

Diffusion de particules

Sommaire

I	Passer d'une description microscopique à une description macroscopique	2
I.1	Deux types différents de mouvement des particules à l'échelle microscopique	2
I.2	Trois échelles de description de la matière	5
I.3	Distribution de particules	6
I.4	Débit de particules à travers une surface	7
II	Équation de conservation du nombre de particules	8
II.1	Bilan de particules en coordonnées cartésiennes	8
II.2	Bilan de particules en géométrie cylindrique	9
II.3	Bilan de particules en géométrie sphérique	10
II.4	Généralisation : cas d'une géométrie quelconque	11
II.5	Cas particulier du régime stationnaire en l'absence de source interne	11
III	Expressions du vecteur densité de courant de particules	12
III.1	Vecteur densité de courant de particules de convection et de diffusion	12
III.2	Loi phénoménologique de Fick	12
IV	Équation de diffusion de particules	13
IV.1	Établissement de l'équation de diffusion de particules	13
IV.2	Résolution de l'équation de diffusion	14
IV.3	Peut-on retrouver une équation de diffusion à partir du modèle microscopique de marche au hasard à 1D ?	16
	Exercices	18

Questions de cours

- Débit de particule, distinction entre vecteur densité de courant de particules de diffusion et de convection, loi de Fick, sens physique et ordre de grandeur.
- Établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source en géométrie cartésienne ou cylindrique ou sphérique (au choix du colleur) dans le seul cas unidimensionnel. Préciser l'équation la plus générale.
- Établir l'équation de diffusion de particules à 1D. Analyser cette équation en ordre de grandeur. Présenter un cas de résolution en régime stationnaire.
- Modèle de la marche aléatoire : présentation, lien avec la description microscopique du processus de diffusion, puis établissement d'une équation de diffusion associée lors du passage à une description mésoscopique.

Expérience de cours à analyser en lien avec la solution en odg de l'équation de diffusion: diffusion de NH_3 dans l'air et chronométrage des temps pour atteindre les différents morceaux de coton. Tableau de résultats au tableau, estimation en ordre de grandeur du coefficient de diffusion de NH_3 dans l'air à partir du coton le plus éloigné (les 1ers cotons sont sensibles à la convection initiale lors de la fermeture du tube).

- ★ Pour comprendre l'expérience : on stocke NH_3 sous forme aqueuse (CNTP : forme stable NH_3 (g), mais gaz très soluble dans l'eau. Attention, si on laisse le flacon ouvert, gaz volatile, et se répand partout. Gaz incolore et toxique !!!) (Rq : NH_3 (g) : ammoniac et NH_3 (aq) : ammoniacque). NH_3 (g) est la base faible du couple NH_4^+ (aq) / NH_3 (g), de $pKa = 9.2$. Donc, réaction chimique se produisant au niveau des cotons imbibés d'un indicateur coloré (bleu de thymol, mélangé à de l'éthanol pour le stockage) : NH_3 (g) + $\text{ICa}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{ICb}(\text{l})$. L'IC vire autour d'un $pH \sim 8 - 9.6$ et passe de jaune à bleu.

- ★ *Prise de notes* : Qu'est-ce que la diffusion de particules vous évoque ? Parfum, diffusion d'un colorant dans un milieu, diffusion d'une espèce chimique pour s'approcher d'une électrode... Dans tous ces exemples, il y a un transport de particules des zones fortement concentrées vers les zones faiblement concentrées : la diffusion est un phénomène de transport qui tend à homogénéiser un milieu. (Mais ce n'est pas le seul phénomène de transport, il y a aussi la convection.)

Ce chapitre a trois objectifs principaux :

1. Effectuer un bilan du nombre de particules dans le cas d'un transport 1D en géométrie cartésienne, cylindrique ou sphérique.
2. Distinguer l'origine (et donc le cadre de validité) d'une équation de conservation (du nombre de particules) et d'une équation phénoménologique (loi de Fick).
3. Retenir la forme générale d'une équation de diffusion, et connaître la solution en régime stationnaire.

I Passer d'une description microscopique à une description macroscopique

I.1 Deux types différents de mouvement des particules à l'échelle microscopique

a Définitions

Il existe pour les particules deux types de transport possibles :

- la *convection* est le mouvement d'entraînement de particules par le mouvement d'ensemble d'un fluide (gaz ou liquide), d'autant plus efficace que la vitesse du fluide support est grande. On étudiera ce mode de transport lors des chapitres de mécanique des fluides.
- la *diffusion de particules* est un phénomène de transport de particules sans mouvement macroscopique observable du milieu support, des régions de forte concentration en particules vers les régions de plus faible concentration.

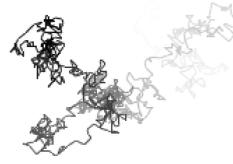
Exemples de situations avec de la diffusion :

- la diffusion d'une odeur dans une pièce (milieu support gazeux) (en l'absence de courant d'air) ;
- la diffusion des ions dans une pile chimique à l'approche des électrodes (milieu support liquide, gazeux ou solide) ;
- la diffusion d'impuretés dans un solide semi-conducteur afin de le doper (milieu support solide).

La diffusion peut se rencontrer dans les solides, contrairement à la convection. Néanmoins, dans les gaz et les liquides, comme la diffusion est généralement beaucoup plus lente que la convection, la diffusion est souvent masquée par la convection.

b Origine microscopique de la diffusion

Du fait de l'agitation thermique, les atomes/molécules du milieu environnant entrent en collision avec les particules étudiées. Après chaque collision, la particule change de direction, de sens, et la norme de sa vitesse est modifiée. On qualifie le mouvement des particules de mouvement brownien. Simulation : <https://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/thermo/brown.html>



On définit alors différentes grandeurs caractérisant ces collisions à l'échelle microscopique :

- le *libre parcours moyen* $l.p.m.$: distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs.

