

Diffusion de particules

Sommaire

3.1 Mouvement de particules	2
3.1.1 Définitions	2
3.1.2 Densité de particules	2
3.1.3 Origine physique	2
3.2 Courant de particules	3
3.2.1 Vecteur densité de courant de particules	3
3.2.2 Débit de particules à travers une surface	4
3.2.3 Loi phénoménologique de Fick	4
3.3 Bilan de particules	5
3.3.1 Bilan de particules en coordonnées cartésiennes	5
3.3.2 Bilan de particules avec un terme source	5
3.3.3 Bilan de particules en géométrie cylindrique	6
3.3.4 Généralisation	6
3.4 Équation de diffusion de particules	6
3.4.1 Établissement de l'équation de diffusion de particules	6
3.4.2 Remarques générales	7
3.4.3 Résolution	7
3.5 Analogies	9

Questions de cours :

- Débit de particule, loi de Fick, sens physique et ordres de grandeur.
- Établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source en géométrie cartésienne à 1D. Préciser l'équation la plus générale.
- Établir l'équation de diffusion de particules à 1D. Expliquer la notion d'irréversibilité et présenter un cas de résolution en régime stationnaire.

Capacités exigibles du BO :

- Citer les deux modes de transfert de masse : diffusion et convection.
- Exprimer le débit de particules comme le flux du vecteur \vec{j}_N à travers une surface orientée.
- Établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source.
- Établir l'équation de diffusion.
- Relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité temporelle du phénomène.

I. Mouvement de particules



Manipulation

Présenter deux manips d'homogénéisation d'une solution de KMnO_4 soit par convection (avec eau), soit par diffusion dans un gel d'agar agar laissée au repos.

I.1 Définitions

Il existe pour les particules deux types de transport possibles :

- la **convection** est le mouvement d'entraînement de particules par le mouvement d'ensemble d'un fluide (gaz ou liquide), d'autant plus efficace que la vitesse du fluide support est grande ;
- la **diffusion de particules** est un phénomène de transport de particules dans un milieu support sans mouvement macroscopique observable, des régions de forte concentration en particules vers les régions de plus faible concentration.

La diffusion est généralement beaucoup plus lente que la convection, et se rencontre même dans les solides. Citons par exemple :

- la diffusion des ions dans une pile chimique à l'approche des électrodes ;
- la diffusion d'impuretés dans un solide semi-conducteur afin de le doper ;
- la diffusion d'une odeur dans une pièce (même en l'absence de courant d'air), etc.

Néanmoins la diffusion est généralement masquée par la convection.

I.2 Densité de particules

* Pour des particules d'un certain type, on peut définir une densité volumique de particules ou **densité particulaire**, notée n , en considérant une distribution volumique où il est possible de définir un volume mésoscopique $d\tau$ « suffisamment grand » pour que le nombre de particule soit toujours le même :

$$n(M, t) = \frac{\delta N(M, t)}{d\tau} \quad (3.1)$$

où $\delta N(M, t)$ est le nombre de particules de ce type compris à l'instant t dans un volume mésoscopique $d\tau$ autour de M . L'unité est le m^{-3} .

Si n dépend de M , c'est-à-dire si le système est inhomogène, il est hors équilibre et aura tendance à évoluer de manière irréversible vers son homogénéisation.

I.3 Origine physique

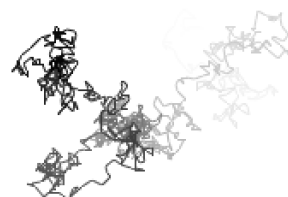


Manipulation

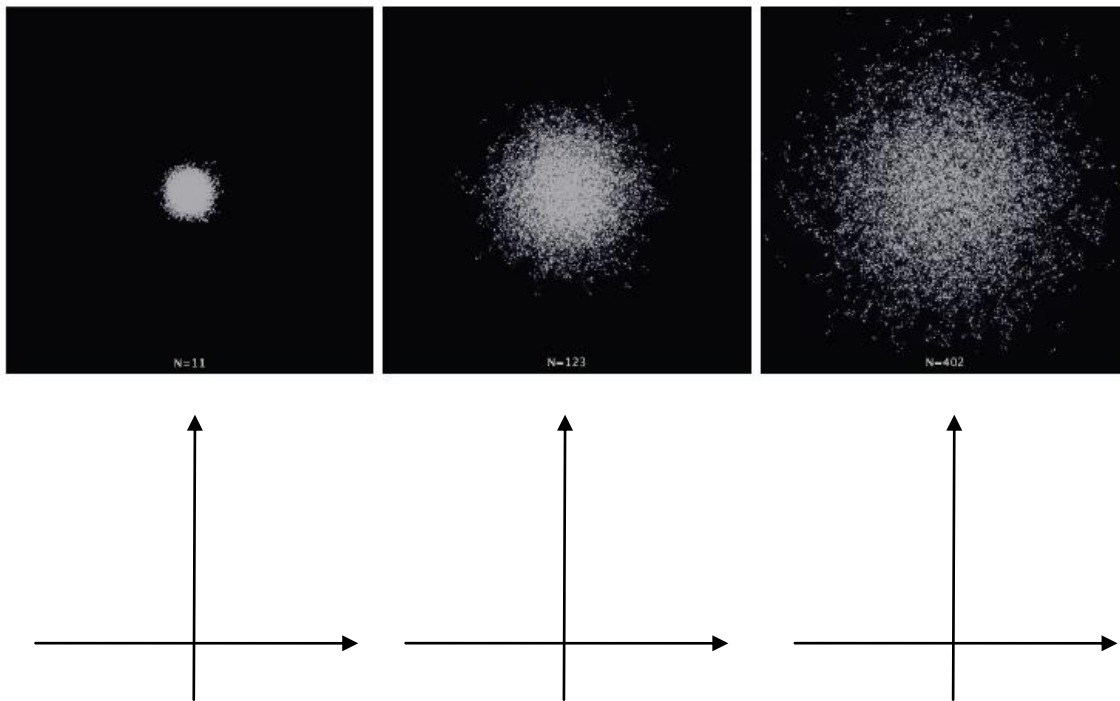
Simulation à l'adresse http://femto-physique.fr/physique_statistique/phystat_C4.php, ainsi que simulation avec Netlogo.

a) Première approche : marche au hasard

On appelle marche au hasard d'une particule un modèle mathématique de dynamique de la particule composée d'une succession de pas aléatoires (effectués au hasard), par exemple un déplacement équiprobable soit vers le haut, le bas, la gauche ou la droite d'une distance a . Est représentée ci-contre une trajectoire de particule en 2D. Après un grand nombre de pas, la valeur moyenne de la position reste son point de départ....



