

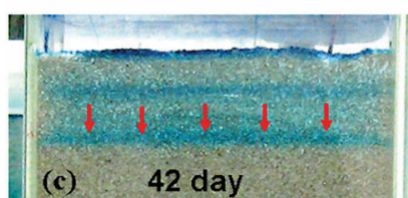
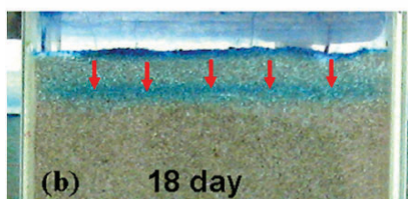
Thermodynamique

Chapitre TH2 Diffusion de particules

Sirop



Encre



Le séchage des sols met en jeu de nombreux phénomènes physiques dont la diffusion des molécules d'eau des zones les plus humides vers les zones les moins humides.

D'après Emmanuel Keita. *Physique du séchage des sols et des matériaux de construction*, la ligne bleue (colorant qui se dépose lors de l'évaporation de l'eau colorée) indique la limite supérieure de présence de l'eau.

C'est Adolf FICK (1829-1901, physiologiste allemand) qui, en 1855, fut le premier à énoncer le fait que le courant de matière qui diffuse est proportionnel au gradient de concentration. Elle est inspirée de la loi de Fourier pour les transferts thermiques (établie en 1822) (cf chapitre suivant).



Σ Point maths – Cf « Outils mathématiques »

- Systèmes de coordonnées & Surfaces & volumes
- Analyse vectorielle : gradient, divergence, laplacien

Objectifs du chapitre

- Effectuer des bilans de particules, et établir une équation de diffusion de particules.
- Étudier le cas particulier du régime permanent.

Plan du cours

I Diffusion et grandeurs physiques 3

- I.1 Diffusion vs convection 3
- I.2 Équilibre thermodynamique local 3
- I.3 Flux de particules 4
- I.4 Vecteur densité de courant 5
- I.5 Loi de Fick 5
 - I.5.a) Énoncé 5
 - I.5.b) Cadre et limitations 5
 - I.5.c) Coefficient de diffusion 6

II Bilans de particules 6

- II.1 Bilan local de particules 6
 - II.1.a) Méthode 6
 - II.1.b) En cartésien 7
 - II.1.c) En cylindrique 8
 - II.1.d) En sphérique 9

- II.2 Bilan global 9
- II.3 Généralisation 10

III Régime stationnaire sans sources internes 10

- III.1 Localement 10
- III.2 Globalement 11
- III.3 Conservation du flux 11
- III.4 Applications 11

IV Équation de diffusion 12

- IV.1 Équation de diffusion 12
- IV.2 Commentaires 13
- IV.3 Analyse en ordre de grandeur 13

V Approche microscopique 14

- V.1 Diffusion et marche au hasard 14
- V.2 Simulation de la marche au hasard 14
- V.3 Expression du coefficient de diffusion 16

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Vecteur densité de flux de particules $\vec{j}_N$.	Exprimer le nombre de particules traversant une surface en utilisant le vecteur $\vec{j}_N$
Bilans de particules.	Utiliser la notion de flux pour traduire un bilan global de particules. Établir l'équation locale traduisant un bilan de particules dans le cas d'un problème ne dépendant que d'une seule coordonnée d'espace en coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques, éventuellement en présence de sources internes. Utiliser l'opérateur divergence et son expression fournie pour exprimer le bilan local de particules dans le cas d'une géométrie quelconque.
Loi de Fick.	Utiliser la loi de Fick. Citer l'ordre de grandeur d'un coefficient de diffusion dans un gaz dans les conditions usuelles.
Régimes stationnaires.	Utiliser la conservation du flux sous forme locale ou globale en l'absence de source interne.
Équation de diffusion en l'absence de sources internes.	Établir l'équation de la diffusion en l'absence de sources internes. Utiliser l'opérateur laplacien et son expression fournie pour écrire l'équation de diffusion dans le cas d'une géométrie quelconque. Analyser une équation de diffusion en ordre de grandeur pour relier des échelles caractéristiques spatiale et temporelle.
Approche microscopique du phénomène de diffusion.	Mettre en place un modèle probabiliste discret à une dimension de la diffusion (marche au hasard) et évaluer le coefficient de diffusion associé en fonction du libre parcours moyen et de la vitesse quadratique moyenne. <u>Capacité numérique</u> : à l'aide d'un langage de programmation, simuler la marche au hasard d'un grand nombre de particules à partir d'un centre et caractériser l'étalement spatial de cet ensemble de particules au cours du temps.

Ai-je bien appris mon cours ?

- 1 – 😊 – 😞 – Exprimer le nombre de particules traversant une surface en utilisant le vecteur $\vec{j}_N$.
- 2 – 😊 – 😞 – Quelle est l'unité du vecteur densité de flux de particules $\vec{j}_N$?
- 3 – 😊 – 😞 – Quelle est l'unité de n , la densité particulaire ?
- 4 – 😊 – 😞 – Énoncer la loi de Fick en définissant les grandeurs et les unités y intervenant.
- 5 – 😊 – 😞 – Quelle est l'unité du coefficient de diffusion ?
- 6 – 😊 – 😞 – Donner l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion dans un gaz.
- 7 – 😊 – 😞 – Écrire le bilan local de particules dans le cas général.
- 8 – 😊 – 😞 – Établir l'équation locale de particules dans le cas d'un problème où n ne dépend que de x et t en coordonnées cartésiennes en présence d'un terme source (σ_N : nombre de particules algébriquement produites par unité de temps et de volume).
- 9 – 😊 – 😞 – Établir l'équation locale de particules dans le cas d'un problème où n ne dépend que de r et t en coordonnées cylindriques en présence d'un terme source (σ_N : nombre de particules algébriquement produites par unité de temps et de volume).
- 10 – 😊 – 😞 – Établir l'équation locale de particules dans le cas d'un problème où n ne dépend que de r et t en coordonnées sphériques en présence d'un terme source (σ_N : nombre de particules algébriquement produites par unité de temps et de volume).
- 11 – 😊 – 😞 – Établir l'équation de diffusion dans les trois situations précédentes.
- 12 – 😊 – 😞 – Donner l'équation de diffusion en géométrie quelconque.
- 13 – 😊 – 😞 – Que peut-on écrire pour un phénomène de diffusion en régime stationnaire en l'absence de sources internes ? *Donner toutes les formulations possibles.*
- 14 – 😊 – 😞 – Donner la relation entre la distance caractéristique de diffusion, la durée caractéristique de diffusion et le coefficient de diffusion.