Ordre de grandeur : Pour l'eau et pour l'air dans les conditions normales de pression et de température ♡ :

Fluide	$l.p.m.$
Eau	0.1 nm
Air	0.1 μm

- le *temps moyen entre deux collisions* τ_c

- la *vitesse quadratique moyenne* $u^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \frac{l.p.m.}{\tau_c}$

Dans les gaz, on peut montrer que cette vitesse quadratique moyenne est reliée à la température cinétique du gaz par le biais de l'énergie cinétique moyenne :

Energie d'agitation thermique dans un gaz parfait monoatomique

$$\langle E_{c,thermique} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{si le gaz est parfait et monoatomique}$$

avec la constante de Boltzmann $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$ (R est la constante des GP et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro).

Comme $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m u^{*2}$, on obtient : $u^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$

Ordre de grandeur ♡ : $u^* \sim 500 \text{ m s}^{-1}$ pour l'air ambiant. Retenez que la vitesse quadratique moyenne est du même ordre de grandeur que la célérité du son dans l'air.

Modèle microscopique de la diffusion : modèle de marche au hasard

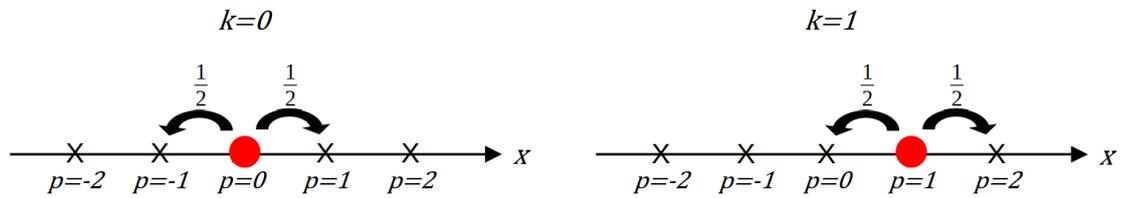
Considérons une situation simple dans laquelle la diffusion des particules ne peut se faire que selon un axe (Ox). C'est par exemple le cas de la diffusion d'une impureté dans certains solides où les interactions fortes entre les atomes situés selon un axe rendent peu probable la diffusion en dehors de cet axe.

Du fait de l'agitation thermique, les atomes/molécules du milieu environnant ont une vitesse qui fluctue en permanence. Les deux directions $\pm \vec{e}_x$ sont équiprobables. On décrit alors l'effet des collisions de ces atomes/molécules avec les particules d'intérêt selon le modèle simple suivant :

★

- Chaque particule est libre d'occuper un site S_p d'abscisse $x = p \times l.p.m.$ avec $p \in \mathbb{Z}$.
- A chaque instant $t_k = k\tau_c$, où k est un entier naturel, chaque particule se déplace en sautant d'un site S_p à l'un de ses deux plus proches voisins S_{p-1} ou S_{p+1} avec la même probabilité, égale à $\frac{1}{2}$.

Ce modèle se nomme une marche au hasard unidimensionnelle.



On peut alors simuler numériquement le mouvement de $N = 10\,000$ particules au cours du temps (cf. TD numérique).

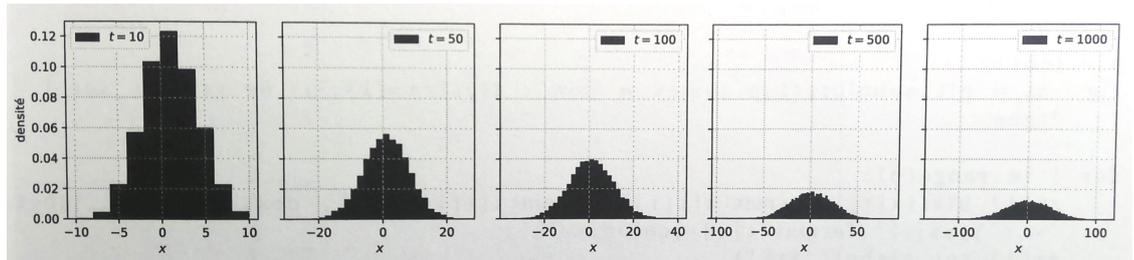
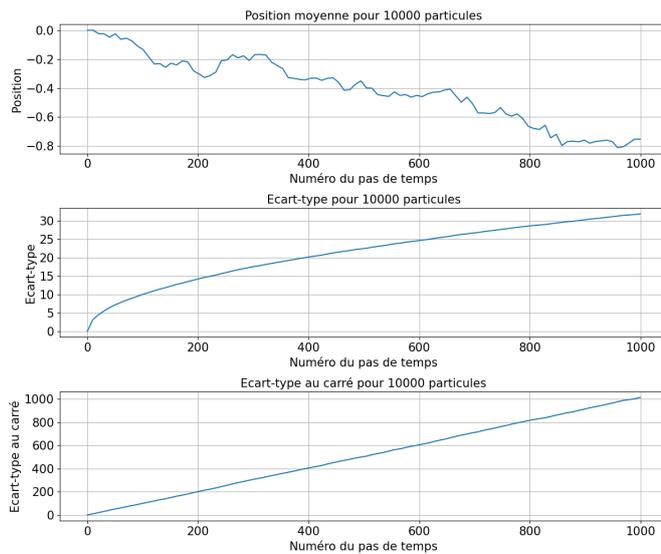


Figure 1: Histogrammes du nombre de particules présentes divisé par le nombre total de particules, pour différents pas de temps k - *Illustration issue du Dunod, Physique tout en un, PC/PC*, 6ème édition*