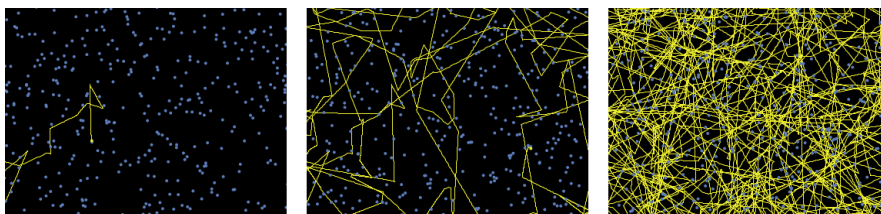
Ci-dessous est représenté le mouvement de 5000 particules partant du centre de la figure, et effectuant chacune une marche aléatoire indépendamment des autres particules avec l'allure de la densité particulaire $n(r, t)$ aux différents instants



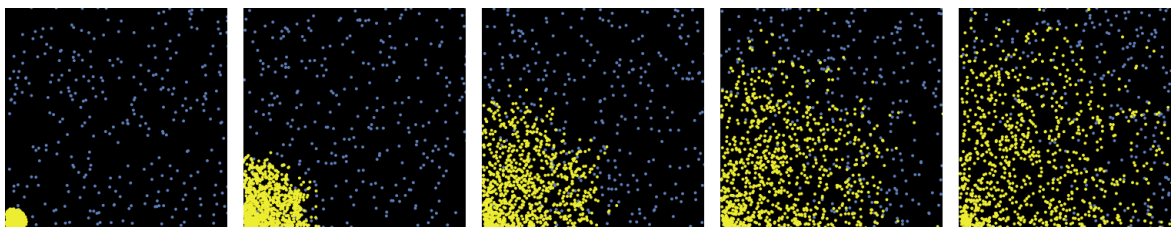
* On constate un étalement isotrope des particules, alors même qu'individuellement le mouvement d'une seule particule ne présente pas cette isotropie. L'observation est analogue à l'expérience introductive.

b) Seconde approche : agitation thermique dans un milieu support

Si on prend en compte l'agitation thermique du fluide environnant une particule, on constate que l'on reproduit le tracé de la marche au hasard : selon les aléas des chocs, la particule change de direction et parcourt en moyenne tout l'espace.



Avec un grand nombre de particules, on observe comme précédemment un étalement, dont la vitesse moyenne de l'étalement semble ralentir progressivement (vitesse $\propto 1/\sqrt{t}$ et étalement $\propto \sqrt{t}$).



Au bout d'un certain temps, néanmoins, les « effets de bords » se font sentir et en moyenne toutes les particules vont remplir l'espace.

II. Courant de particules

II.1 Vecteur densité de courant de particules

De la même manière qu'on avait introduit un vecteur densité de courant volumique, on cherche à traduire mathématiquement le sens et la direction du mouvement de particules qui se déplacent.

On appelle alors \vec{j}_N le **vecteur densité de courant de particules**, de sorte que le nombre $\delta^2 N$ de particules traversant en dt une surface dS élémentaire orientée s'écrit :

$$\delta^2 N = \vec{j}_N \cdot d\vec{S} dt \quad (3.2)$$

Notons qu'il existe une expression simple du vecteur densité de courant de particules :

$$\vec{j}(M, t) = n(M, t) \vec{v}(M, t) \quad (3.3)$$

Pour la conduction électrique, on a $\vec{j} = \rho \vec{v}$ avec ρ la densité volumique de charges.

avec n la densité particulaire et \vec{v} la vitesse moyenne des particules contenues dans le volume mésoscopique $d\tau$ autour de M , par analogie avec la démonstration conduite dans le cadre de la conduction électrique.

II.2 Débit de particules à travers une surface

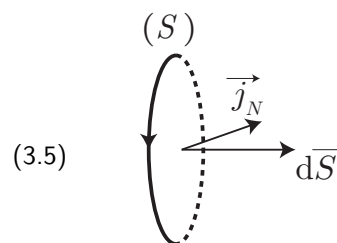
On définit le débit de particules à travers une surface (S) orientée comme le rapport entre le nombre algébrique de particules δN traversant (S) pendant dt et le temps dt :

$$\Phi_N = \frac{\delta N}{dt} \quad (3.4)$$

s'exprimant en s^{-1} .

Ce débit n'est rien d'autre que le flux du vecteur \vec{j}_N :

$$\Phi_N = \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}$$



II.3 Loi phénoménologique de Fick

On peut exprimer le vecteur densité de courant de particules à l'aide de la densité particulaire n :

Loi phénoménologique de Fick

Dans le cas où :

- la densité particulaire $n(M, t)$ ne varie pas trop rapidement dans l'espace (distance caractéristique de variation très supérieure au libre parcours moyen) ;
- la densité particulaire ne varie pas trop rapidement dans le temps (temps caractéristique de variation en $1/\left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial t}\right)$ très supérieur au temps entre deux collisions) ;

*

le vecteur densité de courant de particules \vec{j}_N s'écrit :

$$\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n \quad (3.6)$$

avec D le coefficient de diffusion, en $m^2 \cdot s^{-1}$, caractéristique des particules diffusantes et du milieu support dans lequel s'effectue la diffusion.

Pour que cette loi soit valide, il faut également que la densité particulaire ne soit pas trop élevée, sinon il faut prendre en compte les interactions à courte portée entre les particules.

On peut en donner une interprétation physique :

- le signe $-$ est intuitif, le déplacement de particules s'effectue des zones les plus concentrées vers les moins concentrées en particules, donc à l'opposé du gradient ;
- le choix du gradient s'explique aussi car \vec{j}_N est d'autant plus grand que le déséquilibre en concentration est important.

*

Quelques ordg :

- dans les gaz $D \sim 10^{-6}$ à $10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$;
- dans les liquides $D \sim 10^{-12}$ à $10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$;
- dans les solides $D \sim 10^{-30}$ à $10^{-16} m^2 \cdot s^{-1}$.

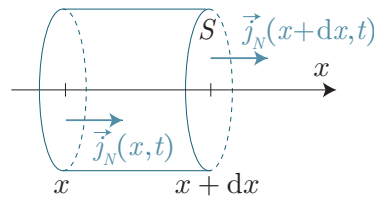
Le coefficient de diffusion augmente quand l'agitation thermique augmente, c'est-à-dire si T augmente. Dans un gaz, on peut montrer que $D \sim \frac{1}{3} v^* \rho = \frac{1}{3} \rho \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$, et dans un solide $D \sim D_0 e^{-\frac{E_0}{k_B T}}$.

III. Bilan de particules

III.1 Bilan de particules en coordonnées cartésiennes

Exercice

Sur une géométrie cylindrique, selon une seule coordonnée x , déterminer le lien entre n et $j_N = \vec{j}_N \cdot \vec{e}_x$ en effectuant un bilan de particules sur un volume infinitésimal. On considérera qu'il y a absence de création ou disparition de particules.



Exprimons de deux façons la variation de particules $\delta^2 N$ dans ce volume élémentaire :

- **Variation temporelle** : le nombre de particules δN dans ce volume s'exprime via $\delta N(t) = n(x, t) S dx$. Ainsi sa variation pendant dt vaut :

$$\delta^2 N = \delta N(t + dt) - \delta N(t) = (n(x, t + dt) - n(x, t)) S dx = \frac{\partial n}{\partial t} dt S dx \quad (3.7)$$

à l'ordre 1 ;

- **Échange avec l'extérieur** : Le nombre de particules $\delta N_{\text{entrant}}(x)$ entrant à l'abscisse x s'écrit à l'aide du vecteur \vec{j}_N :

$$\delta N_{\text{entrant}}(x) = \vec{j}_N(x, t) \cdot \vec{S} dt = j_N(x, t) S dt \quad (3.8)$$

et de même en $x + dx$. Donc la variation pendant dt est :

$$\delta^2 N_{\text{ech}} = \delta N_{\text{entrant}} - \delta N_{\text{sortant}} = (j_N(x, t) - j_N(x + dx, t)) S dt = -\frac{\partial j_N}{\partial x} dx S dt \quad (3.9)$$

