

TH2 – Diffusion de particules

3.2 Diffusion de particules		
Vecteur densité de flux de particules $\vec{j}_n$.	Exprimer le flux de particules traversant une surface orientée en utilisant le vecteur $\vec{j}_n$.	Cette notion de flux est fondamentale car on va souvent la retrouver par la suite.
Bilans de particules.	Utiliser la notion de flux pour traduire un bilan global de particules. Établir l'équation locale traduisant un bilan de particules dans le cas d'un problème ne dépendant qu'une d'une seule coordonnée d'espace en coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques, éventuellement en présence de sources internes. Utiliser l'opérateur divergence et son expression fournie pour exprimer le bilan local de particules dans le cas d'une géométrie quelconque.	On va généraliser la démonstration, avant de s'intéresser aux différentes coordonnées. La principale différence vient dans la définition des surfaces entrantes et sortantes.
Loi de Fick.	Utiliser la loi de Fick. Citer l'ordre de grandeur d'un coefficient de diffusion dans un gaz dans les conditions usuelles.	La loi de Fick est une loi phénoménologique.
Régimes stationnaires.	Utiliser, en régime stationnaire, la conservation du flux sous forme locale ou globale en l'absence de sources internes.	Le mot en absence de sources internes est fortement mentionné dans le programme.
Équation de diffusion en l'absence de sources internes.	Établir l'équation de la diffusion en l'absence de sources internes. Utiliser l'opérateur laplacien et son expression fournie pour écrire l'équation de diffusion dans le cas d'une géométrie quelconque. Analyser une équation de diffusion en ordres de grandeur pour relier des échelles caractéristiques spatiale et temporelle.	À l'inverse dans la partie « Diffusion thermique » cette mention disparaît...
Approche microscopique du phénomène de diffusion.	Mettre en place un modèle probabiliste discret à une dimension de la diffusion (marche au hasard) et évaluer le coefficient de diffusion associé en fonction du libre parcours moyen et de la vitesse quadratique moyenne. <i>Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, simuler la marche au hasard d'un grand nombre de particules à partir d'un centre et caractériser l'étalement spatial de cet ensemble de particules au cours du temps.</i>	

I – Mouvement de particules

I-1) Diffusion et convection

Il existe en fait deux moyens d'effectuer des transports de matière, l'un a son origine au niveau microscopique et l'autre au niveau macroscopique.

La diffusion est un transport de matière d'origine microscopique. Par exemple les molécules d'un parfum vont entrer en collision avec les molécules de l'air, peu à peu elles vont se

propager dans toute la pièce et l'odeur va se répandre.

La convection est un transport de matière associé à un mouvement macroscopique. Dans le cas précédent, si l'air lui-même est en mouvement, l'odeur du parfum va se répandre plus vite dans la pièce. Dans un milieu solide il ne peut y avoir transport de matière que par diffusion.

I-2) Vecteur densité de courant de particules

a) Flux de particules à travers $\overrightarrow{dS}$

On appelle flux de particules $d\phi_n(t)$ à travers une surface $\overrightarrow{dS}$ le débit de particules à travers cette surface à l'instant t . Le nombre de particules $\delta^2 N$ traversant $\overrightarrow{dS}$ pendant la durée dt est tel que :

Flux de particules $d\phi_n(t)$ à travers une surface $\overrightarrow{dS}$

$$d\phi_n = \frac{\delta^2 N}{dt}$$

b) Vecteur densité de courant de particules

On définit le vecteur de densité de courant de particules $\vec{j}_n(M, t)$ dont le flux à travers la surface finie orientée S est égal au flux de particules $\phi_n(t)$ à travers cette surface S :

$$\underbrace{\phi_n(t)}_{s^{-1}} = \iint_S \underbrace{\vec{j}_n(M, t)}_{m^{-2}s^{-1}} \cdot \overrightarrow{dS}$$

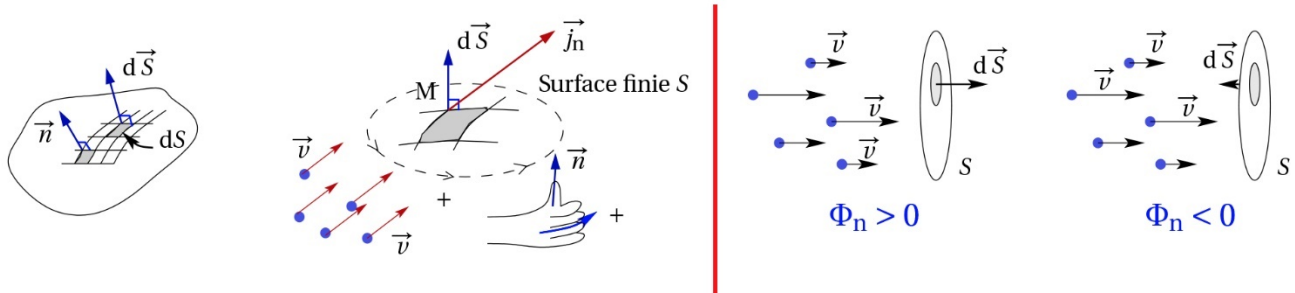
Où :

$$\phi_n(t) = \frac{\delta N}{dt} = \iint_S d\phi_n \text{ tel que } d\phi_n = \vec{j}_n(M, t) \cdot \overrightarrow{dS}$$

c) Remarques

i. Orientation de $\vec{dS}$

La surface d'aire $\vec{dS}$ est orientée d'après la règle de la main droite. Cette orientation permet de définir un sens de passage positif à travers la surface : les particules sont comptées positivement lorsqu'elles traversent la surface dans le sens de $\vec{dS}$, négativement dans le cas contraire.

ii. Notation $\delta^2 N$ ou δN

$\delta N, \delta^2 N$ et $\delta^3 N$ sont des notations qui aident à la compréhension mais qui sont nullement obligatoires.