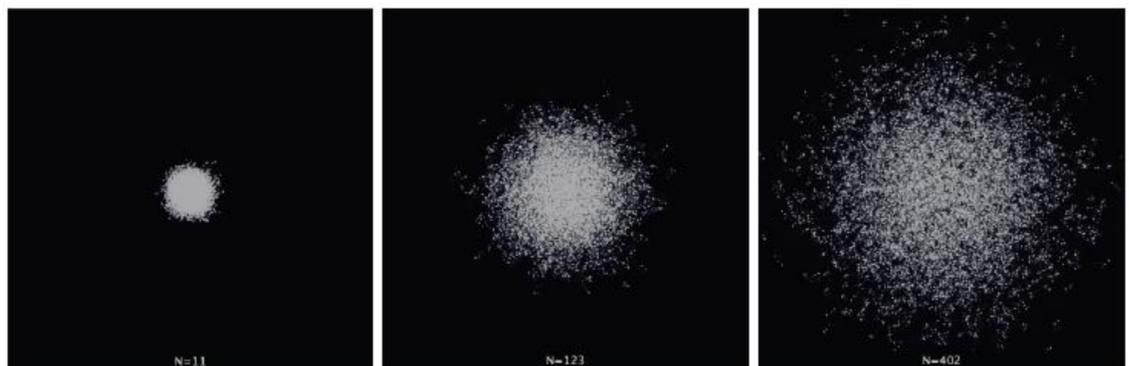


On constate que :

- la position moyenne des particules reste nulle.
- il y a un étalement isotrope des particules, alors même qu'individuellement le mouvement d'une seule particule ne présente pas cette isotropie.
- on peut caractériser la taille caractéristique de l'étalement par l'écart-type de la distribution σ . On a une loi linéaire du type $\sigma^2 \propto \tau$ avec τ la durée de la simulation.



De même, une simulation de marche aléatoire 2D pour 5000 particules conduit à des résultats similaires :



I.2 Trois échelles de description de la matière

- À l'échelle microscopique, l'état du système (appelé micro-état) est décrit par la donnée des vecteurs position et vitesse des N particules : $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}_{i=1, \dots, N}$. Comme $N \sim \mathcal{N}_A \times 1 \text{ mol} \sim 10^{24}$ particules, cette description du système n'est pas adaptée. Pourtant, nous voulons tout de même une échelle de description bien plus petite que l'échelle macroscopique.

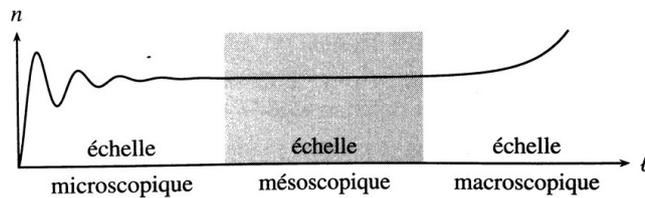
Dans la suite, nous allons donc vouloir calculer des grandeurs moyennes sur de petits volumes par rapport à l'échelle macroscopique. Par exemple, la densité de particules au point M à l'instant t , notée $n(M, t)$ est le nombre de particules par unité de volume autour de M à t . En notant δN le nombre de particules dans un volume $d\tau$ autour de M , il vient : $n(M, t) = \frac{\delta N}{d\tau}$.

- Le souci est que cette définition n'a pas d'intérêt si le volume $d\tau$ n'est pas choisi suffisamment grand. En effet, si le volume $d\tau$ est "trop petit", alors il peut ne contenir aucune particule ou quelques-unes. (Faire un schéma avec des particules discrètes et le profil de n .) La densité de particules n serait alors une fonction discontinue de l'espace, ce qui posera problème vu qu'on aura besoin d'en calculer des dérivées. De plus, le nombre de particules fluctue fortement dans le temps, à cause de l'agitation des particules.

On distingue donc trois échelles spatiales, en fonction de la distance ℓ , longueur typique de l'arête du cube de volume $d\tau$:

- l'**échelle microscopique**, siège de fortes fluctuations temporelles et spatiales. Elle est caractérisée par la distance entre deux particules d et le libre parcours moyen $l.p.m.$.
- l'**échelle mésoscopique**, qui est la plus petite échelle où moyennner les grandeurs microscopiques a un sens.
- l'**échelle macroscopique**, de taille caractéristique L (taille totale du milieu étudié), où la densité de particules peut varier si le milieu n'est pas uniforme.

Ceci se synthétise sur le graphique suivant :



Taille caractéristique de l'échelle mésoscopique

L'échelle mésoscopique est une échelle de taille caractéristique ℓ intermédiaire entre l'échelle microscopique (d : distance inter-particulaire et $l.p.m.$: libre parcours moyen) et l'échelle macroscopique (L : taille d'observation) :

$$d, l.p.m. \ll \ell \ll L$$

En guise d'ordre de grandeur pour une diffusion dans l'air ou dans l'eau, on a dans les conditions normales et à température ambiante :

Fluide environnant	d	$l.p.m.$
Eau	$1 \times 10^{-10} \text{ m}$	$0.1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Air	$1 \times 10^{-9} \text{ m}$	$0.1 \text{ } \mu\text{m} = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$

- ★ Donc, dans l'eau, on prend $\ell \sim 10 \text{ nm} \ll L$: RAS ; dans l'air, $\ell \sim 10 \text{ } \mu\text{m}$: pas si petit que ça !

Tout le raisonnement qui va suivre est donc effectué à une échelle mésoscopique, où l'on peut considérer les grandeurs comme continues et dérivables : nous sommes dans le domaine de la

physique des milieux continus. Le volume élémentaire vaudra $d\tau \sim \ell^3$.

En guise de synthèse :

	Échelle microscopique	Échelle mésoscopique	Échelle macroscopique
Grandeurs étudiées	$\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}_{i=1, \dots, N}$	n, \vec{j}_N	Φ_N

- ★ Ajouter sous échelle mésoscopique : équation locale / sous échelle macro : équation globale.