Pour traduire la conservation des particules, il vient simplement :

$$\delta^2 N = \delta^2 N_{\text{ech}} \iff \frac{\partial n}{\partial t} dt S dx = -\frac{\partial j_N}{\partial x} dx S dt \iff \boxed{\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_N}{\partial x} = 0} \quad (3.10)$$

III.2 Bilan de particules avec un terme source

Dans le cas précédent, le volume infinitésimal ne recevait de particules que sur ses frontières en x et $x + dx$. Cependant il existe de nombreux cas où le volume reçoit des particules supplémentaires, par exemple la création de neutrons par fission radioactive, la création ou disparition par réaction chimique. On introduit alors un terme de création volumique algébrique $\alpha(M, t)$ correspondant au nombre de particules créées ($\alpha > 0$) ou détruites ($\alpha < 0$) par unité de volume et de temps au point M :

$$\delta^2 N_c = \alpha(M, t) d\tau dt \quad (3.11)$$

Cela modifie le bilan précédent :

$$\delta^2 N = \delta^2 N_{\text{ech}} + \delta^2 N_c \iff \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_N}{\partial x} = \alpha(M, t) \quad (3.12)$$

III.3 Bilan de particules en géométrie cylindrique

La démarche du calcul qui va suivre est ce qui importe, et non le résultat. Étudions le cas de particules contenues dans le sang s'écoulant dans une artère, et qui diffusent vers les bords du tuyau. On néglige ici le phénomène de convection, en supposant l'écoulement suffisamment lent.

On peut calculer également explicitement la différence de volume entre les deux cylindres de rayon r et $r + dr$ et ne garder que les termes d'ordre 1 en dr .

*

On considère donc un cylindre d'axe (Oz) et on emploie les coordonnées cylindriques. Du fait de l'invariance de la situation physique par rotation autour de l'axe (Oz) , et en supposant le cylindre très long, n ne dépend pas de θ ni de z . D'après la loi de Fick, le vecteur densité de courant de particules est radial :

$$\vec{j}_N = -D \text{grad } n(M, t) = -D \frac{\partial n}{\partial r} \vec{e}_r = j_N \vec{e}_r.$$

On réalise un bilan de particules sur le système élémentaire cylindrique compris entre les rayons r et $r + dr$ (c'est l'équivalent cylindrique de la tranche d'épaisseur dx en coordonnées cartésiennes), de hauteur h , de volume :

$$d\tau = d(\pi r^2 h) = 2\pi r h dr = \text{surface}(2\pi r h) \times \text{épaisseur}(dr) \quad (3.13)$$

Écrivons à nouveau le bilan de particules sur ce volume infinitésimal :

$$\delta N(t + dt) = \delta N(t) + \vec{j}_N(r, t) \cdot \vec{S}(r, t) dt - \vec{j}_N(r + dr, t) \cdot \vec{S}(r + dr, t) dt \quad (3.14)$$

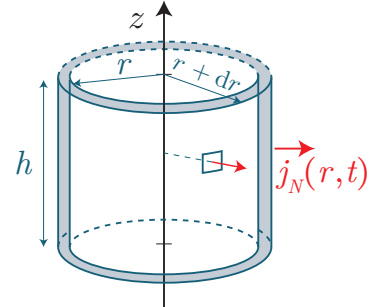
soit encore :

*

$$\delta N(t + dt) - \delta N(t) = j_N(r, t) 2\pi r h dt - j_N(r + dr, t) 2\pi (r + dr) h dt \quad (3.15)$$

d'où à l'ordre 1 :

$$\frac{\partial n}{\partial t} dt (2\pi r h dr) = -\frac{\partial(r j_N)}{\partial r} 2\pi r h dt dr \iff \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r j_N)}{\partial r} = 0 \quad (3.16)$$



Le bilan de particule en coordonnées sphériques sera réalisé en TD, il est complètement analogue à ce qui vient d'être présenté.



Surtout ne pas développer la seconde dérivée partielle, c'est sous cette forme qu'elle sera plus pratique à manipuler.

III.4 Généralisation

À l'instar de ce qui a été fait au chapitre précédent, les équations bilan qui précèdent peuvent se généraliser à trois dimensions :

- équation locale $\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_N = \alpha$ avec α le terme de création volumique de particules ;
- équation globale : $\frac{dN}{dt} + \oint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}_{\text{sortant}} = \iiint_{(V)} \alpha d\tau$ avec N le nombre total de particules contenu à l'instant t dans le volume (V) délimité par la surface fermée (S) .

IV. Équation de diffusion de particules

Note à moi-même : avoir fait la portion de cours sur le laplacien !

Nous allons maintenant pouvoir établir l'équation de diffusion de particules en prenant en compte une équation universelle – le bilan de conservation des particules – et une loi phénoménologique – la loi de Fick – qui permettent d'aboutir à une équation aux dérivées partielles pour la densité particulaire $n(M, t)$.

IV.1 Établissement de l'équation de diffusion de particules

i) Géométrie unidimensionnelle cartésienne

Partant d'une géométrie cylindrique d'axe (Ox) , avec $n(M, t) = n(x, t)$ et $\vec{j}_N = j_N \vec{e}_x$, on combine l'équation locale $\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_N}{\partial x} = 0$ et la loi de Fick $\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n = -D \frac{\partial n}{\partial x} \vec{e}_x$, il vient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial n}{\partial x} \right) = 0 \iff \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (3.17)$$

ii) Géométrie cylindrique

On peut faire la même chose en coordonnées cylindriques, en reprenant la géométrie du bilan de particules :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(-r D \frac{\partial n}{\partial r} \right) = 0 \iff \frac{\partial n}{\partial t} = D \times \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right) \quad (3.18)$$

iii) Géométrie quelconque

Si on utilise l'équation locale la plus générale avec terme source, il vient, avec la propriété $\text{div grad } A = \Delta A$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div} \left(-D \overrightarrow{\text{grad}} n \right) = \alpha \iff \frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n + \alpha \quad (3.19)$$

IV.2 Remarques générales

- Cette équation de diffusion est une équation aux dérivées partielles (EDP) linéaire : on peut donc appliquer le théorème de superposition.
- Cette équation n'est **pas invariante par renversement du temps**, conformément à l'irréversibilité du phénomène de diffusion. En effet, l'opération $t \rightarrow -t$ qui consiste à décrire l'écoulement du temps du futur vers le passé change l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial(-t)} = D \Delta n + \alpha \iff \frac{\partial n}{\partial t} = -D \Delta n - \alpha \quad (3.20)$$

Cela traduit le fait que le déplacement de particules ne peut pas changer de sens, il s'effectue toujours dans le sens opposé du gradient de concentration.

Au contraire, le principe fondamental de la dynamique peut parfois être invariant par renversement du temps car $\frac{d^2 \overrightarrow{OM}}{dt^2} = \frac{d^2 \overrightarrow{OM}}{d(-t)^2}$.

