text{lim}}} = -\frac{D 6\pi\eta R \rho_0}{mg(\rho - \rho_0)} = -\frac{k_B T \rho_0}{\frac{M}{N_A} g(\rho - \rho_0)} = \frac{N_A k_B T}{Mg(1 - \frac{\rho}{\rho_0})}$

e- $c(z=0) = 2c(z=2\text{cm}) \Rightarrow e^{-\frac{z}{h}} = \frac{1}{2} \Rightarrow h = z/\ln 2 = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ d'où : $M = 4,38 \cdot 10^3 \text{ kg.mol}^{-1}$