

DIFFUSION DE PARTICULES

LA DIFFUSION DE PARTICULES est un cas particulier de ce qui est qualifié en physique de « phénomène de transport », qui décrit le déplacement d'une grandeur extensive sous l'effet d'une inhomogénéité spatiale d'une grandeur intensive.

Le premier phénomène de transport à avoir été mathématisé est le transfert thermique par conduction, sous l'effet d'une inhomogénéité spatiale de la température : l'énergie thermique se propage des zones plus chaudes vers les zones plus froides, selon des lois connues sous le noms de lois de Fourier. La loi de la diffusion thermique, introduite par Jean-Baptiste BIOT en 1804, a été mise en évidence expérimentalement en 1822 par Joseph FOURIER, qui en a ensuite fait le traitement mathématique complet.

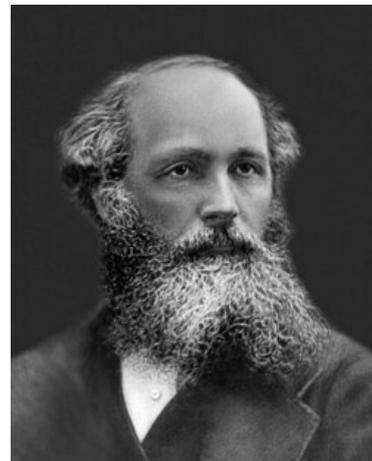
Pour la diffusion des particules sous l'effet d'une inhomogénéité de concentration, des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration, Adolph FICK a proposé en 1855 une loi analogue à la loi de Fourier. Notons que Georg OHM s'est ensuite inspiré de ces deux lois pour proposer la loi décrivant le transport de charge sous l'effet d'une différence de potentiel.

L'analogie entre les lois régissant tous les phénomènes de transport est très fructueuse, puisque le traitement mathématique est le même. Tous les résultats obtenus pour l'un de ces phénomènes est généralisable aux autres (avec parfois des aménagements). En particulier, les notions de potentiel, de flux et de résistance sont communes.

Les justifications théoriques des lois phénoménologiques de transport n'ont été faites qu'à la fin du 19^e siècle et au début du 20^e siècle, avec en particulier des travaux de James Clerk MAXWELL, Albert EINSTEIN et Jean PERRIN pour ce qui concerne la diffusion de particules.



Adolph FICK (1829 - 1901)
physiologiste allemand



James Clerk MAXWELL (1831 - 1879)
physicien écossais

Plan du chapitre

1 Transport par diffusion	3
1.1 Convection et diffusion	3
1.2 Densité volumique de particules	4
1.3 Flux de particules	6
1.4 Loi phénoménologique de Fick	7
1.5 Durée caractéristique de la diffusion	8
2 Bilan de particules en régime stationnaire sans source ni puits	9
2.1 Flux en régime stationnaire sans source ni puits	9
2.2 Mise en équation du phénomène de diffusion	11
2.3 Régime stationnaire en géométrie axiale	12
2.4 Régime stationnaire en géométrie sphérique	14
2.5 Régime stationnaire en géométrie cylindrique	16
3 Bilan de particules en régime stationnaire avec source ou puits	18
3.1 Source et puits	18
3.2 Bilan de particules en régime stationnaire	18
3.3 Exemple en géométrie axiale avec terme de puits	20
3.4 Exemple en géométrie sphérique avec terme de source	22

Programme officiel – Premier semestre – **Thème T – phénomènes de transport**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
Modèle phénoménologique de transport de matière Flux convectif et flux diffusif de particules.	Distinguer un transport de matière diffusif d'un transport convectif.
Loi phénoménologique de Fick donnant le flux diffusif en fonction de la dérivée de la densité volumique de particules par rapport à une seule coordonnée spatiale, à travers une surface plane, cylindrique ou sphérique, adaptée à la géométrie considérée. Coefficient de diffusion.	Discuter des dépendances du flux de particules à travers une membrane en fonction de ses paramètres géométriques (épaisseur et surface de la membrane) et physique (nature du milieu) en lien avec des applications biologiques. Citer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion dans un gaz ou d'une espèce dissoute en solution aqueuse dans les conditions usuelles.
Loi d'échelle liant les échelles caractéristiques spatiales et temporelles et le coefficient de diffusion. Bilan de particules en régime stationnaire ou quasi-stationnaire.	Exploiter la loi d'échelle liant les échelles caractéristiques spatiales et temporelles et le coefficient de diffusion. Établir un bilan de particules éventuellement en présence de sources internes. Exploiter la conservation du flux de particules en régime stationnaire et en l'absence de sources internes.

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Transport par diffusion

1.1 Convection et diffusion

La diffusion de particules est facile à mettre en évidence : dans un récipient plein d'un liquide au repos et incolore, on laisse tomber une goutte d'un colorant. On constate que la coloration s'étend progressivement à la totalité du liquide, dont la couleur devient uniforme au bout d'un temps très long.



FIGURE 1 – Diffusion d'un colorant dans un liquide incolore.

Auteur : Bruce Blauss, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Blausen_0315_Diffusion.png

La diffusion ne doit pas être confondue avec la convection. Celle-ci correspond à un transport de matière dû à un mouvement d'ensemble. Par exemple, l'eau d'un nuage est transportée par convection : le nuage se déplace parce que l'air dans lequel il se trouve se déplace. La direction dans laquelle une espèce est transportée par convection est celle du mouvement d'ensemble de son milieu support.

La diffusion est un transport de matière sans mouvement d'ensemble. Elle a lieu dans un **milieu support immobile à l'échelle macroscopique** ; ce milieu peut être gazeux, liquide ou solide. C'est le cas d'une molécule odorante qui se répand dans une pièce, par diffusion dans l'air immobile, ou d'une substance colorée qui diffuse dans tout le volume d'un liquide immobile. Dans tous les cas, le processus part d'une situation d'inhomogénéité de la concentration en une substance et tend vers une situation où cette substance est uniformément répartie dans tout le volume du milieu support.

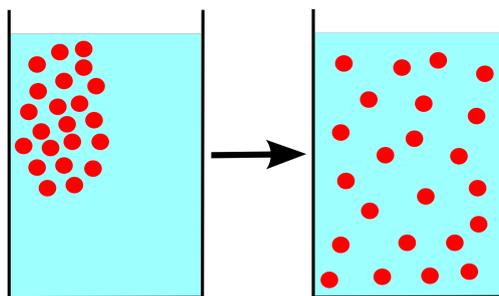


FIGURE 2 – La diffusion tend à homogénéiser le milieu.

Auteur : JrPol, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4586487>

La diffusion, causée par une inhomogénéité de la concentration d'une espèce dans un milieu support, s'opère exclusivement par l'agitation aléatoire à l'échelle moléculaire, qui tend statistiquement à répartir uniformément chaque type de molécule dans l'espace disponible. Il s'agit donc d'un processus passif : il n'y a aucune « force » particulière qui assure la diffusion. L'agitation aléatoire mène, à la suite de multiples chocs successifs et ayant lieu au hasard et après un temps assez long, vers l'état statistiquement le plus probable, qui correspond à une répartition uniforme de toutes les substances dans tout le volume disponible.

1.2 Densité volumique de particules

1.2.1 Définition

On appelle **densité volumique de particules** ou **densité particulaire** n^* d'une espèce le nombre de molécules N de cette espèce par unité de volume V :

$$n^* = \frac{N}{V} \quad (1)$$

Le nombre de particules étant un nombre, la densité particulaire est en m^{-3} . C'est une grandeur intensive, qui dépend *a priori* du lieu et de la date : $n^*_{(x,y,z,t)}$.

La concentration particulaire est la grandeur habituelle utilisée dans les phénomènes de diffusion. Elle peut être reliée avec la grandeur habituellement utilisée en chimie, la concentration C en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (les chimistes utilisant le litre plutôt que le m^3 :

$$n = \frac{N}{\mathcal{N}_A} \Rightarrow C = \frac{n^*}{\mathcal{N}_A}$$

Du fait de sa définition, les concentrations particulières correspondent souvent à des quantités très grandes. Par exemple, dans une solution de saccharose à la concentration massique $c = 200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, et sachant que la masse molaire du saccharose est : $M = 342,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la densité volumique de saccharose est :

$$n^* = \mathcal{N}_A \times C = \mathcal{N}_A \times \frac{c}{M} = 6 \cdot 10^{23} \times \frac{200 \cdot 10^3}{342,3} = 3,5 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$$

1.2.2 Densité particulaire dans le cas d'une symétrie axiale

Si la diffusion se fait uniquement le long d'un axe (O, \vec{u}_x) , la symétrie est dite axiale. La densité volumique de particules est invariante par rotation autour de l'axe x .

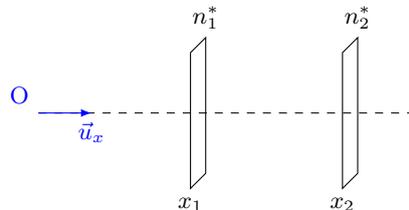


FIGURE 3 – Diffusion en symétrie axiale.

C'est le cas de la diffusion dans un tuyau ou dans un pore, où \vec{u}_x est l'axe du pore. C'est aussi le cas lors du passage à travers une membrane plane qui sépare deux compartiments; \vec{u}_x est alors la direction normale à la membrane¹.

En symétrie axiale, la densité volumique de particules ne dépend que de l'abscisse et du temps : $n^*_{(x,t)}$. En régime stationnaire, elle ne dépend que de x : $n^*_{(x)}$.

1. C'est l'équivalent de la conduction thermique le long d'une barre ou à travers un mur.

1.2.3 Densité particulière dans le cas d'une symétrie sphérique

Un problème est dit à symétrie sphérique si les propriétés du phénomène sont identiques en tout point de toute surface sphérique centrée sur un point O . L'objet représentatif de la symétrie sphérique est l'oignon, constitué de couches (approximativement) sphériques empilées les unes dans les autres.

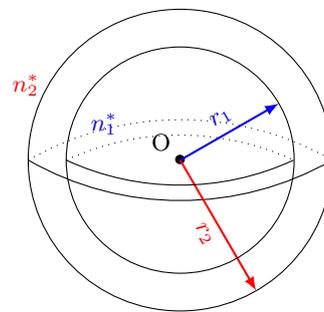
Si la symétrie est sphérique autour du point O , la densité volumique de particules $n_{r_1}^*$ est la même en n'importe quel point à la distance r_1 de O , quelle que soit la direction dans laquelle on se trouve, autrement dit en n'importe quel point de la surface sphérique de rayon r_1 . En revanche, elle n'est *a priori* pas la même qu'en un point à la distance r_2 de O . Ces deux points sont sur deux « couches d'oignon » différentes.