IV.3 Résolution

a) Conditions initiales et conditions aux limites

Cette équation étant une équation différentielle partielle d'ordre 1 en temps et 2 en espace, pour la résoudre il faut :

- une **condition initiale** temporelle : $n(M, t = t_0)$ connu pour tout point M du système étudié ;
- une **condition aux limites** spatiale souvent prise aux frontières, par exemple $n(M \in \text{frontière}, t)$ et / ou $\vec{j}_N(M \in \text{frontière}, t)$.

b) Résolution en ordre de grandeur

Mathématiquement, la solution de l'équation de diffusion n'est pas simple, sauf dans certains cas bien particuliers. Cependant, on peut obtenir un bon ordre de grandeur du lien entre la longueur caractéristique du phénomène de diffusion L et le temps de l'expérience τ , en réécrivant l'équation en remplaçant grossièrement les dérivées par des taux d'accroissement grossièrement évalués :

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} \sim \frac{n}{\tau} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \sim \frac{n}{L^2} \quad (3.21)$$

soit en réinjectant dans l'équation de diffusion :

$$\frac{\delta n}{\tau} \sim D \frac{\delta n}{L^2} \iff L \sim \sqrt{D \tau} \quad (3.22)$$

Phénomènes diffusifs

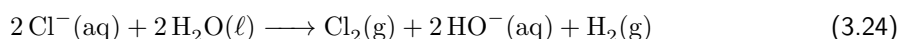
Les phénomènes diffusifs ne sont efficaces qu'aux temps courts et aux petites échelles spatiales, comme la distance caractéristique de variation de la densité augmente comme la racine carrée du temps écoulée :

$$L \sim \sqrt{Dt} \quad (3.23)$$

Si on prend l'exemple du sucre au fond d'une tasse de café (coefficient de diffusion $D \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de taille $L \simeq 10 \text{ cm}$, la durée caractéristique de diffusion est $\tau \sim \frac{L^2}{D} \sim 2000 \text{ s}$, soit près de 40 minutes. Il est ainsi préférable d'utiliser la convection et l'usage d'une cuillère.

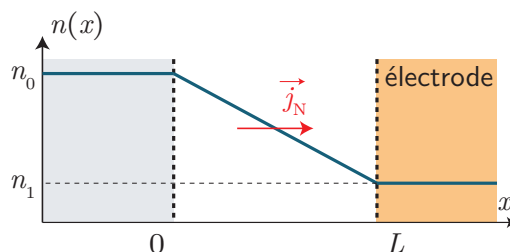
c) Régime stationnaire

Prenons un exemple tiré du fonctionnement de l'électrolyse d'une solution d'eau salée $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, permettant de produire du dichlore, et d'équation de réaction :



On imagine une solution concentrée en dichlore entourant une électrode inerte, et on étudie le régime stationnaire, indépendant du temps (on suppose que la réaction est suffisamment lente). On se place en géométrie unidimensionnelle de direction (Ox) dans un premier temps.

En $x = 0$, loin de l'électrode, on peut considérer en première approximation que la densité particulaire est constante et reliée à la concentration molaire de la solution $c : n(x=0) = \mathcal{N}_A c = n_0$ (où c est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$). Lorsque les ions Cl^- arrivent au niveau de l'électrode, ils réagissent et se transforment : on peut donc considérer qu'au niveau de l'électrode ($x = L$), la densité particulaire est constante $n(x=L) = n_1$.



En régime quasi-stationnaire (l'évolution des densités particules n_0 et n_1 est supposée lente devant le temps caractéristique de diffusion), la densité particulaire doit vérifier l'équation $\frac{d^2 n}{dx^2} = 0$, c'est-à-dire que :

$$n(x) = Ax + b = \frac{n_1 - n_0}{L}x + n_0 \quad (3.25)$$

* en utilisant les conditions aux limites. La densité particulaire varie linéairement selon la position, et le flux de particules est constant et vaut :

$$\vec{j}_N = -D \frac{dn}{dx} \vec{e}_x = D \frac{n_0 - n_1}{L} \vec{e}_x \quad (3.26)$$

orienté selon \vec{e}_x ($n_1 < n_0$).

Notons au passage que le phénomène de diffusion des réactifs à l'approche d'une électrode constitue un souci expérimental lors de la réalisation d'électrolyses : en effet si la vitesse de réaction est élevée, le phénomène de diffusion limite l'apport de réactifs, et la vitesse de réaction tend vers une valeur constante.

On peut ainsi synthétiser de l'eau de Javel si on fait réagir le dichlore produit à l'anode avec les ions hydroxydes produits à la cathode suite à la réduction de l'eau.

De manière générale, n vérifie l'équation de Laplace $\Delta n = 0$.

On peut faire une analogie avec le régime stationnaire en électrocinétique, où le courant est constant.



Exercice

En considérant une géométrie cylindrique, avec une électrode de rayon ℓ , et des conditions aux limites $n(\ell) = n_1$ et $n(d) = n_0$ ($d < \ell$) exprimer $n(r)$ en régime stationnaire.

En reprenant l'équation de diffusion en géométrie cylindrique, il vient $\frac{D}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dn}{dr} \right) = 0$. C'est-à-dire

$$r \frac{dn}{dr} = A \iff n(r) = A \ln(r) + B \quad (3.27)$$

soit en utilisant les conditions aux limites $A \ln \ell + B = n_1$ et $A \ln d + B = n_0$, $A = \frac{n_0 - n_1}{\ln \left(\frac{d}{\ell} \right)}$ et

$B = n_0 - A \ln(d)$ d'où :

$$n(r) = \frac{n_0 - n_1}{\ln \left(\frac{d}{\ell} \right)} \ln \left(\frac{r}{d} \right) + n_0 \quad (3.28)$$

V. Analogies

On peut effectuer une analogie avec le transport de charges électriques, qui développe le même type de formalisme que celui de la diffusion de particules :

Diffusion de particules	Conduction électrique
$\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$	$\vec{j} = \gamma E = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} V$
$\Phi_N = \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}$	$I = \iint_{(S)} \vec{j} \cdot d\vec{S}$
n	V
D	γ
$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_N = 0$	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0$

	Diffusion de particules	Conduction électrique
Cause : gradient de ..	densité particulaire n	potentiel électrique V
Loi locale	$\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$	$\vec{j} = \gamma E = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} V$
Débit	.. de particules $\Phi_N = \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}$... de charges $I = \iint_{(S)} \vec{j} \cdot d\vec{S}$
Conductivité	D	γ
Équation de conservation locale	$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_N = 0$	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0$

Exercices

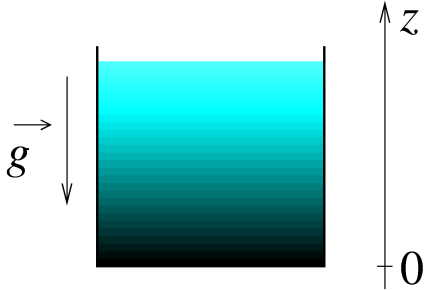
3.1 Équilibre de sédimentation

On considère un ensemble de particules indépendantes, de rayon a , de masse m et de masse volumique μ , dispersées dans un solvant de masse volumique μ' et de viscosité η .

L'ensemble est situé dans le champ de pesanteur \vec{g} (cf. schéma). On note D le coefficient de diffusion des particules dans le solvant.

Les collisions de ces particules avec les molécules du solvant sont équivalentes, en moyenne, à une force de friction $-6\pi\eta a\vec{u}$ sur chaque particule, \vec{u} étant le vecteur vitesse moyenne de la particule considérée.

On appelle $n(z)$ la densité volumique de particule.



1. Montrer qu'en régime permanent, la loi de Fick se traduit par un courant de diffusion correspondant à une vitesse moyenne $\vec{u}_D = -\frac{D}{n} \frac{dn}{dz} \vec{e}_z$.
2. On notera μ^* la masse volumique apparente, supposée positive, des particules. Pourquoi parle-t-on de masse volumique « apparente » (ou « effective ») ?
3. Lorsque l'ensemble des particules sont à l'équilibre, donner l'expression de \vec{u}_D en fonction de η et d'autres grandeurs introduites dans l'énoncé.
4. (a) Démontrer l'expression de la densité de particule $n(z)$ en fonction de sa valeur n_0 au fond du récipient et des données du problème.
(b) Calculer la variation relative de la densité de particules n entre la surface du liquide et le fond du récipient sachant que la hauteur du liquide vaut $h = 10$ cm.
5. La densité de particule vérifie aussi la loi de répartition de Boltzmann : $n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{E_p^*}{k_B T}\right)$, où E_p^* est l'énergie potentielle apparente de la particule, T la température et k_B la constante de Boltzmann. En déduire la relation d'Einstein $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$.

