

Diffusion de particules

L'équilibre thermodynamique d'un système isolé suppose l'uniformité de tous ses paramètres intensifs dans l'espace et le temps. Quand les paramètres intensifs varient dans le milieu d'un point à un autre et/ou au cours du temps, le système est hors équilibre thermodynamique. Il apparaît alors des phénomènes de transport, qui tendent à rétablir l'équilibre. La diffusion de particules que nous étudions ici est un exemple de ces phénomènes de transport.

Vidéo : Diffusion dans des gaz

I Modélisation du transport de particules

On étudie un milieu matériel comportant des particules reconnaissables.

I.1 Les différents modes de transport

a Par convection

Le transport des particules est lié à un mouvement d'ensemble du milieu matériel dans lequel elles se trouvent.

b Par diffusion

Le transport des particules se fait à l'échelle microscopique sans mouvement d'ensemble du milieu matériel.

I.2 Flux de particules

On considère un milieu matériel immobile dans lequel se trouvent des particules qui diffusent.

La **densité particulaire** n est définie par $\delta N = n d\tau$ où δN est le nombre de particules contenues dans le volume $d\tau$.

n est en m^{-3} .

On définit le **flux élémentaire de particules** $d\Phi_{dS}$ à travers une surface élémentaire orientée \vec{dS} comme le débit de particules à travers cette surface (nombre de particules qui traversent dS par unité de temps).

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

$\delta^2 N$ est le nombre de particules qui traversent dS durant dt .

$\delta^2 N$ est positif si les particules traversent dS dans le sens de \vec{dS} .

I.3 Vecteur densité de courant de particules

On appelle **vecteur densité de courant de particules** le vecteur \vec{j}_N qui est tel que le flux de \vec{j}_N à travers une surface orientée est égale au flux de particules à travers cette surface :

$$\Phi_{\mathcal{S}}(t) = \iint_{M \in \mathcal{S}} \vec{j}_N(M, t) \cdot \vec{dS}_M$$

Pour une surface élémentaire orientée \vec{dS}_M centrée sur M , le nombre de particules $\delta^2 N$ qui traversent cette surface entre t et $t + dt$ est

$$\delta^2 N = \vec{j}_N(M, t) \cdot \vec{dS}_M dt$$

II Bilan de particules

Principe : pour un système élémentaire ouvert fixe Σ , nous allons faire un bilan de particules entre les instants t et $t + dt$ du type :

$$N(t + dt) - N(t) = +\delta N_{\text{entrant}} - \delta N_{\text{sortant}} + \delta N_{\text{produit}} - \delta N_{\text{détruit}}$$

La variation de la grandeur extensive N entre t et $t + dt$ est égale à la somme des particules échangées et des particules créées.

II.1 Bilan local pour un transport unidimensionnel, unidirectionnel

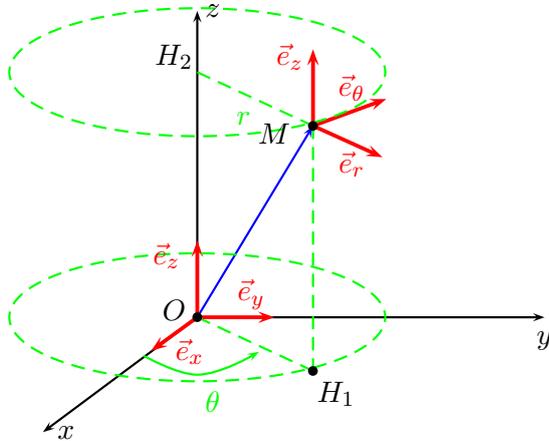
Bilan local de particules (savoir l'établir) :

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j_N(x, t)}{\partial x} = \begin{cases} 0 & \text{en l'absence de sources} \\ p(x, t) & \text{avec un taux production } p \text{ algébrique} \end{cases}$$

$p(x, t)$ = taux de production = nombre algébrique de particules produites (ou absorbées) par unité de temps et de volume.