Par ailleurs, **si le problème est à symétrie sphérique, le flux est radial**, c'est-à-dire qu'il est orienté selon les rayons issus de O . En outre, aucune direction de propagation autour de O n'est privilégiée par rapport aux autres. Le flux à une distance donnée de O est donc le même le long de n'importe quel rayon.

Un exemple de symétrie sphérique est la propagation des photons émis par le Soleil de façon identique dans toutes les directions de l'espace². Le panneau solaire d'un satellite (correctement orienté vers le Soleil) reçoit toujours la même quantité de photons s'il se déplace sur une surface sphérique centrée sur le Soleil, qu'il soit situé entre le Soleil et Sirius ou entre le Soleil et Aldébaran.



(a) oignon



(b) symétrie sphérique

FIGURE 4 – Représentation d'un problème à symétrie sphérique.

En première approximation, la diffusion en symétrie sphérique peut être utilisée pour modéliser la diffusion à travers la membrane d'une cellule. On peut aussi l'utiliser pour modéliser la diffusion d'une molécule odorante dans l'air et dans toutes les directions autour d'un point (par exemple un fruit).

En symétrie sphérique, la diffusion se fait radialement à partir d'un axe O le long des rayons d'une sphère centrée en O ; en conséquence, la densité volumique de particules est invariante par rotation autour du centre O , et elle ne dépend que de la distance au centre et du temps : $n_{(r,t)}^*$. En régime stationnaire, elle ne dépend que de la distance au centre : $n_{(r)}^*$.

1.2.4 Densité particulière dans le cas d'une symétrie cylindrique

Un problème est dit à symétrie cylindrique si les propriétés du phénomène sont identiques en tout point de toute surface cylindrique centrée sur un axe (Δ). L'objet représentatif de la symétrie cylindrique est le poireau, constitué de couches (approximativement) cylindriques empilées les unes dans les autres.

Si la symétrie est cylindrique autour de l'axe (Δ), la densité volumique de particules $n_{r_1}^*$ est la même en n'importe quel point à la distance r_1 de l'axe, quelle que soit la direction dans laquelle on se trouve et quelle que soit la hauteur le long de l'axe, autrement dit en n'importe quel point de la surface cylindrique de rayon r_1 . En revanche, elle n'est *a priori* pas la même qu'en un point à la distance r_2 de O . Ces deux points sont sur deux « couches de poireau » différentes.

Par ailleurs, **si le problème est à symétrie cylindrique, le flux est radial**, c'est-à-dire qu'il est orienté selon les normales à l'axe (Δ). En outre, aucune direction de propagation autour de l'axe n'est privilégiée par rapport aux autres. Le flux à une distance donnée de l'axe est donc le même le long de n'importe quel rayon.

2. Les photons émis par le Soleil ne correspondent pas à un processus de diffusion, puisqu'il ne s'agit pas d'une marche au hasard tendant à homogénéiser le milieu.



FIGURE 5 – Représentation d'un problème à symétrie cylindrique.

En première approximation, la diffusion de molécules odorantes émises par le tronc d'un arbre peut être étudiée en symétrie cylindrique, de même que les neutrons émis par un « crayon » d'oxyde d'uranium dans un réacteur nucléaire. La symétrie cylindrique ne peut pas représenter exactement une situation réelle, car elle suppose que le cylindre soit infini ; dans la réalité, ce qui se passe aux extrémités du cylindre n'obéit pas à une symétrie cylindrique.

En symétrie cylindrique, la diffusion se fait radialement selon des directions perpendiculaires à l'axe de symétrie (Δ) ; en conséquence, la densité volumique de particules est invariante par rotation autour de l'axe de symétrie, et elle ne dépend que de la distance à l'axe et du temps : $n_{(r,t)}^*$. En régime stationnaire, elle ne dépend que de la distance à l'axe de symétrie : $n_{(r)}^*$.

1.3 Flux de particules

Le flux de particules à travers une surface S est le nombre de particules traversant cette surface par unité de temps :

$$\Phi = \frac{\delta N}{dt}$$

avec δN la petite quantité de particules traversant la surface pendant l'intervalle de temps dt . Le flux particulaire compte un nombre de particules (nombre sans unité) par seconde, et est donc homogène à s^{-1} .

On constate expérimentalement que le flux est dirigé des zones de faibles concentrations vers les zones de fortes concentrations, et selon des directions compatibles avec la géométrie du système.

On appelle **flux surfacique** ou densité de courant particulaire la grandeur, exprimée en $m^{-2} \cdot s^{-1}$:

$$j = \frac{\Phi}{S} \quad (2)$$

Comme le flux, le flux surfacique est orienté des zones de fortes concentrations aux zones de faibles concentrations ; ainsi défini, c'est une grandeur positive³.

Soit un flux de particules $\Phi = 3,0 \cdot 10^{22} s^{-1}$ à travers une surface sphérique de rayon R . La surface d'une sphère étant $S = 4\pi R^2$, le flux surfacique est :

$$j = \frac{\Phi}{4\pi R^2}$$

ce qui donne $j = 2,4 \cdot 10^{19} m^{-2} \cdot s^{-1}$ pour $R = 10 m$, et $j = 2,4 \cdot 10^{13} m^{-2} \cdot s^{-1}$ si $R = 10 km$.

3. En réalité, le flux surfacique est une grandeur vectorielle \vec{j} dont l'orientation indique celle du flux réel.

Soit un flux de particules $\Phi = 3,0 \cdot 10^{22} \text{ s}^{-1}$ à travers une surface cylindrique de rayon R et de hauteur $H = 1 \text{ m}$. La surface d'un cylindre (en négligeant les extrémités) vaut $S = 2\pi RH$, le flux surfacique est :

$$j = \frac{\Phi}{2\pi RH}$$

qui vaut $j = 4,8 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ si $R = 1 \text{ cm}$, et $j = 4,8 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ si $R = 10 \text{ cm}$.

Comme on s'y attend, pour un même flux total, le flux surfacique est d'autant plus petit que la surface totale est grande. Cela explique pourquoi 1 m^2 sur Mars reçoit beaucoup moins de lumière que 1 m^2 sur la Terre.

1.4 Loi phénoménologique de Fick

1.4.1 Énoncé

En 1855, le physiologiste allemand Adolf FICK a mis en évidence que le flux surfacique de particules entre deux compartiments contenant une espèce à la densité particulaire n_1^* et n_2^* et séparé d'une distance L est proportionnel au rapport $(n_1^* - n_2^*)/L$. À l'échelle microscopique, cela revient à dire que le flux surfacique de particules est proportionnel au taux de variation dans l'espace de la densité volumique de particules.

En symétrie axiale, pour une diffusion dans la direction de \vec{u}_x , le flux surfacique obéit à la **loi de Fick** :

$$j = \frac{\Phi}{S} = \pm D \frac{dn^*}{dx} \quad (3)$$

- avec un signe \ominus si le flux est dans le sens de \vec{u}_x autrement dit des x croissants,
- avec un signe \oplus si le flux est dans le sens opposé à \vec{u}_x , donc dans le sens des x décroissants.

Si la diffusion a lieu dans le sens de \vec{u}_x , c'est que \vec{u}_x est dirigé de la zone de l'espace où n^* est grande vers la zone de l'espace où n^* est plus petite, et donc n^* décroît dans le sens de \vec{u}_x , par conséquent $dn^*/dx < 0$, d'où la nécessité du signe négatif pour avoir un flux positif.

Bien entendu, si le vecteur \vec{u}_x est orienté de la zone de faible densité particulaire vers la zone de forte densité particulaire, $dn^*/dx > 0$ et il n'y a pas de signe négatif dans la formule du flux surfacique. En revanche, le flux est alors orienté dans le sens contraire de \vec{u}_x .

La loi s'adapte dans le cas des symétries sphérique et cylindrique.

En symétrie sphérique ou cylindrique la **loi de Fick** s'écrit :

$$j = \frac{\Phi}{S} = \pm D \frac{dn^*}{dr} \quad (4)$$

- avec un signe \ominus si le flux est dans le sens des r croissants, donc du centre ou de l'axe vers l'infini,
- avec un signe \oplus si le flux est dans le sens des r décroissants, donc de l'infini vers le centre ou l'axe.

1.4.2 Coefficient de diffusion

Le coefficient de proportionnalité D est le **coefficient de diffusion** ou **diffusivité**, en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il est caractéristique à la fois de l'espèce qui diffuse et du milieu support de la diffusion. En effet, une espèce donnée ne diffuse pas identiquement dans tous les milieux, et dans un milieu donné, toutes les espèces ne diffusent pas identiquement.

L'ordre de grandeur de D dépend avant tout de l'état physique de la phase support de la diffusion. Ces ordres de grandeurs, résumés ci-dessous, sont à connaître.

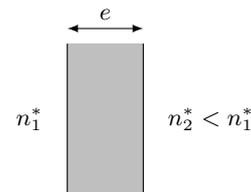
diffusion dans un ...	gaz	liquide	solide
D	$10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-30} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

TABLE 1 – Ordre de grandeur du coefficient de diffusion selon l'état physique du milieu.

1.4.3 Facteur influençant le flux

Soit une membrane biologique d'épaisseur e et de surface S , séparant un milieu de densité volumique de particules n_1^* d'un milieu de densité volumique de particules n_2^* . On montrera par la suite que dans cette situation, le flux à travers la membrane s'écrit :

$$\Phi = D \times S \times \frac{n_1^* - n_2^*}{e}$$



Le flux Φ dépend à la fois de paramètres géométriques et de paramètres physico-chimiques.

- Le flux est d'autant plus grand que la différence $n_1^* - n_2^*$ entre les densités particulières est grande.
- Le flux dépend de la nature de la membrane : plus D est grand, plus le flux est grand. Le coefficient de diffusion mesure donc l'aptitude du milieu à laisser diffuser l'espèce diffusante.
- Le flux dépend de la géométrie de la membrane : plus elle est épaisse (plus e est grande), plus le flux est petit, et plus la surface S offerte à la diffusion est grande, plus le flux est grand.