Données : $a = 5 \cdot 10^{-9}$ m ; $\eta = 10^{-3}$ SI ; $g = 9,8$ m·s⁻² ; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹.
Masse volumique effective des particules : $\mu^* = 10^2$ kg·m⁻³ ; $D = 4,3 \cdot 10^{-11}$ m²·s⁻¹.

1. La loi de Fick s'écrit dans cette situation $\vec{j}_N = -D \vec{\text{grad}} n(z) = -D \frac{dn}{dz} \vec{e}_z = n(z) \vec{u}_D$, d'où le résultat.
2. Chaque particule étant soumise à son poids et à la poussée d'Archimède, opposées en direction, le poids d'une particule semble être diminué lorsqu'on est entièrement plongé dans un fluide. On peut alors écrire $\vec{P} + \vec{\Pi} = \mu V \vec{g} - \mu' V \vec{g} = (\mu - \mu') V \vec{g} = \mu^* V \vec{g}$, correspondant à un poids apparent relié à une masse volumique « apparente » $\mu^* = \mu - \mu'$.
3. À l'équilibre, la vitesse moyenne des particules est nulle. Cependant il ne faut pas tirer de conclusion trop rapide, $\vec{u}_D \neq \vec{0}$. En effet, en régime stationnaire, chaque particule de fluide, soumise à son poids, la poussée d'Archimède et à la force de friction, doit voir sa vitesse vérifier la LQM :

$$\vec{0} = \frac{4}{3} \pi a^3 \mu^* \vec{g} - 6\pi\eta a \vec{u} \iff \vec{u} = \frac{2a^2 \mu^*}{9\eta} \vec{g} \quad (3.29)$$

Notre sens physique nous indiquant que \vec{u}_D est orienté vers le haut et la vitesse précédente vers le bas, il faut globalement que chaque particule vérifie :

$$\vec{u}_D + \vec{u} = \vec{0} \iff \vec{u}_D = -\frac{2a^2 \mu^*}{9\eta} \vec{g} \quad (3.30)$$

4. (a) On projette l'équation précédente selon l'axe (Oz) :

$$-\frac{D}{n} \frac{dn}{dz} = +\frac{2a^2 \mu^*}{9\eta} g \iff \frac{9\eta D}{2\mu^* a^2 g} \frac{dn}{dz} + n = 0 \quad (3.31)$$

Il s'agit d'une équation différentielle d'ordre 1. On pose une distance caractéristique $H = \frac{9\eta D}{2\mu^* a^2 g} = 7,9 \text{ m}$, et la solution s'écrit alors simplement

$$n(z) = n_0 e^{-z/H} \quad (3.32)$$

avec $n_0 = n(z=0)$.

(b) Avec $n(h) = n_0 e^{-h/H}$, la variation relative de densité de particules s'écrit :

$$\frac{|n(h) - n_0|}{n_0} = 1 - e^{-h/H} \underset{\substack{\uparrow \\ h/H \ll 1}}{\simeq} \frac{h}{H} = 1,3\% \quad (3.33)$$

5. On peut introduire l'énergie potentielle apparente liée à la force de pesanteur apparente : $E_p^* = m^* g z = \frac{4}{3} \pi a^3 \mu^* g z$.
Par identification :

$$-\frac{2\mu^* a^2 g z}{9\eta D} = -\frac{\frac{4}{3} \pi a^3 \mu^* g z}{k_B T} \iff D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (3.34)$$

3.2 Oxydation d'un métal

En présence de dioxygène, un métal M se recouvre d'une couche d'oxyde métallique. On considère un mécanisme dans lequel les atomes M diffusent à travers la couche d'oxyde formée pour aller réagir avec l'oxygène de l'air. On modélise le phénomène en considérant que le métal occupe le demi-espace $x > 0$ et que la diffusion des atomes M se fait uniquement selon \vec{e}_x . L'épaisseur de la couche d'oxyde est notée $L(t)$. On note D le coefficient de diffusion du métal dans l'oxyde.

La diffusion étant le phénomène limitant, on peut considérer que la densité atomique en métal $n(x, t)$ est quasiment constante en $x = 0$ et $x = L$. On note n_0 et n_L ces deux densités.

1. Exprimer en fonction de n_0 , n_L et $L(t)$ le vecteur densité de courant \vec{j}_N des atomes M dans l'hypothèse d'un régime quasi-stationnaire.
2. L'épaisseur de la couche d'oxyde croît avec l'arrivée d'atomes M à l'interface avec le dioxygène. On note Ω le volume d'oxyde formé pour un atome de métal atteignant l'interface. Établir l'équation différentielle régissant $L(t)$ et la résoudre si $L(0) = 0$.
3. Donner en fonction de L et de D une durée caractéristique de la diffusion, puis une durée caractéristique de croissance de la couche en fonction de L , D , Ω , n_0 et n_L . En déduire un critère permettant de considérer le régime comme quasi-stationnaire.

1. Si on suppose le régime quasi-stationnaire,

$$\text{div } \vec{j}_N = 0 \iff \frac{d}{dx} \left(-D \frac{dn}{dx} \right) = 0 \iff n(x) = Ax + b \quad (3.35)$$

donc avec les conditions aux limites, $n(x) = \frac{n_L - n_0}{L} x + n_0$ puis

$$\vec{j}_N = D \frac{n_0 - n_L}{L} \vec{e}_x \quad (3.36)$$

2. Le flux du vecteur \vec{j}_N au travers d'un plan $x = \text{cte}$ nous donne le débit particulaire. Notons S la surface d'un de ses plans. Sachant qu'un atome de métal induit une augmentation du volume d'oxyde de Ω , on peut écrire la relation sur la variation du volume de la couche d'oxyde :

$$\frac{dV_{\text{oxyde}}}{dt} = S \frac{dL}{dt} = \Omega \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S} = \Omega j_{N,x} S = \Omega D \frac{n_0 - n_L}{L(t)} S \quad (3.37)$$

soit l'équation différentielle sur $L(t)$ suivante, en posant $\Delta n = n_0 - n_L$:

$$L(t) \frac{dL}{dt} = \Omega D \Delta n = \frac{1}{2} \frac{d(L^2)}{dt} \quad (3.38)$$

qui s'intègre, avec $L(0) = 0$, $L = \sqrt{2\Omega D \Delta n t}$.

3. D'après le cours, le temps caractéristique de diffusion sur une distance L s'écrit $t_{\text{diff}} = \frac{L^2}{D}$. On procède de la même façon à la détermination du temps caractéristique associée à l'équation différentielle précédente :

$$\frac{1}{2} \frac{d(L^2)}{dt} = \Omega D \Delta n \Rightarrow \frac{L^2/2}{t_{\text{croiss}}} \sim \Omega D \Delta n \Leftrightarrow t_{\text{croiss}} \sim \frac{L^2}{2\Omega D \Delta n} \quad (3.39)$$

Si le phénomène de diffusion n'est pas limitant, de sorte à être en régime quasi-stationnaire, il faut donc que $t_{\text{diff}} \ll t_{\text{croiss}}$, soit $2\Omega D \Delta n \gg 1$.