- 15 – 😊 – 😞 – À partir de l'équation de diffusion (en l'absence de terme source), établir la relation entre la distance caractéristique de diffusion, la durée caractéristique de diffusion et le coefficient de diffusion.
- 16 – 😊 – 😞 – Donner l'expression de la divergence d'un champ de vecteur en coordonnées cartésiennes.
- 17 – 😊 – 😞 – Donner l'expression du vecteur gradient d'un champ scalaire en coordonnées cartésiennes.
- 18 – 😊 – 😞 – Donner l'expression du Laplacien scalaire d'un champ scalaire en coordonnées cartésiennes.

FlashCards :



I Diffusion et grandeurs physiques

I.1 Diffusion vs convection



Définitions : Diffusion et convection

Il existe deux modes de transfert de matière :

- La **diffusion** est un **transport de matière d'origine microscopique**, qui se produit sans transport de matière à l'échelle macroscopique.
La cause du phénomène de diffusion est l'**inhomogénéité spatiale** de la densité volumique de particules. La diffusion tend à **rétablir l'homogénéité**.
- La **convection** est un transport de matière associé à un **mouvement à l'échelle macroscopique**.

Exemple 1.

- Les molécules de sucre déposées au fond d'une tasse de café vont entrer en collision avec les molécules d'eau, peu à peu elles vont se propager dans toute la tasse : c'est un phénomène de diffusion.
- Si on tourne le café avec une cuillère, le sucre va se répandre plus rapidement dans le café : c'est un phénomène de convection. La diffusion est moins efficace que la convection pour homogénéiser le milieu.
- Dans les réacteurs des centrales nucléaires, il se produit une diffusion de neutrons.
- Une goutte d'encre liquide qui tombe sur un vêtement (espérons que l'encre se lave à l'eau...) va diffuser dans le vêtement.
- La convection n'existe pas dans les solides. Dans les solides, il ne peut y avoir de transfert de matière que par diffusion.

Dans la suite on **négligera tout phénomène de convection**, et on ne prendra en compte que les phénomènes de diffusion. Cette **hypothèse** est tout à fait valable **dans un solide**, mais beaucoup plus discutable dans un liquide ou un gaz.

I.2 Équilibre thermodynamique local

Dans le cours de thermodynamique de première année, on a défini trois échelles de longueur :

- l'**échelle microscopique** : la taille caractéristique δ de cette échelle est la distance moyenne entre particules dans un liquide ou dans un solide et le libre parcours moyen des particules dans un gaz, les variations des grandeurs physiques comme la densité volumique de molécules sont gouvernées par le déplacement des molécules ;

- l'**échelle macroscopique** : la taille caractéristique de cette échelle est l'échelle de longueur L caractéristique du système étudié ;
- l'**échelle mésoscopique** : c'est une échelle intermédiaire dont la taille caractéristique d est très grande devant le libre parcours moyen et très petite devant l'échelle de longueur L caractéristique du système étudié, c'est-à-dire :

$$\delta \ll d \ll L$$

Si les systèmes étudiés ne sont **pas à l'équilibre thermodynamique macroscopique**, une variable d'état quelconque Y (par exemple la pression, la température, la masse volumique) **ne prend pas une valeur unique uniforme dans tout le système**.

Cependant, on peut **diviser le système en volumes mésoscopiques** pour lesquels Y a une valeur bien déterminée : il suffit que la **taille des volumes mésoscopiques soit très inférieure à la distance caractéristique de variation de Y** . Ceci permet de définir $Y(M, t)$, valeur locale de Y en un point M du système, à l'instant t . C'est l'hypothèse d'**équilibre thermodynamique local**.

Définition – Équilibre thermodynamique local

Les volumes mésoscopiques sont considérés comme des systèmes thermodynamiques à l'équilibre. Le système macroscopique hors d'équilibre peut être décrit, à l'instant t , comme une réunion de systèmes thermodynamiques à l'équilibre local. Cette hypothèse sera valable si le déséquilibre n'est pas « trop fort ».

Dans ce chapitre où nous allons étudier des systèmes au sein desquels le seul **déséquilibre est celui de la densité de particules**, l'état des volumes mésoscopiques sera caractérisé par la densité de particules.

Définition – Densité de particules (ou densité particulaire)

On définit la densité de particules, ou nombre de particules par unité de volume au point M à l'instant t , notée $n(M, t)$ par $n(M, t) = \frac{\delta N(M, t)}{d\tau}$, où $\delta N(M, t)$ est le nombre de particules présentes à l'instant t dans le volume $d\tau$ au voisinage du point M . Elle s'exprime donc en m^{-3} .

 n sert à calculer un nombre de particules dans un volume : pour un système pour lequel n est uniforme (le même en tout point), le nombre total de particules est égal à n multiplié par le volume du système.

