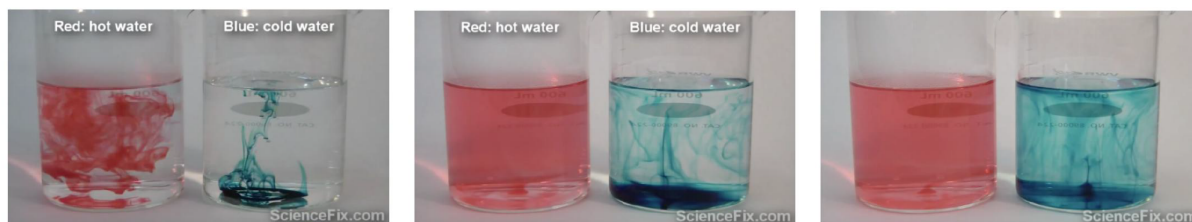


T2 : Diffusion de particules

1 Transport de particules par diffusion

1.1 Observation expérimentale



Diffusion de gouttes de colorant rouge ou bleu dans de l'eau chaude ou froide au bout de 1 ; 9 et 18 s

- ★ Le colorant finit par s'étaler dans tout l'espace disponible.
- ★ L'étalement est plus rapide à plus haute température.
- ★ La convection ne suffit pas à expliquer le phénomène car on l'observe aussi dans un substrat solide (encre sur tissu par exemple).

1.2 Autres exemples de diffusion de particules

- dans un gaz : Déboucher un flacon d'ammoniac à l'autre bout de la salle, on va le sentir très vite même sans courant d'air... En pratique, dans un gaz, difficile de négliger la convection devant la diffusion.
- dans un liquide : Au contact d'une électrode où une entité est consommée, la viscosité limite son renouvellement par convection dans une « couche limite ». Ainsi, c'est la diffusion des solutés dans le solvant qui détermine la vitesse de réaction à l'électrode.
- dans un solide : Diffusion de dopants dans les semi-conducteurs.

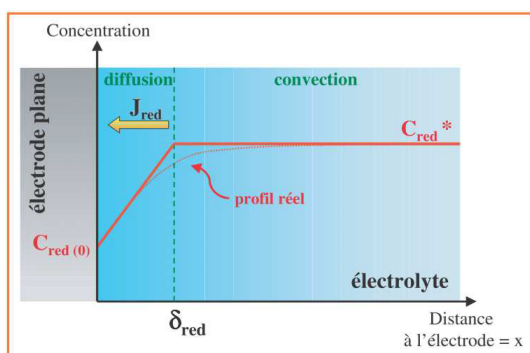


Illustration de la couche de Nernst / L'actualité chimique – janvier 2003

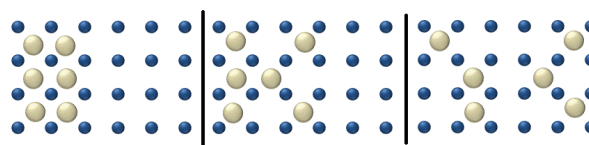


FIGURE 2 – Diffusion dans un solide.

FIGURE 1 – Couche limite lors d'une réaction à une électrode.

1.3 Évolution temporelle de profils de concentration

Cf figures 3 et 4 page suivante.

- ★ Un dépôt initialement localisé s'étale au cours du temps.
- ★ La concentration augmente lors d'une mise en contact avec un matériau plus concentré (et vice-versa). La zone de concentration intermédiaire s'étale au cours du temps.

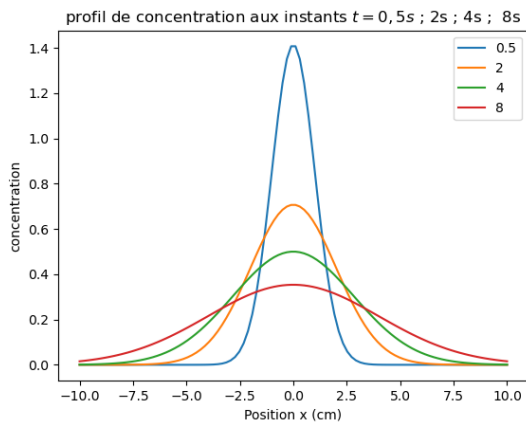


FIGURE 3 – Dépôt initial localisé de particules.

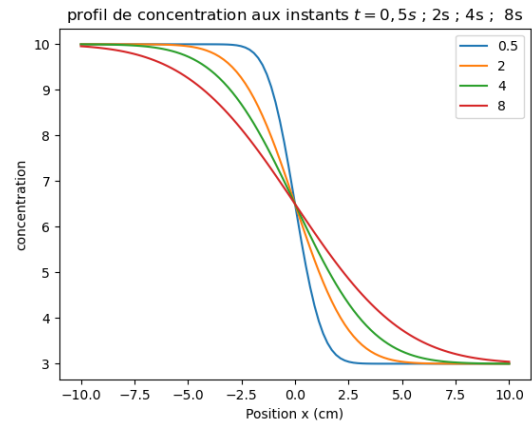


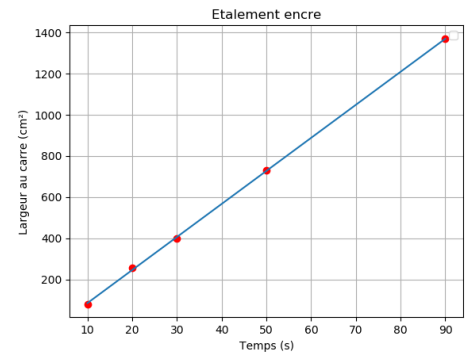
FIGURE 4 – Mise en contact de concentrations différentes.

1.4 Étalement d'une tache d'encre par diffusion

Une tache d'encre est déposée dans un cristalliseur rempli de glycérol et on mesure son diamètre d au cours du temps t . Voici les valeurs :

```
L_t = [10,20,30,50,90]    # liste des temps écoulés en s
L_d = [9,16,20,27,37]     # liste des diamètres en cm
```

Le tracé de d en fonction de t n'est pas linéaire. On cherche à tracer alors d^2 en fonction de t . Visuellement, l'ajustement semble valide et de pente $D = 16 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.



| exo : Donner le code *Python* qui construit alors la liste `L_dcarre` qui contient les valeurs de d^2 .

1.5 Phénomènes de transport de matière : convection et diffusion

def : Un exemple de phénomène de transport : la **convection**, mouvement global d'un fluide.

- ★ Ne suffit pas à expliquer l'uniformisation de la concentration dans l'expérience précédente.
- ★ La convection sera étudiée dans les chapitres de *Mécanique des Fluides*.

def : Le phénomène de transport étudié dans ce chapitre : le phénomène de **diffusion** est un transport de matière (donc de particules) qui tend à uniformiser la concentration.



