

CHAPITRE 6 : DIFFUSION DE PARTICULES

I. Phénoménologie de la diffusion de particules

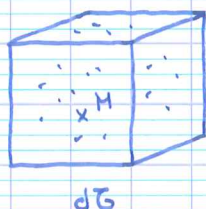
1. Phénomène de diffusion

On se place dans un milieu matériel portant, en plus, des particules reconnaissables.

Exemples :

- colorant / eau
- vapeur d'eau / air
- sucre / eau.

On note n le nombre de particules étrangères par volume. n est en particules $\cdot m^{-3}$, on l'appelle densité particulaire. Hors équilibre, n peut dépendre de M et de t .



contient $dN = n(x, t) dV$.

n évolue, les particules se déplacent, ce selon deux mécanismes :

- de manière à repeupler les régions moins peuplées.

Diffusion : déplacement collectif des particules sans mouvement du milieu porteur.

2. Flux de particules et vecteur densité de courant (cf. figure 1)

S orientée.

On compte les particules qui la traversent :

+ : sens de \vec{dS}

- : sens opposé

Pendant dt , \vec{dS} est traversée par : d^2N particules :

$$d^2N = \vec{j}(H, t) \cdot \vec{dS} dt$$

↓
vecteur densité de courant.
(en particules. $m^{-2} \cdot s^{-1}$).

S est traversée par

$$dN = \left(\int_S \vec{j}(H, t) \cdot \vec{dS} \right) dt.$$

On note ϕ le flux de particules qui traversent la surface :

$$\phi(\vec{j}, S) = \int_S \vec{j}(H, t) \cdot \vec{dS} \quad (\phi \text{ en part. } s^{-1}).$$

$$\text{donc } dN = \phi dt$$

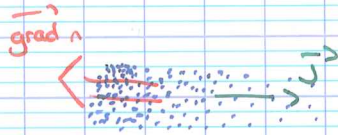
↑
nombre de particules qui traversent S pendant dt .

On admet que :

$$\vec{j} = n \vec{v}$$

vitesse moyenne

3. Loi de Fick



La cause de \vec{j} est $\vec{\text{grad}} n$.

$$\vec{\text{grad}} n \left(\begin{array}{l} \text{à l'échelle} \\ \text{microscopique} \end{array} \right)$$

On devine l'orientation de \vec{j} en ayant celle de $\vec{\text{grad}} n$.

Loi de Fick :

$$\vec{j}(M,t) = -D \vec{\text{grad}} n(M,t)$$

$\begin{array}{cccc} | & | & | & | \\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} & \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} & \text{m}^{-1} & \text{m}^{-3} \end{array}$

$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$:
unité du peintre
en bâtiment.

On appelle D le coefficient de diffusion.

Exemples de valeurs. (cf. polycopié)

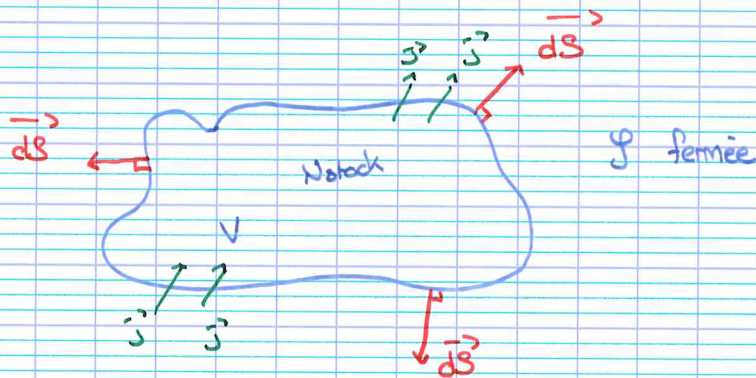
Dans la suite du chapitre, on procède à des bilans en comptant les particules,

II. Etude de régimes stationnaires

Régime stationnaire : n ne dépend pas de t .

→ Situation de déséquilibre maintenue dans le temps.

1. Régime stationnaire et conservation du flux



$$N_{\text{stock}} = \int_V n(x) dV$$

N_{stock} est constant.

Pendant dt , V échange dN_e particules.

$$dN_e = - \oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} dt$$

\oint : intégrale

sur une surface fermée

$$\text{Si Par : } dN_{\text{stock}} = dN_e$$

En régime stationnaire, $N_{\text{stock}} = \text{cste}$ donc $dN_{\text{stock}} = 0$.
donc $dN_e = 0$.

$$\text{donc } \oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = 0 \quad \forall S \text{ fermée.}$$

Le flux de \vec{j} se conserve. \vec{j} est à flux conservatif.