3.3 Diffusion du bore dans du silicium dopé

1. Dans le silicium uniformément dopé de type N , le passage du courant est essentiellement dû à un mouvement d'entraînement des électrons sous l'action d'un champ électrique appliqué \vec{E} . La vitesse moyenne d'entraînement des électrons est $\vec{v} = \mu \vec{E}$, la mobilité μ des électrons étant égale à $-0,13 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à la température $T_1 = 300 \text{ K}$. On considère du silicium dopé de type N dont la résistivité ρ à 300 K est égale à $5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$. Calculer la concentration n_e des électrons.
2. On appelle D le coefficient de diffusion et $p(x, y, z, t)$ le nombre de particules qui diffusent par unité de volume à l'instant t au voisinage du point M de coordonnées (x, y, z) .
 - (a) Rappeler la loi de Fick relative à la diffusion.
 - (b) On suppose que la seule cause de variation de p est la diffusion et on traite un problème à une dimension, c'est-à-dire que l'on suppose que $p = p(x, t)$. Déterminer l'équation aux dérivées partielles régissant les évolutions de p .
3. Soit $p_1 = \int_0^y \exp(-u^2) du$ avec $y = ax/\sqrt{t}$. On donne $\int_0^\infty \exp(-u^2) du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$
 - (a) Montrer que l'on peut choisir la constante positive a pour que p_1 soit une solution de l'équation de diffusion.
 - (b) On suppose $p(0, t) = p_0$ et $p(\infty, t) = 0$. Calculer les constantes A et B telles que $p(x, t) = B + A.p_1$ soit une solution de l'équation établie en 2.(b) qui satisfasse aux conditions aux limites établies ci-dessus.
4. Dans du silicium dopé de type N , de résistivité $5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$, on fait diffuser du bore, les conditions aux limites étant celles indiquées en 3.(b) avec $p_0 = 5 \cdot 10^{24} \text{ atomes/m}^3$. On désire qu'à la profondeur $x_1 = 2,7 \mu\text{m}$, p soit égale à la valeur n_e calculée en 1. . On réalise ainsi une jonction $P - N$ à la profondeur x_1 . À la température $T_2 = 1400 \text{ K}$, on constate qu'il faut une durée $t_1 = 2 \text{ h}$ pour que l'opération soit réalisée. Calculer la valeur du coefficient de diffusion D du bore dans le silicium à la température T_2 (on effectuera une résolution numérique).

1. Il suffit d'écrire le vecteur densité volumique de courant de charge :

$$\vec{j} = n_e(-e)\vec{v} = -n_e e \mu \vec{E} = \gamma \vec{E} = \frac{1}{\rho} \vec{E} \quad (3.40)$$

c'est-à-dire $n_e = -\frac{1}{e\mu\rho} = 9,6 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$.

2. (a) Il s'agit de $\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} p(x, t) = -D \frac{\partial p}{\partial x} \vec{e}_x$ ici.
- (b) Cf cours, on aboutit à $\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$.
3. (a) On veut vérifier que p_1 est bien solution de l'équation aux dérivées partielles que l'on vient d'écrire. Dérivons temporellement :

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{\partial p_1}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} = e^{-y^2} \frac{\partial y}{\partial t} = e^{-y^2} \left(-\frac{ax}{2t^{3/2}} \right) \quad (3.41)$$

et spatialement deux fois :

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = e^{-y^2} \frac{\partial y}{\partial x} = e^{-y^2} \frac{a}{\sqrt{t}} \Rightarrow \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} = -2y \frac{\partial y}{\partial x} e^{-y^2} \frac{a}{\sqrt{t}} = -\frac{2xa^3}{t^{3/2}} e^{-y^2} \quad (3.42)$$

On injecte alors dans l'équation différentielle :

$$e^{-y^2} \left(-\frac{ax}{2t^{3/2}} \right) = -D \frac{2xa^3}{t^{3/2}} e^{-y^2} \quad (3.43)$$

et la simplification conduit à $a = \pm \frac{1}{2\sqrt{D}}$, mais on peut bien choisir une constante positive. Pour la suite, $a = +\frac{1}{2\sqrt{D}}$.

- (b) La forme proposée vérifie bien l'équation différentielle, il faut juste s'assurer qu'elle vérifie les conditions aux limites :

$$\begin{cases} p(0, t) = p_0 = B + A \times 0 \implies B = p_0 \\ p(\infty, t) = 0 = B + A \times \frac{\sqrt{\pi}}{2} \implies A = -\frac{2p_0}{\sqrt{\pi}} \end{cases} \quad (3.44)$$

$$(3.45)$$

4. On cherche alors à résoudre l'équation suivante :

$$n_e = p_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{ax_1/\sqrt{t_1}} e^{-u^2} du \right) \iff \int_0^{ax_1/\sqrt{t_1}} e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(1 - \frac{n_e}{p_0} \right) \quad (3.46)$$

La résolution numérique conduit à $a = 6,95 \cdot 10^7 \text{ SI}$, soit $D = 5,2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, cohérent avec la littérature (on peut se référer à www.abcelectronique.com/annuaire/cours/cache/1228/diffusion-des-impuretes-dans-le-silicium.pdf, page 5).

3.4 Réacteur nucléaire

Le fonctionnement du cœur d'un réacteur nucléaire limité par deux plans d'abscisse $x = \pm \frac{a}{2}$ et de section S est modélisé à 1D par :

- une production volumique par unité de temps σ de neutrons provenant des réactions de fission, avec $\sigma = \frac{n(x, t)}{\tau}$ où $n(x, t)$ est la densité volumique de neutrons ;
- une zone de piégeage appelée couverture : pour $x \geq \frac{a}{2}$ ou $x \leq -\frac{a}{2}$, on a $n = 0$.

La diffusion dans le cœur obéit à la loi de Fick avec un coefficient de diffusion D .

- Établir l'équation vérifiée par $n(x, t)$. Quelle est la signification de τ ? Quelle serait l'évolution temporelle de n à x fixé sans le phénomène de diffusion ? Commenter.
- Déterminer $n(x)$ en régime permanent, en supposant que n ne s'annule pas pour $-a/2 < x < a/2$. En déduire qu'il existe une condition liant τ à D et a . Que se passe-t-il si τ est inférieur à la valeur requise ? Exprimer $n(x)$ en fonction de a , S et N_0 , le nombre total de neutrons dans le réacteur. Quelle est la densité maximale des neutrons ?
- Déterminer le flux de neutrons vers les zones de couverture. Comparer le flux total sortant à la production totale de neutrons.
- Lors d'un arrêt d'urgence, des barres de piégeage plongent dans le cœur du réacteur. Le taux de production volumique global des neutrons peut alors être négatif (si le piégeage l'emporte sur la fission) : $\sigma = \frac{n(x, t)}{\tau'}$ avec τ' algébrique.

Rechercher la solution de l'équation de diffusion sous la forme $n(x, t) = f(x)g(t)$. On suppose que le régime permanent était atteint à l'instant $t = 0$. En déduire le type de régime obtenu selon la valeur de τ' .