- ★ Courant de diffusion de zone la plus concentrée vers la moins concentrée.
- ★ Donc à l'état final d'équilibre : concentration uniforme.
- ★ **Phénomène irréversible.**
- ★ Phénomène d'autant plus lent que le matériau est dense, ou que la température est basse.
- ★ Origine physique microscopique : agitation thermique (mouvement brownien).

1.6 Approche intuitive de l'équation de diffusion

| question : Considérons la concentration $n(x,t)$ en un point x donné. Pourquoi varierait-elle dans le temps ? Faire le lien entre le signe de différentes dérivées partielles de $n(x,t)$.

2 Flux de particule et bilan global

2.1 Définition des grandeurs utiles

2.1.1 Densité volumique de particules et concentration molaire

def : **nombre de particules** N (sans unité). Nombre de particules dN dans volume élémentaire dV . **Densité de particules**¹ $n = dN/dV$. En m^{-3} .

★ Si concentration uniforme : $N = n \times V$. Sinon, $N = \int_{M \in V} n(M) d\tau$.

★ Savoir relier densité volumique n et concentration molaire c : $n = c \cdot \mathcal{N}_A$.

| ODG : Calculer n pour une concentration molaire $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.1.2 Flux de particule

def : **flux de particules** ϕ_N à travers surface S orientée : $\phi_N = \delta N/dt$ en s^{-1} .

★ C'est un « débit de particules », analogie avec $D_m = \delta m/dt$, $i = \delta q/dt$, flux thermique $\phi_Q = \delta Q/dt$ (cf chapitre T2).

★ Pendant dt , le nombre algébrique de particules passant à travers S est : $\delta N_{\text{flux}} = \phi_N \cdot dt$.

★ C'est une grandeur dite « algébrique », son signe dépend de l'orientation de la surface, comme l'intensité électrique. On le décompose parfois en une différence de termes positifs : $\phi_N = \phi_{\text{entrant}} - \phi_{\text{sortant}}$.

2.1.3 Taux volumique de production de particule

ex : Des particules peuvent être produites ou consommées par réaction chimique ou nucléaire, adsorption sur une surface, etc.

def : On appelle **taux volumique de production** p la grandeur telle que le nombre de particules produites δN_{prod} pendant dt dans le volume dV est $\delta N_{\text{prod}} = p \cdot dV \cdot dt$. Unité de p : $\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$.

★ Si p uniforme, le nombre total produit sur un volume V est : $\delta N_{\text{prod}} = p \times V \times dt$. Sinon, $\delta N_{\text{prod}} = \int_{M \in V} p(M) d\tau \cdot dt$.

rq : C'est une grandeur algébrique, de signe positif si des particules sont effectivement produites, et négatif si les particules sont consommées.

2.2 Bilan global sur un système ouvert fixe

prop : faire un **bilan global de particule** sur un système macroscopique ouvert Σ est relier sa variation de nombre de particules dN pendant dt à ses différentes causes :

$$dN = \underbrace{\delta N_{\text{entrant}} - \delta N_{\text{sortant}}}_{\delta N_{\text{flux}}} + \delta N_{\text{prod}} \quad (1)$$

De manière équivalente, avec p uniforme :

$$\frac{dN}{dt} = \phi_N + p \times V \quad (2)$$

def : En **régime stationnaire**, le nombre de particule N dans Σ est constant, donc $dN/dt = 0$.

def : On dit que l'évolution est **sans source** s'il n'y a ni production, ni consommation : $p = 0$.

Régime stationnaire sans source : $\phi_N = 0$.

interprétation : « ce qui entre » = « ce qui sort » (**loi des nœuds**)

1. Parfois noté n^* pour éviter confusion avec quantité de matière. Le volume élémentaire dV est parfois noté $d\tau$.

2.3 Exemples typiques unidimensionnels

| schéma : Définition d'un système « unidimensionnel » cartésien, cylindrique, sphérique.

ex1² : Pour un système unidimensionnel cartésien, montrer que le flux ne dépend pas de x .

ex2 : Pour un système unidimensionnel cylindrique, montrer que le flux ne dépend pas de r . De même en sphérique.

ex3 : Soit un long cylindre radioactif de rayon R , en régime stationnaire, qui produit p neutrons par unité de temps et de volume. Exprimer $\phi_N(R)$ qui sort du cylindre sur une hauteur h . Quel est son signe ?

ex4 : Soit une bactérie sphérique de rayon R , en régime stationnaire, qui consomme p molécules de O_2 par unité de temps et de volume. Exprimer $\phi_N(R)$. Quel est son signe ?

3 Vecteur densité de flux et bilan global

3.1 Définition et expression de la densité de flux de particules

def : Soit un système mésoscopique ouvert Σ . Sous l'agitation thermique, chaque molécule qui le compose est de vitesse de l'ordre de $v_q \simeq$ centaines de $m.s^{-1}$ (plus de détails partie 9.1). On note la **vitesse de diffusion** v , la vitesse moyenne sur Σ due au processus de diffusion. On a $v \ll v_q$.

| démo : Considérons le flux de particules $d\phi$ de vitesse de diffusion $\vec{v}$ à travers une surface $d\vec{S}$ orientée d'angle θ par rapport à $\vec{v}$. Démontrer que $d\phi = (n\vec{v}) \cdot d\vec{S}$.

def : vecteur **densité de flux (de particules)** $\vec{j}_N$ tel qu'à travers une surface orientée $d\vec{S}$ au niveau d'un point M , le flux élémentaire est : $d\phi_N = \vec{j}_N \cdot d\vec{S}$. Donc j_N en $s^{-1}m^{-2}$.

prop : $\phi_N = \iint_{M \in S} \vec{j}_N(M) \cdot d\vec{S}$. Cas très fréquent où $\vec{j}_N$ est uniforme sur S et dans le même sens que $\vec{S}$: $\phi_N = j_N \cdot S$.

prop : Pour un ensemble de particules identiques à même vitesse $\vec{v}$ et de densité n : $\vec{j}_N = n\vec{v}$. Donc $\phi_N = \iint_{M \in S} n(M)\vec{v}(M) \cdot d\vec{S}$. Analogie débit massique $D_m = \rho v S$.

exo³ : Considérons une membrane cellulaire à travers laquelle la densité de flux en dioxygène est de $j_N = 10^{18} m^{-2}.s^{-1}$. En déduire combien de molécules traversent une paroi de $1 \mu m^2$ pendant une milliseconde.