1.3 Flux de particules

Définition – Flux de particules

Le **flux de particules à travers une surface $\mathcal{S}$ orientée** est le nombre de particules, $\delta N_{\mathcal{S}}$, qui traversent cette surface $\mathcal{S}$, par unité de temps :

$$\Phi_N(t) = \frac{\delta N_{\mathcal{S}}}{dt}$$

Φ_N s'exprime en s^{-1}

$\Phi_N(t)$ est une **grandeur algébrique** :

- si les particules traversent la surface $\mathcal{S}$ dans le sens de l'orientation, le flux est positif,
- si les particules traversent la surface $\mathcal{S}$ dans le sens opposé de l'orientation, le flux est négatif.

I.4 Vecteur densité de courant

Définition – Vecteur densité de courant de particules

On définit le **vecteur densité de courant de particules**, noté $\vec{j}_N(M, t)$ dont le flux à travers la surface $\mathcal{S}$ orientée, est :

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

Le nombre de particules, δN , qui traversent la surface orientée $\mathcal{S}$ pendant dt est relié à $\vec{j}_N(M, t)$ par

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

$\|\vec{j}_N\|$ s'exprime en $s^{-1} \cdot m^{-2}$

 $\vec{j}_N$ sert à calculer le nombre de particules qui traversent une surface $\mathcal{S}$ orientée sur un intervalle de temps dt .

I.5 Loi de Fick

I.5.a) Énoncé

Expérimentalement, on constate, d'une part que les particules diffusent de l'endroit où leur densité est la plus importante vers l'endroit où leur densité est la plus faible. Le flux de particules tend à réduire le déséquilibre et rendre la densité particulaire homogène. D'autre part, si la densité particulaire est homogène, la diffusion s'arrête. Adolphe FICK proposa vers 1856 la relation suivante :

À retenir – Loi de Fick

La loi de Fick est une loi phénoménologique (issue de l'expérience), qui relie le vecteur densité de courant de particules, $\vec{j}_N(M, t)$ et la densité particulaire $n(M, t)$:

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

Où D est une constante positive, le **coefficient de diffusion**, qui s'exprime en $m^2 \cdot s^{-1}$

Σ Point maths – Cf « Outils mathématiques – Analyse vectorielle »

§ Gradient

I.5.b) Cadre et limitations

Remarques – Cadre de la loi de Fick

Comme toute loi phénoménologique, la loi de Fick présente des limites dans son application.

- Si n varie de façon trop importante (gradient trop élevé), la relation entre le vecteur densité de courant de particules n'est plus proportionnel au gradient.
- Si le gradient de densité varie trop rapidement dans le temps, la relation entre le gradient et le vecteur densité n'est plus instantanée.
- Il existe des milieux anisotropes pour lesquels le coefficient de diffusion n'a pas la même valeur dans toutes les directions de l'espace.

I.5.c) Coefficient de diffusion

 **Activité n°1** –
Déterminer l'unité du coefficient de diffusion D .

À retenir – Ordre de grandeur de coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion dépend de la particule qui diffuse et du milieu dans lequel elle diffuse, mais pas de la densité particulaire.

Type de diffusion	D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Molécules dans le gaz 	10^{-6} à 10^{-4}
Molécules dans un liquide	10^{-12} à 10^{-8}
Atomes dans un solide	10^{-30} à 10^{-16}

II Bilans de particules

II.1 Bilan local de particules

II.1.a) Méthode

Méthode – Comment établir l'équation de conservation ?

1. Faire un **schéma**.
2. Définir le **système** Σ **mésoscopique étudié**, sur lequel vous allez effectuer le bilan. Le représenter sur le schéma, ainsi que la base, les flux, ...
3. Exprimer la variation du nombre de particules contenu dans le système, $d(\delta N)$, entre les instants t et $t + dt$, $d(\delta N) = \delta N(t + dt) - \delta N(t)$.
4. Exprimer le nombre de particules, $\delta N_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}$, entrant algébriquement dans le système entre t et $t + dt$.
5. En présence de **sources internes** de particules, exprimer le nombre de particules produite algébriquement, δN_p , au sein du système.
6. Obtenir l'équation de conservation en égalisant $d(\delta N) = \delta N_e + \delta N_p$.

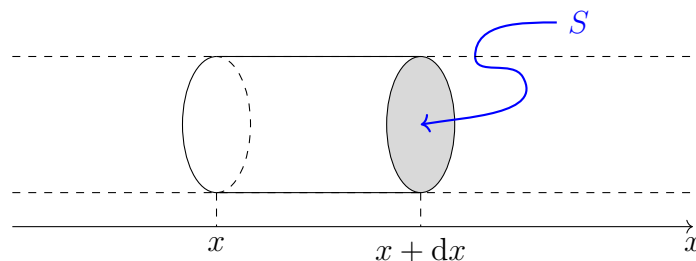
Attention – Notations d et δ en physique

- La notation $\delta \clubsuit$ est réservée à une « quantité infinitésimale de $\clubsuit$ ».
- La notation $d \spadesuit$ est réservée à une « variation infinitésimale d'une grandeur $\spadesuit$ »

II.1.b) Bilan de particules en cartésien

On considère un milieu dans lequel la diffusion est unidimensionnelle selon l'axe (Ox) . La densité particulaire ne dépend que de n et de t : $n(x, t)$ et $\vec{j}_N(x, t) = j_{N,x}(x, t)\vec{u}_x$.

On étudie le système Σ constitué d'un cylindre de section S et situé entre x et $x + dx$, où dx est choisi très petit devant la distance caractéristique de variation de n .



🍃 Démonstration à maîtriser n°2 – Bilan de particules en cartésien

Dans un premier temps, nous considérons qu'aucune particule n'est produite ni ne disparaît dans le système Σ (pas de réaction chimique, ou transformation nucléaire).

Q1. Exprimer la variation $d(\delta N)$ entre t et $t + dt$ et effectuer un développement limité au premier ordre (dt très inférieur aux durées caractéristiques de variation de n).

Q2. Exprimer $\delta N_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}$ le nombre de particules entrant algébriquement dans le système (en x et $x + dx$) pendant dt .