II.2 Bilan en repère cylindrique

a Rappel : le repère cylindrique



Le repère cylindrique : $(O; \vec{e}_r; \vec{e}_\theta; \vec{e}_z)$

Les coordonnées du point $M : (r, \theta, z)$

$$\text{Coordonnées : } \begin{cases} r \in [0; +\infty[\\ \theta \in [0; 2\pi] \\ z \in]-\infty; +\infty[\end{cases}$$

Vecteur position :

$$\overrightarrow{OM} = r \vec{e}_r + z \vec{e}_z$$

Déplacement élémentaire :

$$d\overrightarrow{OM} = dr \vec{e}_r + r d\theta \vec{e}_\theta + dz \vec{e}_z$$

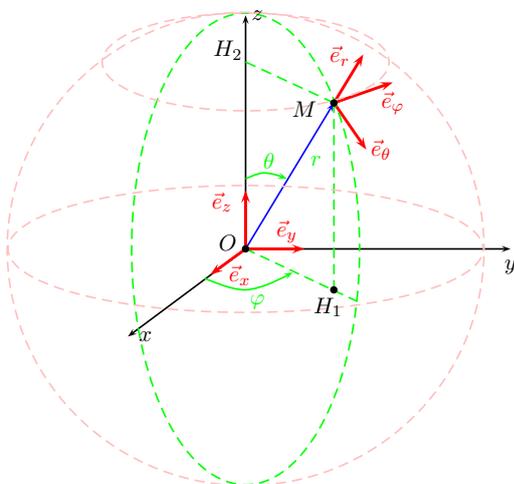
b Bilan particulaire

Bilan local de particules pour un problème à symétrie cylindrique (savoir l'établir) :

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r j_N(r, t))}{\partial r} = \begin{cases} 0 & \text{en l'absence de sources} \\ p(r, t) & \text{avec un taux production } p \text{ algébrique} \end{cases}$$

II.3 Bilan en repère sphérique

a Rappel : le repère sphérique



Le repère sphérique : $(O; \vec{e}_r; \vec{e}_\theta; \vec{e}_\varphi)$

Les coordonnées du point $M : (r, \theta, \varphi)$

$$\text{Coordonnées : } \begin{cases} r \in [0; +\infty[\\ \theta \in [0; \pi] \\ \varphi \in [0; 2\pi[\end{cases}$$

Vecteur position :

$$\overrightarrow{OM} = r \vec{e}_r$$

Déplacement élémentaire :

$$d\overrightarrow{OM} = dr \vec{e}_r + r d\theta \vec{e}_\theta + r \sin \theta d\varphi \vec{e}_\varphi$$

b Bilan particulaire

Bilan local de particules pour un problème à symétrie sphérique (savoir l'établir) :

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial r^2 j_N(r,t)}{\partial r} = \begin{cases} 0 & \text{en l'absence de sources} \\ p(r,t) & \text{avec un taux production } p \text{ algébrique} \end{cases}$$

II.4 Généralisation

a Divergence d'un champ de vecteurs

L'opérateur divergence transforme un champ de vecteurs $\vec{a}(M)$ en un champ de scalaire $s(M)$.

$$\operatorname{div}(\vec{a}(M)) = \lim_{d\tau_M \rightarrow 0} \frac{d\Phi(M)}{d\tau_M}$$

où $d\Phi(M)$ est le flux de \vec{a} sortant de la surface fermée entourant $d\tau_M$.

$\operatorname{div}(\vec{a})$ est une densité volumique de flux.

Théorème d'Ostrogradski :

$$\iiint_{M \in \mathcal{V}} \operatorname{div}(\vec{a}(M)) d\tau = \oiint_{M \in \mathcal{S}} \vec{a}(M) \cdot \vec{n} dS_M$$

avec \vec{n} normale sortante, \mathcal{S} enveloppe de \mathcal{V} .