Autant de particules entrent par ici que d'autres sortent par ailleurs.

2. Diffusion dans une membrane (cf. figure 2)

$$\text{Ici, } n(x, X) = n(x) \quad \vec{j} = j(x) \vec{u}_x$$

Bilan pour le cylindre :

Pendant dt , il échange dN_e particules :

$$\begin{aligned} dN_e &= - \oint_{\mathcal{S}} \vec{j} \cdot d\vec{S} \, dt \\ &= dN_{e_x} + dN_{e_{x'}} + \underbrace{dN_{e_{\text{lat}}}}_0 \\ &= \int_{\alpha} \vec{j}(x) \cdot dS \vec{u}_x \, dt + \int_{\alpha'} \vec{j}(x') \cdot (-dS \vec{u}_{x'}) \, dt \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{donc } dN_e &= j(x) S dt - j(x') S dt \\ &= (j(x) - j(x')) S dt \end{aligned}$$

$$\text{Bilan : } dN_{\text{stock}} = dN_e$$

$$\text{or, régime stationnaire : } dN_{\text{stock}} = 0 \quad \text{donc } dN_e = 0$$

$$\text{donc } j(x) - j(x') = 0$$

$$\text{donc } j(x) = j(x')$$

$$\text{Donc } \exists j_0, \forall x \in [0, L], j(x) = j_0$$

$$\text{D'après la loi de Fick : } j_0 \vec{u}_x = -D \vec{\text{grad}} n$$

$$\text{donc } j_0 = -D \frac{dn}{dx}$$

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{j_0}{D}$$

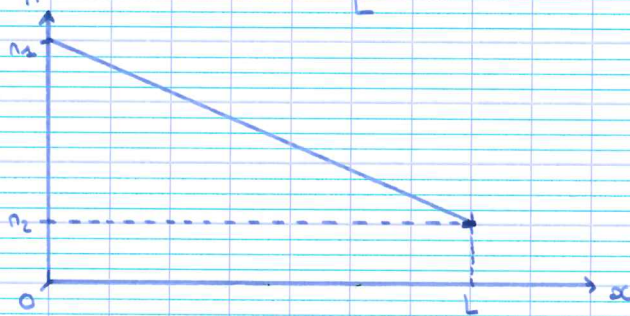
$$\text{donc } n = -\frac{j_0}{D} x + \text{cste.}$$

Conditions de bord :

$$\begin{cases} n(0) = n_1 & \rightarrow C = n_1 \\ n(L) = n_2 & \rightarrow -\frac{j_0}{D} L + C = n_2 \end{cases}$$

donc $-\frac{j_0}{D} = \frac{n_2 - n_1}{L}$

Ainsi, $n = \frac{n_2 - n_1}{L} x + n_1$



$$j = j_0 = -D \frac{n_2 - n_1}{L}$$

Une portion de surface S est traversée par :

$$\begin{aligned} \phi &= j_0 S \\ &= -\frac{SD}{L} (n_2 - n_1) \end{aligned}$$

3. Diffusion autour d'une goutte sphérique (cf. figure 3)

$$P_{H_2O} = f P_{sat}$$

taux d'humidité = humidité relative.

$$\text{Or, } P_{H_2O} \delta V = \frac{\delta N}{dV} RT$$

$$n = \frac{\delta N}{\delta V} = \frac{P_{H_2O} dV}{RT}$$

$$n_{sat} = \frac{dV}{RT} P_{sat}$$

En $r = a$, il y a un équilibre liquide-vapeur : $n = n_{\text{sat}}$.

En $r \rightarrow +\infty$, on a : $n = n_{\text{ext}}$.

On cherche $n(r, \theta, \varphi, t)$ dans $r \in [a, +\infty[$.

Comme $n = n(r)$, $\vec{j} = j(r)\vec{u}_r$.