I.3 Distribution de particules

a Distribution volumique

Densité volumique de particules = densité particulaire

On définit la densité volumique de particules au point M comme :

$$\star \quad n(M) = \frac{\delta N}{d\tau}$$

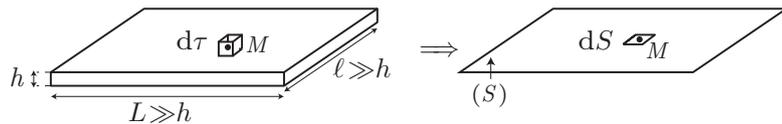
avec δN le petit nombre de particules contenues dans le volume $d\tau$ autour de M . Elle s'exprime en m^{-3}

Le nombre total de particules contenues dans le volume \mathcal{V} est alors :

$$\star \quad N = \iiint_{(\mathcal{V})} n(M) d\tau$$

et si n est uniforme, $N = nV$.

b Distribution surfacique



Parfois, les particules sont réparties dans un volume dont l'une des dimensions est bien plus petite que les deux autres. On définit alors une densité surfacique de particules $\sigma(M)$:

$$\star \quad \sigma(M) = \frac{\delta N(M)}{dS}$$

s'exprimant en m^{-2} , avec δN le nombre de particules contenues dans dS autour de M . Le nombre total de particules sur (S) vaut alors :

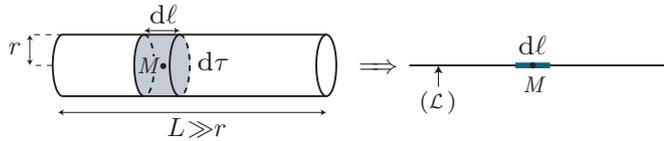
$$N = \iint_{(S)} \sigma(M) dS$$



Cette description n'est valable que si l'observateur ne se place pas trop près de cette surface.

Remarque : En lien avec la description volumique, on peut relier $\sigma(M)$ à $n(M)$. Si la petite dimension du volume est selon z , alors : $\sigma = \int_0^h n(M) dz$.

c Distribution linéique



Lorsque les particules sont localisées au voisinage d'une courbe (\mathcal{L}) , c'est-à-dire réparties dans un volume dont une dimension est très grande par rapport aux autres, on introduit une densité linéique de particules $\lambda(M)$:

$$\lambda(M) = \frac{\delta N(M)}{d\ell} \quad (\text{I.1})$$

où δN est le nombre de particules comprises dans l'élément de longueur $d\ell$ autour de M . Le nombre de particules dans toute la courbe est :

$$N = \int_{(\mathcal{L})} \lambda(M) d\ell \quad (\text{I.2})$$

Là encore, ce n'est valable que si l'observateur ne se place pas trop près de la distribution de particules.

I.4 Débit de particules à travers une surface

a Définition

On définit le débit de particules à travers une surface (S) orientée comme le rapport entre le nombre algébrique de particules δN traversant (S) pendant dt et le temps dt :

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

s'exprimant en s^{-1} .

- ★ Faire un schéma avec la surface S , l'orienter et ajouter 2 particules allant dans un sens et 1 dans l'autre. $\Phi_N = \frac{+2 - 1 \text{ particules}}{dt}$. INSISTER SUR SURFACE ORIENTEE !!

b Vecteur densité de courant de particules

Approche simplifiée :

Considérons un cylindre de section S parcouru par des particules de vitesses toutes identiques $\vec{v} = +v\vec{e}_x$. Exprimons le débit de particules à travers une section droite S :

- ★
- les particules traversant la section S dans le sens positif pendant dt sont situés dans un volume $d\tau = S \times vdt$;
 - dans ce volume il y a $\delta N = nd\mathcal{V}$ particules ;
 - ainsi le débit de particules vaut $\Phi_N = \frac{\delta N}{dt} = \frac{nSvdt}{dt} = nvS$

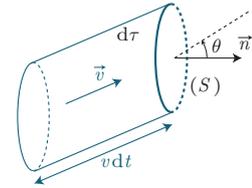


La vitesse \vec{v} précédente n'est pas la vitesse microscopique d'un porteur de charge, mais est une vitesse moyennée sur un volume mésoscopique. Cette vitesse représente donc un mouvement d'un ensemble de porteurs.

Cas général :

Prenons maintenant le cas le plus général de particules se déplaçant à la vitesse moyenne \vec{v} et traversant une surface élémentaire $d\vec{S} = dS\vec{n}$.

$$d\tau = hdS = dSvdt \cos\theta = d\vec{S} \cdot \vec{v}dt$$



On en déduit le nombre de particules $\delta^2 N$ traversant $d\vec{S}$ pendant dt :

$$\delta^2 N = n\vec{v} \cdot d\vec{S}dt$$

★ donc le débit de particules au travers de la surface élémentaire $d\vec{S}$ s'exprime simplement par :

$$\delta\Phi_N = \frac{\delta^2 N}{dt} = n\vec{v} \cdot d\vec{S} = \vec{j}_N \cdot d\vec{S}$$

avec $\vec{j}_N = n\vec{v}$ le *vecteur densité de flux de particules*.

Pour obtenir le débit total à travers une surface quelconque, on découpe la surface en surfaces élémentaires (on trouve $\delta\Phi_N$), puis on somme :

$$\Phi_N = \iint_{(S)} \delta\Phi_N = \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}$$

Φ_N est donc le flux de \vec{j}_N .

Vecteur densité de courant de particules

Le vecteur densité de courant de particules (= vecteur densité de flux de particules) est défini par :

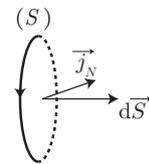
$$\boxed{\vec{j}_N = n\vec{v}} \quad (I.3)$$

★ Faire un point unités.

où n est la densité volumique de particules et \vec{v} la vitesse d'ensemble des particules.

Le débit de particules Φ_N à travers une surface S orientée s'exprime comme le flux de \vec{j}_N :

$$\Phi_N = \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S} \quad (I.4)$$

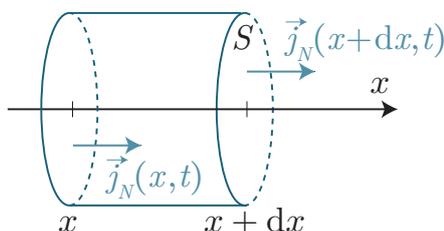


II Équation de conservation du nombre de particules

II.1 Bilan de particules en coordonnées cartésiennes

a Bilan de particules sans terme source

Dans cette partie, on suppose que la diffusion de particules ne peut avoir lieu qu'uniquement selon un axe (Ox) et que le problème ne dépend que de la position x et du temps t . On parle alors de bilan de particules en géométrie unidimensionnelle cartésienne.