Effectuer un développement limité au premier ordre (dx très inférieur aux distances caractéristiques de variation de n).

Q3. En déduire l'équation aux dérivées partielles suivante $\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_{N,x}}{\partial x} = 0$.

Nous considérons maintenant qu'il y a production ou disparition **interne** (c'est-à-dire au sein du système Σ) de particules.

Nous notons $\sigma_N(x, t)$ le **nombre de particules produites algébriquement par unité de temps et de volume**. $\sigma_N(x, t)$ est positif si les particules sont réellement produites, $\sigma_N(x, t)$ est négatif si elles sont réellement détruites.

Q4. Exprimer le nombre de particules algébriquement créées dans Σ pendant dt .

Q5. En déduire l'équation de conservation :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_{N,x}}{\partial x} = \sigma_N(x, t)$$

Σ Point maths – Cf « Outils mathématiques – Développement limité »

$$f(y + dy, t) \approx f(y) + \frac{df}{dy} \times dy$$

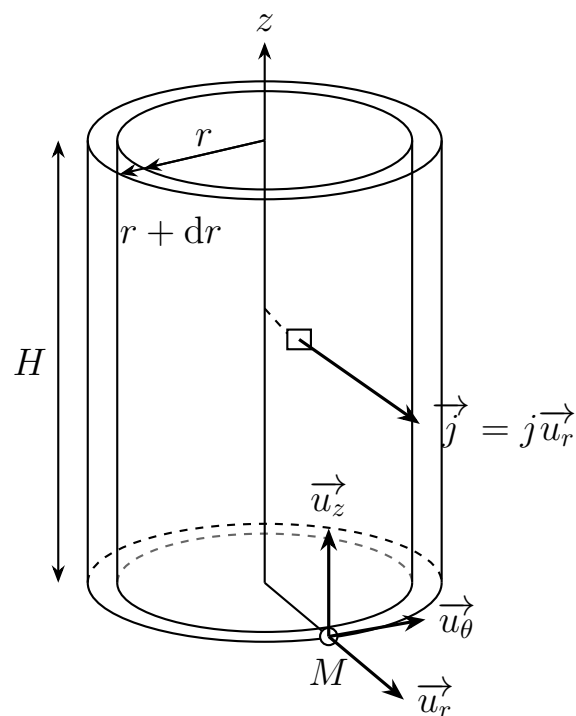
⚠ Attention

À la fin du calcul, dx , dt et S ne doivent plus intervenir. Si c'est le cas, c'est qu'il y a une erreur : la démonstration doit donc être reprise pour la trouver.

II.1.c) Bilan de particules en cylindrique

On considère un phénomène diffusif tel que $n(M, t) = n(r, t)$ et $\vec{j}_N(M, t) = j_{N,r}(r, t)\vec{u}_r$ en coordonnées cylindriques.

On étudie le système Σ constitué de la pellicule cylindrique entre les cylindres de rayon r et $r + dr$, et de hauteur H , où dr est choisi très petit devant la distance caractéristique de variation de n .



Démonstration à maîtriser n°3 – Bilan de particules en cylindrique

Le système étudié est le tube de hauteur H arbitraire, de rayon r et d'épaisseur dr . Il y a une source interne de production de particules qui produit $\sigma_N(r, t)$ particules par unité de temps et de volume.

Q1. Exprimer le volume de la pellicule cylindrique.

En déduire le nombre de particules $\delta N(t)$ contenu dans la pellicule cylindrique à l'instant t .

Q2. Exprimer la variation du nombre de particules $d(\delta N)$ dans le système entre t et $t + dt$ en fonction de $\frac{\partial n}{\partial t}$, H , r , dr et dt .

Q3. Exprimer le nombre de particules entrant algébriquement dans le système pendant dt .

Attention –

Les surfaces traversées par les particules en r et $r + dr$ sont différentes.

En utilisant un développement limité, l'exprimer en fonction de $\frac{\partial(rj_{N,r})}{\partial r}$, r , H , dr et dt .

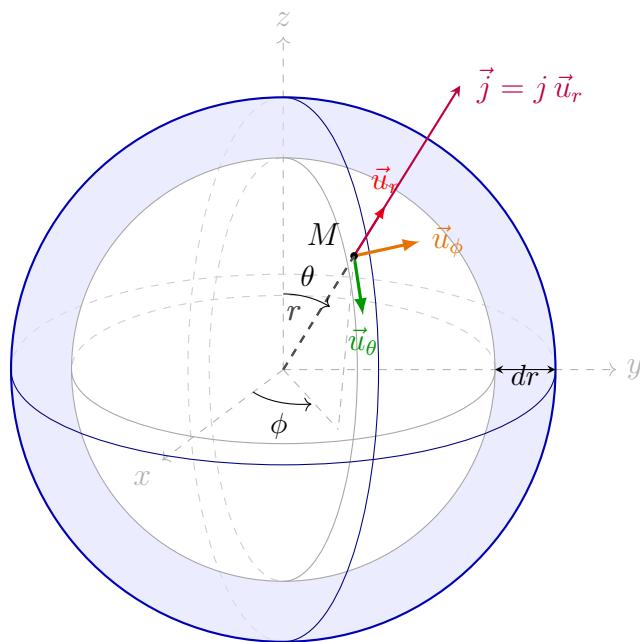
Q4. Exprimer le nombre de particules algébriquement produites entre t et $t + dt$ dans Σ .

Q5. En déduire l'équation de conservation.

II.1.d) Bilan de particules en sphérique

On considère un phénomène diffusif tel que $n(M, t) = n(r, t)$ et $\vec{j}_N(M, t) = j_{N,r}(r, t)\vec{u}_r$ en coordonnées sphériques.

On étudie le système Σ constitué de la pellicule sphérique (= « peau d'orange ») entre les sphères de rayon r et $r + dr$, où dr est choisi très petit devant la distance caractéristique de variation de n .