Pendant dt , V échange dN_e particules :

$$dN_e = - \oint \vec{j} \cdot d\vec{S} dt$$

$$= dN_{e,r} + dN_{e,\theta}$$

$$\text{donc } dN_e = -j(r)S(r)dt + j(r')S(r')dt.$$

$$\text{BILAN : } \begin{array}{l} dN_{\text{stock}} = dN_e \\ 0 \quad \text{car R.S.} \end{array}$$

$$\text{donc } dN_e = 0$$

$$\text{donc } j(r)S(r) = j(r')S(r').$$

\rightarrow C'est la conservation du flux.

$$S(r) = 4\pi r^2$$

$$\exists \phi_0, \forall r, j(r) \times 4\pi r^2 = \phi_0.$$

$$\text{donc } j(r) = \frac{\phi_0}{4\pi r^2} = -D \frac{dn}{dr}$$

$$\text{donc } \frac{dn}{dr} = -\frac{\phi_0}{4\pi D r^2}$$

$$\text{donc } n = \frac{\phi_0}{4\pi r D} + C$$

Conditions de bord :

$$\begin{cases} \frac{\phi_0}{4\pi a D} + C = n_{\text{sat}} \\ C = n_{\text{ext}} \end{cases}$$

$$\text{donc } \frac{\phi_0}{4\pi D} = a(C_{\text{sat}} - C)$$

$$= a(1-f)n_{\text{sat}}$$

$$\text{Ainsi, } n = \frac{a(1-f)n_{\text{sat}}}{r} + f n_{\text{sat}}$$

$$\text{et } \phi_0 = 4\pi D a (1-f) n_{\text{sat}}$$

ϕ_0 est le flux de particules traversant vers les r croissants
n'importe quelle sphère. (ayant pour centre le centre de la goutte)

Supplément: on étudie la disparition de la goutte.

Bilan de matière pour la goutte liquide:
pendant dt , la goutte perd dN molécules,

$$dN = \phi_0 dt$$

et a varie de $da < 0$.

Le volume de la goutte varie de:

$$d\left(\frac{4}{3}\pi a^3\right) = 4\pi a^2 da$$

$$\text{avec } dN = -\frac{4\pi a^2 da}{M} \rho x_i dA$$

$$\text{donc } 4\pi D a (1-f) n_{\text{sat}} dt = 4\pi a^2 da \rho \frac{dA}{M}$$

$$\text{donc } D(1-f)n_{\text{sat}} dt = a da \rho \frac{dA}{M}$$

On intègre en $t=0$ et t ; de même entre a_0 et $a(t)$:

$$D(1-f)n_{\text{sat}} t = \rho \frac{dA}{M} \left(\frac{1}{2} a^2(t) - \frac{1}{2} a_0^2 \right)$$

$$\text{A } t_{\text{final}}, \quad a^2(t_{\text{final}}) = 0.$$

$$\text{donc } t_{\text{final}} = \frac{\rho_0 V_0}{2H} \times \frac{a_0^2}{\mathcal{D}(1-f)_{\text{sat}}}$$

$$\text{A.N. } a_0 = 1 \text{ mm} \quad \text{et } f = 40\%, \quad t_{\text{final}} = 34 \text{ minutes.}$$

On a ici négligé la convection, qui accélère sans doute l'évaporation.

Attention, a dépend du temps, donc n aussi, le régime n'est pas vraiment stationnaire. On fait l'hypothèse d'un régime quasi-stationnaire.

4. Formulation locale et opérateur divergence (cf. figure 4).

On exprime au voisinage d'un point P l'idée de conservation du flux.

Cas 1 dimension (1D) :

$$n = n(x) \quad \vec{j} = j(x) \vec{u}_x$$

$$\begin{aligned} dN_e &= j(x) S dt - j(x+dx) S dt \\ &= -S dt \left[\frac{j(x+dx) - j(x)}{dx} \right] dx \end{aligned}$$

$$dN_e = - \underbrace{S dx}_{d\mathcal{V}} dt \frac{dj}{dx}$$

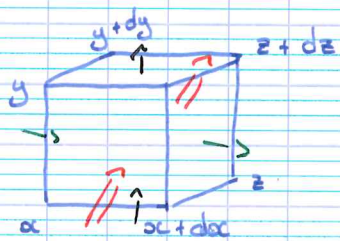
$$\text{donc } dN_e = - d\mathcal{V} \frac{dj}{dx} dt$$

$$\text{Autre écriture : } dN_e = -d\phi_{\text{sortant}} dt = -\oint \vec{j} \cdot d\vec{S} dt$$

$$\begin{aligned} \text{donc } \oint \vec{j} \cdot d\vec{S} &= d\mathcal{V} \frac{dj}{dx} \\ \text{donc } d\phi_{\text{sortant}} &= d\mathcal{V} \frac{dj}{dx} \end{aligned}$$