-
- Un rapide bilan de particules sur une tranche de largeur dx et section S conduit à l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_{N,x}}{\partial t} = \sigma = \frac{n(x, t)}{\tau} \quad (3.47)$$

τ est ici un temps caractéristique de création de particule : en effet, en l'absence de phénomènes de diffusion, on aboutit à une équation différentielle d'ordre 1 de temps caractéristique τ , où $n(x, t) = n_0 e^{+t/\tau}$ (ce qui impose une divergence...). Cela montre le rôle de la diffusion, qui régule la création de particules de sorte à avoir un nombre de neutrons stable au cours du temps.

- En régime permanent, en considérant que $j_{N,x}(x, t) = -D \frac{dn}{dx}$, on doit résoudre l'équation

$$\frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{1}{\tau D} n(x) = 0 \quad (3.48)$$

de solution $n(x, t) = A \cos(kx + \varphi)$ où l'on pose $k = \sqrt{\frac{1}{\tau D}}$. Avec les conditions aux limites en $\pm a/2$, on a, avec $A \neq 0$:

$$\begin{cases} \cos\left(-\frac{ka}{2} + \varphi\right) = 0 \implies -\frac{ka}{2} + \varphi = p_1\pi + \frac{\pi}{2}, & p_1 \in \mathbb{Z} \\ \cos\left(\frac{ka}{2} + \varphi\right) = 0 \implies \frac{ka}{2} + \varphi = p_2\pi + \frac{\pi}{2}, & p_2 \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (3.49)$$

$$\begin{cases} \cos\left(\frac{ka}{2} + \varphi\right) = 0 \implies \frac{ka}{2} + \varphi = p_2\pi + \frac{\pi}{2}, & p_2 \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (3.50)$$

$$(3.51)$$

qui se réécrit, en tenant compte que $ka > 0$:

$$\begin{cases} \varphi = (p_1 + p_2 + 1)\pi, & (p_1 + p_2) \in \mathbb{Z} \\ ka = (p_2 - p_1)\pi, & (p_2 - p_1) \in \mathbb{N}^* \end{cases} \quad (3.52)$$

$$(3.53)$$

On peut choisir $\varphi = 0$ (cela ne changerait que le signe de A ensuite), et $ka = \pi$ est la seule valeur possible pour avoir $n(x) > 0$ hormis aux extrémités. Alors :

$$n(x) = A \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (3.54)$$

$$\text{et } \frac{\pi}{a} = \sqrt{\frac{1}{\tau D}} \iff \tau = \frac{a^2}{\pi^2 D}.$$

Si $\tau < \frac{a^2}{\pi^2 D}$, on ne peut pas être en régime stationnaire avec $n(x) \neq 0$: il y a donc un régime transitoire dont on ne connaît pas la stabilité, cela peut diverger comme converger.

Connaissant le nombre total N_0 de neutrons dans le réacteur, on peut déterminer la constante A :

$$N_0 = \iiint_{(V)} n(x, t) d\tau = SA \int_{-a/2}^{a/2} n(x) dx = SA \frac{a}{\pi} \left[\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \right]_{-a/2}^{a/2} = \frac{2aAS}{\pi} \quad (3.55)$$

d'où :

$$n(x) = \frac{\pi N_0}{2aS} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (3.56)$$

La densité maximale des neutrons est en $x = 0$ et vaut $n_{\max} = \frac{\pi N_0}{2aS}$.

3. Pour calculer le flux de neutrons, calculons déjà le vecteur densité volumique de particules :

$$\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n(x) = -D \frac{dn}{dx} \vec{e}_x = + \frac{\pi^2 N_0 D}{2a^2 S} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (3.57)$$

Le flux de neutrons **sortant** en $x = a/2$ vaut alors :

$$\Phi_N(a/2) = \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S} = \vec{j}_N(a/2) \cdot S \vec{e}_x = \frac{\pi^2 N_0 D}{2a^2 S} S = \frac{\pi^2 N_0 D}{2a^2 S} \quad (3.58)$$

et on trouve le même résultat en $x = -a/2$ (vecteur surface selon $-\vec{e}_x$!). Le flux total sortant vaut alors :

$$\Phi_{N, \text{sortant}} = \Phi_N(a/2) + \Phi_N(-a/2) = \frac{\pi^2 N_0 D}{a^2 S} \quad (3.59)$$

Sans faire de calcul, il est évident qu'avec un nombre total de neutrons constant, le flux total sortant est égal à la production totale de neutrons dans le réacteur. On peut le vérifier en calculant $\iiint_{(V)} \sigma d\tau$.

4. L'équation de diffusion se réécrit :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{1}{\tau'} n(x, t) \quad (3.60)$$

En injectant la forme de solution proposée (type "onde stationnaire" rencontrée en première année), on a alors :

$$f(x)g'(t) = Df''(x)g(t) + \frac{1}{\tau'} f(x)g(t) \quad (3.61)$$

soit en divisant par $Dg(t)$, supposé non nul, et en réorganisant les termes :

$$f''(x) + \frac{1}{D} \left(\frac{1}{\tau'} - \frac{g'(t)}{g(t)} \right) f(x) = 0 \quad (3.62)$$

Or à $t = 0$, le régime permanent était atteint, ce qui impose :

$$\frac{1}{\tau'} - \frac{g'(t)}{g(t)} = \frac{1}{\tau_{\text{perm}}} = \frac{D\pi^2}{a^2} \iff g'(t) + \left(\frac{D\pi^2}{a^2} - \frac{1}{\tau'} \right) g(t) = 0 \quad (3.63)$$

Cette dernière équation différentielle est stable à condition que tous les coefficients de l'équation soient du même signe, c'est-à-dire $\left(\frac{D\pi^2}{a^2} - \frac{1}{\tau'} \right) > 0$. On distingue alors plusieurs cas :

- soit $\tau' < 0$, auquel cas $g(t) \rightarrow 0$ (logique, le piégeage l'emporte sur la fission, donc au bout d'un certain temps il n'y a plus de neutrons);
- soit $\tau' > 0$, auquel cas il faut que $\tau' > \frac{D\pi^2}{a^2}$, et $g(t) \rightarrow 0$ également;
- soit $\tau' = \frac{D\pi^2}{a^2}$, on a alors $g'(t) = 0$, donc $g(t) = \text{cste}$ et on reste en régime permanent (logique);

Sinon, si $0 < \tau' < \frac{D\pi^2}{a^2}$, $g(t)$ diverge, ce qui précise un peu plus la question 2. !

3. 5 Bulle de champagne

d'après Centrale PC 2005

Une bulle de champagne unique, sphérique de centre O fixe et de rayon $a(t)$ contient $N_g(t)$ molécules de CO_2 assimilé à un gaz parfait. On note $C_g(t)$ la densité particulaire supposée uniforme de molécules de dioxyde de carbone dans la bulle. Le champagne occupe le reste de l'espace et on y note $C(r, t)$ la densité particulaire de molécules de dioxyde de carbone. On néglige la pesanteur, et la pression p est supposée uniforme.

L'équilibre chimique entre une bulle de champagne et la solution qui l'entoure dans une bouteille fermée où la pression est $P = P_i$ impose la relation $C = \chi P_i / k_B T$, χ ne dépend que de la température (supposée constante) et k_B est la constante de Boltzmann. Lorsqu'on ouvre la bouteille, la pression chute brutalement jusqu'à la pression atmosphérique $P = P_e$. La condition d'équilibre chimique n'est plus assurée qu'à l'interface entre la bulle et la solution : $C(r = a, t) = \chi P_e / k_B T$. Ainsi, $C(r, t)$ n'est plus uniforme et le dioxyde de carbone diffuse dans la solution.

On note $\vec{j} = j(r, t)\vec{e}_r$ le vecteur densité de flux de particules. Il satisfait à la loi de Fick avec le coefficient de diffusion D .