Expression de l'opérateur divergence en coordonnées cartésiennes

$$\operatorname{div} \vec{a} = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z}$$

Expression de l'opérateur divergence en coordonnées cylindriques

$$\operatorname{div} \vec{a} = \frac{1}{r} \frac{\partial r a_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial a_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial a_z}{\partial z}$$

Expression de l'opérateur divergence en coordonnées sphériques

$$\operatorname{div} \vec{a} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial r^2 a_r}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sin \theta a_\theta}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial a_\varphi}{\partial \varphi}$$

b Équation de bilan local ou équation de continuité

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad \text{en l'absence de production}$$

II.5 Bilan global en l'absence de création ou d'annihilation

$$\iiint_{M \in \mathcal{V}} \frac{\partial n(M,t)}{\partial t} d\tau_M = - \oiint_{M \in \mathcal{S}} \vec{j}(M) \cdot \vec{n} dS_M$$

avec \vec{n} normale sortante, \mathcal{S} enveloppe de \mathcal{V} .

III Équation de diffusion

III.1 Loi de Fick

a Loi phénoménologique

$$\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$$

$D =$ coefficient de diffusion en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

b Opérateur gradient

L'opérateur gradient transforme un champ de scalaires $U(M)$ en champ de vecteurs : $\vec{A} = -\overrightarrow{\text{grad}}(U)$

Soit U un champ scalaire et dU sa différentielle :

$$dU = \overrightarrow{\text{grad}}U(M) \cdot d\overrightarrow{OM}$$

avec $d\overrightarrow{OM}$ déplacement élémentaire.

Expression en coordonnées cartésiennes

$$\overrightarrow{\text{grad}}U = \frac{\partial U}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial U}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial U}{\partial z} \vec{e}_z$$

Expression en coordonnées cylindriques

$$\overrightarrow{\text{grad}}U = \frac{\partial U}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{\partial U}{\partial z} \vec{e}_z$$

Expression en coordonnées sphériques

$$\overrightarrow{\text{grad}}U = \frac{\partial U}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial U}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi$$

c Ordres de grandeurs

Coefficient de diffusion dans l'air

$p = 1,0$ bar et $T = 25$ °C

Gaz	D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
H ₂	$6,3 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	$2,8 \cdot 10^{-5}$
O ₂	$1,8 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Coefficient de diffusion dans l'eau

Soluté	D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
H ₂ O	$2,0 \cdot 10^{-9}$
CO ₂	$2,0 \cdot 10^{-9}$
O ₂	$2,1 \cdot 10^{-9}$
NH ₃	$1,6 \cdot 10^{-9}$
glucose	$0,5 \cdot 10^{-9}$

Coefficient de diffusion dans les solides :

H dans le fer : $D = 2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Al dans le cuivre : $D = 1,3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

III.2 Équation de diffusion

a Diffusion à 1 dimension

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad \text{en l'absence de production}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + p \quad \text{avec un taux production } p$$

b Généralisation (sans création ni annihilation)

$$\text{Équation de diffusion particulière : } \frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n$$

L'opérateur laplacien scalaire Δ transforme un champ scalaire en champ scalaire :

$$\Delta U = \text{div} \left(\overrightarrow{\text{grad}}(U) \right)$$

Expression en coordonnées cartésiennes

$$\Delta U = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$$

IV Analyse de l'équation de diffusion ; solutions

IV.1 Considérations générales

IV.2 Ordres de grandeurs

L longueur caractéristique des variations de n , τ temps caractéristique des variations de n et D coefficient de diffusion.

$$L^2 \simeq D\tau$$

IV.3 Cas du régime stationnaire

En l'absence de sources internes il y a conservation du flux de particules :