Ici :

- δN représente le nombre de particules qui traversent S pendant dt .
- $\delta^2 N$ représente le nombre de particules qui traversent $\vec{dS}$ pendant dt .

On peut ainsi écrire que :

$$\delta N = \iint_S \delta^2 N$$

Si on ne distingue pas par une notation différente les deux termes, on peut rapidement s'emmêler les pinceaux dans les calculs. Vu que l'on intègre deux fois on aurait même pu écrire :

$$\delta N = \iint_S \delta^3 N$$

Cette notation est encore plus compréhensible pour des surfaces.

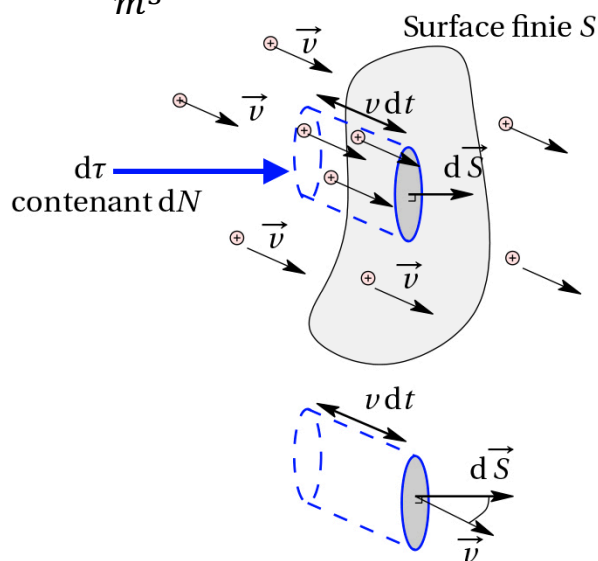
Par exemple on peut noter :

$$\left\{ \begin{array}{l} d^2S = dxdy \text{ produit de deux côtés élémentaires.} \\ dS = \int_0^a dxdy = ay \text{ produit d'un seul côté élémentaire} \\ S = \int_0^b ay = ab \text{ produit de deux côtés non élémentaires ...} \end{array} \right.$$

d) Exemple dans un cas convectif

Considérons des particules de vitesse d'ensemble $\vec{v}$ traversant un élément de surface $\vec{dS}$ (au point M) faisant un angle θ avec $\vec{v}$.

Notons $n(M, t)$ le nombre de particules par unité de volume en M, à l'instant t tel que : $\underbrace{n(M, t)}_{m^3} = \frac{\delta^3 N}{d\tau}$.



Exprimons le nombre de particules $\delta^3 N$ traversant la surface $\vec{dS}$ entre l'instant t et l'instant t + dt : ces $\delta^3 N$ particules sont contenues dans le cylindre dont les génératrices sont parallèles à $\vec{v}$ et de longueur $\vec{v}dt$.

Ce cylindre a pour volume :

$$\begin{aligned} d\tau &= v dt dS \cos\theta = \vec{v} \cdot \vec{dS} dt \\ \Rightarrow \delta^3 N &= n \vec{v} \cdot \vec{dS} dt \\ \Rightarrow d\phi_n &= n \vec{v} \cdot \vec{dS} = \vec{j} \cdot \vec{dS} \end{aligned}$$

Le vecteur densité de courant de particules au point M à l'instant t est :

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

II – Bilan de particules

II-1) Principe

Dans le cas général, pour une grandeur extensive X, on aura pour bilan :

$$\Delta X = \underbrace{(X_{entrant} - X_{sortant})}_{X_{échangé}} + \underbrace{(X_{produit} - X_{détruit})}_{X_{créé}}$$

$$\Leftrightarrow \Delta X = X_{éch} + X_c$$

Pour les particules on aura donc :

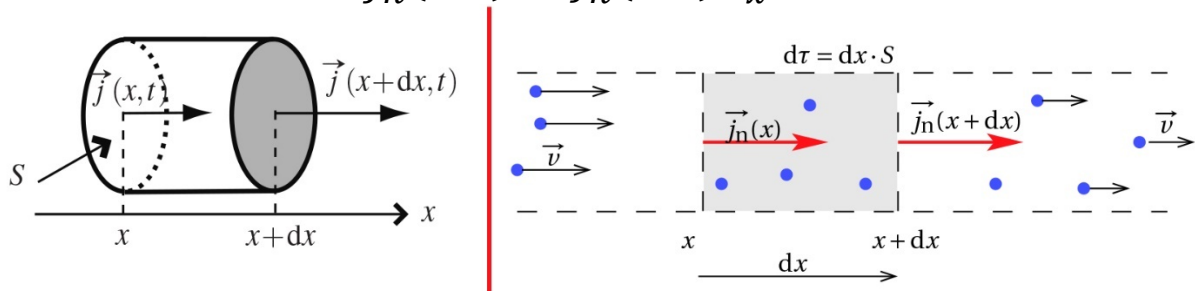
$$\begin{cases} \Delta N = N_{éch} + N_c \\ dN = \delta N_{éch} + \delta N_c \end{cases}$$