Cas 3D : $n = n(x, y, z, t)$



$$\vec{J} = j_x \vec{u}_x + j_y \vec{u}_y + j_z \vec{u}_z$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}_{(x,y,z,t)} \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{(x,y,z,t)} \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{(x,y,z,t)}$

$$dN_e = -d\phi_{\text{sortant}} dt$$

$$d\phi_{\text{sortant}} = \oint_{\partial V} \vec{J} \cdot d\vec{S}$$

$$= \left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right) d\bar{v}$$



On pose $\text{div } \vec{J} = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}$

|
divergence de \vec{J} .



donc $d\phi_{\text{sortant}} = \text{div } \vec{J} d\bar{v}$

BILAN : $\underbrace{dN_{\text{stock}}}_{=0 \text{ en RS}} = dN_e$

donc $dN_e = 0$

donc $d\phi_{\text{sortant}} = 0$

donc $\forall M \quad \text{div } \vec{J}(M) = 0$

C'est l'expression locale de la propriété " \vec{J} est à flux conservatif".

On peut utiliser $\text{div } \vec{J}$ en coordonnées cartésiennes, cylindriques ou sphériques.

Exemple : goutte

$$\vec{j} = j(r) \vec{u}_r \quad (\text{sphérique})$$

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

d'après le formulaire (

$$\text{donc } \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 j) = 0$$

$$\text{donc } \frac{d(r^2 j)}{dr} = 0$$

$$\text{donc } \exists \beta, \quad r^2 j = \beta$$

$$\text{donc } j = \frac{\beta}{r^2}$$

$$\text{Loi de Fick : } -D \frac{dn}{dr} = \frac{\beta}{r^2}$$

$$\text{donc } n = \frac{\beta}{Dr} + C \quad (\text{idem que 3.})$$

5. Régime stationnaire avec sources

On introduit la possible création ou disparition de particules
(ex: réactions chimiques)

Posons :

- $p(x,t)$: nombre de particules produites / détruites par
| unité de temps et de volume
(en $s^{-1} \cdot m^{-3}$).

Pour un problème en 1D : (cf. figure 4)
Pendant dt , le système échange dN_e particules.

$$dN_e = - \frac{\partial j}{\partial x} S dx dt$$

Pendant dt , il apparaît (algébriquement) dN_{prod} particules.

$$dN_{\text{prod}} = \gamma (N) S dx dt$$

Bilan :

$$\underbrace{dN_{\text{stock}}}_{= 0 \text{ en RS}} = dN_e + dN_{\text{prod}}$$

donc $0 = -\frac{dj}{dx} S dx dt + \gamma S dx dt$

donc $\frac{dj}{dx} = \gamma$. $j = -D \frac{dn}{dx}$ (10)

donc $\frac{d^2n}{dx^2} = -\frac{\gamma}{D}$ (*)

Application : (cf. figure 5).

Pendant dt , la probabilité qu'un neutron soit absorbé est $\frac{dt}{\tau_0}$.

Pendant dt , dans un volume dV , combien de neutrons apparaissent ?

$$dN_{\text{prod}} = -ndV \frac{dt}{\tau_0} + nKdV \frac{dt}{\tau_0}$$

donc $dN_{\text{prod}} = (K-1)ndV \frac{dt}{\tau_0}$

donc $\gamma = \frac{n}{\tau_0} (K-1)$.

(*) devient $\frac{d^2n}{dx^2} + \frac{K-1}{D\tau_0} n = 0$.

* Si $k > 1$:

$$q = \sqrt{\frac{k-1}{2G_0}}$$

$$n = A \cos(qx) + B \sin(qx)$$

Conditions de bords :

$$\begin{cases} A \cos\left(q \frac{a}{2}\right) + B \sin\left(q \frac{a}{2}\right) = 0 \\ A \cos\left(q \frac{a}{2}\right) - B \sin\left(q \frac{a}{2}\right) = 0 \end{cases}$$

déterminant

↓

On a d'autres solutions que (0,0) si $-\cos\left(q \frac{a}{2}\right) \sin\left(q \frac{a}{2}\right) \times 2 = 0$.

i.e. si $\sin\left(q \frac{a}{2}\right) \cos\left(q \frac{a}{2}\right) = 0$.

i.e. si $\sin(qa) = 0$

i.e. si $qa = p\pi$ où $p \in \mathbb{N}$.

$$q = \frac{p\pi}{a}$$

$$\sqrt{\frac{k-1}{2G_0}} = \frac{p\pi}{a}$$

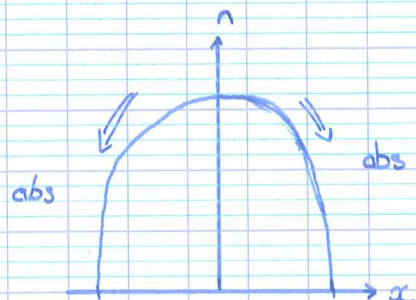
i.e. si $a_p = p\pi \sqrt{\frac{2G_0}{k-1}}$ où $p \in \mathbb{N}$.