1.5 Durée caractéristique de la diffusion

L'unité de D , qui est le $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, permet de postuler que la distance parcourue L et la durée τ sont reliées en ordre de grandeur par :

$$D \approx \frac{L^2}{\tau} \quad (5)$$

Cette formule simple permet d'évaluer rapidement l'ordre de grandeur de la distance parcourue par les molécules diffusantes pendant une durée donnée, ou inversement l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour diffuser d'une distance donnée.

Sachant que le coefficient de diffusion du glucose dans l'eau liquide est $D = 6,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on peut évaluer la durée nécessaire à une molécule de glucose pour parcourir 1 cm dans l'eau :

$$D \approx \frac{L^2}{\tau} \Rightarrow \tau \approx \frac{L^2}{D}$$

L'application numérique donne $\tau \approx (1 \cdot 10^{-2})^2 / 6,8 \cdot 10^{-10} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ s}$, soit presque 41 h. On constate qu'il faut énormément de temps pour diffuser sur une distance très courte.

Sachant que le coefficient de diffusion de l'hémoglobine dans l'eau liquide est $D = 7,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on peut évaluer la distance parcourue dans l'eau par une molécule d'hémoglobine en 1 h :

$$D \approx \frac{L^2}{\tau} \Rightarrow L \approx \sqrt{D \times \tau}$$

L'application numérique donne $L \approx \sqrt{7 \cdot 10^{-11} \times 3600} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, soit $500 \mu\text{m}$. Le transport de dioxygène par l'hémoglobine ne peut se faire de façon efficace que par convection : l'hémoglobine parvient aux organes par convection avec le mouvement du sang.

La formule montre qu'il y a une dissymétrie de l'influence du temps et de la distance dans le phénomène de diffusion :

- la durée de la diffusion est reliée au carré de la distance parcourue, elle augmente rapidement avec la distance à parcourir ;
- la distance parcourue est reliée à la racine carrée de la durée de diffusion, elle augmente donc lentement avec la durée de diffusion.

La diffusion n'est efficace qu'à petite échelle spatiale ou à très longue durée temporelle.

2 Bilan de particules en régime stationnaire sans source ni puits

Dans cette partie, on étudie la diffusion de particules dans un milieu qui n'absorbe ni ne produit ces particules.

2.1 Flux en régime stationnaire sans source ni puits

2.1.1 Cas de la symétrie axiale

Considérons une diffusion en symétrie axiale selon une direction \vec{u}_x , par exemple dans un tuyau de section S constante pour fixer les idées. Le flux coupe des surfaces successives normales à la direction de propagation. On va montrer qu'en régime stationnaire, le flux est le même à travers ces surfaces successives.

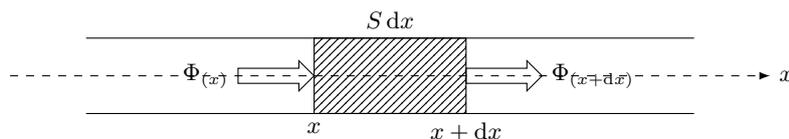


FIGURE 6 – Conservation du flux en régime stationnaire en symétrie axiale.

Considérons le volume de contrôle de section égale à celle du tuyau, et compris entre les sections à x et à $x + dx$. Faisons un bilan des particules diffusantes dans ce volume, pendant un intervalle de temps dt . Pendant dt , le nombre de particule varie *a priori* dans le volume de contrôle, et soit dN la variation du nombre de particules. En toute généralité, et s'il n'y a qu'un phénomène de diffusion, ce nombre varie du fait de l'entrée de δN_e particules par la section à x , et du fait de la sortie de δN_s particules par la section à $x + dx$:

$$dN = \delta N_e - \delta N_s$$

Le nombre de particules entrant en x est mesuré par le flux entrant, autrement dit le flux en x , soit $\delta N_e = \Phi_{(x)} dt$. De même, le nombre de particules sortant en $x + dx$ est mesuré par le flux sortant : $\delta N_s = \Phi_{(x+dx)} dt$. En conséquence, le bilan de particules dans le volume de contrôle pendant dt s'écrit :

$$dN = \Phi_{(x)} dt - \Phi_{(x+dx)} dt \Rightarrow \frac{dN}{dt} = \Phi_{(x)} - \Phi_{(x+dx)}$$

En régime stationnaire, le nombre de particules diffusantes dans le volume de contrôle est constant au cours du temps, soit $dN / dt = 0$, et :

$$\text{en régime stationnaire : } \Phi_{(x)} = \Phi_{(x+dx)}$$

autrement dit le flux à travers la section en x est le même qu'à travers la section en $x + dx$, et de proche en proche, il est le même à travers toutes les sections normales à la direction de propagation. On peut remarquer que la différence $\Phi_{(x)} - \Phi_{(x+dx)}$ correspond au numérateur d'un taux d'accroissement, dont la valeur tend vers la dérivée de la fonction :

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad \text{soit} \quad \frac{df}{dx} = \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx} \text{ avec } x \text{ petit}$$

Par conséquent, on peut écrire :

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{\Phi_{(x+dx)} - \Phi_{(x)}}{dx} \Rightarrow \Phi_{(x)} - \Phi_{(x+dx)} = -\frac{d\Phi}{dx} dx$$

Le bilan de particule dans le volume de contrôle d'épaisseur dx s'écrit alors :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{d\Phi}{dx} dx$$

En régime stationnaire, $dN / dt = 0$, et comme $dx \neq 0$, on en déduit que $d\Phi / dx = 0$, c'est-à-dire que le flux est indépendant de la position x le long du tube ; comme d'autre part il est indépendant de t en régime stationnaire, il est en définitive constant.

En régime stationnaire et en l'absence de source ou de puits, le **flux est conservatif** : il est le même à travers toute surface normale au flux.

La conclusion est générale, et il est facile de se convaincre que si la section du tuyau n'est pas constante, le raisonnement reste valable. En symétrie sphérique et cylindrique, il en est de même à condition de bien identifier les surfaces à considérer.

2.1.2 Cas de la symétrie sphérique

Dans un problème à symétrie sphérique, le flux coupe orthogonalement des surfaces sphériques concentriques successives centrées sur le point O . Considérons le volume de contrôle situé entre une sphère de rayon r et une sphère de rayon $r + dr$, et faisons un bilan du nombre de particules diffusantes dans ce volume.

Dans l'intervalle de temps dt , le nombre de particules diffusantes dans le volume de contrôle varie de :

$$dN = \delta N_e - \delta N_s$$

En supposant que le flux soit orienté dans le sens des r croissant, les particules entrent dans le volume de contrôle en r et en sortent en $r + dr$. Par conséquent :

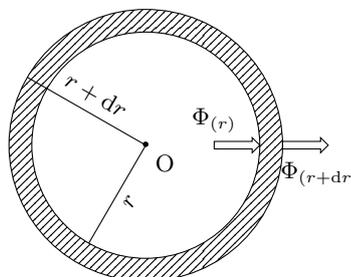


FIGURE 7 – Flux conservatif en symétrie sphérique.

$$dN = \Phi_{(r)} dt - \Phi_{(r+dr)} dt \Rightarrow \frac{dN}{dt} = \Phi_{(r)} - \Phi_{(r+dr)}$$

En régime stationnaire, le nombre de particules diffusantes dans le volume de contrôle est constant au cours du temps, soit $dN/dt = 0$, et par conséquent $\Phi_{(r)} = \Phi_{(r+dr)}$. En conséquence, le flux est le même à travers la surface sphérique de rayon r et la surface sphérique de rayon $r + dr$, et de proche en proche à travers toutes les surfaces sphériques successives centrées sur O . Ceci peut encore s'écrire :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{d\Phi}{dr} dr$$

qui permet d'écrire qu'en régime stationnaire, soit $dN/dt = 0$ et pour une épaisseur $dr \neq 0$, on a $d\Phi/dr = 0$ soit un flux indépendant de r (et de t en régime stationnaire). On retrouve le fait que le flux est conservatif à travers des surfaces successives normales au flux.

2.1.3 Cas de la symétrie cylindrique

Dans le cas d'une symétrie cylindrique, le flux coupe des surfaces cylindriques successives centrée sur l'axe de symétrie du problème. Considérons deux surfaces cylindriques de hauteur H et de rayons r et $r + dr$ centrées sur l'axe de révolution du problème, et supposons que le flux soit orienté dans le sens des r croissants. On néglige les effets de bords, qui apparaissent aux extrémités du cylindre, ce qui revient à supposer que celui-ci se comporte comme un cylindre infini.

Dans l'intervalle de temps dt , le nombre de particules diffusantes dans le volume de contrôle varie de :

$$\begin{aligned} dN &= \delta N_e - \delta N_s = \Phi_{(r)} dt - \Phi_{(r+dr)} dt \\ \Rightarrow \frac{dN}{dt} &= \Phi_{(r)} - \Phi_{(r+dr)} = -\frac{d\Phi}{dr} dr \end{aligned}$$

En régime stationnaire, le nombre de particules diffusantes dans le volume de contrôle est constant au cours du temps, soit $dN/dt = 0$, et par conséquent Φ est indépendant de r . On retrouve encore que le flux est conservatif à travers des surfaces successives normales au flux.

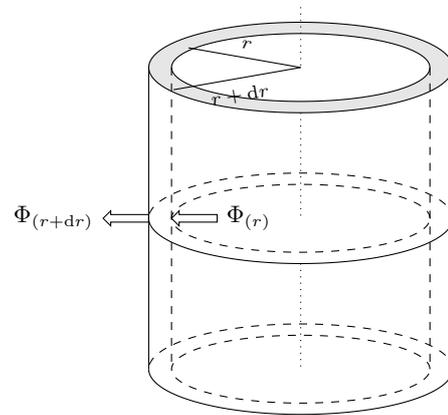


FIGURE 8 – Flux conservatif en symétrie cylindrique.

2.2 Mise en équation du phénomène de diffusion

La méthode générale pour la résolution d'un exercice de diffusion de particules est toujours la même. Elle est valable, en réalité pour tous les phénomènes dits *de transport* : diffusion de particules, conduction thermique⁴, et conduction électrique⁵.

4. La conduction thermique a été vue à l'échelle macroscopique dans le chapitre de thermodynamique sur les transferts thermiques ; l'étude s'est limitée à la géométrie axiale. Elle sera vue à l'échelle infinitésimale et pour des géométries plus générale en seconde année.