Démonstration à maîtriser n°4 – Bilan de particules en sphérique

Le système étudié est la pellicule sphérique, de rayon r et d'épaisseur dr . Il y a une source interne de production de particules qui produit $\sigma_N(r, t)$ particules par unité de temps et de volume.

Q1. Exprimer le volume de la couronne sphérique.

En déduire le nombre de particules $\delta N(t)$ contenu dans la pellicule sphérique à l'instant t .

Q2. Exprimer la variation du nombre de particules $d(\delta N)$ dans le système entre t et $t + dt$ en fonction de $\frac{\partial n}{\partial t}$, r , dr et dt .

⚠ Attention –

↑ Les surfaces traversées par les particules en r et $r + dr$ sont différentes.

Q3. Exprimer le nombre de particules entrant algébriquement dans le système en fonction de $\frac{\partial(r^2 j_{N,r})}{\partial r}$, r , dr et dt .

Q4. Exprimer le nombre de particules algébriquement produites dans Σ entre t et $t + dt$.

Q5. En déduire l'équation de conservation.

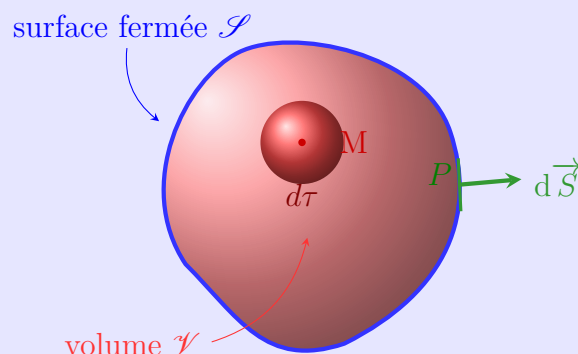
II.2 Bilan global

📦 Définition – Surface fermée

Une **surface fermée** isole un volume de l'extérieur.

Un paquet de chips, une sphère, une bouteille d'eau fermée sont des surfaces fermées.

Un disque, un rouleau de papier toilette sont des surfaces ouvertes.



🌿 Démonstration à maîtriser n°5 – Bilan global de particules

Soit le système Σ contenu dans un volume $\mathcal{V}$ quelconque, indéformable, fixe dans le référentiel d'étude, délimité par la surface fermée $\mathcal{S}$. On y effectue un bilan entre t et $t + dt$, avec dt petit devant la durée caractéristique de variation de $N(t)$.

On considère une situation où il n'y a pas de production interne de particules.

- Q1. Exprimer la variation du nombre de particules contenu dans Σ entre les instants t et $t + dt$.
- Q2. Exprimer le nombre de particules entrant algébriquement dans Σ à travers la surface $\mathcal{S}$.
- Q3. En déduire l'équation de conservation globale.
- Q4. En utilisant le théorème d'Ostrogradski, en déduire l'équation locale de conservation.

Σ Point maths – Cf « Outils mathématiques – Analyse vectorielle »

Théorème d'Ostrogradski

II.3 Généralisation de l'équation de conservation à 3 dimensions

♥ À retenir – Équation locale de conservation

L'équation de conservation établie précédemment se généralise dans le cas tridimensionnel, en l'absence de production ou disparition :

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

en présence de production ou disparition :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(M, t) + \text{div} \left(\vec{j}_N(M, t) \right) = \sigma_N(M, t)$$

où $\sigma_N(M, t)$ est le nombre de particules produites algébriquement ($\sigma_N > 0$ si les particules sont produites ; $\sigma_N < 0$ si les particules disparaissent) par unité de volume et de temps (en $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$).

Σ Point maths – Cf « Outils mathématiques – Analyse vectorielle »

§ Divergence

🌿 Activité n°6 – Calculs de divergence

Exprimer la divergence des champs de vecteur suivants :

- Q1. Soit $\vec{j}_N = \alpha \vec{u}_r$ en sphérique. Représenter $\vec{j}_N$ et exprimer $\text{div}(\vec{j}_N)$.
- Q2. Soit $\vec{j}_N = f(r) \vec{u}_\theta$ en cylindrique (ou polaire). Représenter $\vec{j}_N$ et exprimer $\text{div}(\vec{j}_N)$.
- Q3. En cartésien, $\vec{j}_N = f(x) \vec{u}_x$. Représenter $\vec{j}_N$ et exprimer $\text{div}(\vec{j}_N)$.
- Q4. En cartésien, $\vec{j}_N = f(y) \vec{u}_x$. Représenter $\vec{j}_N$ et exprimer $\text{div}(\vec{j}_N)$.

III Régime stationnaire sans sources internes

III.1 Localement

- En régime stationnaire $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$,
- et en l'absence de source interne de particules, $\sigma_N = 0$

l'équation de conservation précédente donne : $\text{div}(\vec{j}_N(M)) = 0$

III.2 Globalement

Le bilan global (§ II.2), en **régime stationnaire sans source interne** s'écrit :

$$\Phi_{N,\Sigma \rightarrow \text{ext}} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \vec{j}_N(P, t) \cdot d\vec{S}_{P, \text{ext}} = 0$$

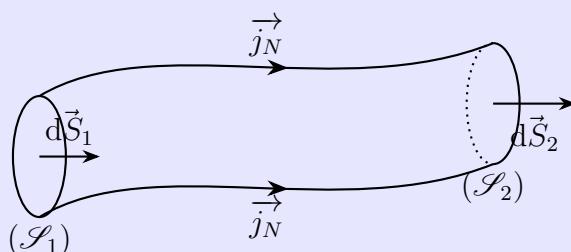
Le théorème d'Ostrogradski assure l'équivalence avec $\text{div}(\vec{j}_N) = 0$.