II-2) Bilans de particules à une dimension

a) Présentation

On considère un milieu dans lequel la diffusion se fait suivant une seule direction $\vec{u}_x$ (mais cela pourrait être $\vec{u}_r$). Le vecteur densité de courant est alors :

$$\vec{j}_n(x, t) = j_n(x, t) \vec{u}_x$$



On effectue un bilan de particules sur le système Σ de volume $d\tau = Sdx$, entre les dates t et $t+dt$ tel que :

$$dN = \delta N_{\text{éch}} + \delta N_c$$

- La variation de particules entre t et $t+dt$ peut s'écrire :

$$\begin{aligned} dN &= \delta N(t+dt) - \delta N(t) \\ \Leftrightarrow dN &= n(x, t+dt)d\tau - n(x, t)d\tau \end{aligned}$$

Or :

$$\begin{aligned} n(x, t+dt) &= n(x, t) + \frac{\partial n}{\partial t} dt + o(dt) \sim n(x, t) + \frac{\partial n}{\partial t} dt \\ \Rightarrow dN &= \frac{\partial n}{\partial t} dt d\tau \quad (1) \end{aligned}$$

- Intéressons-nous au terme d'échange :

Σ reçoit des particules en x , comptées positivement car reçues (elles entrent dans le volume Σ), et en perd en $x+dx$, comptées négativement car perdues (elles sortent du volume Σ).

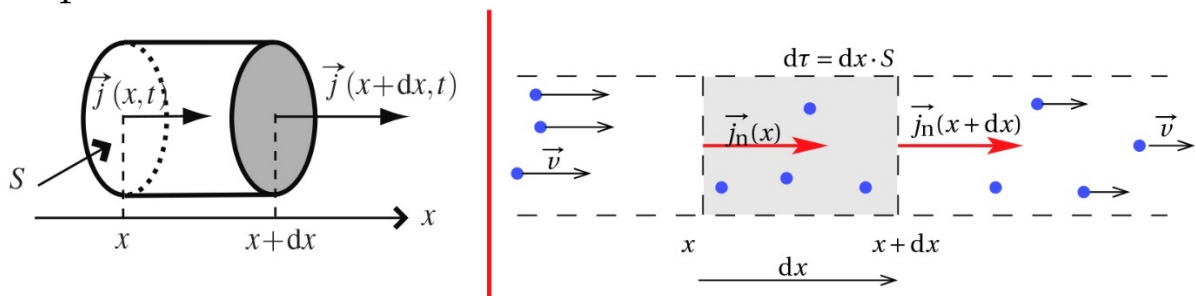
$$\begin{aligned} \delta N_{\text{éch}} &= (\phi_n(x, t) - \phi_n(x+dx, t))dt \\ \Leftrightarrow \delta N_{\text{éch}} &= -\frac{\partial \phi_n}{\partial x} dx dt \quad (2) \end{aligned}$$

- Intéressons-nous au terme de création que l'on écrit :

$$\delta N_c = \underbrace{\alpha(x, t)}_{m^{-3}s^{-1}} d\tau dt \quad (3)$$

Où $\alpha(x, t) = \alpha_p(x, t) - \alpha_d(x, t)$ est le taux de production par unité de temps et de volume.

b) Équation de conservation en coordonnées cartésiennes.



On effectue un bilan de particules sur le système Σ de volume $d\tau = Sdx$, entre les dates t et $t+dt$ tel que :

$$dN = \delta N_{\text{éch}} + \delta N_c$$

$$\Leftrightarrow (n(x, t + dt) - n(x, t)d\tau) \\ = (\phi_n(x, t) - \phi_n(x + dx, t))dt + \alpha(x, t)d\tau dt$$

Vu que dx et dt sont des grandeurs infinitésimales :

$$\frac{\partial n}{\partial t} dtd\tau = -\frac{\partial \phi_n}{\partial x} dxdt + \alpha(x, t)d\tau dt$$

Or en coordonnées cartésiennes :

$$\begin{cases} d\tau = Sdx \\ \phi_n = j_n S \text{ où } S = cste \end{cases} \\ \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial x} + \alpha(x, t)$$

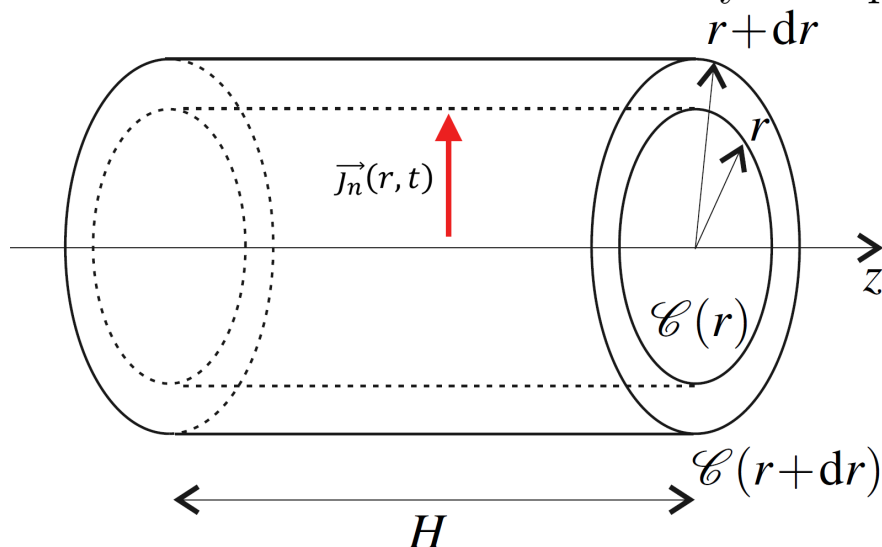
Le bilan de matière à une dimension suivant (Ox) en présence de termes de création amène à l'équation de conservation :