5. La conduction électrique n'a été étudiée que dans sa conséquence pour l'étude des circuits électriques : il se met en place un flux d'électrons sous l'effet d'une différence de potentiel. Dans ce cadre, on se place implicitement dans une géométrie axiale, puis la conduction a lieu le long du fil.

Méthode générale pour une diffusion sans source ni puits.

Étape 1 : en régime stationnaire et en l'absence de source ou de puits, montrer que le flux est conservatif à travers des surfaces normales au flux.

Étape 2 : écrire que la densité volumique de particules vérifie la loi de Fick :

$$\frac{\Phi}{S} = -D \times \frac{dn^*}{dx} \quad \text{ou} \quad \frac{\Phi}{S} = -D \times \frac{dn^*}{dr}$$

Étape 3 : intégrer la relation précédente après avoir exprimé S en fonction des paramètres géométriques.

Étape 4 : utiliser les conditions aux limites ou les grandeurs connues pour déterminer les constantes d'intégration.

2.3 Régime stationnaire en géométrie axiale

2.3.1 Détermination du flux et du profil de densité particulaire

Soit un tube de section S et de longueur L séparant deux compartiments contenant une même espèce à des densité volumique n_1^* et $n_2^* < n_1^*$ maintenues constantes, par un mécanisme non étudié. Le tube est constitué d'un milieu (en gris sur le schéma) dans lequel l'espèce considérée peut diffuser ; le coefficient de diffusion est D . On suppose que le phénomène s'est mis en place de puis longtemps, et qu'on est parvenu à un état stationnaire. On cherche à déterminer le flux de particules Φ entre les deux compartiments, et le profil de la densité volumique de particules $n_{(x)}^*$ le long du tube.

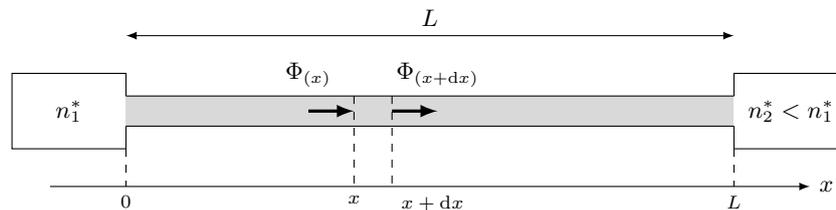


FIGURE 9 – Diffusion de particules dans un tube.

Le problème est à symétrie axiale : la diffusion a lieu parallèlement à l'axe du tube. On choisit de l'orienter dans le sens du flux, c'est-à-dire du compartiment de plus grande concentration vers le compartiment de plus faible concentration.

Le flux coupe des sections successives du tube. Considérons un volume élémentaire de tube compris entre les abscisses x et $x + dx$. Pendant un intervalle de temps infinitésimal dt , le nombre N de particules dans ce volume varie de dN sous l'effet du flux entrant en x et du flux sortant en $x + dx$, soit :

$$dN = \delta N_e - \delta N_s = \Phi_{(x)} dt - \Phi_{(x+dx)} dt \Rightarrow \frac{dN}{dt} = \Phi_{(x)} - \Phi_{(x+dx)} = -\frac{d\Phi}{dx} dx$$

En régime stationnaire, N est indépendant du temps, et $dN/dt = 0$, soit $d\Phi/dx = 0$. En régime stationnaire, Φ est aussi indépendant de t ; par conséquent Φ est le même à travers toute surface normale au flux et à tout instant.

Le flux obéit à la loi de Fick, avec S la section du tube. Comme Φ et S sont constants, l'intégration se fait par séparation des variables :

$$\frac{\Phi}{S} = -D \frac{dn^*}{dx} \Rightarrow dn^* = -\frac{\Phi}{SD} dx$$

expression qui comporte en réalité deux inconnues : la densité particulière qui est une fonction de x , et le flux dont on sait qu'il est une constante mais dont on ignore la valeur. La résolution complète nécessite donc deux conditions à la limite ; dans notre exemple, on connaît la densité particulière aux abscisses 0 et L . En intégrant entre $x = 0$ où $n^* = n_1^*$ et une abscisse quelconque x à laquelle la densité particulière est $n_{(x)}^*$, on obtient :

$$\int_{n_1^*}^{n_{(x)}^*} dn^* = \int_0^x -\frac{\Phi}{SD} dx = -\frac{\Phi}{SD} \int_0^x dx \Rightarrow n_{(x)}^* - n_1^* = -\frac{\Phi}{SD} \times x \Rightarrow n_{(x)}^* = n_1^* - \frac{\Phi}{SD} \times x$$

expression de $n_{(x)}^*$ valable entre 0 et L . Au bout du tube, en $x = L$, on connaît la densité particulière n_2^* ; on en déduit le flux (cela revient à intégrer directement l'équation précédente entre 0 et L) :

$$n_2^* - n_1^* = -\frac{\Phi}{SD} \times L \Rightarrow \Phi = \frac{SD}{L} \times (n_1^* - n_2^*)$$

En faisant le rapport membre à membre des deux expressions précédentes, on obtient :

$$\frac{n_{(x)}^* - n_1^*}{n_2^* - n_1^*} = \frac{x}{L} \Rightarrow n_{(x)}^* = n_1^* - \frac{n_1^* - n_2^*}{L} \times x$$

On a bien obtenu le flux et le profil de la densité particulière dans le tube. Notons que la loi obtenue est une loi affine, qui correspond à une fonction dont la dérivée est constante, et donc la dérivée seconde est nulle. Cela est bien le cas, puisque la loi de Fick, avec S et Φ constants, permet d'écrire :

$$\frac{dn^*}{dx} = -\frac{\Phi}{SD} \Rightarrow \frac{d^2n^*}{dx^2} = 0$$

Pour un pore cylindrique de diamètre $d = 10 \mu\text{m}$ et de longueur $L = 1 \text{ mm}$ séparant un milieu de concentration $C_1 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'un milieu de concentration $C_2 = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en une espèce diffusante de coefficient de diffusion $D = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, le flux est :

$$\Phi = \frac{SD}{L} \times (n_1^* - n_2^*) = \frac{\pi(d/2)^2 \times D}{L} \times \mathcal{N}_A (C_1 - C_2)$$

En n'oubliant pas de convertir les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, l'application numérique conduit à :

$$\Phi = \frac{\pi (10 \cdot 10^{-6}/2)^2 \times 1,5 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-3}} \times 6 \cdot 10^{23} \times (1 \cdot 10^3 - 0,4 \cdot 10^3) = 4,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

2.3.2 Résistance diffusive

En électricité, la résistance est le rapport de la différence de potentiel au flux d'électrons, autrement dit de la cause du flux au flux : $R = u/i = \Delta V/i$. Par analogie avec l'électricité, on définit la résistance diffusive d'un milieu :

$$R_{\text{diff}} = \frac{\Delta n^*}{\Phi}$$

où Φ est le flux et Δn^* la cause du flux, qui est une différence de potentiel (ici de potentiel chimique). La densité particulière étant en m^{-3} et le flux en s^{-1} , l'unité de la résistance diffusive est $\text{s} \cdot \text{m}^{-3}$.

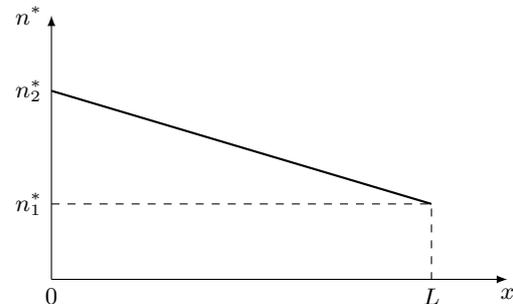


FIGURE 10 – Profil de n^* en symétrie axiale.

En repartant de l'expression du flux obtenu pour la diffusion en symétrie axiale, on obtient l'expression de la résistance diffusive :

$$\Phi = \frac{SD}{L} \times (n_1^* - n_2^*) \Rightarrow R_{\text{diff}} = \frac{n_1^* - n_2^*}{\Phi} = \frac{1}{D} \times \frac{L}{S}$$

Pour le pore précédemment étudié, la résistance diffusive est :

$$R_{\text{diff}} = \frac{1}{1,5 \cdot 10^{-9}} \times \frac{1 \cdot 10^{-3}}{\pi \times (5 \cdot 10^{-6})^2} = 8,5 \cdot 10^{15} \text{ s} \cdot \text{m}^{-3}$$

La résistance diffusive est l'analogie de la résistance thermique ou de la résistance électrique, et les trois phénomènes de transport sont mathématiquement analogues.

phénomène	diffusion	courant électrique	conduction thermique
grandeur transportée	particules	électrons	énergie thermique
flux	Φ	intensité i	puissance \mathcal{P}
différence de potentiel	$n_1^* - n_2^*$	$u = V_1 - V_2$	$T_1 - T_2$
résistance	$\frac{1}{D} \times \frac{L}{S}$	$\frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{S} = \rho \times \frac{L}{S}$	$\frac{1}{\lambda} \times \frac{L}{S}$
caractéristique du milieu	coefficient de diffusion D	conductivité σ résistivité ρ	conductivité thermique λ

TABLE 2 – Analogie entre les phénomènes de transport.

2.4 Régime stationnaire en géométrie sphérique

2.4.1 Détermination du flux et du profil de densité particulaire

Soit une membrane en forme de sphère évidée comprise entre les rayons R_1 et R_2 séparant deux compartiments contenant une espèce à la densité volumique n_1^* et $n_2^* < n_1^*$ constantes.

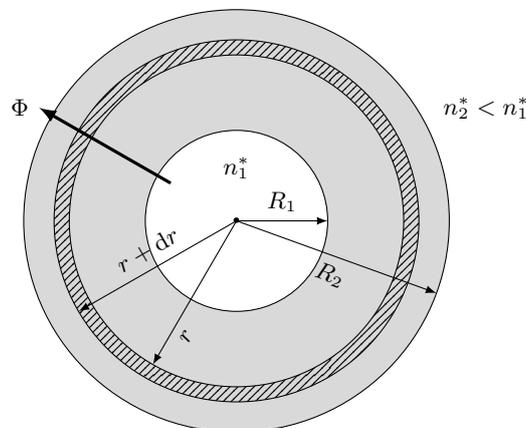


FIGURE 11 – Diffusion en symétrie sphérique.