III.3 Conservation du flux



Définition – Tube de champ

Un **tube de champ** du vecteur $\vec{j}_N$ correspond à un volume engendré par les lignes tangentes en tout point à $\vec{j}_N$, appelées **lignes de champ**, et limite par deux sections $(\mathcal{S}_1)$ et $(\mathcal{S}_2)$.



Démonstration à maîtriser n°7 –

Q1. Exprimer le flux sortant de $\vec{j}_N$ à travers le tube de champ.

Q2. En déduire que $\iint_{\mathcal{S}_1} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}_1 = \iint_{\mathcal{S}_2} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}_2$.

Q3. Comment évolue $\|\vec{j}_N\|$ si les lignes de champ s'écartent ? Se rapprochent ?



À retenir – Conservation du flux

En **régime stationnaire** et en l'absence de sources internes :

$$\begin{aligned} & \text{Thm Ostrogradski} \Leftrightarrow \begin{aligned} & \text{div}(\vec{j}_N) = 0 \\ & \iint_{P \in \mathcal{V}} \vec{j}_N(P) \cdot d\vec{S}_{P, \text{ext}} = 0 \end{aligned} \\ & \Leftrightarrow \text{Le flux de } \vec{j}_N \text{ à travers toute section d'un même tube de champ se conserve} \end{aligned}$$

III.4 Applications



Activité n°8 – Diffusion de l'urée

De l'urée diffuse en régime stationnaire avec un coefficient D à travers une membrane d'épaisseur e et de section S dans laquelle la densité particulaire est de la forme $n(x)$. Pour $x < 0$, la densité particulaire vaut n_1 , et pour $x > e$, la densité particulaire vaut $n_2 < n_1$.

Q1. Pourquoi $\vec{j}_N$ est-il à flux conservatif ?

Q2. En exploitant la loi de Fick et les conditions aux limites, exprimer la densité particulaire n en fonction de e , x , n_1 et n_2 .

Q3. Exprimer le flux d'urée en fonction de S , D , e , n_1 et n_2 .

Activité n°9 – Bactérie aérobie

Pour vivre, une bactérie, assimilée à une sphère de rayon R , a besoin de consommer le dioxygène dissous dans l'eau au voisinage de sa surface. On considère une seule bactérie. On note $n(r)$ la densité particulaire du dioxygène dissous à la distance r du centre de la bactérie. Le régime stationnaire est supposé atteint.

Le coefficient de diffusion du dioxygène dans l'eau vaut $D = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

À grande distance de la bactérie, la densité particulaire du dioxygène dissous vaut $n_0 = 1,2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

La consommation en dioxygène de la bactérie est proportionnelle à sa masse et le taux horaire de consommation de dioxygène par unité de masse vaut $A = 1,2 \cdot 10^{22} \text{ molécules} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Q1. Justifier que le flux Φ_N de particules se conserve à travers toute sphère, à l'extérieur de la bactérie.

Q2. Établir l'expression de la densité particulaire de dioxygène dans l'eau en fonction de r , et du flux (notamment).

Q3. Relier le flux de particules à A .

Q4. Quelle inégalité doit être vérifiée afin que la bactérie ait toujours de l'oxygène autour d'elle ?

IV Équation de diffusion

Nous avons deux relations entre la densité moléculaire n et le vecteur densité de courant de particules :

- l'équation de conservation ;
- la loi de Fick.

Il est nécessaire de combiner les deux équations pour obtenir une équation aux dérivées partielles vérifiée par n .

IV.1 Équation de diffusion

💡 Méthode : Comment établir une équation de diffusion ?

1. Établir le bilan de particules.
2. Utiliser la loi de Fick pour exprimer le vecteur densité de courant de particules en fonction de la densité particulaire.
3. Combiner les deux équations précédentes pour obtenir une équation aux dérivées partielles vérifiée par n .

🌿 Démonstration à maîtriser n°10 – Équation de diffusion

Combiner l'équation de conservation en l'absence de production/disparition et la loi de Fick pour en déduire l'équation aux dérivées partielles vérifiées par n dans les trois situations étudiées précédemment.

♥ À connaître : Équation de diffusion à 3 dimensions

- En l'absence de source interne de production/disparition de particules :

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

- En présence de source interne de production/disparition de particules, pris en compte avec $\sigma_N(M, t)$, le nombre de particules produites algébriquement par unité de temps et de volume :

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

Σ Point maths – Cf « Outils mathématiques – Analyse vectorielle »

§ Laplacien

IV.2 Commentaires

■ C'est une **équation aux dérivées partielles linéaire**.

■ Les phénomènes régis par une équation aux dérivées partielles de la forme $\frac{\partial f}{\partial t}(M, t) = D\Delta f(M, t)$, où D est une constante positive sont des **phénomènes diffusifs**.

Nous la rencontrerons dans d'autres domaines : en diffusion thermique, en électromagnétisme, en mécanique des fluides (dans certains cas).

■ Les phénomènes diffusifs sont des **phénomènes irréversibles**.

L'irréversibilité intervient dans la loi de Fick qui n'est pas invariante par renversement du temps : si on inverse le temps, le vecteur densité de courant est inversé, les particules allant dans l'autre sens.

Considérons que $f(x, t)$ est solution de l'équation de diffusion $\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$.

Inversons le temps à partir de t_0 , on écrit la fonction $f_{\text{renv}}(x, t) = f(x, 2t_0 - t)$.

$\frac{\partial^2 f_{\text{renv}}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ et $\frac{\partial f_{\text{renv}}}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial t}$, donc f_{renv} n'est pas solution de l'équation de diffusion.

■ Pour **résoudre complètement l'équation de diffusion**, il sera nécessaire d'avoir :

- la **condition initiale** : $n(x, t = 0)$;
- les **conditions aux limites** aux frontières du domaine où se produit le phénomène de diffusion : continuité du flux, et/ou valeur de n imposée aux frontières.

🌿 Activité n°11 – Diffusion de l'urée

On reprend l'activité sur l'urée §III.4.