1. **Modélisation** : $n(x,t)$ et $\vec{j}_N = j_N(x,t)\vec{e}_x$

On effectue un bilan de particules entre t et $t + dt$ dans un volume élémentaire fixe du référentiel d'étude, cylindrique de section S , situé entre les abscisses x et $x+dx$. En l'absence de création ou de disparition interne de particules, la variation temporelle du nombre de particules dans le cylindre d^2N est uniquement liée aux échanges de particules avec l'extérieur δ^2N_{ech} :

$$d^2N = \delta^2N_{\text{ech}}$$

2. **Variation temporelle** : le nombre de particules dans ce volume s'exprime *via* $dN(t) = n(x,t)Sdx$. Ainsi sa variation pendant dt vaut :

$$d^2N = dN(t+dt) - dN(t) = (n(x,t+dt) - n(x,t))Sdx = \frac{\partial n}{\partial t} dt S dx$$

3. **Échange spatiaux** : Le nombre de particules $\delta N_{\text{entrant}}(x)$ entrant à l'abscisse x s'écrit à l'aide du flux de particules $\Phi_N(x)$:

★

$$\delta N_{\text{entrant}}(x) = \Phi_N(x)dt = \left(\iint_{(S)} \vec{j}_N(x,t) \cdot \vec{dS} \right) dt = j_N(x,t)Sdt$$

et de même :

$$\delta N_{\text{sortant}}(x+dx) = \Phi_N(x+dx)dt = \left(\iint_{(S)} \vec{j}_N(x+dx,t) \cdot \vec{dS} \right) dt = j_N(x+dx,t)Sdt$$

Donc la variation pendant dt est :

$$\delta^2N_{\text{ech}} = \delta N_{\text{entrant}} - \delta N_{\text{sortant}} = (j_N(x,t) - j_N(x+dx,t))Sdt = -\frac{\partial j_N}{\partial x} dx S dt$$

4. **Conservation du nombre de particules** :

$$d^2N = \delta^2N_{\text{ech}} \iff \frac{\partial n}{\partial t} dt S dx = -\frac{\partial j_N}{\partial x} dx S dt \iff \boxed{\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_N}{\partial x} = 0}$$

b Bilan de particules avec un terme source

Dans le cas précédent, le volume infinitésimal ne recevait de particules que sur ses frontières en x et $x+dx$. Cependant il existe de nombreux cas où le volume reçoit des particules supplémentaires, par exemple la création de neutrons par fission radioactive, la création ou disparition par réaction chimique. On introduit alors un terme de création volumique algébrique $\alpha(M,t)$ correspondant au nombre de particules créées ($\alpha > 0$) ou détruites ($\alpha < 0$) par unité de volume et de temps au point M :

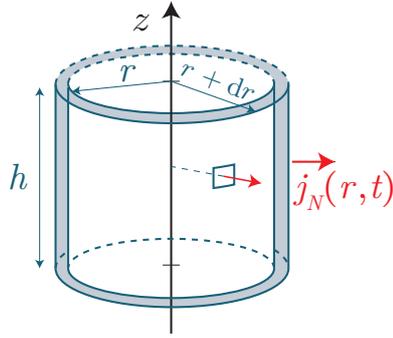
$$\delta^2N_c = \alpha(M,t)d\tau dt \quad (\text{II.1})$$

Cela modifie le bilan précédent :

$$d^2N = \delta^2N_{\text{ech}} + \delta^2N_c \iff \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_N}{\partial x} = \alpha(M,t) \quad (\text{II.2})$$

II.2 Bilan de particules en géométrie cylindrique

Étudions le cas de particules contenues dans le sang s'écoulant dans une artère, et qui diffusent vers les bords du tuyau. Il n'y a donc ici pas de phénomène local de création ou de disparition de ces particules dans l'artère. On se place ici dans le référentiel en mouvement à la vitesse du fluide, et donc on ne considère qu'un phénomène de diffusion (pas de convection).



1. **Modélisation** : On considère un phénomène de diffusion radial, avec un cylindre infiniment long selon z . Ainsi :

$$\vec{j}_N = j_N(r, \theta, z) \vec{e}_r$$

Par invariance par rotation selon θ et invariance par translation selon z , on modélise donc :

$$\vec{j}_N = j_N(r) \vec{e}_r$$

On réalise un bilan de particules sur la couche cylindrique entre les rayons r et $r + dr$ et de hauteur h . Le volume associé est :

★

$$d\tau = 2\pi r h dr = \text{surface}(2\pi r h) \times \text{épaisseur}(dr)$$

2. **Variation temporelle** :

$$dN = N(t + dt) - N(t) = n(r, t + dt) d\tau - n(r, t) d\tau = \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_r dt d\tau$$

3. **Échanges spatiaux** :

$$\delta N = \delta N_{\text{entrant}}(r) - \delta N_{\text{sortant}}(r + dr) = \iint_{(S) \text{ en } r} \vec{j}_N \cdot d\vec{S} dt - \iint_{(S) \text{ en } r+dr} \vec{j}_N \cdot d\vec{S} dt$$

D'où :

$$\delta N = (j_N(r) 2\pi r h - j_N(r + dr) 2\pi (r + dr) h) dt = 2\pi h dt \underbrace{(j_N(r)r - j_N(r + dr)(r + dr))}_{= -\frac{\partial r j_N(r)}{\partial r} dr}$$

4. **Conservation du nombre de particules** :

$$dN = \delta N$$

Donc :

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial r j_N(r)}{\partial r} = 0}$$

Remarque : Souvent, il vaut mieux ne pas développer la seconde dérivée partielle, car c'est sous cette forme qu'elle sera le plus utile.