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_n(x, t)}{\partial x} + \underbrace{\alpha(x, t)}_{m^{-3}s^{-1}}$$

En absence de termes de créations le bilan s'écrit :

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_n(x, t)}{\partial x}$$

c) Équation de conservation en coordonnées cylindriques



On va effectuer la même démonstration sur un système $d\tau$ compris entre deux cylindres $C(r)$ et $C(r + dr)$.

$$\begin{aligned}
 dN &= \delta N_{\text{éch}} + \delta N_c \\
 \Leftrightarrow (n(r, t + dt) - n(r, t)d\tau) \\
 &= (\phi_n(r, t) - \phi_n(r + dr, t))dt + \alpha(r, t)d\tau dt
 \end{aligned}$$

Vu que dr et dt sont des grandeurs infinitésimales :

$$\frac{\partial n}{\partial t} dtd\tau = -\frac{\partial \phi_n}{\partial r} drdt + \alpha(r, t)d\tau dt$$

Or en coordonnées cylindriques :

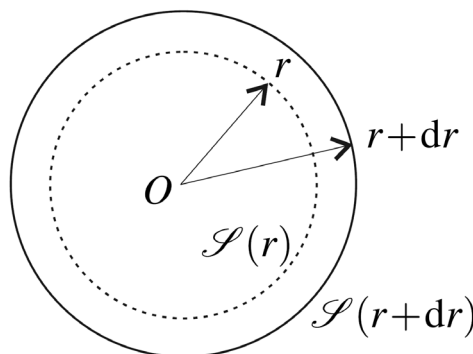
$$\begin{aligned}
 &\begin{cases} d\tau = S(r)dr = 2\pi r H dr \\ \phi_n = j_n(r, t)S(r) \text{ où } S(r) = 2\pi r H \neq \text{cste} \end{cases} \\
 \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} 2\pi r H dr &= -\frac{\partial(j_n(r, t)2\pi r H)}{\partial r} dr + \alpha(r, t)2\pi r H dr \\
 \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} &= -\frac{1}{r} \frac{\partial(j_n(r, t)r)}{\partial r} + \alpha(r, t)
 \end{aligned}$$

Le bilan de matière en coordonnées cylindriques pour un flux radial de particules en présence de termes de création amène à l'équation de conservation :

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(rj_n(r, t))}{\partial r} + \alpha(r, t)$$

On retiendra que la principale différence avec la démonstration en coordonnées cartésiennes réside dans le fait que la surface d'entrée et de sortie du système dépend de r .

d) Équation de conservation en coordonnées sphériques



On va effectuer la même démonstration sur un système $d\tau$ compris entre deux sphères $S(r)$ et $S(r + dr)$.

Bilan de particules : $dN = \delta N_{éch} + \delta N_c$

$$\Leftrightarrow (n(r, t + dt) - n(r, t))d\tau = (\phi_n(r, t) - \phi_n(r + dr, t))dt + \alpha(r, t)d\tau dt$$

Vu que dr et dt sont des grandeurs infinitésimales :

$$\frac{\partial n}{\partial t} dtd\tau = -\frac{\partial \phi_n}{\partial r} drdt + \alpha(r, t)d\tau dt$$

Or en coordonnées sphériques :

$$\begin{cases} d\tau = S(r)dr = 4\pi r^2 dr \\ \phi_n = j_n(r, t)S(r) \text{ où } S(r) = 4\pi r^2 \neq cste \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} 4\pi r^2 dr = -\frac{\partial(j_n(r, t)4\pi r^2)}{\partial r} dr + \alpha(r, t)4\pi r^2 dr$$

$$\Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial(j_n(r, t)r^2)}{\partial r} + \alpha(r, t)$$

Le bilan de matière en coordonnées sphériques pour un flux radial de particules en présence de termes de création amène à l'équation de conservation :

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 j_n(r, t))}{\partial r} + \alpha(r, t)$$

II-3) Cas général

D'après le formulaire sur l'opérateur divergence :

Cartésiennes	Cylindriques	Sphériques
$\text{div } \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$	$\text{div } \vec{A} = \frac{1}{r} \frac{\partial(rA_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$	$\text{div } \vec{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\sin \theta A_\theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(A_\phi)}{\partial \phi}$

On remarque que le second terme de nos équations de conservation

à une dimension peut s'écrire plus simple sous la forme :

$$\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_n(M, t) = \alpha(M, t)$$

On admettra la généralisation de ce résultat dans le cas d'une géométrie quelconque.

Dans le cas d'une géométrie quelconque, l'équation de conservation s'écrit :

- En présence de sources :

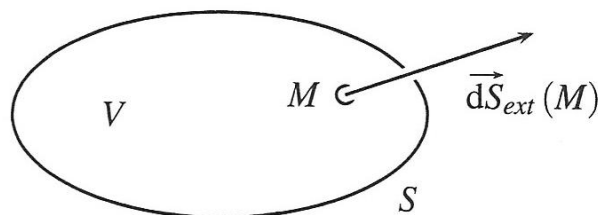
$$\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_n(M, t) = \alpha(M, t)$$

- En absence de sources :

$$\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_n(M, t) = 0$$

II-4) Bilan global de particules

On étudie un volume Σ , immobile et indéformable, de volume V , de surface S . Le nombre de particules qu'il contient varie, car il en reçoit à travers ses frontières et, de plus, α particules sont créées par unité de temps et de volume, en tout point à l'intérieur.