3.2 Influence de la géométrie sur $\vec{j}_N$ en régime stationnaire sans source

prop : En régime stationnaire sans création volumique de particules :

- ★ Pour une diffusion unidimensionnelle selon x dans un système de section constante, $\vec{j}_N = cte \cdot \vec{u}_x$,
- ★ Pour une diffusion à géométrie cylindrique, $\vec{j}_N(r) = (cte/r) \cdot \vec{u}_r$,
- ★ Pour une diffusion à géométrie sphérique, $\vec{j}_N(r) = (cte/r^2) \cdot \vec{u}_r$.

| démo : Choisir judicieusement la forme du système auquel appliquer un bilan global de particules.

4 Vecteur densité de flux et bilan local

L'objectif est de déterminer une relation valable en chaque point de l'espace qui exprime la conservation du nombre de particules. C'est « l'équation de conservation du nombre de particule » ou « bilan local de particules ».

La démonstration est à connaître⁴ dans le cas d'une seule coordonnée d'espace pour les trois cas suivants : cartésien cylindrique et sphérique. La généralisation est admise.

2. CE : Utiliser la notion de flux pour traduire un bilan global de particules.

3. CE : Exprimer le flux de particules traversant une surface en utilisant le vecteur $\vec{j}_N$.

4. CE : Établir l'équation locale traduisant un bilan de particules dans le seul cas d'un problème ne dépendant que d'une seule coordonnée d'espace en coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques, éventuellement en présence de sources internes.

4.1 Bilan local unidimensionnel

4.1.1 Cas unidimensionnel cartésien

prop : **équation de conservation de la matière** ou **équation de bilan local** (1D cartésien selon x : $\vec{j}_N = j_N(x)\vec{u}_x$). Démonstration et formule exigible :

$$\frac{\partial j_{Nx}}{\partial x}(x, t) + \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = p(x, t) \quad (3)$$

| démo importante : Effectuer un bilan de particules sur un volume mésoscopique entre x et $x + dx$.

interprétation : ★ Soit un petit système entre x et $x + dx$ en absence de sources. Si $j_{Nx}(x) > j_{Nx}(x + dx)$ (donc $\partial j / \partial x < 0$), alors $n(x, t)$ augmente avec t ($\partial n / \partial t > 0$).

★ Soit un petit système entre x et $x + dx$ en régime permanent, donc de dN constant. S'il y a création de particules ($p > 0$), des particules doivent donc sortir pour maintenir constant dN . Il faut alors $j_{Nx}(x) < j_{Nx}(x + dx)$ (donc $\partial j / \partial x > 0$).

prop : $f(x + dx, t) - f(x, t) = dx \cdot \frac{\partial f}{\partial x}$ à l'ordre le plus bas non nul. démo : formule de Taylor-Young ou taux d'accroissement.

4.1.2 Cas unidimensionnel cylindrique

prop : **équation de conservation de la matière** ou **équation de bilan local** (1D cylindrique selon r : $\vec{j}_N = j_N(r)\vec{u}_r$). Formule non exigible :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (r \cdot j_N)}{\partial r}(r, t) + \frac{\partial n}{\partial t}(r, t) = p(r, t) \quad (4)$$

| démo importante : Effectuer un bilan de particules sur un volume mésoscopique entre r et $r + dr$.

rq : Le terme en j_N est plus compliqué qu'en coordonnées cartésiennes. Mais remarquer qu'il est bien de la même unité.

4.1.3 Cas unidimensionnel sphérique

prop : **équation de conservation de la matière** ou **équation de bilan local** (1D sphérique selon r : $\vec{j}_N = j_N(r)\vec{u}_r$). Formule non exigible :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \cdot j_N)}{\partial r}(r, t) + \frac{\partial n}{\partial t}(r, t) = p(r, t) \quad (5)$$

| démo importante : Effectuer un bilan de particules sur un volume mésoscopique entre r et $r + dr$.

rq : Le terme en j_N est plus compliqué qu'en coordonnées cartésiennes, et différent du cas cylindrique. Mais remarquer qu'il est bien de la même unité.

4.1.4 Influence de la géométrie en régime stationnaire sans source

| exo : À partir de l'équation de bilan local, retrouver les dépendances de $\vec{j}_N$ avec x ou r dans différentes géométries, cf section 3.2.

4.2 Bilan local tridimensionnel

Dans le cas d'une géométrie cartésienne 3D, avec $\vec{j}_N = j_{Nx} \cdot \vec{u}_x + j_{Ny} \cdot \vec{u}_y + j_{Nz} \cdot \vec{u}_z$, la démo précédente se généralise pour obtenir :

$$\left(\frac{\partial j_{Nx}}{\partial x}(x, y, z, t) + \frac{\partial j_{Ny}}{\partial y}(x, y, z, t) + \frac{\partial j_{Nz}}{\partial z}(x, y, z, t) \right) + \frac{\partial n}{\partial t}(x, y, z, t) = p(x, y, z, t)$$

4.2.1 Opérateur divergence

def : opérateur **divergence** d'un champ de vecteurs $\vec{a}(x, y, z, t) = (a_x, a_y, a_z)$ en géométrie cartésienne :

$$\text{div}(\vec{a}) = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z} \quad (6)$$

★ opérateur de $\mathbb{R}^3$ (vecteur) dans $\mathbb{R}$ (scalaire).

★ unité de $\text{div}(\vec{a}) = \frac{\text{unité de } a}{\text{longueur}}$.

ex : $\text{div}(\vec{j}_N)$ en $\frac{\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{m}} = \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

interprétation de div : Considérons un volume mésoscopique dV autour d'un point M. La valeur de $\text{div}(\vec{j}_N)$ en M indique à quel point le courant de particules a tendance à disperser ou concentrer les particules :

★ Si $\text{div}(\vec{j}_N) > 0$, le courant tend à **sortir** de dV , et donc n diminue si absence de sources.

★ Si $\text{div}(\vec{j}_N) < 0$, le courant tend à **entrer** dans dV , et donc n augmente si absence de sources.

vidéo : L'interprétation graphique des opérateurs div et rot (*curl* en anglais) est très bien faite dans la vidéo *Divergence and curl : The language of Maxwell's equations, fluid flow, and more* de 3Blue1Brown : <https://youtu.be/rB83DpBJQsE>.

à savoir utiliser : Pour les autres géométries (cylindrique, sphérique) : connaissance non exigible de l'expression de div , mais savoir l'utiliser :

$$\text{cylindrique : } \text{div}(\vec{a}) = \frac{1}{r} \frac{\partial(r a_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial a_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial a_z}{\partial z} \quad (7)$$

$$\text{sphérique : } \text{div}(\vec{a}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 a_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(a_\theta \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial a_\varphi}{\partial \varphi} \quad (8)$$

rq : Le premier terme est celui qu'on a trouvé dans le cas unidimensionnel selon r !