Le régime stationnaire est possible si a présente des valeurs particulières.

$p = 1$: critique
 $a = a_c = \pi \sqrt{\frac{2G_0}{k-1}}$

CB : $\frac{qa}{2} = \frac{\pi}{2}$ donc $B = 0$.

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



• si $K < 1$:

$$-q^2 = \frac{K-1}{2\tau_0}$$

$$n = Ae^{qx} + Be^{-qx}$$

Conditions de bords :

$$\begin{cases} Ae^{-q\frac{a}{2}} + Be^{q\frac{a}{2}} = 0 \\ Ae^{q\frac{a}{2}} + Be^{-q\frac{a}{2}} = 0 \end{cases}$$

déterminant : $e^{-qa} - e^{qa} \neq 0$.

donc $A = B = 0$ $n = 0$.

Le réacteur est éteint.

III. Etude de régimes non stationnaires

La population de particules évolue au cours du temps. $n(x,t)$.

1. Bilan de particules et diffusion à une dimension

Cas 1D : $n(x,t)$

$$\vec{j} = j(x)\vec{u}_x$$

et $\rho(x,t)$

Système : (cf. figure 4)

Pendant dt ,

- le système échange dn_e particules :

$$\begin{aligned} dn_e &= j(x,t)Sdt - j(x+dx,t)Sdt \\ &= -Sdt dx \left[\frac{j(x+dx,t) - j(x,t)}{dx} \right] \\ &= -Sdt dx \frac{dj}{dx}(x,t). \end{aligned}$$

- il se crée dN_{prod} particules :

$$dN_{\text{prod}} = \gamma(x, t) S dx dt$$

- le stock de particules varie :

$$\text{à } t : N_{\text{stock}}(t) = S dx n(x, t)$$

$$\text{à } t + dt : N_{\text{stock}}(t+dt) = S dx n(x, t+dt)$$

Variation :

$$\begin{aligned} dN_{\text{stock}} &= S dx \left[\frac{n(x, t+dt) - n(x, t)}{dt} \right] dt \\ &= S dx dt \frac{dn}{dt} \end{aligned}$$

$$\text{BILAN : } dN_{\text{stock}} = dN_e + dN_{\text{prod}}$$

$$\text{donc } \frac{dn}{dt} S dx dt = - S dx dt \frac{dj}{dx} + \gamma S dx dt$$

$$\boxed{\text{donc } \frac{dj}{dx} + \frac{dn}{dt} = \gamma} = \text{BILAN LOCAL} \quad \text{⊖}$$

$$\text{Loi de Fick : } j = -D \frac{dn}{dx}$$

$$-D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{dn}{dt} = \gamma$$

$$\boxed{\text{donc } \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\gamma}{D}} \quad \text{⊖}$$

terme source

équation aux
dérivées partielles
(EDP).

= Equation de la diffusion avec terme source
à une dimension.

2. Généralisation à trois dimensions

$$n(x, y, z, t)$$

Même système que II.4.

$$\vec{j} \begin{cases} j_x \\ j_y \\ j_z \end{cases} \quad \rho(x, y, z, t)$$

Pendant dt ,

- $dN_e = - \operatorname{div} \vec{j} \, d\bar{G} \, dt$
- $dN_{\text{prod}} = \rho \, d\bar{G} \, dt$
- $dN_{\text{stock}} = \frac{dn}{dt} \, d\bar{G} \, dt$

$$\text{BILAN : } dN_{\text{stock}} = dN_e + dN_{\text{prod}}$$

$$\text{donc } \boxed{\operatorname{div} \vec{j} + \frac{dn}{dt} = \rho} = \text{BILAN LOCAL} \quad (\leftarrow)$$

$$\text{Loi de Fick : } \vec{j} = -D \overrightarrow{\operatorname{grad}} n$$

$$-D \operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad}} n) + \frac{dn}{dt} = \rho$$

On pose $\Delta n = \operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad}} n)$, le Laplacien de n .

$$-D \Delta n + \frac{dn}{dt} = \rho$$

$$\text{Ainsi, } \boxed{\Delta n - \frac{1}{D} \frac{dn}{dt} = -\frac{\rho}{D}} \quad (\leftarrow)$$

= Equation de la diffusion avec terme source
pour un cas de 3 dimensions.