Soit $N(t)$ le nombre de particules dans Σ à la date t :

$$N(t) = \iiint_V n(M, t) d\tau$$

Et à $t+dt$:

$$N(t + dt) = \iiint_V n(M, t + dt) d\tau$$

D'où :

$$\begin{aligned} dN &= \iiint_v (n(M, t + dt) - n(M, t)) d\tau \\ &\Rightarrow dN \sim \iiint_v \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} dt d\tau \end{aligned}$$

Par sa frontière le volume $d\tau$ reçoit de l'extérieur :

$$\delta N_{\text{éch}} = - \oint_S \vec{J}_n \cdot \overrightarrow{dS_{\text{ext}}} dt$$

Le signe moins devant l'intégrale double est indispensable pour compter positivement les particules qui entrent dans le volume, et négativement celles qui en sortent : $\overrightarrow{dS_{\text{ext}}}$ est orienté vers l'extérieur alors que les particules sont comptées positivement lorsqu'elles se dirigent vers l'intérieur de Σ . Le sens positif se révèle être $-\overrightarrow{dS_{\text{ext}}}$.

Si on tient compte d'un terme de création :

$$\delta N_c = \iiint_V \alpha d\tau dt$$

Avec le théorème d'Ostrogradski :

$$dN = - \iiint_V \text{div}(\vec{J}_n) d\tau dt + \iiint_V \alpha d\tau dt$$

Le bilan de particules devient donc :

$$\begin{aligned} \iiint_V \frac{\partial n}{\partial t} dt d\tau &= \iiint_V (\alpha - \text{div}(\vec{J}_n)) d\tau dt \\ \Leftrightarrow \iiint_V \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}_n) - \alpha \right) dt d\tau &= 0 \end{aligned}$$

Cette égalité est vraie pour tout volume V , par conséquent :

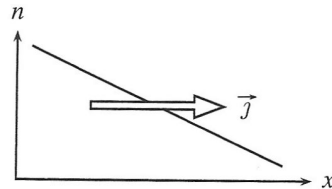
$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}_n) = \alpha$$

Bien entendu, on retrouve le même résultat qu'auparavant.

III - Loi de Fick

III-1) Énoncé

On considère un volume dont la densité particulaire ne dépend que de l'abscisse x , de telle manière que la densité particulaire $n(x, t)$ a l'allure de la figure.



On observe expérimentalement que les particules se déplacent des zones de forte concentration vers celles de faible concentration : $\vec{J}$ est donc orienté dans la direction du vecteur.



De plus, plus le déséquilibre en concentration est important, plus le nombre de particules déplacées est important. Ainsi on modélise $\vec{J}_n$ par :

Loi de Fick à une dimension suivant (Ox) :

$$\vec{J}_n = -D \frac{\partial n}{\partial x} \vec{u}_x$$

Loi de Fick à trois dimensions :

$$\underbrace{\vec{J}_n}_{m^{-2}s^{-1}} = - \underbrace{D}_{m^2s^{-1}} \underbrace{\overrightarrow{\text{grad } n}}_{m^{-4}}$$

D est appelée le coefficient de diffusion.

Cette loi est phénoménologique, c'est-à-dire qu'elle modélise le phénomène expérimental dont elle est issue. De plus, le signe moins décrit que la diffusion de particules a lieu des zones de forte concentration vers celles de faible concentration.

Type de diffusion	Molécules dans les gaz	Molécules dans un liquide	Atomes dans un solide
$[D]/m^2s^{-1}$	10^{-6} à 10^{-4}	10^{-12} à 10^{-8}	10^{-30} à 10^{-16}
Type de diffusion	Vapeur d'eau dans l'air	Sucre dans l'eau	Al dans le cuivre
$[D]/m^2s^{-1}$	$22 \cdot 10^{-6}$	$0,52 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-30}$

III-2) Limites de validité de la loi de Fick

La loi de Fick est un modèle phénoménologique. Elle ne décrit plus les volumes dans lesquels :

- Si $\overrightarrow{grad} n$ est trop important $\overrightarrow{j}_n$ n'est plus proportionnel à $\overrightarrow{grad} n$
- Si $\overrightarrow{grad} n$ varie trop vite dans le temps, la proportionnalité entre $\overrightarrow{j}_n$ et $\overrightarrow{grad} n$ n'est plus instantanée.
- Cas des milieux anisotropes : D dépend de la direction de l'espace.

IV - Régime stationnaire

IV-1) En absence de sources internes

En absence de sources internes le bilan de particules s'écrit :

$$dN = \delta N_{éch}$$

En régime stationnaire :

$$dN = \frac{\partial n}{\partial t} dt d\tau = 0$$

Donc en régime stationnaire :

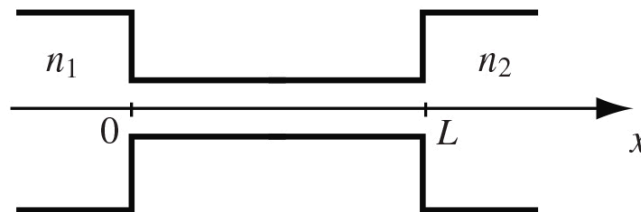
$$\delta N_{éch} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \phi_n}{\partial x} = 0 \Rightarrow \text{div } \overrightarrow{j}_n = 0$$

D'après le théorème de Green-Ostrogradsky :

$$\operatorname{div} \vec{J}_n = 0 \stackrel{G.O}{\Rightarrow} \oint_S \vec{J}_n \cdot \vec{dS} = 0$$

En régime stationnaire, le flux de $\vec{J}_n$ à travers une surface fermée est nul. (en absence de sources internes). **On dit que $\vec{J}_n$ est à flux conservatif.**