4.2.2 Équation de bilan local : cas général

prop : **équation de conservation de la matière** ou **équation de bilan local** :

$$\text{div}(\vec{j}_N) + \frac{\partial n}{\partial t} = p \quad (9)$$

prop : En régime stationnaire sans source : $\text{div}(\vec{j}_N) = 0$. C'est la **loi des nœuds**.

rq : Dans les exos de CPGE, le terme en div sera souvent très simple⁵.

4.3 Équivalence entre bilan global et local, à passer pour les 3/2

Les équations de bilan global et local sont équivalentes. Voici le principe de la démo en partant du bilan global.

Soit un système ouvert Σ de frontières fixes, de volume V , de surface S en contact avec l'extérieur.

★ Exprimer la variation temporelle dN/dt :

$$N(t) = \iiint_V n(M, t) dV \text{ donc } \frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\iiint_{M \in V} n(M, t) dV \right)$$

$$\text{Puis } \frac{dN}{dt} = \iiint_{M \in V} \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} dV \text{ car les parois de } \Sigma \text{ sont immobiles.}$$

★ Exprimer le flux entrant :

$$\phi_{ext \rightarrow \Sigma} = -\phi_{\Sigma \rightarrow ext} = -\oint_{M \in S} \vec{j}_N(M, t) \cdot \vec{dS}.$$

Le cercle sur le symbole intégrale indique que S est une surface fermée. Par convention, cette notation indique que le flux est compté positivement de l'intérieur vers l'extérieur.

5. CE : Utiliser l'opérateur divergence et son expression fournie pour exprimer le bilan local dans le cas d'une géométrie quelconque.

Théorème d'Ostrogradski

prop : théorème d'Ostrogradski pour un champ de vecteur $\vec{a}(M, t)$:

$$\oint_{M \in S} \vec{a}(M, t) d\vec{S} = \iiint_{M \in V} \text{div}(\vec{a}(M, t)) dV \quad (10)$$

interprétation : la somme de toutes les dispersions de particules $\text{div}(\vec{j})$ au sein d'un volume V est égale au flux total sortant de sa frontière S .

Suite du calcul

On applique le théorème d'Ostrogradski :

$$\phi_{ext \rightarrow \Sigma} = -\phi_{\Sigma \rightarrow ext} = -\oint_{M \in S} \vec{j}_N(M, t) d\vec{S} = -\iiint_{M \in V} \text{div}(\vec{j}(M, t)) dV.$$

Alors, le bilan global s'écrit :

$$\iiint_{M \in V} \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} dV = -\iiint_{M \in V} \text{div}(\vec{j}(M, t)) dV \quad (11)$$

$$\iiint_{M \in V} \left(\text{div}(\vec{j}(M, t)) + \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} \right) dV = 0 \quad (12)$$

Une intégrale nulle quel que soit le support V d'intégration signifie que la fonction intégrée est uniformément nulle.

On retrouve alors l'expression de bilan local !

5 Loi de Fick

5.1 Loi phénoménologique

def : une **loi phénoménologique** est construite à partir d'observations empiriques sans s'attarder à la démontrer à partir de lois plus fondamentales.

ex : les lois du frottement solide (Coulomb), lois de réflexion et réfraction (Snell-Descartes) ont été historiquement établies empiriquement.

rq : certaines lois empiriques furent ensuite démontrées à partir de principes fondamentaux. Par exemple les lois de Snell-Descartes se déduisent des lois de Maxwell de l'électromagnétisme.

5.2 Loi de Fick (cartésien unidimensionnel)

objectif : relier le vecteur $\vec{j}_N = j_{Nx} \vec{u}_x$ aux inhomogénéités de $n(x, t)$ en vérifiant les propriétés expérimentales suivantes :

★ $j_{Nx} = 0$ si n est uniforme ($\partial n / \partial t = 0$). Donc $j_N \propto \partial n / \partial t$ (DL à l'ordre le plus bas non nul).

★ Sens spontané de diffusion : de forte densité n vers faible densité n .

loi : **Loi de Fick** (cas 1D cartésien) :

$$j_{Nx} = -D \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \quad (13)$$

avec $D > 0$, **coefficient de diffusion** en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

interprétation du signe - : Le courant $\vec{j}_N$ se dirige vers où n diminue.

ex : Si n est croissante en x , alors $\partial n / \partial x > 0$. Donc $j_{Nx} < 0$, le courant se dirige selon $-\vec{u}_x$.

5.3 Coefficient de diffusion

• unité : Démontrer que l'unité de D est $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

• ODG : D est plus grand dans les milieux moins denses⁶.

milieu	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
gaz	10^{-6} à 10^{-4}
liquide	10^{-12} à 10^{-8}
solide	10^{-30} à 10^{-16}

6. CE : Citer l'ODG de D dans un gaz dans les conditions usuelles.

- influence de paramètres microscopiques :

- ★ D croît avec la température T , donc avec la vitesse quadratique moyenne v_q .
- ★ D croît avec le libre parcours moyen l_{moy} .

5.4 Loi de Fick : cas général

En cartésien 3D, de même, $j_{Ny} = -D \frac{\partial n}{\partial y}$, $j_{Nz} = -D \frac{\partial n}{\partial z}$.

Donc $\vec{j}_N = -D \left[\frac{\partial n}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial n}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial n}{\partial z} \vec{e}_z \right]$

5.4.1 Opérateur gradient

def : opérateur **gradient** d'un champ scalaire $f(x, y, z, t)$ en cartésien :

$$\vec{\text{grad}}(f) = \frac{\partial f}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial f}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{e}_z \quad (14)$$

★ opérateur de $\mathbb{R}$ (scalaire) dans $\mathbb{R}^3$ (vecteur).

★ unité de $\vec{\text{grad}}(f)$: (unité de f /longueur).

ex : $\vec{\text{grad}}(n)$ en $\frac{\text{m}^{-3}}{\text{m}} = \text{m}^{-4}$.

interprétation de $\vec{\text{grad}}$:

- ★ En un point donné, $\vec{\text{grad}}(n)$ est un vecteur dirigé vers la plus forte augmentation de n ,
- ★ sa norme est d'autant plus grande que n varie beaucoup.

Pour les autres géométries (cylindrique, sphérique) : connaissance non exigible de l'expression de $\vec{\text{grad}}$, mais savoir l'utiliser :

$$\text{cylindrique : } \vec{\text{grad}}(f) = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{e}_z \quad (15)$$

$$\text{sphérique : } \vec{\text{grad}}(f) = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi \quad (16)$$

5.4.2 Généralisation

loi : **Loi de Fick** :

$$\vec{j}_N = -D \cdot \vec{\text{grad}}(n) \quad (17)$$

avec $D > 0$, **coefficient de diffusion** en m^2s^{-1} .