Commençons par établir que le flux est conservatif. Faisons un bilan de particule dans le volume de contrôle compris entre les sphères centrées en O et de rayons r et $r + dr$. Pendant dt , le nombre particules diffusantes dans le volume de contrôle varie de :

$$dN = \delta N_e - \delta N_s = \Phi_{(r)} dt - \Phi_{(r+dr)} dt \Rightarrow \frac{dN}{dt} = \Phi_{(r)} - \Phi_{(r+dr)}$$

En régime stationnaire, $dN/dt = 0$ donc $\Phi_{(r)} = \Phi_{(r+dr)}$, donc Φ est le même à travers toute surface sphérique centrée en O. Le flux est conservatif, et Φ est une constante.

Le flux obéit à la loi de Fick, avec S une surface normale au flux. Cette surface est une surface sphérique ; S est donc une fonction de r la distance au centre : $S = 4\pi r^2$. La loi de Fick s'écrit donc :

$$\frac{\Phi}{S} = -D \frac{dn^*}{dr} \Rightarrow \frac{\Phi}{4\pi r^2} = -D \frac{dn^*}{dr}$$

Dans cette équation, Φ est constant mais inconnu et n^* est inconnu. C'est une équation différentielle à variables séparables :

$$dn^* = -\frac{\Phi}{4\pi D} \times \frac{dr}{r^2}$$

Intégrons entre le rayon R_1 , où $n^* = n_1^*$, et un rayon r quelconque (avec $r < R_2$ puisque la diffusion a lieu entre R_1 et R_2), où la densité particulaire est $n_{(r)}^*$. Comme Φ est constant, on a :

$$\int_{n_1^*}^{n_{(r)}^*} dn^* = \frac{\Phi}{4\pi D} \times \int_{R_1}^r -\frac{dr}{r^2} \Rightarrow n_{(r)}^* - n_1^* = \frac{\Phi}{4\pi D} \times \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_1} \right)$$

ce qui donne la densité particulaire en fonction de Φ . Pour le cas particulier $r = R_2$, on connaît la valeur de la densité particulaire :

$$n_2^* - n_1^* = \frac{\Phi}{4\pi D} \times \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

relation dont on déduit l'expression du flux :

$$\Phi = \frac{4\pi D \times (n_2^* - n_1^*)}{\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}}$$

On considère une sphère de rayon $R_0 = 1$ cm qui libère à son voisinage une espèce odorante à la densité volumique $n_0^* = 2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, dont le coefficient de diffusion dans l'air est $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'expression ci-dessus permet de déterminer le flux, en considérant qu'à une distance infinie de la sphère, la dilution est telle que la densité particulaire est nulle, soit $n_2^* = 0$ pour $R_2 = \infty$. On a alors :

$$\Phi = \frac{4\pi D \times (0 - n_0^*)}{\frac{1}{\infty} - \frac{1}{R_0}} = 4\pi D \times R_0 \times n_0^* = 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

En reportant l'expression du flux dans l'expression de $n_{(r)}^*$, on obtient cette dernière uniquement en fonction des conditions aux limites, ce qui permet de représenter le profil de la densité particulaire en fonction de la distance :

$$n_{(r)}^* = n_1^* - (n_1^* - n_2^*) \times \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{R_1}}{\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}}$$

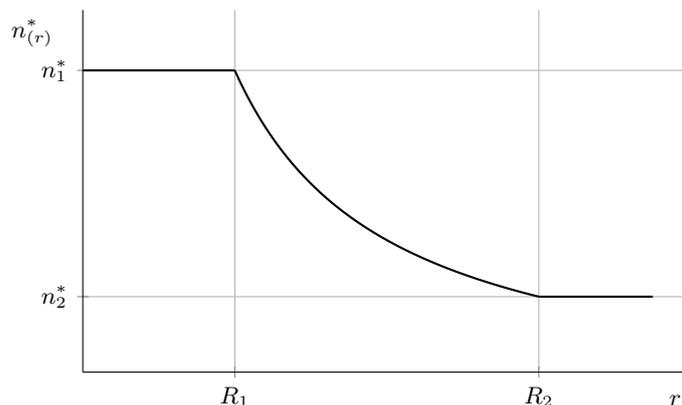


FIGURE 12 – Profil de la densité particulaire en fonction de la distance en symétrie sphérique.

2.4.2 Résistance diffusive

On peut établir l'expression de la résistance diffusive du dispositif, en réarrangeant l'expression du flux, qui est proportionnel à la différence de potentiel :

$$\Phi = \frac{4\pi D \times (n_2^* - n_1^*)}{\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}} \Rightarrow R_{\text{diff}} = \frac{n_1^* - n_2^*}{\Phi} = \frac{1}{4\pi D} \times \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$$

On vérifie sans difficulté que cette expression est bien homogène à des $\text{s} \cdot \text{m}^{-3}$.

2.5 Régime stationnaire en géométrie cylindrique

2.5.1 Détermination du flux et du profil de densité particulaire

Soit une membrane cylindrique de hauteur H comprise entre les rayons R_1 et R_2 séparant deux compartiments contenant une espèce à la densité volumique n_1^* et $n_2^* < n_1^*$ constantes. Dans le cas où on néglige les effets de bord, on cherche le flux et le profil de densité particulaire en régime stationnaire.

Commençons par établir que le flux est conservatif. Faisons un bilan de particule dans le volume de contrôle compris entre les cylindres centrés sur l'axe et de rayons r et $r + dr$. Pendant dt , le nombre de particules diffusantes dans le volume de contrôle varie de :

$$dN = \delta N_e - \delta N_s = \Phi_{(r)} dt - \Phi_{(r+dr)} dt \Rightarrow \frac{dN}{dt} = \Phi_{(r)} - \Phi_{(r+dr)}$$

En régime stationnaire, $dN/dt = 0$ donc $\Phi_{(r)} = \Phi_{(r+dr)}$, donc Φ est le même à travers toute surface cylindrique centrée sur l'axe. Le flux est conservatif, et Φ est une constante.

Le flux obéit à la loi de Fick, avec S une surface normale au flux. Cette surface est une surface sphérique; S est donc une fonction de r la distance au centre : $S = 2\pi r H$. La loi de Fick s'écrit donc :

$$\frac{\Phi}{S} = -D \frac{dn^*}{dr} \Rightarrow \frac{\Phi}{2\pi H r} = -D \frac{dn^*}{dr}$$

Dans cette équation, Φ est constant mais inconnu et n^* est inconnu. C'est une équation différentielle à variables séparables :

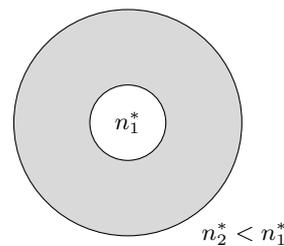


FIGURE 13 – Diffusion en symétrie cylindrique.

$$dn^* = -\frac{\Phi}{2\pi DH} \times \frac{dr}{r}$$

En intégrant entre R_1 où la densité particulaire est n_1^* , et r où elle est $n_{(r)}^*$, et en se souvenant que Φ est constante, on obtient :

$$\int_{n_1^*}^{n_{(r)}^*} dn^* = -\frac{\Phi}{2\pi DH} \times \int_{R_1}^r \frac{dr}{r} \Rightarrow n_{(r)}^* - n_1^* = \frac{\Phi}{2\pi DH} \times \ln \frac{r}{R_1}$$

ce qui donne la densité particulaire en fonction de Φ . Pour le cas particulier $r = R_2$, on connaît la valeur de la densité particulaire :

$$n_2^* - n_1^* = -\frac{\Phi}{2\pi DH} \times \ln \frac{R_2}{R_1}$$

relation dont on déduit l'expression du flux :

$$\Phi = \frac{2\pi DH \times (n_1^* - n_2^*)}{\ln(R_2/R_1)}$$

En reportant l'expression du flux dans l'expression de $n_{(r)}^*$, on obtient cette dernière uniquement en fonction des conditions aux limites, ce qui permet de représenter le profil de la densité particulaire en fonction de la distance :

$$n_{(r)}^* = n_1^* - (n_1^* - n_2^*) \times \frac{\ln(r/R_1)}{\ln(R_2/R_1)}$$

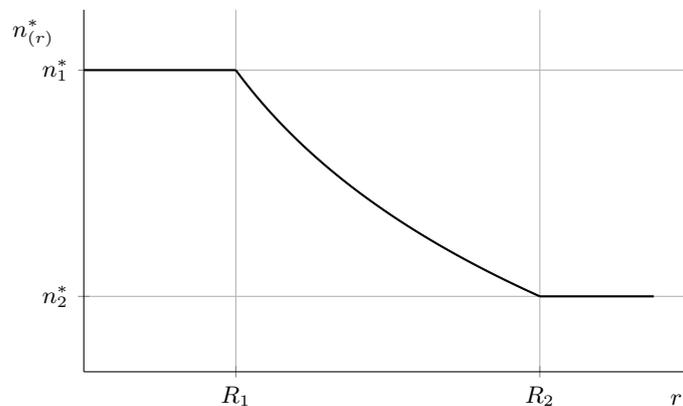


FIGURE 14 – Profil de la densité particulaire en fonction de la distance en symétrie cylindrique.

2.5.2 Résistance diffusive

On peut établir l'expression de la résistance diffusive du dispositif, en réarrangeant l'expression du flux, qui est proportionnel à la différence de potentiel :

$$\Phi = \frac{2\pi DH \times (n_1^* - n_2^*)}{\ln(R_2/R_1)} \Rightarrow R_{\text{diff}} = \frac{n_1^* - n_2^*}{\Phi} = \frac{1}{2\pi DH} \times \ln \frac{R_2}{R_1}$$

On vérifie sans difficulté que cette expression est bien homogène à des $s \cdot m^{-3}$.

3 Bilan de particules en régime stationnaire avec source ou puits

3.1 Source et puits

On appelle **source** une zone de l'espace où il y a **formation ou libération des particules diffusantes**. C'est par exemple un matériau radioactif qui libère des neutrons, des plantes qui libèrent du dioxygène par photosynthèse, des insectes qui libèrent des phéromones, des roches qui libèrent des éléments dans la nappe phréatique, etc.

On appelle **puits** une zone de l'espace où il y a **disparition des particules diffusantes**. On peut citer des matériaux absorbant les neutrons (comme le bore qui sert d'absorbeur de neutrons dans les réacteurs nucléaires), des plantes qui consomment du dioxygène par respiration, des roches qui fixent du dioxyde de carbone, etc. Un puits peut être considérée comme une source négative.