IV-2) Application



Soit un tube de longueur L établissant la communication entre deux réservoirs dans lesquels un soluté est aux concentrations constantes n_1 et n_2 . On cherche la concentration en soluté dans le tube, en faisant les hypothèses suivantes :

- On se place en régime stationnaire tel que : $n(M, t) = n(x)$
- Absence de sources : $\alpha(M, t) = 0$

Donc :

$$\operatorname{div} \vec{J}_n = 0 \Rightarrow \begin{cases} \oint_S \vec{J}_n \cdot \vec{dS} = 0 \\ \frac{\partial j_{n,x}}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

Si on envisage un volume $d\tau = Sdx$ alors :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \iint_{S(x)} j_n(x) dS_x &= \iint_{S(x+dx)} j_n(x+dx) dS_{x+dx} \\ &\Rightarrow \phi_{entrant} = \phi_{sortant} \end{aligned}$$

En effet $\vec{dS}_{latéral} \perp \vec{J}_n$

Ici la formule précédente, prend une forme simpliste :

$$j_n = cste \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial x} = cste \Rightarrow n(x) = Ax + B \text{ où } \begin{cases} n(0) = n_1 \\ n(L) = n_2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} n(x) = \frac{n_2 - n_1}{L} x + n_1 \\ \vec{J}_n = D \frac{n_1 - n_2}{L} \vec{u}_x \Rightarrow \phi = DS \frac{n_1 - n_2}{L} \end{cases}$$

On vérifie sur cet exemple que : $\phi = cste$

V – Equation de diffusion

V-1) Formulation

En coordonnées cartésiennes on a démontré :

$$\begin{cases} \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial j_n(x, t)}{\partial x} \\ \vec{J}_n(x, t) = -D \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \vec{u}_x \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$$

Et dans les autres coordonnées on obtient :

$$\begin{cases} \frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right) & \text{cylindriques} \\ \frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right) & \text{sphériques} \end{cases}$$

Or :

Cartésiennes	Cylindriques	Sphériques
$\Delta f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$	$\Delta f = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$	$\Delta f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}$

Grâce au formulaire, on remarque que le second terme est le laplacien scalaire à une dimension en coordonnées cartésiennes. De même on le vérifie en coordonnées cylindriques et sphériques.

L'équation de la diffusion de particules en absence de termes de création :

$$\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} = D \Delta n(M, t)$$

Et en présence de termes de création :

$$\underbrace{\frac{\partial n(M, t)}{\partial t}}_{m^{-3}s^{-1}} = \underbrace{D}_{m^2s^{-1}} \underbrace{\Delta n(M, t)}_{m^{-5}} + \alpha(M, t)$$

Remarque :

- On peut aussi retrouver ce résultat à partir du bilan de matière à trois dimensions :

$$\begin{cases} \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_n(x, t) = 0 \\ \vec{J}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}} n(x, t) \end{cases} \Rightarrow \underbrace{\frac{\partial n(M, t)}{\partial t}} = D \Delta n(M, t)$$

V-2) Solution en ordre de grandeur

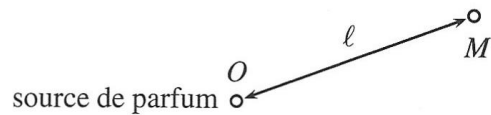
On considère une bouteille de parfum ouverte dans une pièce sans

aucun courant d'air. L'odeur de parfum se répand à travers la pièce car les molécules de parfum, volatile, diffusent dans l'air. Au bout de combien de temps toute la pièce sent le parfum ?

On répond à cette question en ordre de grandeur. Pour cela on introduit des grandeurs caractéristiques τ et l . Travailler en ordre de grandeur revient à remplacer les dérivées par des taux d'accroissement grossièrement évalués :

$$\begin{cases} l = \text{longueur caractéristique de diffusion} \\ \tau = \text{temps caractéristique de diffusion} \end{cases}$$

A l'aide de ces grandeurs :



$$\begin{cases} \text{L'ordre de grandeur de } \frac{\partial n}{\partial t} \text{ est } \frac{n^*}{\tau} \\ \text{L'ordre de grandeur de } \Delta n \text{ est } \frac{n^*}{l^2} \end{cases}$$

L'équation de la diffusion devient en ordre de grandeur :

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} \xrightarrow{\text{ordre de grandeur}} \frac{n}{\tau} = D \frac{n}{l^2}$$

D'où le lien entre les grandeurs caractéristiques :

$$\tau \sim \frac{l^2}{D} \text{ ou } l \sim \sqrt{D\tau}$$

$$\begin{cases} \text{Si } l = 1 \text{ m et } D_{\text{gaz}_1/\text{air}} = 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \Rightarrow \tau = 1 \text{ j} \\ \text{Si } l = 3 \text{ cm et } D_{\text{sucres}/\text{café}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \Rightarrow \tau = 21 \text{ j} \end{cases}$$

Heureusement, la convection accélère le mouvement des molécules. (A vos cuillères...)

V-3) Nombre de Péclet

En phase gazeuse ou liquide, la diffusion coexiste en général avec la convection. De ces deux modes de transport, quel est le plus efficace ?