On retrouve le régime stationnaire si $\frac{\partial h}{\partial t} = 0$.

Expression de Δn :

$$\begin{aligned}\Delta n &= \frac{d}{dx} \left(\frac{dn}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\frac{dn}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(\frac{dn}{dz} \right) \\ &= \frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{d^2 n}{dy^2} + \frac{d^2 n}{dz^2}.\end{aligned}$$

On peut aussi utiliser l'équation de diffusion en coordonnées cylindriques ou sphériques.

Exemple : goutte $r \in]a; +\infty[$

RS sans terme source.

On résout $\Delta n = 0$.

i.e. $\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rn) = 0$.

3. Exemple : diffusion à partir d'une couche
(cf. figure 6)

N_0 molécule . unité de surface⁻¹ à $t = 0$.

On cherche $n(x, t)$.

n est solution de $\frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{1}{D} \frac{dn}{dt} = 0$.

* à $t = 0$, si $x > 0$, $n = 0$.

* en $x = 0$, $j = 0$.

donc d'après la loi de Fick, $\frac{dn}{dx}(0, t) = 0$.

d'où $n(x, t) = \frac{N_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$

↳ traduit l'étalement progressif
 $n(0, t) \downarrow$ avec t

$e^{-x^2/4Dt}$: gaussienne

On vérifie :

$N_0 S = \int_0^{\infty} n(x, t) S dx$
↳ nombre total de particules

$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{4a}}$

On caractérise l'épaisseur de la couche colorée par une longueur $x_{s/2}$ telle que :

$n(x_{s/2}, t) = \frac{1}{2} n(0, t)$

donc $\frac{N_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x_{s/2}^2/4Dt} = \frac{1}{2} \frac{N_0}{\sqrt{\pi Dt}}$

donc $\frac{x_{s/2}^2}{4Dt} = \ln(2)$ i.e. $x_{s/2} = 2 \sqrt{\ln(2)} \sqrt{Dt}$

distance moyenne quadratique parcourue par une particule.

On calcule $\langle x^2 \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{1}{N_0 S} \int_0^{\infty} x^2 n(x, t) S dx \\ &= \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} x^2 \frac{N_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2/4Dt} dx \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{Dt \sqrt{4\pi Dt}} \end{aligned}$$

donc $\langle x^2 \rangle = 2Dt$

$$x_{qm} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}$$

4. Longueur de diffusion

Dans 3., les longueurs caractéristiques L varient de sorte que $L \propto \sqrt{Dt}$.
 ↳ typique de la diffusion

C'est la loi d'échelle des phénomènes de diffusion.

$$[D] = m^2 \cdot s^{-1}$$

Analyse de l'ordre de grandeur :

$$\frac{\delta^2 n}{dx^2} = \frac{1}{D} \frac{\delta n}{\delta t}$$

Soit \tilde{n} l'ordre de grandeur des variations de n .

Soit L l'ordre de grandeur des longueurs pertinentes sur lesquelles n varie.

Soit τ l'ordre de grandeur des durées pertinentes sur lesquelles n varie.

$$\frac{dn}{dt} \approx \frac{2c}{L} \quad \text{et} \quad \frac{d^2n}{dx^2} \approx \frac{2c}{L^2}$$

$$\text{donc} \quad \frac{2c}{L^2} \approx \frac{c}{L} \frac{2}{L}$$

$$\text{donc} \quad L^2 \approx D\tau$$

$$\text{donc} \quad \underline{\underline{L \approx \sqrt{D\tau}}} \quad \text{⊙}$$

A.N. glucose / eau : $t = 1h$, $L = 1mm$
 $t = 4h$, $L = 2mm$

Les phénomènes diffusifs sont très lents.
 (= plus on n'attend, plus on ralentit).

5. Exemple de régime variable avec terme source

(cf. figure 5)

$$k > 1.$$

Si $a \neq a_c$, où $a_c = P\pi \sqrt{\frac{2z_0}{k-1}}$, régime stationnaire impossible.