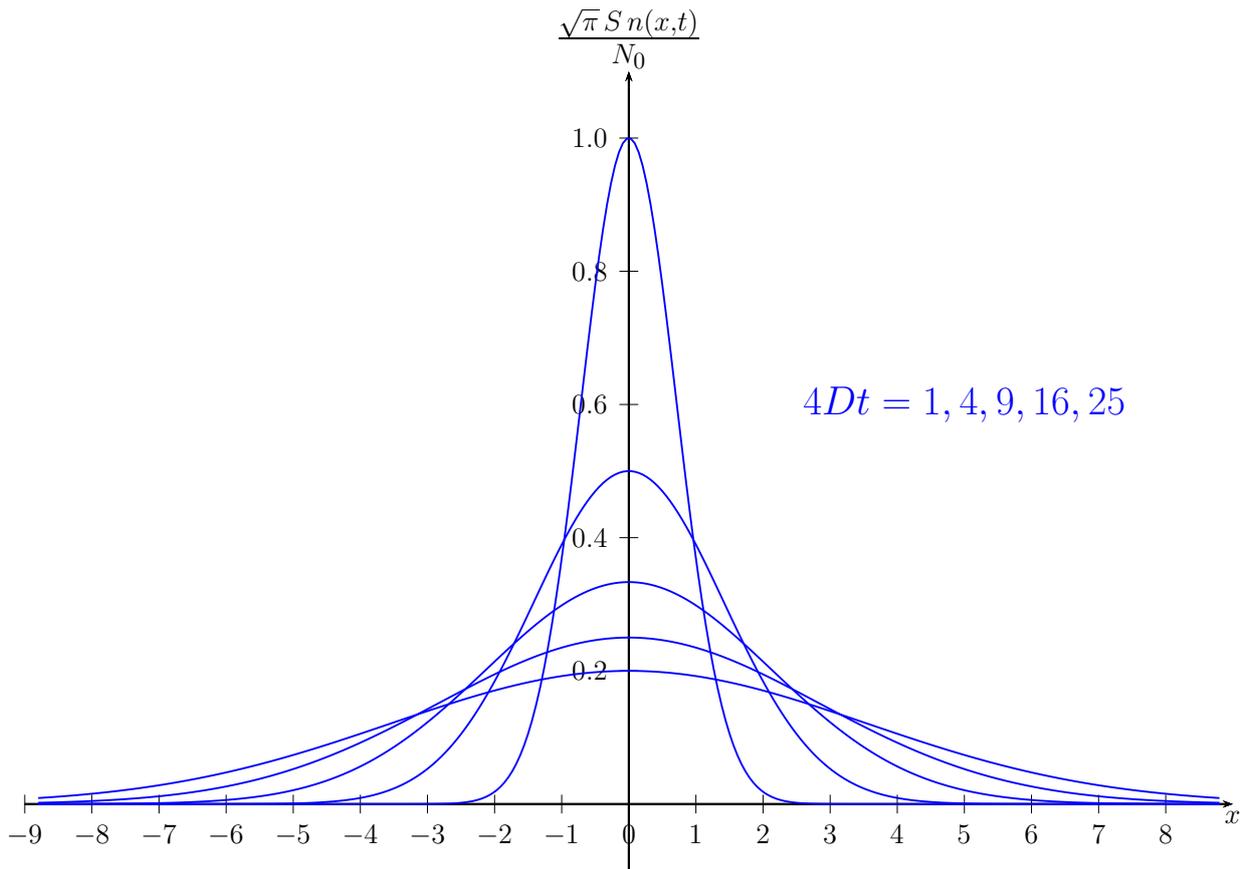
$$\oint_{M \in \mathcal{S}} \vec{j}(M) \cdot \vec{n} \, dS_M = 0$$

Pour une surface fermée, le flux de particule entrant est égal au flux sortant.