6 Équation de diffusion

En combinant l'équation de conservation et la loi de Fick⁷, on peut obtenir une équation aux dérivées partielles uniquement sur la fonction $n(M, t)$ appelée « équation de diffusion ». La démo⁸ peut se faire dans les cas particulier (cartésien, etc) ou bien dans le cas général (avec div).

6.1 Cas unidimensionnel cartésien

prop : **équation de diffusion** (unidimensionnel cartésien) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (+p) \quad (18)$$

avec éventuellement le terme de source p .

rq : C'est une **équation aux dérivées partielles** de la fonction n de deux variables x et t .

démo importante : Combiner l'équation de bilan local et la loi de Fick.

7. CE : Utiliser la loi de Fick.

8. CE : Établir l'équation de diffusion en l'absence de sources internes.

rq : Un phénomène **irréversible** est régi par une équation différentielle qui contient une **dérivée temporelle d'ordre impair**.

ex irréversibles : diffusion ; oscillateur amorti $\ddot{x} + (\omega_0/Q)\dot{x} + \omega_0^2 x = 0$.

ex réversible : oscillateur harmonique $\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$ sans dérivée impaire ; chute libre $\ddot{z} = -g$.

6.2 Exploitation de l'analyse dimensionnelle

Le seul paramètre de l'équation de diffusion est D en m^2s^{-1} , qui relie la longueur typique d'évolution L et la durée typique τ .

En ordre de grandeur : $\frac{\partial n}{\partial t} \simeq n/\tau$; $\frac{\partial n}{\partial x} \simeq n/L$ donc $\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \simeq n/L^2$

prop⁹ : $D \simeq L^2/\tau$ soit $L \simeq \sqrt{D\tau}$.

exo : Sans agiter, combien de temps faut-il à un sucre pour diffuser dans toute une tasse de café ? On donne le coeff de diffusion du sucre dans le café $D = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

6.3 Cas général tridimensionnel

En coordonnées cartésiennes, on obtient : $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right)$

6.3.1 Opérateur laplacien scalaire

def : opérateur **laplacien scalaire** d'un champ scalaire $f(M, t)$:

$$\Delta f = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(f)) \quad (19)$$

def : opérateur **laplacien scalaire** d'un champ scalaire $f(x, y, z, t)$ en cartésien :

$$\Delta f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \quad (20)$$

★ opérateur de $\mathbb{R}$ (scalaire) dans $\mathbb{R}$ (scalaire).

★ unité de Δf : (unité de f /longueur²). Ne pas confondre avec l'utilisation de Δ pour une différence !

ex : Δn en $\frac{\text{m}^{-3}}{\text{m}^2} = \text{m}^{-5}$.

interprétation du laplacien Δ : La valeur de Δn en un point M donne une comparaison entre la valeur de n en M et dans la moyenne de son voisinage :

★ Si $\Delta n > 0$ en M, $n(M)$ est inférieure à sa valeur moyenne dans son voisinage (n localement convexe, par exemple en un minimum local).

★ Si $\Delta n < 0$ en M, $n(M)$ est supérieure à sa valeur moyenne dans son voisinage (n localement concave, par exemple en un maximum local).

Pour les autres géométries (cylindrique, sphérique) : connaissance non exigible de l'expression de Δ , mais savoir l'utiliser :

$$\text{cylindrique :} \quad \Delta f = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \quad (21)$$

$$\text{sphérique :} \quad \Delta f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} \quad (22)$$

9. CE : Analyser une équation de diffusion en ordre de grandeur pour relier des échelles caractéristiques spatiale et temporelle.

6.3.2 Démo dans le cas général

prop : équation de diffusion :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n \quad (+p) \quad (23)$$

avec éventuellement le terme de source p .

démo importante : Combiner l'équation de bilan local et la loi de Fick.

interprétation : On retrouve bien une formule cohérente avec l'approche intuitive de la partie 1.6.

7 Résolution de l'équation de diffusion en régime stationnaire

7.1 Cas unidimensionnel cartésien

prop : En régime stationnaire sans source, on a $\Delta n = 0$ (équation de diffusion) et $\text{div}(\vec{j}_N) = 0$ (conservation matière).

Ainsi, en géométrie unidimensionnelle cartésienne selon x : $\partial n / \partial x$, et j_{Nx} ont même valeur en tout point. Et $n(x)$ est une fonction affine.

exo : Considérons une paroi poreuse de section S entre les abscisses $x = 0$ et $x = L$. Elle sépare le milieu 1 de concentration de particules n_1 constante du milieu 2 de concentration $n_2 < n_1$ constante. On note D le coefficient de diffusion.

1. Déterminer le profil de concentration $n(x)$ dans la paroi.
2. En déduire j_N et ϕ .
3. En déduire une analogie avec une loi d'électrocinétique.

7.2 Exemple d'utilisation en géométrie quelconque

Considérons¹⁰ un exemple de géométrie cylindrique ou sphérique, cf partie 2.3. Par symétrie, on suppose n de la forme $n(r)$ et $\vec{j}_N = j_N(r)\vec{u}_r$.

exo : Démontrer que la densité de particules est de la forme $n(r) = A + B \ln(r)$ en cylindrique ou $n(r) = A/r + B$ en sphérique où A et B sont des constantes.

8 Solutions de l'équation de diffusion en régime transitoire

En régime transitoire, ni la résolution, ni la connaissance des formules des solutions n'est exigible.

Questions-types en régime transitoire :

- ★ Tracer qualitativement l'allure de $n(x)$ à différents instants, cf partie 1.3.
- ★ Repérer l'élargissement typique $L \propto \sqrt{D\tau}$ après durée τ et remarquer $L^2 \propto \tau$, cf parties 1.4 et 9.4.1.
- ★ Vérifier que la solution fournie par l'énoncé vérifie l'équation de bilan local ou l'équation de diffusion (il faut donc calculer les dérivées partielles), cf partie 8.1. Vérifier l'homogénéité de son expression.

8.1 Dépôt initial localisé de particules : solution gaussienne

→ Comment une tache d'encre s'étale par diffusion dans une grande feuille de papier ?

Dans le cadre d'un modèle unidimensionnel cartésien, un dépôt initial très localisé donne une solution : $n(x, t) = \frac{A}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$. Le profil spatial est une « gaussienne », d'étalement typique $L(t) \propto \sqrt{Dt}$, cf figure 3, partie 1.3.

exo : Vérifier que la solution $n(x, t) = \frac{A}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$ est homogène en donnant l'unité de A .

exo calculatoire : Démontrer qu'elle vérifie bien l'équation de diffusion.

10. CE : Utiliser l'opérateur laplacien et son expression fournie pour exploiter l'équation de diffusion dans le cas quelconque.

8.2 Mise en contact de deux concentrations différentes (non-exigible)

→ Comment s'homogénéisent deux systèmes en contact à différentes concentrations ?