On a vu :

$$\begin{cases} \overrightarrow{j_{n,diff}} = -D \overrightarrow{grad}(n) \Rightarrow j_{diff} \sim D \frac{n}{l} \\ j_{n,conv} \sim n U \text{ où } U \text{ vitesse d'écoulement} \end{cases}$$

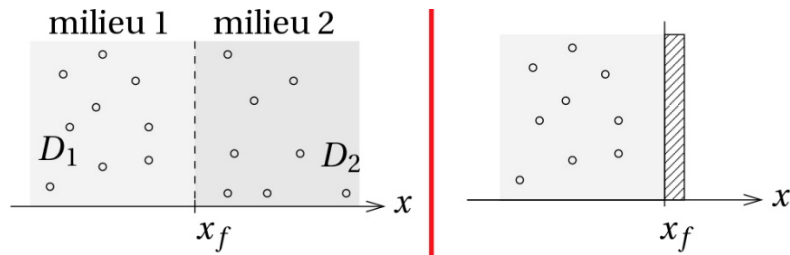
Les deux phénomènes sont comparés avec le nombre de Péclet :

$$P_e = \frac{j_{conv}}{j_{diff}} = \frac{Ul}{D}$$

Le nombre de Péclet est l'analogie du nombre de Reynolds, défini en mécanique des fluides :

- Si $P_e \gg 1$ alors c'est la convection qui l'emporte, sinon c'est la diffusion.

V-4) Conditions aux limites



À l'interface entre deux milieux de coefficient de diffusivité D différents, on observe un transfert de particules du milieu 1 au milieu 2 ou inversement. L'interface qui les sépare est une surface mathématique, d'épaisseur nulle, qui ne peut donc pas stocker de particules. Toutes les particules qui quittent le milieu 1 se retrouvent dans le milieu 2. Ainsi, le flux de particules dans le milieu 1 est identique au flux de particules dans le milieu 2 en x_f .

Continuité du flux à la frontière :

$$\phi(x_f^-) = \phi(x_f^+) \Leftrightarrow j_n(x_f^-) = j_n(x_f^+)$$

Si le milieu de diffusion est un domaine fini dont les bords ne laissent pas diffuser les particules, la continuité du flux impose :

$$\phi(x_f^-) = \phi(x_f^+) = 0$$

V-5) Exemple non stationnaire

Une tache d'encre est déposée sur un papier filtre ; elle s'élargit progressivement sous l'effet de la diffusion.

- Hypothèse : modèle unidimensionnel, la densité en particules colorées s'écrit : $n(x,t)$
- Conditions initiales : le colorant est disposé initialement en $x = 0$: $n(x,0) = 0$ si $x \neq 0$
- Conditions aux limites : le colorant progresse à vitesse finie : $n(\infty, t) = n(-\infty, t) = 0$

La solution de l'équation de diffusion avec ces conditions aux limites est :

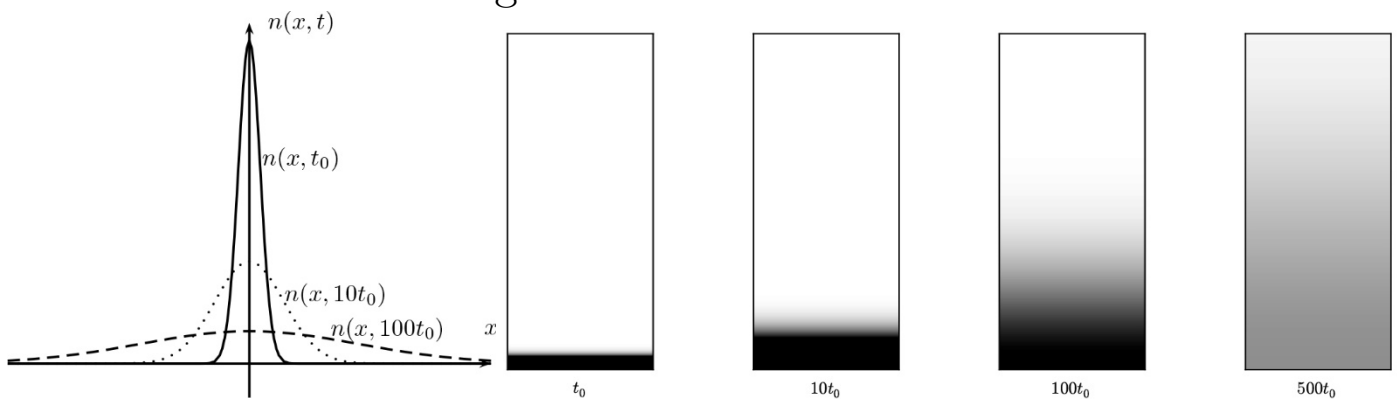
$$n(x, t) = \frac{A}{\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, A \text{ dépend des CI}$$

La tâche d'encre s'étale lentement, ... la largeur de la courbe est en gros multipliée par 3 chaque fois que la durée est multipliée par 10.

La largeur de la tache peut être défini à l'instant t par :

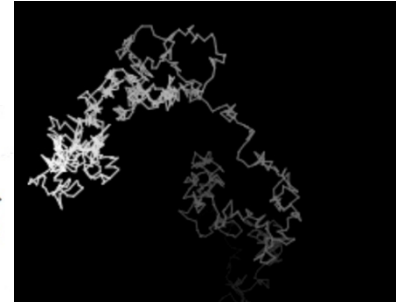
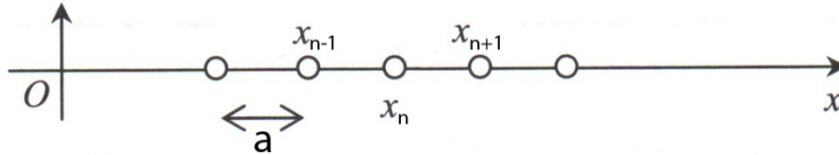
$$\begin{aligned} n\left(\frac{L}{2}, t\right) &= \frac{n(0, t)}{10} \Rightarrow e^{-\frac{L^2}{16Dt}} = \frac{1}{10} \\ &\Rightarrow \frac{L^2}{16Dt} = \ln(10) \\ &\Rightarrow L = 4 \sqrt{\ln(10) Dt} \end{aligned}$$

Elle croît comme la racine carrée du temps. On retrouve le résultat vu en ordre de grandeur.