II.3 Bilan de particules en géométrie sphérique

Exercice (à faire chez vous) : On considère un phénomène de diffusion radial depuis un centre O , sans terme de création ou de disparition interne. Le problème est supposé invariant par rotation d'angle θ et φ . Montrer que l'équation locale de conservation du nombre de particules s'écrit :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_N) = 0$$

- ★ Reprendre le même principe qu'en géométrie cylindrique, en faisant attention au fait que la surface de la sphère en r est $4\pi r^2$, alors qu'en $r + dr$, elle vaut $4\pi(r + dr)^2$.

II.4 Généralisation : cas d'une géométrie quelconque

Les équations bilans qui précèdent peuvent se généraliser à trois dimensions.

Équation locale de conservation du nombre de particules

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_N = \alpha$$

avec α le terme de création de particules par unité de temps et par unité de volume

Interprétation des termes de l'équation locale :

- ★ $\frac{\partial n}{\partial t}$ est relié à la variation temporelle du nombre de particules à l'intérieur d'un volume élémentaire
- ★ $\operatorname{div} \vec{j}_N$ est relié au flux de particules sortant de la surface fermée délimitant le volume élémentaire, et est donc relié aux échanges spatiaux de particules

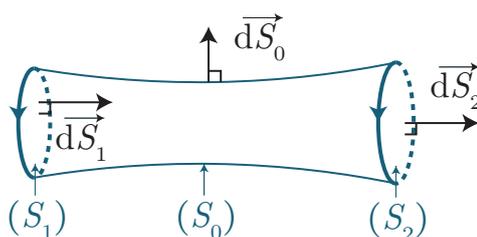
II.5 Cas particulier du régime stationnaire en l'absence de source interne

En régime stationnaire, les champs étudiés ne dépendent pas du temps.

- ★ On peut alors écrire plus simplement les bilans globaux de particules. En effet, le nombre de particules à l'intérieur d'un volume élémentaire fixe est constant au cours du temps : $d^2N = 0$. Ainsi, s'il n'y a pas de source interne : $\delta^2 N_{\text{ech}} = 0 \iff \Phi_{N,\text{entrant}} = \Phi_{N,\text{sortant}}$.
- ★ En régime stationnaire : $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$. Donc, l'équation locale de conservation implique, en l'absence de source interne : $\operatorname{div}(\vec{j}_N) = 0$. On dit que \vec{j}_N est à flux conservatif.

Il y a bien sûr un lien entre ces deux conséquences du régime stationnaire.

Pour expliciter ce lien, on utilise le théorème de Green-Ostrogradski. Considérons un tube de courant fermé $(S) = (S_0) \cup (S_1) \cup (S_2)$.



- ★ En régime stationnaire :

$$\oiint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S} = 0 = \iint_{(S_1)} \vec{j}_N \cdot (-d\vec{S}_1) + \underbrace{\iint_{(S_0)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}_0}_{=0} + \iint_{(S_2)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}_2$$

donc le flux de \vec{j}_N est conservé le long du tube :

$$\iint_{(S_1)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}_1 = \iint_{(S_2)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}_2 \iff \Phi_{N,1} = \Phi_{N,2}$$

et le flux de particules se conserve le long d'un tube de courant de \vec{j}_N .

III Expressions du vecteur densité de courant de particules

Pour aller plus loin, il nous faut donc donner une expression à \vec{j}_N en fonction des caractéristiques du milieu étudié. Demandons nous quelles peuvent être les causes d'un vecteur \vec{j}_N non nul.

III.1 Vecteur densité de courant de particules de convection et de diffusion

Nous avons déterminé l'expression de $\vec{j}_N = n\vec{v}$, avec \vec{v} la vitesse mésoscopique totale des particules dans le milieu. Se questionner sur les origines de \vec{j}_N revient donc à se questionner sur les origines de la vitesse d'ensemble des particules.

1ère origine : la convection Considérons un premier cas limite où la densité particulaire est uniforme dans le milieu. Les particules se déplaceront alors, en moyenne, à la vitesse \vec{u}_{fluide} de déplacement du fluide :

$$\vec{j}_N = \vec{j}_{N\text{convection}} = n\vec{u}_{\text{fluide}}$$

2ème origine : la diffusion Considérons désormais un cas limite où $\vec{u}_{\text{fluide}} = \vec{0}$. La seule cause de déplacement mésoscopique des particules est alors une inhomogénéité de la densité particulaire dans le milieu :

$$\vec{j}_N = \vec{j}_{N\text{diffusion}}$$

Cas général Dans le cas général, c'est-à-dire, si le fluide se déplace à \vec{u}_{fluide} et que la densité particulaire n'est pas uniforme, on a donc :

$$\vec{j}_N = n\vec{v} = \vec{j}_{N\text{diffusion}} + n\vec{u}_{\text{fluide}}$$

car la vitesse mésoscopique totale des particules est la somme de la vitesse mésoscopique liée à la diffusion et de la vitesse du fluide.

Il ne nous reste donc plus qu'à trouver une expression de $\vec{j}_{N\text{diffusion}}$.

III.2 Loi phénoménologique de Fick

On peut exprimer le vecteur densité de courant de particules de diffusion $\vec{j}_{N\text{diffusion}}$ à l'aide de la densité particulaire n :

Loi de Fick

Dans le cas où :

- la densité particulaire $n(M,t)$ ne varie pas trop rapidement dans l'espace (distance caractéristique de variation très supérieure au libre parcours moyen) ;
- la densité particulaire ne varie pas trop rapidement dans le temps (temps caractéristique de variation très supérieur au temps entre deux collisions) ;
- la densité particulaire n'est pas trop élevée (pour négliger les interactions entre particules) ;

le vecteur densité de courant de particules \vec{j}_N s'écrit :

$$\vec{j}_{N\text{diffusion}} = -D \vec{\text{grad}} n$$

★

avec D le coefficient de diffusion, dépendant à la fois des particules diffusantes et du milieu support de diffusion. Unité : $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

On peut en donner une interprétation physique :

- le signe $-$ est intuitif, le déplacement de particules s'effectue des zones les plus concentrées vers les moins concentrées en particules, donc à l'opposé du gradient ;
- ★ le choix du gradient s'explique aussi car \vec{j}_N est d'autant plus grand que le déséquilibre en concentration est important.