1. Soit une coquille sphérique de champagne de centre O comprise entre les rayons r et $r + dr$. Exprimer le nombre $\delta^2 N_e$ de molécules de dioxyde de carbone qui entrent dans cet élément de volume entre t et $t + dt$.
2. On se place en régime stationnaire. Montrer que la concentration $C(r)$ se met sous la forme $\alpha + \frac{\beta}{r}$.
3. Bien que le régime ne soit pas stationnaire, on utilise la relation précédente. Exprimer α et β en fonction de $a(t)$, χ , P_i , P_e , k_B et T .
4. En déduire la variation $\frac{dN_g}{dt}$ du nombre de molécules de CO_2 dans la bulle en fonction de D , $a(t)$, χ , p_e , p_i , k_B et T .
5. Montrer que $a(t)$ est solution d'une équation différentielle du type $a(t) \frac{da}{dt} = K$, où K est une constante que l'on exprimera. Vérifier son homogénéité. En déduire l'expression de $a(t)$.
6. Lors de la croissance d'une bulle à la surface d'un verre pour $P_e = 1$ bar et $P_i = 3$ bar, le rayon croît de $a_0 \simeq 10^{-6}$ m à $a_1 \simeq 10^{-5}$ m. Vérifier que dans ces conditions on a $K \simeq 4 \cdot 10^{-9}$ SI sachant que $D \simeq 3 \cdot 10^{-9}$ SI et $\chi \simeq 0,7$ SI. Évaluer la durée τ de cette phase.

-
1. Effectuons un bilan de particules sur cette coquille sphérique :

$$\delta^2 N_e = \delta N_{\text{entrant}}(r) - \delta N_{\text{sortant}}(r + dr) = (\vec{j} \cdot \vec{S} dt)_r - (\vec{j} \cdot \vec{S} dt)_{r+dr} \quad (3.64)$$

$$= (j(r, t) \times 4\pi r^2 dt) - (j(r + dr, t) 4\pi (r + dr)^2 dt) = -4\pi \frac{\partial r^2 j(r, t)}{\partial r} dr dt \quad (3.65)$$

2. En régime stationnaire, $\delta^2 N_e = 0$, donc $r^2 j(r) = A = -r^2 D \frac{dC}{dr}$, soit encore :

$$\frac{dC}{dr} = -\frac{A}{Dr^2} \implies C(r) = \alpha + \frac{\beta}{r} \quad (3.66)$$

3. On utilise la condition aux limites en $r = a(t)$ et pour $r \rightarrow +\infty$:

$$\begin{cases} C = \frac{\chi P_e}{k_B T} = C(r \rightarrow +\infty) = \alpha \end{cases} \quad (3.67)$$

$$\begin{cases} \frac{\chi P_e}{k_B T} = \alpha + \frac{\beta}{a(t)} \implies \beta = \frac{\chi(P_e - P_i)}{k_B T} a(t) \end{cases} \quad (3.68)$$

4. La variation du nombre de molécules est reliée au flux sortant de particules en $r = a$:

$$\frac{dN_g}{dt} = -\Phi(r=a) = +D \frac{\partial C}{\partial r}(r=a(t)) \times 4\pi a^2 = -D \frac{\beta}{a^2} \times 4\pi a^2 = -4\pi D \frac{\chi(P_e - P_i)}{k_B T} a(t) \quad (3.69)$$

5. Le nombre de molécules N_g s'exprime en considérant que le gaz contenu dans la bulle est parfait :

$$PV = nRT = N_g k_B T \iff N_g = \frac{P_e \frac{4}{3} \pi a^3}{k_B T} \quad (3.70)$$

donc

$$\frac{dN_g}{dt} = \frac{4\pi P_e}{k_B T} a^2 \frac{da}{dt} \quad (3.71)$$

d'où en injectant dans l'équation précédente et en simplifiant :

$$a \frac{da}{dt} = D \chi \left(\frac{P_i}{P_e} - 1 \right) = K \quad (3.72)$$

bien homogène car $\left[a \frac{da}{dt} \right] = [D] = \text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1}$ et $[\chi] = \left[\frac{P_i}{P_e} - 1 \right] = 1$.

6. La résolution est rendue possible en écrivant $a \frac{da}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(a^2)}{dt}$:

$$\frac{1}{2} a^2 - \frac{1}{2} a_0^2 = Kt \iff a(t) = \sqrt{a_0^2 + 2Kt} \quad (3.73)$$

Dans ces conditions, $K = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Enfin, la durée de cette phase vaut :

$$\tau = \frac{a_1^2 - a_0^2}{2K} = 12 \text{ ms} \quad (3.74)$$

3. 6 Résolution de problème : taille critique d'une bactérie

Pour vivre, une bactérie aérobie a besoin de consommer le dioxygène dissous dans l'eau au voisinage de sa surface.

On admet que la consommation en oxygène d'une bactérie est proportionnelle à sa masse et on introduit \mathcal{A} la consommation de dioxygène par unité de masse et de temps, mesuré en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Montrer que la bactérie ne peut dépasser une certaine taille critique.

Données : $\mathcal{A} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; concentration molaire de dioxygène dans l'eau $c_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; coefficient de diffusion du dioxygène dans l'eau : $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

On va modéliser la bactérie comme une sphère de rayon a , de masse volumique μ proche de celle de l'eau. Cette dernière consomme une quantité de dioxygène dont on peut calculer le flux particulaire **entrant** :

$$\Phi(a) = \mathcal{A} \times V_{\text{bactérie}} \times \mathcal{N}_A = \frac{4}{3} \pi a^3 \mu \mathcal{A} \mathcal{N}_A \quad (3.75)$$

L'idée est de se servir de ce débit, et de déterminer à quelle condition sur le rayon le phénomène de diffusion n'empêche pas la bactérie de respirer, c'est-à-dire que la densité particulaire de dioxygène à sa surface n'est jamais nulle malgré ce débit.

Pour cela, modélisons l'eau comme un fluide à l'équilibre, où l'on cherche à déterminer la densité particulaire en dioxygène $n(\text{O}_2)$. Par le même raisonnement qu'à l'exercice 3.5, en supposant être en régime stationnaire, on peut montrer qu'elle peut se mettre sous la forme :

$$n(\text{O}_2)(r) = \alpha + \frac{\beta}{r} \quad (3.76)$$

où $\alpha = n(\text{O}_2)(r \rightarrow \infty) = \mathcal{N}_A c_0$, et la constante β se détermine via $\Phi(a)$:

$$\Phi(a) = - \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S} = - \left(-D \frac{\partial n(\text{O}_2)}{\partial r} \vec{e}_r \right) (r=a) \cdot 4\pi a^2 \vec{e}_r = -D 4\pi a^2 \frac{\beta}{a^2} \iff \beta = - \frac{\Phi(a)}{4\pi D} \quad (3.77)$$

En regroupant les morceaux, il vient finalement :

$$n(\text{O}_2)(r) = \mathcal{N}_A c_0 - \frac{\mathcal{A} a^3 \mu \mathcal{N}_A}{3Dr} \quad (3.78)$$

et la condition que $n(a) > 0$ conduit à $a < \sqrt{\frac{3Dc_0}{\mathcal{A}\mu\mathcal{N}_A}} = 8 \mu\text{m}$.

Notons que la bactérie E. Coli mesure approximativement $1 \mu\text{m}$, ce qui laisse à penser que les ordres de grandeur développés ici sont cohérents.