3.2 Bilan de particules en régime stationnaire

3.2.1 Écriture du bilan dans le cas général

Pour fixer les idées, considérons une maison dont l'intérieur est en contact avec l'air extérieur, ce qui permet des échanges de matière. À l'intérieur de la maison se trouvent des animaux qui respirent et des plantes qui effectuent la photosynthèse. Considérons le volume de contrôle constitué par la maison ; elle est séparée du monde extérieur par ses murs et son toit, qui constituent la surface de contrôle.

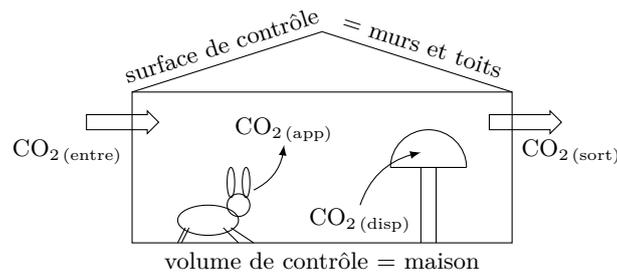


FIGURE 15 – Bilan de CO_2 dans une maison.

Effectuons un bilan des molécules de CO_2 dans le volume de contrôle pendant un intervalle de temps dt . Durant cet intervalle de temps :

- δN_e molécules entrent par la surface de contrôle,
- δN_s molécules sortent par la surface de contrôle,
- δN_{app} molécules sont formées dans le volume de contrôle,
- δN_{disp} molécules sont détruites dans le volume de contrôle.

La quantité de molécules de CO_2 dans la maison pendant dt varie d'une quantité :

$$dN = \delta N_e - \delta N_s + \delta N_{\text{app}} - \delta N_{\text{disp}}$$

En régime stationnaire, la quantité de CO_2 ne varie pas pendant l'intervalle de temps dt , et :

$$dN = 0 \Rightarrow \delta N_e - \delta N_s + \delta N_{\text{app}} - \delta N_{\text{disp}} = 0$$

3.2.2 Le flux n'est pas conservatif

En présence de terme de source ou de puits, le flux à travers des surfaces normales à la direction de diffusion n'est pas conservatif. Raisonsnons par exemple en géométrie axiale : des particules diffusent le long de l'axe \vec{u}_x dans un milieu diffusant, de section S , qui est une source ou un puits.

Effectuons un bilan de particule dans le volume de contrôle compris entre les abscisses x et $x + dx$. Pendant dt , dans ce volume :

- il entre $\delta N_e = \Phi_{(x)} dt$ particules par la section en x ,
- il sort $\delta N_s = \Phi_{(x+dx)} dt$ particules par la section en $x + dx$,
- il apparaît δN_{app} particules car le milieu est une source,
- il disparaît δN_{disp} particules car le milieu est un puits.

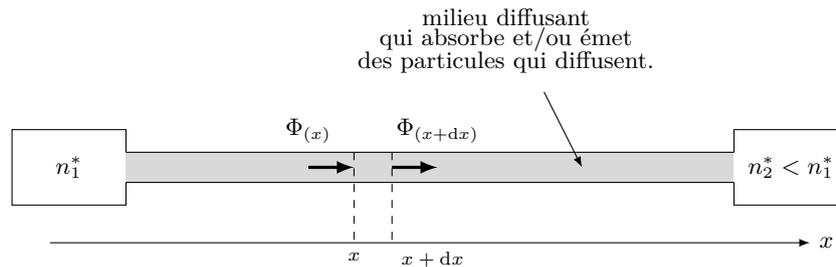


FIGURE 16 – Bilan en symétrie axiale en présence de source ou de puits.

Comparons les flux entrant et sortant, en écrivant le bilan en régime stationnaire :

$$\Phi_{(x)} dt - \Phi_{(x+dx)} dt + \delta N_{app} - \delta N_{disp} \Rightarrow \Phi_{(x+dx)} - \Phi_{(x)} = \frac{\delta N_{app}}{dt} - \frac{\delta N_{disp}}{dt}$$

La plupart du temps, le milieu diffusant est soit un puits, soit une source, mais rarement les deux en même temps. Le bilan général se réduit selon deux situations :

$$\Phi_{(x+dx)} - \Phi_{(x)} = \frac{\delta N_{app}}{dt} \quad \text{ou} \quad \Phi_{(x+dx)} - \Phi_{(x)} = -\frac{\delta N_{disp}}{dt}$$

soit $\Phi_{(x+dx)} - \Phi_{(x)} > 0$ si le milieu est une source, et inversement $\Phi_{(x+dx)} - \Phi_{(x)} < 0$ si le milieu est un puits. En définitive, le flux sortant en $x + dx$ n'est pas égal au flux entrant en x : **le flux n'est pas conservatif.**

3.2.3 Méthode générale

Il faut adapter la méthode vue dans le cas d'une diffusion sans source et sans puits.

Méthode générale pour une diffusion avec source ou puits.

Étape 1 : définir un volume de contrôle dont la géométrie est adaptée au problème. Dans le cas général, on raisonne sur un volume de contrôle infinitésimal. Dans certaines situations (seulement un flux entrant ou seulement un flux sortant), on peut raisonner sur un volume macroscopique bien choisi.

Étape 2 : faire un bilan de particules dans ce volume, en tenant compte des flux entrant et sortant, des termes de source et de puits.

Étape 3 : appliquer la loi de Fick aux termes de diffusion (flux) d'une part, et exprimer les termes de source et de puits en fonction des données d'autre part.

Étape 4 : intégrer l'équation vérifiée par n^* et utiliser les conditions à la limite et/ou de non divergence.

3.3 Exemple en géométrie axiale avec terme de puits

On considère l'eau d'un aquarium de section S et de profondeur L , au contact de l'atmosphère; la densité volumique de dioxygène dans l'eau à la surface est maintenue constante égale à n_0^* du fait de l'équilibre avec le dioxygène atmosphérique. L'aquarium contient des algues microscopiques uniformément réparties qui consomment le dioxygène avec un taux volumique A (en $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). On cherche à établir les expressions du flux de dioxygène et de la densité particulaire du dioxygène à la profondeur x , comptée par rapport à la surface, en fonction de n_0^* et de la densité volumique de dioxygène au fond de l'aquarium $n(L)$. On se place en régime stationnaire.

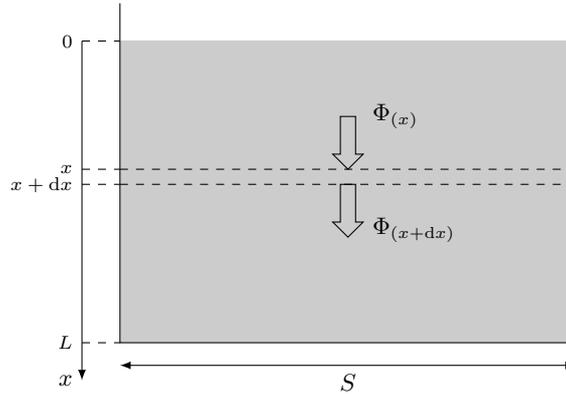


FIGURE 17 – Diffusion du dioxygène dans un aquarium.

Au préalable, on peut discuter de la signification du taux volumique A de consommation du dioxygène par les algues. L'unité de A montre qu'il s'agit d'une grandeur par unité de volume et par unité de temps; autrement dit, il s'agit du nombre de molécules consommées par unité de temps et par unité de volume :

$$A = \frac{\delta N_{\text{cons}}}{V \times dt}$$

en appelant V le volume considéré. Par conséquent, le nombre de molécules consommée dans un volume V est :

$$\delta N_{\text{cons}} = A V dt$$

Il s'agit d'un problème à symétrie axiale : le dioxygène diffuse globalement selon la direction verticale de la surface vers le fond de l'aquarium. Le flux coupe des surfaces horizontales d'isoconcentration en dioxygène. Faisons un bilan de la quantité de dioxygène dans le volume de contrôle constitué d'une tranche d'eau comprise entre x et $x + dx$, d'épaisseur dx et de section S , donc de volume $S dx$. Pendant dt :

- il entre $\delta N_e = \Phi_{(x)} dt$ molécules de dioxygène par diffusion à travers la surface supérieure,
- il sort $\delta N_s = \Phi_{(x+dx)} dt$ molécules de dioxygène par diffusion à travers la surface inférieure,
- les algues présentes dans le volume de contrôle consomme une quantité de molécule $\delta N_{\text{disp}} = A S dx dt$.

La quantité de dioxygène dans le volume de contrôle varie donc pendant dt de :

$$dN = \delta N_e - \delta N_s - \delta N_{\text{disp}} = \Phi_{(x)} dt - \Phi_{(x+dx)} dt - A S dx dt$$

En régime stationnaire, $dN / dt = 0$, soit :

$$\frac{dN}{dt} = 0 = \Phi_{(x)} - \Phi_{(x+dx)} - A S dx$$

Le terme $\Phi_{(x)} - \Phi_{(x+dx)}$ est relié au taux de variation de Φ en fonction de x . En effet, pour une fonction f , on a :

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

Le flux Φ correspond à la fonction f , et dx est une toute petite quantité qui correspond à h . En se rappelant que la dérivée en physique se note df/dx , on a donc :

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{\Phi_{(x+dx)} - \Phi_{(x)}}{dx} \Rightarrow \Phi_{(x+dx)} - \Phi_{(x)} = \frac{d\Phi}{dx} \times dx$$

Reportons dans l'expression du bilan :

$$0 = -\frac{d\Phi}{dx} \times dx - AS dx \Rightarrow -\frac{d\Phi}{dx} - AS = 0$$

Le flux diffusif obéit à la loi de Fick ; comme la diffusion a lieu dans le même sens que x , on a donc :

$$\frac{\Phi}{S} = -D \frac{dn^*}{dx} \Rightarrow \Phi = -DS \frac{dn^*}{dx} \Rightarrow \frac{d\Phi}{dx} = -DS \frac{d^2n^*}{dx^2}$$

En reportant dans l'équation précédente, on obtient l'équation différentielle vérifiée par n^* :

$$DS \frac{d^2n^*}{dx^2} - AS = 0 \Rightarrow \frac{d^2n^*}{dx^2} = \frac{A}{D}$$