Localement :

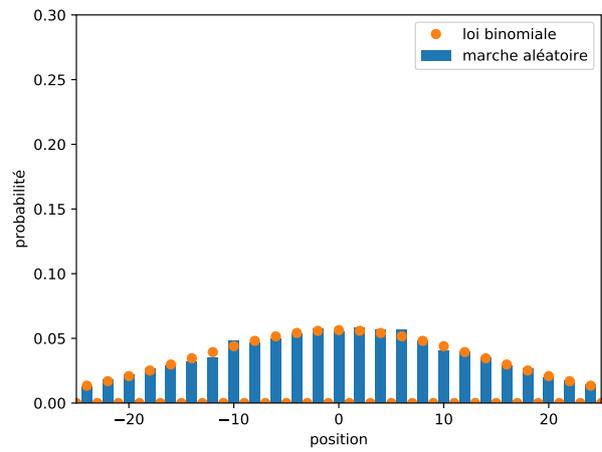
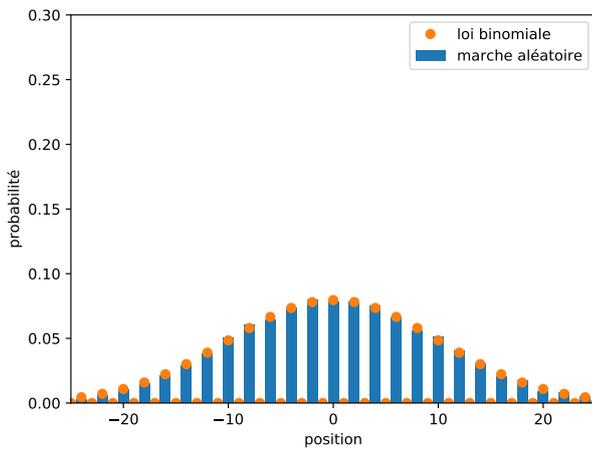
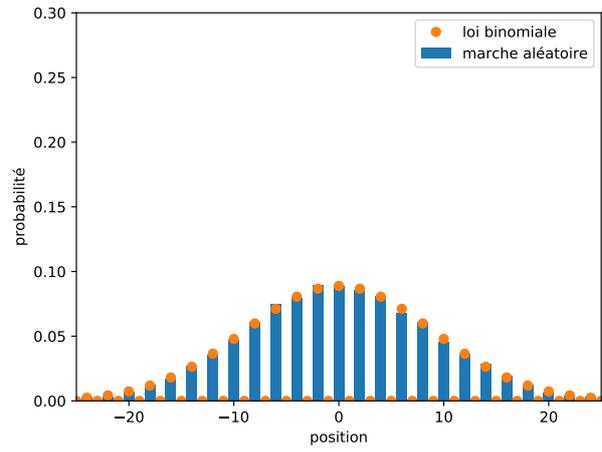
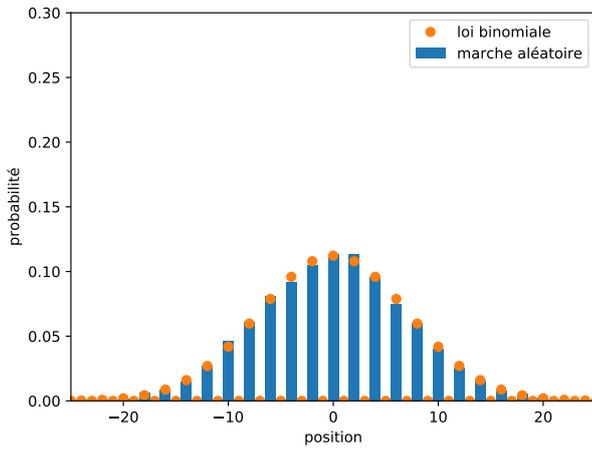
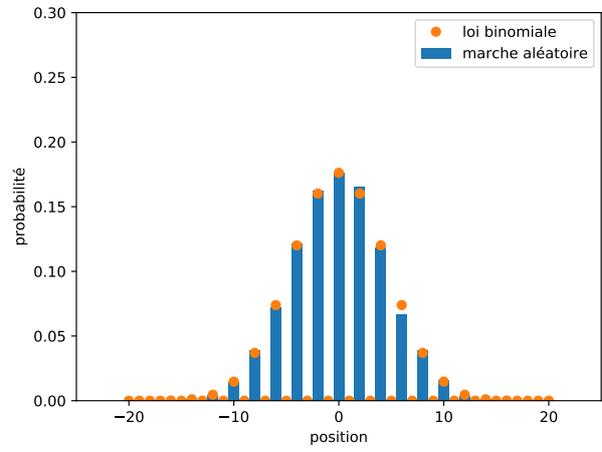
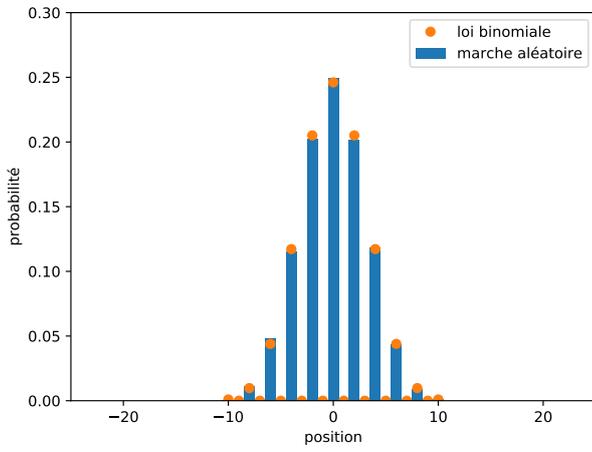
$$\text{div} \vec{j} = 0$$