Dans le cadre d'un modèle unidimensionnel cartésien, on admet que la solution fait intervenir une *fonction d'erreur de Gauss* : $\text{erf}(x) = a + b \int_0^x \exp(-y^2/(4Dt))dy$, une primitive d'une gaussienne, cf figure 4, partie 1.3.

8.3 Exo non-exigible : démonstration des solutions gaussiennes et erf

On considère une diffusion de coefficient de diffusion D . On admet que les unités en jeu dans l'équation de diffusion impliquent qu'on peut écrire $n(x, t) = f(u)$ avec une fonction f qui dépend que d'une seule variable sans dimension $u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$.

exo non-exigible : Injecter cette forme de solution dans l'équation de diffusion pour démontrer l'équation différentielle $f'' + 2uf' = 0$. En déduire la forme générale de f' et f . Remarquer que f' est aussi une solution de l'équation de diffusion.

9 Approche microscopique de la diffusion

9.1 Description microscopique

Considérons un gaz à l'équilibre thermique à température T . On peut décrire son état par la distribution des positions et vitesses des N particules. La figure de droite représente l'histogramme¹¹ des vitesses (normalisée par la vitesse la plus fréquente) à l'équilibre. Comme vu en PCSI, la moyenne de l'énergie cinétique microscopique fait intervenir la moyenne de la vitesse au carré : $\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle$.

def : On appelle « **libre parcours moyen** » la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives. Une collision modifie alors sa vitesse (en norme et direction).

ODG : dans l'air à T et p ambiantes, $\ell = 70$ nm. Dans certaines zones interstellaires, $\ell > 10^{10}$ km.

def : On appelle « **vitesse quadratique moyenne** » v_q la racine de la moyenne de v^2 : $v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$, utile car intervient dans $\langle \mathcal{E}_c \rangle$.

prop : Pour un gaz parfait monoatomique, $v_q = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ (vu en PCSI).

ODG : Dans un gaz pur, v_q est du même ODG que la célérité du son. À T ambiante, $v_q = 400$ m.s⁻¹ pour le diazote, et $v_q = 1400$ m.s⁻¹ pour l'hélium.

9.2 Modèle probabiliste discret : marche au hasard

- Discretisation de l'espace et du temps : considérons une particule diffusant le long de l'axe Ox .

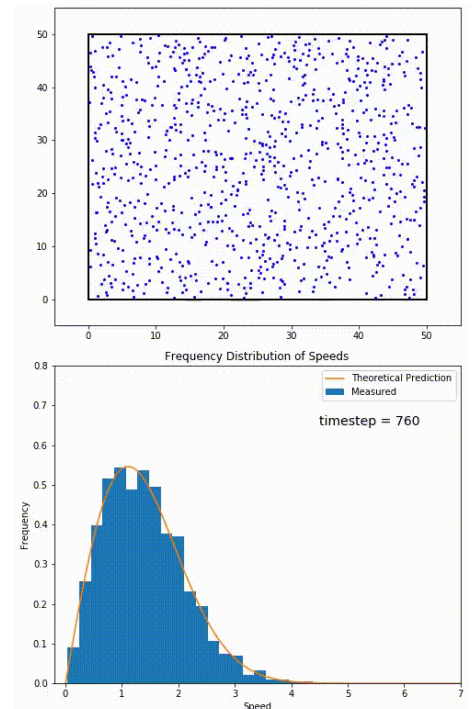
schéma : À chaque pas de temps $\tau = \ell/v_q$, sous l'effet des collisions, elle se déplace : soit de $+\ell$ avec probabilité $1/2$, soit de $-\ell$ avec probabilité $1/2$.

- Relation de probabilité : la probabilité $p(x, t + \tau)$ pour une particule d'être en x à l'instant $t + \tau$ dépend des probas d'avoir été présente juste à côté (en $x \pm \ell$) à l'instant précédent t :

$$p(x, t + \tau) = \frac{1}{2} \cdot p(x - \ell, t) + \frac{1}{2} \cdot p(x + \ell, t) \quad (24)$$

rq : Une modélisation microscopique probabiliste peut être intéressante pour étudier un système constitué de nombreux éléments en interaction : mouvement de foule de piétons ou véhicules, écoulements de fluides, aimantation, etc.

11. Image tirée de la simulation numérique https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Simulation_of_gas_for_relaxation_demonstration.gif.



9.3 Évaluation du coefficient de diffusion par approche des milieux continus

prop¹² : Dans la limite où ℓ et τ sont suffisamment petits, on obtient $D \simeq \ell v$.

démo : Partir de la relation de probabilité précédente puis effectuer des DL. Remarquer que l'analyse dimensionnelle nous donne le résultat rapidement.

Calcul analytique non exigible

prop hors programme : En partant de $x = 0$, la proba d'être en $x_n = n\ell$ après N sauts depuis $x = 0$ vaut le coefficient binomial $p_N(x_n) = \binom{2N}{(N-n)/2}$. Qui tend pour $N \gg 1$ vers $p(x_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right)$. On retrouve encore une distribution gaussienne de largeur de l'ordre de $\sqrt{N}$.

9.4 Caractérisation numérique de l'étalement spatial

Pour une simulation numérique d'un processus de diffusion, il existe principalement deux approches :

★ Modèle continu de la matière : à partir de l'équation aux dérivées partielles (équation de diffusion) et des conditions initiales et aux limites. L'évolution temporelle approchée se détermine par exemple par une **méthode de type Euler**¹³.

★ Approche probabiliste : à partir des probabilités de collisions (mouvement brownien). L'évolution temporelle est donnée par une **méthode de Monte-Carlo**.

La relation (24) se prête bien à un calcul numérique par un algorithme tirant au hasard à chaque pas si la particule se déplace à gauche ou à droite. Voir par exemple quelques animations ici : https://femto-physique.fr/physique_statistique/diffusion-moleculaire.php.

Une méthode *de Monte-Carlo* est une méthode algorithmique visant à calculer une valeur numérique approchée en utilisant des procédés aléatoires, c'est-à-dire des techniques probabilistes. Le nom de ces méthodes, qui fait allusion aux jeux de hasard pratiqués à Monte-Carlo, a été inventé en 1947.

9.4.1 Trajectoire d'une seule particule

L'objectif est de modéliser le mouvement brownien d'une particule microscopique dans un fluide à deux dimensions¹⁴. La principe de la modélisation suivie ici est de supposer que la particule subit tout les Δt une collision qui lui donne une direction au hasard (parmi les deux possibles en 2D).

méthode numérique : **Simuler la marche au hasard d'une particule** :

- Initialiser sa position, choisir un nombre de collisions, le libre parcours moyen,
- Pour chaque collision :
 - ★ tirer au sort le déplacement,
 - ★ calculer la nouvelle position et la stocker.

bibliothèque : La bibliothèque **random** permet des tirages aléatoires selon différentes distributions de probabilités. Par exemple :

★ `random.uniform(-ell, ell)` renvoie un flottant dans l'intervalle $[-\ell, \ell]$ selon une distribution uniforme.