VI – Approche microscopique

VI-1) Marche au hasard



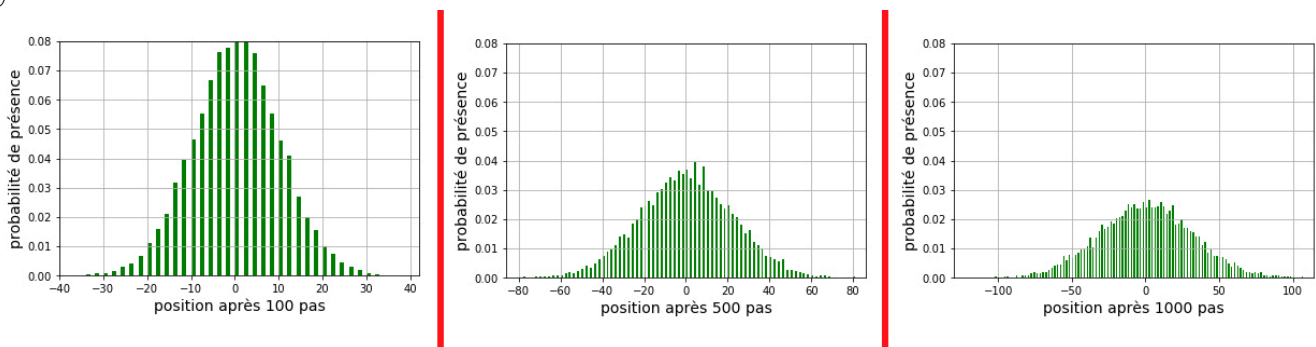
Un atome A se déplace selon l'axe Ox, que l'on décrit par une chaîne unidimensionnelle infinie de sites d'abscisse $x_n = na$, où n est un entier relatif. L'atome met une durée τ pour sauter d'un site à l'un de ses deux plus proches voisins avec la même probabilité, égale à $\frac{1}{2}$.

Soit $p(x_n, t)$ la probabilité pour A d'être en x_n à l'instant t en étant partie de O.

Si à l'instant $t+\tau$, la particule est en x_n , c'est qu'à l'instant t, elle était soit en x_{n-1} , soit en x_{n+1} , avec une même probabilité.

$$\Rightarrow p(x_n, t + \tau) = \frac{p(x_{n-1}, t) + p(x_{n+1}, t)}{2}$$

En partant d'une molécule située à l'instant $t = 0$ en $x = 0$, l'évolution de $p(x_n, t)$ est représentée à l'aide d'un programme python.



On notera la ressemblance entre ces courbes et celles qui représentaient la densité de particules dans le cas de l'étalement d'une tache d'encre.

V-2) Coefficient de diffusion

On suppose que a est très faible devant les dimensions macroscopiques. On peut alors définir une fonction $p(x, t)$ coïncidant avec $p(x_n, t)$ pour tout n , définie pour tout x .

On peut alors écrire :

$$\begin{cases} p(x_{n+1}, t) = p(x_n, t) + \frac{\partial p}{\partial x} a + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} a^2 + o(a^2) \\ p(x_{n-1}, t) = p(x_n, t) - \frac{\partial p}{\partial x} a + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} a^2 + o(a^2) \\ p(x_n, t + \tau) = p(x_n, t) + \tau \frac{\partial p}{\partial t} + o(\tau) \end{cases}$$

Or

$$\begin{aligned} p(x_n, t + \tau) &= \frac{p(x_{n-1}, t) + p(x_{n+1}, t)}{2} \\ \Rightarrow \tau \frac{\partial p}{\partial t} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} a^2 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{a^2}{2\tau} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \end{aligned}$$

La probabilité de trouver la particule à l'instant t à l'abscisse x est donc solution d'une équation de la diffusion avec le coefficient de diffusion :

$$D = \frac{a^2}{2\tau}$$

Considérons maintenant un grand nombre d'atomes, de densité volumique $n(x, t)$. Les atomes étant indépendants, le mouvement de l'un d'entre eux n'est pas entravé par celui des autres atomes. Dans ce cas la densité particulière $n(x, t)$ vérifie la même équation que la probabilité $p(x, t)$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{a^2}{2\tau} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

Le modèle peut être étendu à un milieu gazeux.

$$\left\{ \begin{array}{l} a = l \text{ où } l : \underbrace{\text{libre parcours moyen}}_{\text{distance entre 2 chocs successifs}} \\ \tau = \frac{l}{u} \text{ où } u : \text{vitesse quadratique moyenne des particules} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow D = \frac{a^2}{2\tau} = \frac{lu}{2}$$

Le coefficient de diffusion est relié aux grandeurs microscopiques par :

$$\underbrace{D}_{m^2 s^{-1}} = \frac{1}{2} \underbrace{l}_{\text{à 1D}} \underbrace{u}_{m s^{-1}}$$

Dans une diffusion à trois dimensions, par la présence de 4 directions possibles supplémentaires le coefficient $\frac{1}{2}$ devient $\frac{1}{6}$.

Exemple :

Dans le cas d'un gaz :

$$\left\{ \begin{array}{l} l = 10^{-7} m \\ u = 500 m s^{-1} \end{array} \right. \Rightarrow D = 2.10^{-5} m^2 s^{-1}$$

On retrouve le bon ordre de grandeur.