On prend le cas $P=1$.

n vérifie :

$$\frac{d^2n}{dx^2} - \frac{1}{D} \frac{dn}{dt} = -\frac{p}{D} \quad p = (k-1) \frac{z_0}{D}$$

n sera de la forme : $n(x,t) = f(t) \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)$.

$$f(t) \frac{d\left(-\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \times \frac{\pi}{a}\right)}{dx} - \frac{1}{D} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) f'(t) = -(k-1) \frac{f(t) \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)}{D z_0}$$

$$\text{donc} \quad -\frac{\pi^2}{a^2} f(t) \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) - \frac{1}{D} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) f'(t) = -(k-1) \frac{f(t) \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)}{D z_0}$$

donc $-\frac{\pi^2}{a^2} f - \frac{1}{\tau_0} f' = -\frac{(K-1)}{\tau_0} f$

donc $f' + \left[\frac{\pi^2 \tau_0}{a^2} - \frac{(K-1)}{\tau_0} \right] f = 0$

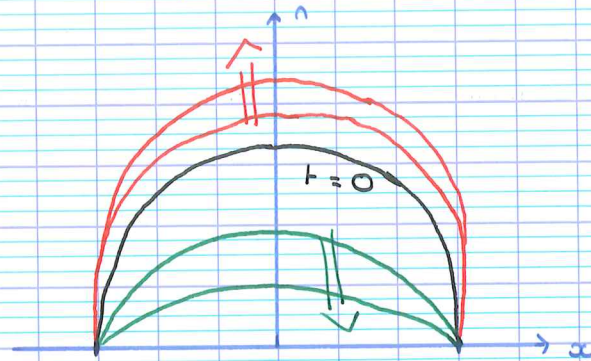
or, $a_c^2 = \pi^2 \frac{\tau_0}{K-1}$ donc $\frac{K-1}{\tau_0} = \frac{\pi^2}{a_c^2}$

donc $f' + \underbrace{\pi^2 \tau_0 \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{a_c^2} \right)}_{\alpha} f = 0$

donc $f(t) = A e^{-\alpha t}$

* Si $a < a_c$, $\alpha > 0$: extinction du réacteur

* Si $a > a_c$, $\alpha < 0$: emballement du réacteur



IV. Diffusion et marche aléatoire

1. Agitation thermique et diffusion

Approche microscopique pour mieux comprendre

L'agitation thermique intervient : les molécules bougent.

q_m : quadratique
moyenne

$$\frac{1}{2} m v_{q_m}^2 = \underbrace{\frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}}_{\text{énergie de translation cinétique}}$$

|
masse d'une molécule



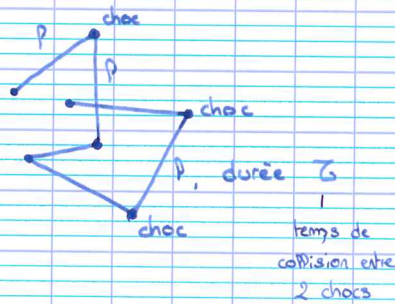
$$\text{donc } v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

$$\text{où } k_B = \frac{R}{N_A}$$

$$\text{A.N. } T = 300\text{K} \quad m = \frac{M}{N_A}$$

$$N_2 : v_{qm} = 500 \text{ m.s}^{-1}$$

La trajectoire de la molécule est représentée figure 7.



P: libre parcours moyen

$$\text{OdG: } P \approx v_{qm} \tau$$

$$\text{gaz: } P \approx 0,1 \mu\text{m}$$

Ces mouvements aléatoires expliquent la diffusion.

2. Estimation du coefficient de diffusion

(cf. figure 8)

d'un élément reconnaissable $n(x, t)$

dans le milieu dans lequel on diffuse

Pendant $\delta t = \tau$, le disque d'abscisse x est traversé par des molécules. Les molécules qui peuvent traverser le disque se trouvent à une distance inférieure à P par rapport au disque.

$$+ \delta N_+ = \frac{1}{6} SP n(x - \frac{P}{2})$$

$$+ \delta N_- = \frac{1}{6} SP n(x + \frac{P}{2})$$

Si on vers la droite :

$$\begin{aligned} \delta N &= \delta N_+ - \delta N_- \\ &= \frac{1}{6} SP \left[n(x - \frac{P}{2}) - n(x + \frac{P}{2}) \right] P \end{aligned}$$

$$\text{donc } \delta N = -\frac{1}{6} SP^2 \frac{dn}{dx}$$

Selon Fick :

$$\begin{aligned}\delta N &= j S \delta t \\ &= - D \frac{dn}{dx} S \delta t\end{aligned}$$

$$\text{donc } \frac{1}{6} p^2 \frac{dn}{dx} = D S \delta \frac{dn}{dx}$$

On identifie :

$$D = \frac{p^2}{6 \delta} \quad \text{①}$$

$$\text{A.N. } D = \frac{p^2}{6 p_{vqm}} = \frac{1}{6} p_{vqm}$$

$$\begin{aligned}D &= \frac{1}{6} \cdot 0,1 \cdot 10^{-6} \times 500 \\ &= 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

L'ordre de grandeur est correct.