Ordres de grandeur :

- dans les gaz $D \sim 10^{-6}$ à $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$;
- dans les liquides $D \sim 10^{-12}$ à $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$;
- dans les solides $D \sim 10^{-30}$ à $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.



Cette loi n'a pas du tout la même validité que la loi de conservation du nombre de particules ! La loi de conservation du nombre de particules est toujours valable, quel que soit le milieu et les particules considérés. La loi de Fick locale est une relation qui a été déterminée expérimentalement et qui n'est valable que dans certaines conditions.

IV Équation de diffusion de particules

Nous allons maintenant pouvoir établir l'équation de diffusion de particules en prenant en compte une équation universelle – le bilan de conservation des particules – et une loi phénoménologique – la loi de Fick – qui permettent d'aboutir à une équation aux dérivées partielles pour la densité particulaire $n(M,t)$.

Toute la fin de ce chapitre est faite en supposant l'absence de source interne : $\alpha = 0$.

IV.1 Établissement de l'équation de diffusion de particules

a Géométrie unidimensionnelle cartésienne

Partant d'une géométrie cylindrique d'axe (Ox) , avec $n(M,t) = n(x,t)$ et $\vec{j}_N = j_N(x,t)\vec{e}_x$, on combine l'équation locale $\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_N}{\partial x} = 0$ et la loi de Fick $\vec{j}_N =$

★ $-D \overrightarrow{\text{grad}} n = -D \frac{\partial n}{\partial x} \vec{e}_x$, il vient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial n}{\partial x} \right) = 0 \iff \boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}}$$

b Géométrie cylindrique (diffusion radiale)

On peut faire la même chose en coordonnées cylindriques, en reprenant la géométrie du bilan de particules :

★

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(-rD \frac{\partial n}{\partial r} \right) = 0 \iff \frac{\partial n}{\partial t} = D \times \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right)$$

c Géométrie quelconque

Si on utilise enfin l'équation locale la plus générale sans terme source, il vient, sachant que $\text{div grad } A = \Delta A$:

★

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div} \left(-D \overrightarrow{\text{grad}} n \right) = 0 \iff \boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n}$$

Équation de diffusion

La forme générale d'une équation de diffusion sans terme source est :

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n}$$

C'est une équation aux dérivées partielles (EDP) linéaire. On peut donc lui appliquer le théorème de superposition.

Conséquence : irréversibilité des phénomènes de diffusion

Cette équation n'est pas invariante par renversement du temps. En effet, l'opération $t \rightarrow -t$ qui

consiste à décrire l'écoulement du temps du futur vers le passé change l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial(-t)} = D\Delta n \iff \frac{\partial n}{\partial t} = -D\Delta n$$

Cela traduit le fait que le déplacement de particules ne peut pas changer de sens, il s'effectue toujours dans le sens opposé du gradient de concentration : la diffusion est irréversible.

Remarque : Au contraire, le principe fondamental de la dynamique appliqué à une seule particule est invariant par renversement du temps car $\frac{d^2\vec{OM}}{dt^2} = \frac{d^2\vec{OM}}{d(-t)^2}$.

IV.2 Résolution de l'équation de diffusion

a Conditions initiales et conditions aux limites

Cette équation étant une équation différentielle partielle d'ordre 1 en temps et 2 en espace, pour la résoudre il faut :

- ★ une *condition initiale* temporelle : $n(M, t = t_0)$ connu pour tout point M du système étudié ;
- une *condition aux limites* spatiale souvent prise aux frontières, par exemple $n(M \in \text{frontière}, t)$ et / ou $\vec{j}_N(M \in \text{frontière}, t)$ et ceci $\forall t$.

b Résolution en ordre de grandeur

Mathématiquement, la solution de l'équation de diffusion n'est pas simple, sauf dans certains cas bien particuliers. Cependant, on peut obtenir un bon ordre de grandeur du lien entre la longueur caractéristique du phénomène de diffusion L et le temps de l'expérience τ , en réécrivant l'équation en remplaçant grossièrement les dérivées par des taux d'accroissement grossièrement évalués :

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} \sim \frac{n}{\tau} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \sim \frac{n}{L^2}$$

- ★ soit en réinjectant dans l'équation de diffusion sans terme source :

$$\frac{\delta n}{\tau} \sim D \frac{\delta n}{L^2} \iff \boxed{L \sim \sqrt{D\tau}}$$

Phénomènes diffusifs

Les phénomènes diffusifs ne sont efficaces qu'aux temps courts et aux petites échelles spatiales, comme la distance caractéristique de variation de la densité augmente comme la racine carrée du temps écoulée :

$$L \sim \sqrt{D\tau} \iff D \sim \frac{L^2}{\tau} \tag{IV.1}$$

Exercice : Dans le cas de l'expérience de cours de diffusion de l'ammoniac NH_3 dans l'air, estimer un ordre de grandeur du coefficient de diffusion D . Comparer avec le coefficient de diffusion tabulé : $D_{\text{tab}} = 2.16 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

- ★ Quel τ et quel L prendre ? Pour minimiser l'erreur relative, on a intérêt à prendre un L grand et un τ grand.
- Ici, il y a, en plus, une erreur systématique sur τ , car, au début de l'expérience, un phénomène de convection se produit (fermeture du tube). Cette erreur systématique deviendra plus négligeable si on prend un τ grand.
- ★ Une excellente idée consiste à tracer L^2 en fonction de τ , afin de vérifier la cohérence de la loi proposée en odg. On se rend compte que ce n'est pas vraiment une droite... Lié au fait qu'il n'y a pas que de la diffusion et ça reste une loi en odg.
- Pour comparer proprement à la valeur tabulée, il faut calculer un écart normalisé...

c Régime stationnaire

Prenons un exemple tiré du fonctionnement de l'électrolyse d'une solution d'eau salée $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, permettant de produire du dichlore, et d'équation de réaction :



On imagine une solution concentrée en dichlore entourant une électrode inerte, et on étudie le régime stationnaire, indépendant du temps. On se place en géométrie unidimensionnelle de direction (Ox) dans un premier temps.