IV.4 Un exemple non stationnaire



V.2 Résultats numériques

Probabilités de présence après 10, 20, 50, 80, 100 et 200 pas



Programme python :

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from scipy.special import binom

# number of particles
n_parts = 10000

# array for particle position
posi_part_current = np.zeros( n_parts , dtype=float)
posi_part_old = np.zeros( n_parts , dtype=float)

# number of time steps
n_tsteps = 200

# size of discrete time step
delta_t = 1.

for ipart in range(n_parts):
    for i_step in range(n_tsteps):
        nombre = np.random.normal(loc=0., scale=1.)
        if nombre > 0:
            posi_part_current[ipart] = posi_part_old[ipart] + 1.
        elif nombre <0:
            posi_part_current[ipart] = posi_part_old[ipart] - 1.
        posi_part_old[ipart] = posi_part_current[ipart]

#print(posi_part_current)

nposi = 2 * n_tsteps + 1
pdf_theorique = np.zeros( nposi)
x = np.zeros( nposi , dtype=int)
mask = np.zeros( nposi , dtype=float)
for iposi in range(nposi):
    x[iposi] = -1 * n_tsteps + iposi
    pdf_theorique[iposi] = binom( n_tsteps , (n_tsteps -
        np.abs(x[iposi]))/2)/ ( 2.**(n_tsteps) )
    if np.mod(n_tsteps , 2) == 0:
        if np.mod( iposi , 2) == 0:
            mask[iposi] = 1.
    if np.mod(n_tsteps , 2) == 1:
        if np.mod( iposi , 2) == 0:
            mask[iposi] = 1.

print(x)
print(pdf_theorique * mask)
xfake = np.append(x, n_tsteps+1)
plt.hist(posi_part_current , bins=xfake , density = True , align="left" ,
    label="marche-al\ 'eatoire")
plt.plot(x, pdf_theorique * mask , linestyle='None' , marker='o' , label="loi -
    binomiale")
plt.xlabel('position')
plt.ylabel('probabilit\ 'e')
```

```
plt.xlim(-25,25)
plt.ylim(0,0.3)
plt.legend(loc="best")
#plt.pause(0.01)
plt.savefig("fig_simul_200.pdf")
plt.show()
```