★ `random.gauss(mu, sigma)` renvoie un flottant selon une distribution gaussienne de moyenne `mu` et écart-type `sigma`.

★ `random.randint(a, b)` avec `a` et `b` entiers, renvoie un entier dans $\llbracket a, b \rrbracket$ selon une distribution uniforme.

★ `random.choice(L)` avec `L` une liste, renvoie un élément de la liste `L` selon une distribution uniforme.

exo : À chaque collision, pour chaque direction x et y , on tire au sort la distance à parcourir avec une distribution uniforme entre $-\ell$ et $+\ell$. On fournit le code et des figures qui présentent des exemples de trajectoires dans le cas de `coll = 1000` et `coll = 1000000` collisions.

12. CE : Mettre en place un modèle probabiliste discret à une dimension de la diffusion (marche au hasard) et évaluer le coefficient de diffusion associé en fonction du libre parcours moyen et de la vitesse quadratique moyenne.

13. Un exemple sera vu chapitre suivant *T3-Diffusion thermique*.

14. Il n'est pas plus difficile de le faire en 1D ou 3D mais les graphes sont plus parlants en 2D.

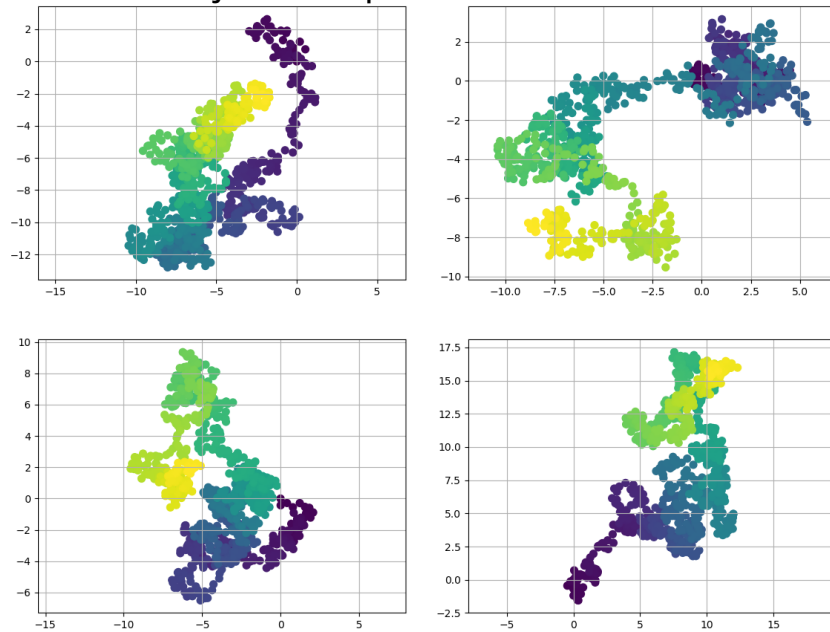
1. Le code a effectué un tirage uniforme dans tout l'intervalle $[-\ell, \ell]$ pour chaque direction. Comment le modifier si on souhaite seulement tirer au sort parmi les deux possibilités $-\ell$ ou $+\ell$?
2. On note L la distance typique de diffusion et τ la durée de la trajectoire. Dédurre des figures qu'en ordre de grandeur, la relation $L \propto \sqrt{\tau}$ est valide.

```

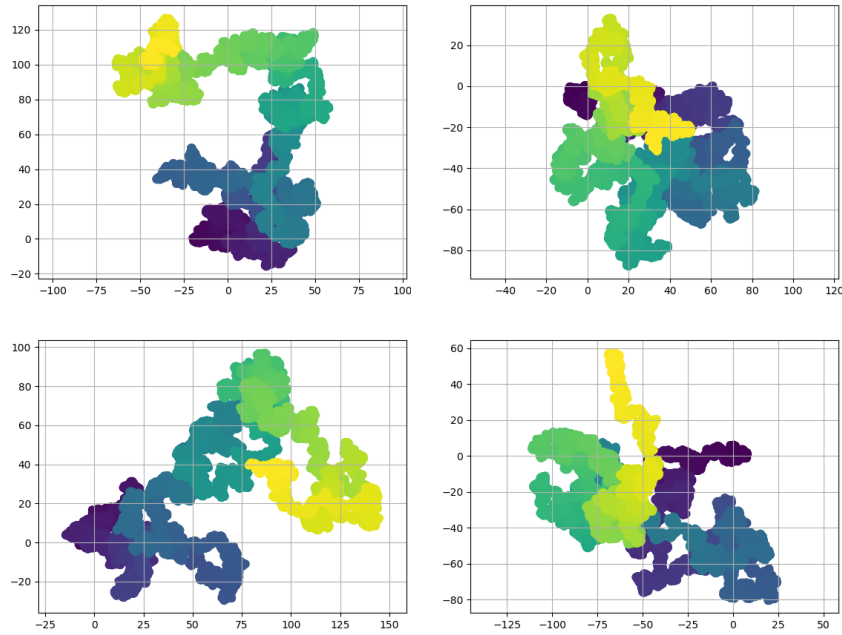
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import random
3
4 # Position initiale au centre
5 x, y = 0.0, 0.0
6 # Listes des positions, avec la position initiale
7 x_list = [x]
8 y_list = [y]
9 # Nombre de collisions
10 coll = 1000
11 # Deplacement maximum par pas de temps
12 ell = 0.5
13
14 # Calculer une trajectoire
15 for i in range(coll): # apres chaque collision :
16     # Tirer au sort le deplacement uniforme entre -ell et +ell
17     dx, dy = random.uniform(-ell, ell), random.uniform(-ell, ell)
18     # En deduire la nouvelle position
19     x, y = x + dx, y + dy
20     # L'ajouter aux listes
21     x_list.append(x)
22     y_list.append(y)
23 # Tracer la trajectoire
24 plt.figure()
25 plt.grid()
26 plt.scatter(x_list, y_list, c= range(len(x_list)), marker = '.', s=200)
27 plt.axis('equal')
28 plt.show()

```

Trajectoires pour 1000 collisions



Trajectoires pour 100000 collisions



9.4.2 Étalement spatial au cours du temps

Considérons¹⁵ un nombre N de particules, on note $x_k(t)$ la position de la particule k , initialement toutes à $x_k = 0$. Du fait des collisions, elles vont toutes suivre une trajectoire différente. Comment caractériser l'étalement de ces particules au cours du temps? On note la variance $\langle x^2(t) \rangle = \sum_k x_k^2 / N$ (pour une valeur moyenne nulle). Par analyse dimensionnelle¹⁶, on s'attend à $\langle x^2(t) \rangle = Dt = \frac{\ell^2}{\tau} t$, cas limite pour un grand nombre de particules.

méthode numérique : Simuler la marche au hasard d'un grand nombre de particules et caractériser l'étalement spatial au cours du temps :

- Initialiser la position des particules, choisir un nombre de collisions, le libre parcours moyen,
- Pour chaque collision :
 - ★ pour chaque particule, tirer au sort le déplacement et calculer sa nouvelle position,
 - ★ calculer la nouvelle valeur de $\langle x^2 \rangle$ à stocker.
- Tracer sur le même graphe en fonction du temps, les valeurs de $\langle x^2 \rangle$ (et les valeurs théoriques $\frac{\ell^2}{\tau} t$).