En intégrant deux fois, on obtient l'expression de $n^*_{(x)}$, avec apparition de deux constantes d'intégration :

$$\frac{dn^*}{dx} = \frac{A}{D} \times x + \lambda \quad \text{et} \quad n^*_{(x)} = \frac{A}{2D} \times x^2 + \lambda \times x + \mu$$

En $x = 0$, la densité volumique est n^*_0 , donc $\mu = n^*_0$. Par ailleurs, en $x = L$, on a :

$$n^*_{(L)} = \frac{A}{2D} \times L^2 + \lambda \times L + n^*_0 \Rightarrow \lambda = \frac{n^*_{(L)} - n^*_0}{L} - \frac{AL}{2D}$$

En définitive, la densité particulière a pour expression :

$$n^*_{(x)} = \frac{A}{2D} \times x^2 + \left(\frac{n^*_{(L)} - n^*_0}{L} - \frac{AL}{2D} \right) \times x + n^*_0 = \frac{A}{2D} \times x(x - L) + (n^*_{(L)} - n^*_0) \times \frac{x}{L} + n^*_0$$

On peut obtenir l'expression du flux en utilisant la loi de Fick :

$$\Phi = -DS \frac{dn^*}{dx} = -DS \times \left(\frac{A}{D} \times x + \frac{n^*_{(L)} - n^*_0}{L} - \frac{AL}{2D} \right) = -ASx - \frac{DS}{L} \times (n^*_{(L)} - n^*_0) + \frac{ASL}{2}$$

Notons que ces expressions supposent qu'il y a du dioxygène jusqu'au fond de l'aquarium, autrement dit que la consommation du dioxygène par les algues n'est pas trop importante. En effet, dans le cas contraire, la densité volumique du dioxygène s'annule pour une profondeur $\ell < L$, et la condition à la limite n'est pas $n^*_{(L)} = 0$, mais $n^*_{(\ell)} = 0$.

On peut donc se demander à quelle condition sur A le dioxygène arrive au fond de l'aquarium. La première idée est d'écrire qu'on doit avoir $n^*_{(L)} > 0$, mais ceci est en fait implicite dans les expressions établies, comme on l'a dit précédemment. Il faut donc utiliser l'expression du flux : il y a du dioxygène jusqu'au fond, si le flux en $x = L$ n'est pas nul. En effet, si le dioxygène s'épuise en $\ell < L$, alors $n^* = 0$ entre ℓ et L , et le flux de dioxygène est nul pour toutes les profondeurs $x > \ell$. En définitive, il y a du dioxygène au fond de l'aquarium si : $\Phi_{(L)} > 0$, soit :

$$-ASL - \frac{DS}{L} \times (n^*_{(L)} - n^*_0) + \frac{ASL}{2} > 0 \Rightarrow -\frac{DS}{L} \times (n^*_{(L)} - n^*_0) > \frac{ASL}{2}$$

Le cas limite est évidemment qu'il y a un flux jusqu'au fond, mais que $n^*_{(L)} = 0$, autrement dit :

$$-\frac{DS}{L} \times (0 - n_0^*) > \frac{ASL}{2} \Rightarrow A < \frac{2Dn_0^*}{L^2} = A_{\max}$$

De façon logique, la valeur maximale du taux de dioxygène consommé est d'autant plus grande que n_0^* est grand : plus il y a de dioxygène qui se dissout dans l'eau à la surface, plus les algues peuvent en consommer. De même, mieux le dioxygène diffuse (D grand), plus la respiration des algues peut être grande. Enfin, plus la profondeur est grande, plus A doit être petit si on veut que du dioxygène parvienne jusqu'au fond.

3.4 Exemple en géométrie sphérique avec terme de source

On considère une sphère de centre O et de rayon R_0 contenant un matériau radioactif qui émet des neutrons avec un taux volumique A uniforme dans tout le volume. En dehors de la sphère, les neutrons diffusent librement jusqu'à l'infini. On cherche à établir l'expression de la densité volumique de neutrons en fonction de la distance r au centre de la sphère, en régime stationnaire.

Comme on va le voir ici, on se trouve dans le cas où il est possible de raisonner sur un volume de contrôle macroscopique, ce qui mène à des calculs plus simple. Cela est dû au fait qu'il n'y a pas de terme d'entrée de neutrons : les seuls neutrons sont ceux émis par la sphère.

3.4.1 Flux de neutrons sortant de la sphère

En régime stationnaire, la quantité totale de neutrons dans la sphère reste constante. Autrement dit, pendant dt , le nombre de neutrons émis par le matériau radioactif dans toute la sphère est compensé par un nombre égal de neutrons qui sortent de la sphère. Pour le volume de contrôle constitué de la sphère entière :

$$\delta N_{\text{emis}} = \delta N_s$$

Le nombre de neutrons qui sortent de la sphère est relié au flux sortant en $r = R$; d'autre part, le nombre de neutrons émis est donné par A :

$$\frac{4}{3}\pi R_0^3 \times A \times dt = \Phi_{(R_0)} ddt \Rightarrow \Phi_{(R_0)} = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \times A$$

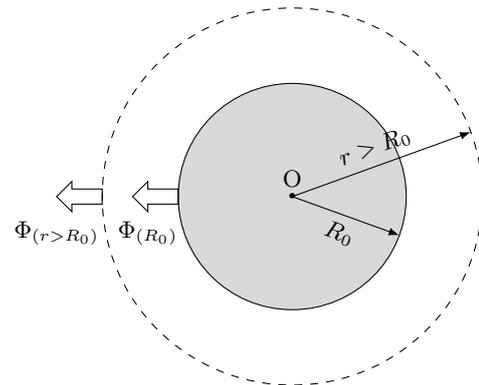


FIGURE 18 – Émission de neutrons par une sphère radioactive.

3.4.2 Flux et densité volumique de neutrons à l'extérieur de la sphère

À l'extérieur de la sphère, il n'y a pas de terme de source ou de puits, donc le flux est conservatif, comme on l'a déjà montré. Autrement dit, à travers toute surface sphérique de rayon $r > R_0$ centrée en O :

$$\Phi_{(r > R_0)} = \Phi_{(R_0)}$$

On peut déterminer la densité volumique de neutrons à la distance r de O à l'extérieur de la sphère par intégration de la loi de Fick :

$$\frac{\Phi}{S} = -D \times \frac{dn^*}{dr} \Rightarrow \frac{\Phi}{4\pi r^2} = -D \times \frac{dn^*}{dr} \Rightarrow dn^* = -\frac{\Phi}{4\pi D} \times \frac{dr}{r^2}$$

Le flux est connu et constant. Intégrons entre r et une borne à laquelle n^* est connue : on ne la connaît pas en R_0 ; en revanche, très loin de la sphère, $n^* \rightarrow 0$ par dilution. Intégrons donc entre r et $r = \infty$:

$$\int_{n_{(r)}^*}^0 dn^* = \frac{\Phi}{4\pi D} \times \int_r^\infty -\frac{dr}{r^2} \Rightarrow 0 - n_{(r)}^* = \frac{\Phi}{4\pi D} \times \left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{r} \right)$$

En définitive, et en utilisant l'expression de Φ pour $r > R_0$, la densité volumique de neutrons à l'extérieur de la sphère évolue selon la loi :

$$n_{(r)}^* = \frac{\Phi}{4\pi D} \times \frac{1}{r} = \frac{A R_0^3}{3D} \times \frac{1}{r}$$

On peut alors déterminer la densité de neutrons à la surface de la sphère radioactive, ce qui constituera la condition à la limite lors de la détermination de la densité de neutrons à l'intérieur de la sphère :

$$n_{(R_0)}^* = \frac{A R_0^2}{3D}$$

3.4.3 Flux et densité volumique de neutrons à l'intérieur de la sphère

On peut maintenant établir la loi d'évolution de n^* à l'intérieur de la sphère, soit pour $r < R_0$. Il est possible, mais fastidieux, de faire un bilan sur un volume de contrôle infinitésimal compris entre deux sphères de rayons r et $r + dr$: il y a un flux entrant en r en provenance du centre de la sphère, un flux sortant en $r + dr$ vers la surface de la sphère, et un terme d'apparition du fait du matériau radioactif dans le volume de contrôle.

On peut cependant remarquer que le flux entrant en r correspond en réalité à des neutrons qui ont été libérés par le matériau radioactif présent dans la sphère de rayon r . En conséquence, on peut faire un raisonnement beaucoup plus simple : en régime stationnaire, le nombre de neutrons est constant dans n'importe quelle partie du matériau radioactif ; en particulier, le nombre de neutrons présents dans une sphère de rayon $r < R_0$ est constant, ce qui signifie que tous les neutrons émis pendant dt dans cette sphère sont compensés par autant de neutrons qui sortent de cette sphère par diffusion vers l'extérieur.

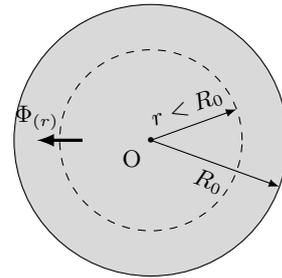


FIGURE 19 – Flux de neutrons dans la sphère radioactive.

Pour le volume de contrôle constitué d'une sphère de rayon $r < R_0$, on a donc pendant dt :

$$\delta N_{\text{émis}} = \delta N_s \Rightarrow A \times \frac{4}{3} \pi r^3 dt = \Phi_{(r)} dt \Rightarrow \Phi_{(r)} = A \times \frac{4}{3} \pi r^3$$

Le flux diffusif obéit à la loi de Fick, donc au niveau de la surface sphérique de rayon r d'aire $4\pi r^2$, on a :

$$\frac{\Phi}{S} = -D \frac{dn^*}{dr} \Rightarrow \frac{4\pi A r^3}{3 \times 4\pi r^2} = -D \frac{dn^*}{dr} \Rightarrow \frac{A r}{3} = -D \frac{dn^*}{dr}$$

Séparons les variables et intégrons entre un rayon r quelconque et le rayon R_0 de la sphère auquel la densité de neutrons est connue :

$$\int_{n_{(r)}^*}^{n_{(R_0)}^*} dn^* = -\frac{A}{3D} \times \int_r^{R_0} r dr \Rightarrow n_{(R_0)}^* - n_{(r)}^* = -\frac{A}{3D} \times \frac{R_0^2 - r^2}{2}$$

Remplaçons $n_{(R_0)}^*$ par son expression et réarrangeons :

$$n_{(r)}^* = n_{(R_0)}^* + \frac{A R_0^2}{6D} - \frac{A}{6D} \times r^2 = \frac{A R_0^2}{3D} + \frac{A R_0^2}{6D} - \frac{A}{6D} \times r^2 = \frac{A R_0^2}{2D} - \frac{A}{6D} \times r^2$$

Il est évident que la densité de neutrons est maximale pour $r = 0$, c'est-à-dire au centre de la sphère⁶ ; elle vaut :

$$n_{(r=0)}^* = \frac{A R_0^2}{2D}$$

Le profil de la densité volumique de neutrons pour tout r est représenté ci-dessous.