Q1. Écrire l'équation de diffusion dans le cadre de l'exercice.

Q2. La résoudre entièrement pour obtenir l'expression de $n(x)$.

IV.3 Analyse en ordre de grandeur

💡 Méthode – Analyser une équation en ordre de grandeur

On note avec une g^* l'ordre de grandeur de la grandeur g .

Ordre de grandeur des dérivées :

- $\frac{\partial n}{\partial t} \sim \frac{n^*}{T^*}$
- $\|\vec{\text{grad}}(n)\| \sim \frac{n^*}{L^*}$ si n varie dans une seule direction sur une échelle spatiale L^* (si n varie selon plusieurs directions, il faut les étudier séparément).
- $\Delta n \sim \frac{n^*}{L^{*2}}$ (avec la même restriction que ci-dessus).

🌿 Démonstration à maîtriser n°12 –

Nous cherchons une relation entre la durée caractéristique T^* des variations temporelles de $n(x, t)$ et la distance caractéristique L^* de ses variations spatiales. On note n^* l'ordre de grandeur de $n(x, t)$.

Établir cette relation en utilisant l'équation de diffusion.

♥ À retenir – Ordre de grandeur de la diffusion

Les échelles caractéristiques spatiale, L^* , et temporelle, T^* , d'un phénomène de diffusion sont reliées au coefficient de diffusion, D , par :

$$L^* \sim \sqrt{DT^*} \Leftrightarrow T^* \sim \frac{L^{*2}}{D}$$

Activité n°13 –

On met un morceau de sucre dans une tasse de café. Combien de temps faut-il pour que le sucre soit réparti uniformément à l'intérieur du café ? Le coefficient de diffusion du sucre dans l'eau est de $D = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

V Approche microscopique

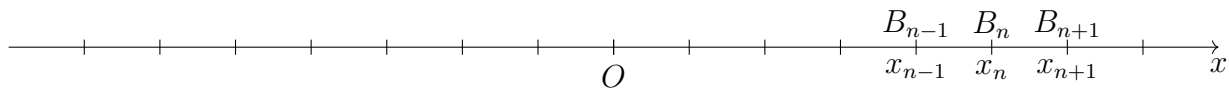
V.1 Diffusion et marche au hasard

On considère un atome A qui, initialement, se trouve en $x = 0$.

On note ℓ le libre parcours moyen de l'atome, qui est la distance moyenne parcourue par l'atome entre deux collisions.

On étudie la diffusion unidimensionnelle selon l'axe Ox . On divise l'axe (Ox) en sites distants de ℓ . Le n^{e} site est à l'abscisse $x_n = n\ell$, avec $n \in \mathbb{Z}$.

On note u la vitesse quadratique moyenne des particules. En moyenne, la durée τ mise par l'atome pour passer d'un site B_n à un site voisin (B_{n-1} ou B_{n+1} , avec la même probabilité) vaut $\tau = \frac{\ell}{u}$.



V.2 Simulation de la marche au hasard

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 from random import *
3 # Choix des paramètres de la simulation
4 N_particules = 500 # nombre de particules
5 N_pas = 1000 # nombre de pas effectués
6 # Initialisation de la simulation
7 x = 0 # position initiale
8 liste_positions = [x] # liste des positions des particules
9 # Simulation
10 for i in range(N_particules):
11     x=0 # toutes les particules partent du centre
12     for j in range(N_pas):
13         deplacement = choice([-1,1]) # choix aléatoire entre -1 (à gauche)
14         et 1 (à droite)
15         x = x + deplacement
16         liste_positions.append(x)
17 # Tracé des histogrammes
18 plt.grid()
19 plt.hist(liste_positions,500)
20 plt.show()
```

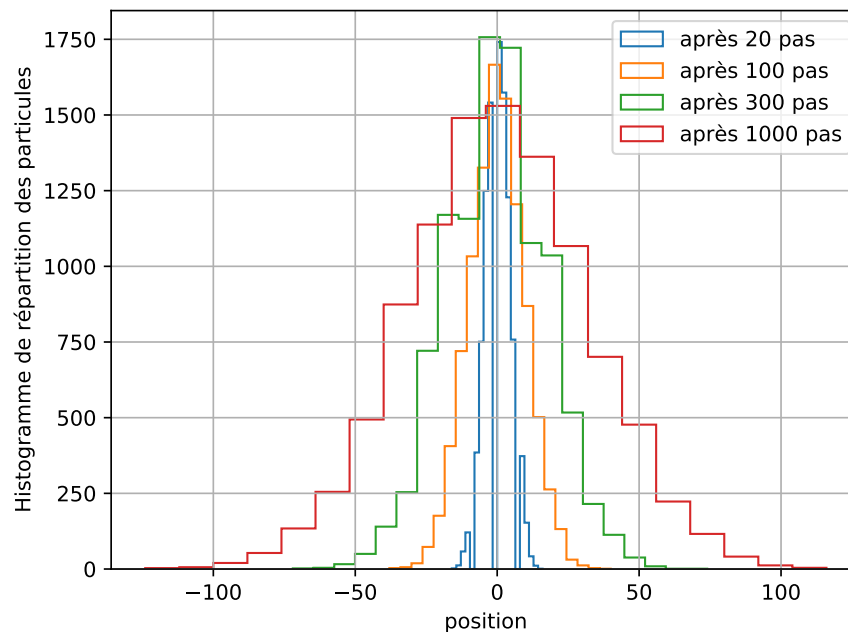


FIGURE 1 – Histogramme de répartition des particules en fonction de la position.

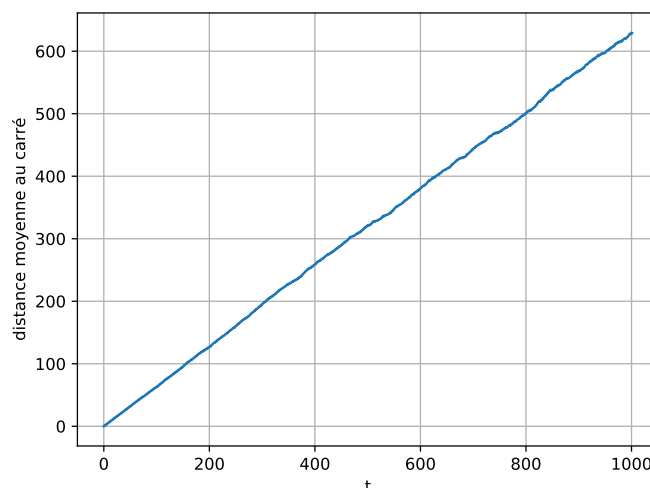
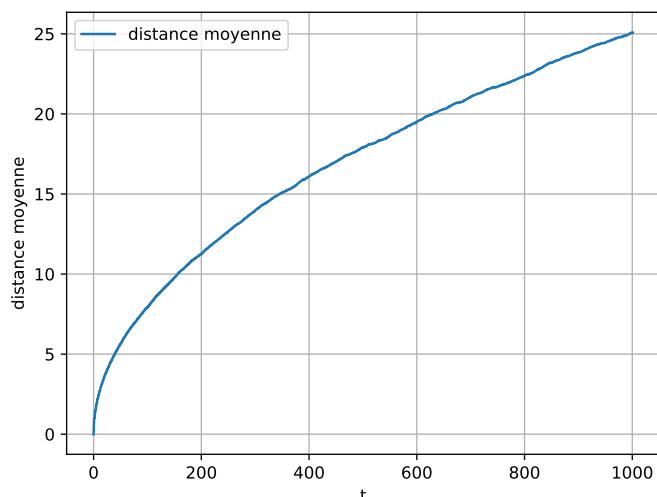
On observe un étalement (c'était attendu ...). Nous souhaitons maintenant étudier l'évolution de la distance moyenne des particules au cours du temps lors d'un phénomène de diffusion à une dimension.