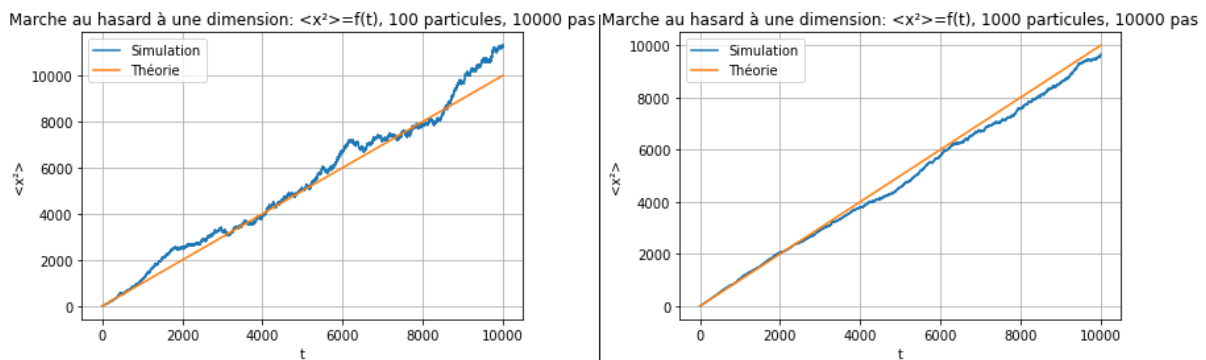


FIGURE 5 – Exemples d'évolution de l'étalement pour 100 et 1000 particules. En moyenne, la théorie représente bien le résultat de la simulation pour un grand nombre de particules.

exo : Compléter le code suivant.

1. Compléter la liste *theorie* qui contient les valeurs théoriques de $\langle x^2 \rangle = \frac{\ell^2}{\tau} t$ pour chaque valeur de *temps*.
2. Compléter la boucle qui permet de générer la liste *L_x2moyen* qui doit contenir les valeurs simulées de $\langle x^2 \rangle$ pour chaque instant.

15. CE numérique : Simuler la marche au hasard d'un grand nombre de particules et caractériser l'étalement spatial au cours du temps.
 16. Attention, le préfacteur numérique dépend de la dimension 1D, 2D ou 3D.

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import random
3
4 # Nb particules
5 N = 100
6 # L_x : liste des N positions
7 # Positions initiales au centre x = 0
8 L_x = [0]*N
9 # Nombre de collisions
10 coll = 10000
11 # Deplacement par pas de temps
12 libreparcours = 1
13 # pas de temps
14 tau = 1
15 # Liste des temps
16 temps = [k*tau for k in range(coll+1)]
17 # Liste contenant la moyenne des x**2 au cours du temps
18 L_x2moyen= [0]
19 # Theorie x2moyen = Dt = (libreparcours**2/tau)*t
20 theorie = # a completer
21
22 # Calculer une trajectoire
23 for i in range(coll): # a completer
24
25
26
27
28
29
30 plt.plot(temps,L_x2moyen,label='Simulation')
31 plt.plot(temps,theorie,label='Theorie')
32 plt.grid()
33 plt.legend()
34 plt.xlabel('t')
35 plt.ylabel('<x2>')
36 plt.title('Marche au hasard a une dimension: <x2>=f(t), 100 particules, 10000 pas')
```

9.4.3 Histogramme des positions

L'objectif est de remarquer que quand le nombre de particules étudiées devient macroscopique, on retombe vers les solutions fournies par l'équation aux dérivées partielles.

On trace l'histogramme des positions atteintes par N particules au bout de `coll` collisions.

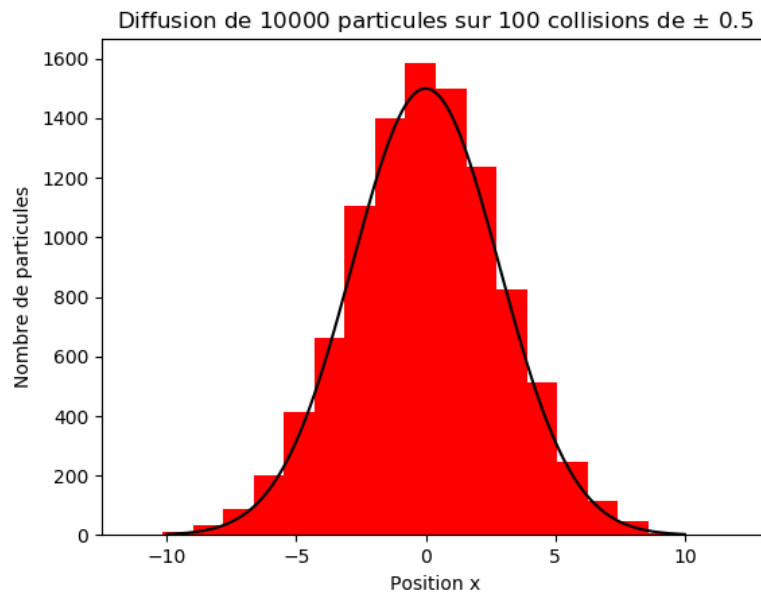


FIGURE 6 – L'histogramme est bien approché par une courbe gaussienne de type $f(x) = A.\exp(-Bx^2)$ qui est la solution de l'équation de diffusion pour des particules initialement à l'origine.

```

1 # Nombre de particules
2 N = 10000
3 L_x = []
4 for i in range(N):    # Pour chaque particule :
5     # Position initiale
6     x = 0.0
7     # Deplacement maximum par pas de temps
8     delta = 0.5
9     # Calculer une trajectoire
10    for i in range(100):
11        # Tirer au sort le deplacement
12        dx = random.uniform(-delta, delta)
13        # En deduire la nouvelle position
14        x += dx
15    L_x.append(x)
16
17 # Tracer la trajectoire
18 plt.figure()
19 plt.hist(L_x, 20, facecolor='red')
20 plt.show()

```