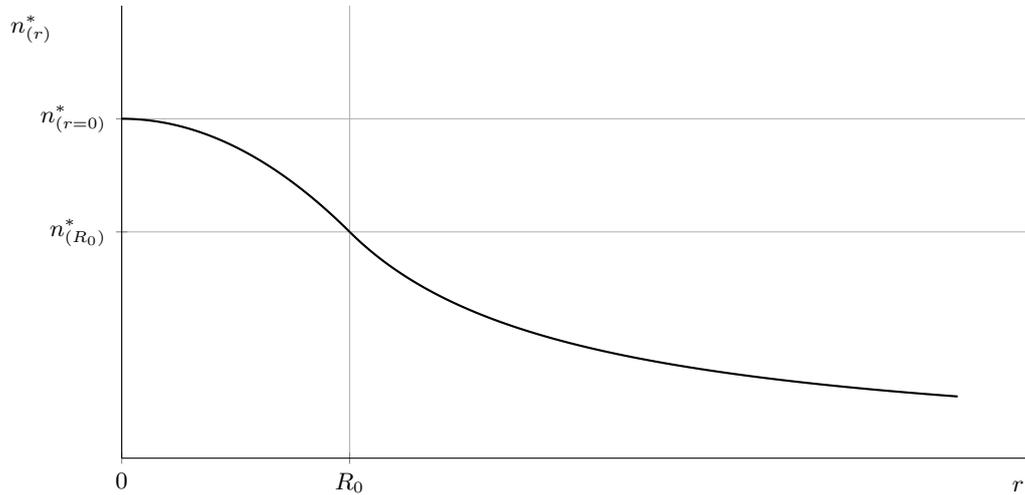


FIGURE 20 – Profil de la densité de neutrons émis par une sphère radioactive.

3.4.4 Calcul infinitésimal de la densité de neutrons à l'intérieur de la sphère

Si on ne pense pas à l'astuce de raisonner sur le volume de contrôle macroscopique constitué d'une sphère de rayon $r < R_0$, on fait le raisonnement général (mais pénible ici) consistant à faire un bilan de neutrons dans le volume de contrôle situé entre une sphère de rayon r et une sphère de rayon $r + dr$ (avec $r < R_0$). Ce volume a pour valeur $dV = 4\pi r^2 dr$ (produit de la surface de la sphère de rayon r par l'épaisseur de la couronne sphérique). On peut aussi le retrouver en faisant la différence entre le volume de la sphère de rayon $r + dr$ et celui de la sphère de rayon r :

$$dV = \frac{4\pi}{3}(r + dr)^3 - \frac{4\pi}{3}r^3 = \frac{4\pi}{3}r^3 \left(1 + \frac{dr}{r}\right)^3 - \frac{4\pi}{3}r^3$$

Par un développement limité au premier ordre, on obtient :

$$dV = \frac{4\pi}{3}r^3 \left(1 + \frac{3 dr}{r}\right) - \frac{4\pi}{3}r^3 = 4\pi r^2 dr$$

En régime stationnaire, le nombre de neutrons dans le volume de contrôle reste constant, soit $dN = 0$. Faisons un bilan du nombre de neutrons dans le volume de contrôle. Pendant dt :

- il entre $\delta N_e = \Phi_{(r)} dt$ neutrons par la surface sphérique de rayon r ,
- il sort $\delta N_s = \Phi_{(r+dr)} dt$ neutrons par la surface sphérique de rayon $r + dr$,
- il est émis par radioactivité $\delta N_{\text{émis}} = A \times 4\pi r^2 dr dt$ neutrons par les désintégrations radioactives.

6. L'analogie entre transfert thermique et transfert de particules permet d'affirmer que c'est aussi au centre de la sphère que la température est la plus élevée : les désintégrations radioactives libèrent de l'énergie qui diffuse vers l'extérieur de la sphère.

En conséquence :

$$dN = 0 = \delta N_e - \delta N_s + \delta N_{\text{émis}} \Rightarrow \Phi_{(r)} dt - \Phi_{(r+dr)} dt + A \times 4\pi r^2 dr dt = 0$$

Remplaçons les termes de flux, et simplifions :

$$-\frac{d\Phi}{dr} dr dt + A \times 4\pi r^2 dr dt = 0 \Rightarrow -\frac{d\Phi}{dr} + A \times 4\pi r^2 = 0$$

On sait par ailleurs que le flux à travers une surface sphérique d'aire $4\pi r^2$ obéit à la loi de Fick :

$$\frac{\Phi}{4\pi r^2} = -D \frac{dn^*}{dr} \Rightarrow \Phi = -4\pi D r^2 \times \frac{dn^*}{dr}$$

En se souvenant que n^* est une fonction de r , et donc que sa dérivée est donc *a priori* aussi une fonction de r , on en déduit :

$$\frac{d\Phi}{dr} = -8\pi D r \times \frac{dn^*}{dr} - 4\pi D r^2 \times \frac{d^2 n^*}{dr^2}$$

Remplaçons dans l'expression du bilan de neutrons, pour obtenir l'équation différentielle vérifiée par la densité de neutrons dans la sphère :

$$8\pi D r \times \frac{dn^*}{dr} + 4\pi D r^2 \times \frac{d^2 n^*}{dr^2} + 4\pi A r^2 = 0 \Rightarrow 2r \times \frac{dn^*}{dr} + r^2 \times \frac{d^2 n^*}{dr^2} = -\frac{A}{D} \times r^2$$

Il reste à résoudre cette équation. La première méthode consiste à voir l'astuce suivante : $2r$ est la dérivée de r^2 par rapport à r et $d^2 n^* / dr^2$ est la dérivée dn^* / dr . En conséquence, le membre de gauche est la dérivée d'un produit, et l'équation revient à :

$$\frac{d\left(r^2 \times \frac{dn^*}{dr}\right)}{dr} = -\frac{A}{D} \times r^2$$

Par intégration, il apparaît une constante λ :

$$r^2 \times \frac{dn^*}{dr} = -\frac{A}{3D} \times r^3 + \lambda \Rightarrow \frac{dn^*}{dr} = \frac{\lambda}{r^2} - \frac{A}{3D} \times r$$

Par une seconde intégration, on obtient $n^*_{(r)}$ avec apparition d'une seconde constante μ :

$$n^*_{(r)} = -\frac{\lambda}{r} - \frac{A}{6D} \times r^2 + \mu$$

Si on ne voit pas l'astuce précédente de la dérivée du produit, on peut résoudre de façon générale ; récrivons l'équation différentielle vérifiée par n^* :

$$\frac{r}{2} \times \frac{d^2 n^*}{dr^2} + \frac{dn^*}{dr} = -\frac{Ar}{2D}$$

Posons la fonction $f_{(r)} = dn^* / dr$. L'équation devient :

$$\frac{r}{2} \times \frac{df}{dr} + f = -\frac{Ar}{2D}$$

L'équation homogène est à variables séparables ; on peut facilement obtenir la solution homogène f_1 :

$$\frac{r}{2} \times \frac{df_1}{dr} + f_1 = 0 \Rightarrow \frac{df_1}{f_1} = -2 \times \frac{dr}{r} \Rightarrow \ln f_1 = -2 \ln r + \ln \lambda$$

dans laquelle la constante d'intégration est notée $\ln \lambda$ (n'importe quel réel peut être considéré comme le logarithme népérien d'un réel positif, puisque la fonction logarithme népérien réalise une bijection de $]0, +\infty[$ sur $] -\infty, +\infty[$). En réarrangeant, on obtient l'expression de f_1 :

$$\ln f_1 = -\ln r^2 + \ln \lambda = \ln \frac{\lambda}{r^2} \Rightarrow f_1 = \frac{\lambda}{r^2}$$

Par ailleurs, comme le second membre est en r , cherchons une solution particulière de la forme $f_2 = K \times r$; en réarrangeant, on a :

$$\frac{df_2}{dr} + \frac{2}{r} \times f_2 = -\frac{A}{D} \Rightarrow K + 2K = -\frac{A}{D} \Rightarrow K = -\frac{A}{3D} \Rightarrow f_2 = -\frac{A}{3D} \times r$$

En définitive, la solution de l'équation différentielle vérifiée par f est $f_1 + f_2$, soit :

$$\frac{dn^*}{dr} = f = \frac{\lambda}{r^2} - \frac{A}{3D} \times r$$

avec λ une constante. Par intégration, on obtient $n_{(r)}^*$, avec apparition d'une seconde constante d'intégration μ . Cette expression est évidemment la même que celle obtenue par la première résolution de l'équation différentielle :

$$n_{(r)}^* = -\frac{\lambda}{r} - \frac{A}{6D} \times r^2 + \mu$$

Il reste à déterminer la valeur des deux constantes d'intégration λ et μ . La constante λ est obtenue par une condition de non divergence. En effet, n^* diverge lorsque $r \rightarrow 0$, ce qui ne peut pas correspondre à une situation physique : en régime stationnaire, il sort en permanence autant de neutrons de la sphère qu'il n'en apparait, et la densité de neutrons ne peut donc pas diverger au centre de la sphère. Par conséquent, le terme en $1/r$ ne peut pas exister dans l'expression de n^* , soit $\lambda = 0$. Par ailleurs, on connaît $n_{(R_0)}^*$, donc :

$$n_{(R_0)}^* = -\frac{A}{6D} \times R_0^2 + \mu \Rightarrow \frac{A R_0^2}{3D} = -\frac{A}{6D} \times R_0^2 + \mu \Rightarrow \mu = \frac{A R_0^2}{2D}$$

qui est donc en réalité $n_{(r=0)}^*$. En définitive, la densité de neutrons à l'intérieur de la sphère suit la loi :

$$n_{(r)}^* = \frac{A R_0^2}{2D} - \frac{A}{6D} \times r^2$$

ce qui est bien le même résultat que celui obtenu – bien plus simplement – par la première méthode.