3. Parcours quadratique moyen depuis une origine (cf. figure 9).

Particules en $x = 0$ à $t = 0$.

Puis, elles font des sauts de longueur p à période δ .

On cherche $\langle x^2 \rangle$ à $t = N\delta$. ($x = \overline{OM}$)

x décrit un saut

$$P(x = p) = \frac{1}{2}$$

$$P(x = -p) = \frac{1}{2}$$

$$X = \underbrace{x_1 + x_2 + \dots + x_N}$$

ils suivent tous la même loi de probabilité.

$$\begin{aligned}
\langle X \rangle &= E(X) \\
&= \langle \alpha_1 \rangle + \langle \alpha_2 \rangle + \dots + \langle \alpha_N \rangle \\
&= N \langle \alpha \rangle \\
&= 0.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle X^2 \rangle &= \langle \sum_i \alpha_i^2 + 2 \sum_{i < j} \alpha_i \alpha_j \rangle \\
&= N \langle \alpha^2 \rangle + 2 \sum_{i < j} \underbrace{\langle \alpha_i \rangle}_0 \underbrace{\langle \alpha_j \rangle}_0 \\
&= N \langle \alpha^2 \rangle \\
&= N p^2 \\
&= \frac{1}{G} p^2.
\end{aligned}$$

car les sauts sont indépendants les uns des autres.

$$X_{qm} = \sqrt{\langle X^2 \rangle} = \sqrt{\frac{p^2}{G}}$$

→ même résultat que dans III.3. et III.14.
 $\alpha_{qm} = \sqrt{2D}$

On identifie : $2D = \frac{p^2}{G}$

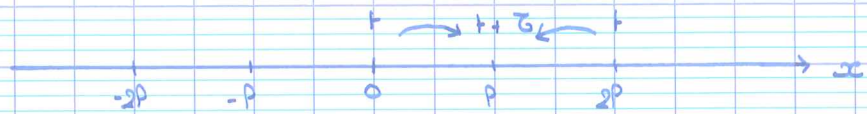
donc $D = \frac{p^2}{2G}$

⊙ ←

2 car unidimensionnel (l'autre 6 car tridimensionnel).

Remarque : En 3D, on aurait $\vec{OH} = X \vec{u}_x + Y \vec{u}_y + Z \vec{u}_z$
 [ou $\vec{OH} = \sum_i r_i \vec{e}_i$ (mais plus dur !)].

4. La diffusion comme évolution d'une probabilité (HP).



Soit $p_n(t) = P(X = np)$ à l'instant t où $n \in \mathbb{Z}$.

Les instants sont $0, \Delta t, 2\Delta t, 3\Delta t, \dots$

$$p_n(t + \Delta t) = \frac{1}{2} p_{n+1}(t) + \frac{1}{2} p_{n-1}(t).$$

$$\begin{aligned} p_n(t + \Delta t) - p_n(t) &= \frac{1}{2} p_{n+1}(t) + \frac{1}{2} p_{n-1}(t) - p_n(t) \\ &= \frac{1}{2} (p_{n+1}(t) + p_{n-1}(t) - 2p_n(t)). \end{aligned}$$

$$f(x+h) - f(x) = hf'(x) + o(h)$$

Aparté : Passage à la limite continue

On introduit une fonction : $p : (x, t) \mapsto p(x, t)$,

avec $p(x = np, t) = p_n(t)$.

$$p_n(t + \Delta t) - p_n(t) = \frac{\partial p}{\partial t} \Delta t.$$

$$\begin{aligned} p_{n+1} + p_{n-1} - 2p_n &= \frac{p_{n+1} - p_n - (p_n - p_{n-1})}{p} p \\ &= \frac{p(np+p, t) - p(np, t) - (p(np, t) - p(np-p, t))}{p} p \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial x}(np, t) - \frac{\partial p}{\partial x}(np-p, t) \right) p \\ &= p^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \end{aligned}$$

On reporte :

$$\bar{c} \frac{d\bar{c}}{dt} = \frac{1}{2} \rho^2 \frac{d^2 \bar{c}}{dx^2}$$

$$\text{donc } \frac{d^2 \bar{c}}{dx^2} - \frac{2\bar{c}}{\rho^2} \frac{d\bar{c}}{dt} = 0$$

On reconnaît l'équation de la diffusion où $D = \frac{\rho^2}{2\bar{c}}$