```

1 # 1 pas = 1 unité de temps
2 N_particules = 500 # nombre de particules
3 N_pas = 1000 # nombre de pas effectués
4 x = 0 # position initiale de toutes les particules
5 liste_positions = [[x] for i in range(N_particules)] # liste_positions[i]
   est la liste des positions successives de la particule i
6 for j in range(1, N_pas+1):
7     for i in range(N_particules): # pour chaque particule
8         deplacement = choice([-1,1]) # choix aléatoire entre -1 et 1
9         nvelle_pos = liste_positions[i][-1]+deplacement # nouvelle position
   de la particule i = sa dernière position augmentée de deplacement
10        liste_positions[i].append(nvelle_pos)
11        # calcule de la dist moy où se trouvent les particules à l'instant j
12        dist_moy=0
13        for i in range(N_particules):
14            dist_moy+=abs(liste_positions[i][-1])/N_particules # on somme les
   abscisses de la dernière position calculée de toutes les particules
15        plt.plot(j, dist_moy, 'r.') # on place la distance moyenne sur le graphe
16 plt.title('Distance au centre en fonction du temps')
17 plt.xlabel('t (unité arbitraire)')
18 plt.ylabel('distance au centre')
19 plt.legend()
20 plt.show()

```

D'après l'analyse en ordre de grandeur de l'équation de diffusion, nous avons établi que l'échelle caractéristique spatiale du phénomène de diffusion évoluait comme la racine du temps caractéristique. Une régression linéaire (de la distance au carré en fonction du temps) permet de se convaincre que c'est bien cela, et de déterminer le facteur devant $\sqrt{t}$.



V.3 Expression du coefficient de diffusion

L'objectif de ce paragraphe est d'établir, à partir de l'approche microscopique de la marche au hasard, l'équation de diffusion vérifiée par la probabilité de présence. On note $p(x_n, t)$ la probabilité que l'atome se trouve en x_n à l'instant t .

Si à l'instant $t + \tau$, l'atome se trouve en x_n , c'est qu'il se trouvait à l'instant t , soit en x_{n-1} , soit en x_{n+1} , avec la même probabilité. Ainsi $p(x_n, t + \tau) = \frac{1}{2} \left(p(x_{n-1}, t) + p(x_{n+1}, t) \right)$ (1)

Démonstration à maîtriser n°14 – Obtenir le coefficient de diffusion

- Q1. En notant que $x_{n-1} = x_n - \ell$, effectuer un développement limité de $p(x_{n-1}, t)$ au 2^e ordre en considérant que le libre parcours moyen ℓ est très petit devant les distances caractéristiques de variation de p .
- Q2. Procéder de même pour $p(x_{n+1}, t)$.
- Q3. Effectuer un développement limité de $p(x_n, t + \tau)$ au premier ordre, en considérant que τ est très petit devant les temps caractéristiques de variation de p .
- Q4. En exploitant l'équation (1), « combiner » les expressions précédentes pour obtenir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par p .
- Q5. Identifier le coefficient de diffusion.

À retenir – Modèle microscopique – Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est relié à la vitesse quadratique moyenne u et au libre parcours moyen ℓ par :

$$D \sim u \times \ell$$

Activité n°15 – Diffusion de O_2 dans l'air

- Q1. Rappeler (voir PCSI) la température cinétique d'un gaz parfait en lien avec la vitesse quadratique moyenne. En déduire l'expression (en fonction de R , T et M_{O_2} de la vitesse quadratique moyenne des molécules de dioxygène dans l'air. Faire l'application numérique à 25 °C.
- Q2. Exprimer la durée τ entre deux chocs successifs en fonction de ℓ et u .
- Q3. En déduire le coefficient de diffusion des molécules de dioxygène.

Données –

- Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire de l'oxygène : $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Le libre parcours moyen des molécules de dioxygène dans l'air est de l'ordre de 100 nm.