En $x = 0$, loin de l'électrode, on peut considérer en première approximation que la densité particulaire est constante et reliée à la concentration molaire de la solution c : $n(x = 0) = \mathcal{N}_A c = n_0$ (où c est exprimée en mol m^{-3}). Lorsque les ions Cl^- arrivent au niveau de l'électrode, ils réagissent et se transforment : on peut donc considérer qu'au niveau de l'électrode ($x = L$), la densité particulaire est constante $n(x = L) = n_1$.



En régime quasi-stationnaire (l'évolution des densités particules n_0 et n_1 est supposée lente devant le temps caractéristique de diffusion), la densité particulaire doit vérifier l'équation $\frac{d^2 n}{dx^2} = 0$, c'est-à-dire que :

$$n(x) = Ax + b$$

★

Si on considère les conditions aux limites : $n(x = 0) = n_0$ et $n(L) = n_1$, on obtient :

$$n(x) = n_0 + \frac{n_1 - n_0}{L} x$$

La densité particulaire varie linéairement selon la position, et le flux de particules est constant et vaut :

$$\vec{j}_N = -D \frac{dn}{dx} \vec{e}_x = D \frac{n_0 - n_1}{L} \vec{e}_x$$

orienté selon \vec{e}_x ($n_1 < n_0$).

Remarque : Notons au passage que le phénomène de diffusion des réactifs à l'approche d'une électrode constitue un souci expérimental lors de la réalisation d'électrolyses : en effet si la vitesse de la transformation chimique des réactifs en produits est élevée, le phénomène de diffusion limite l'apport de réactifs, faisant alors tendre la vitesse de réaction vers une valeur constante. En électrochimie, vous parlerez de *palier de diffusion*.

Exercice : Plutôt que de considérer une électrode en forme de plaque, nous allons considérer une électrode cylindrique de rayon ℓ . Avec les conditions aux limites $n(\ell) = n_1$ et $n(d) = n_0$ ($d < \ell$) exprimer $n(r)$ en régime stationnaire.

En reprenant l'équation de diffusion en géométrie cylindrique, il vient $\frac{D}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dn}{dr} \right) =$

0. C'est-à-dire

$$r \frac{dn}{dr} = A \iff n(r) = A \ln(r) + B \quad (\text{IV.3})$$

★ Conditions aux limites : $n(\ell) = n_1 = A \ln(\ell) + B$ et $n(d) = n_0 = A \ln(d) + B$. Donc :

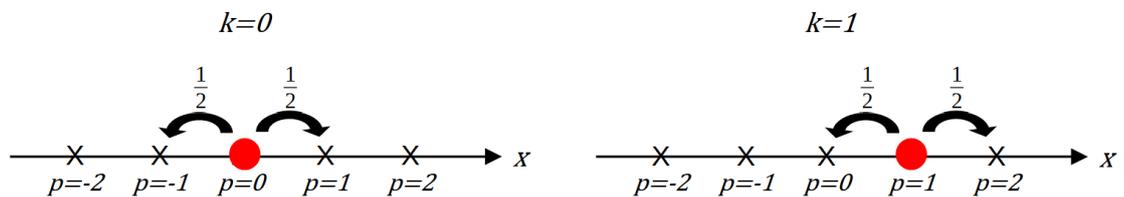
$$A = \frac{n_1 - n_0}{\ln \frac{\ell}{d}} \quad \text{et} \quad B = n_1 - A \ln \ell$$

D'où :

$$n(r) = \frac{n_1 - n_0}{\ln \frac{\ell}{d}} \ln \frac{r}{\ell} + n_1$$

IV.3 Peut-on retrouver une équation de diffusion à partir du modèle microscopique de marche au hasard à 1D ?

Pour retrouver une équation de diffusion, intéressons nous à la probabilité $P(x_p, t_{k+1})$ qu'a une particule de se trouver sur le site d'abscisse x_p à l'instant t_{k+1} .



Une particule peut arriver en x_p si elle était à l'instant précédent en x_{p-1} ou en x_{p+1} .

★ On a :

$$P(x_p, t_{k+1}) = \frac{1}{2} (P(x_{p-1}, t_k) + P(x_{p+1}, t_k))$$

Le seul moyen d'arriver à une équation aux dérivées partielles sur la probabilité est de passer à une fonction de probabilité définie partout dans l'espace et à tout instant. On doit donc étudier le modèle microscopique en considérant que deux sites voisins sont infiniment proches ($l.p.m$ tend vers 0) et que deux instants voisins de saut d'une particules sont infiniment proches (τ_c tend vers 0).

Soit $P(x, t)$ la fonction donnant la probabilité pour la particule d'être en x à l'instant t . On appelle ici $\ell = l.p.m$.

On peut alors effectuer des développements de Taylor. On considère que $x = x_p$ et $t = t_k$.

- $P(x_p, t_{k+1}) = P(x, t + \tau_c) = P(x, t) + \frac{\partial P}{\partial t} \tau_c$
- $P(x_{p+1}, t_k) = P(x + \ell, t) = P(x, t) + \frac{\partial P}{\partial x} \ell + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \ell^2$
- $P(x_{p-1}, t_k) = P(x - \ell, t) = P(x, t) - \frac{\partial P}{\partial x} \ell + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \ell^2$

★ Ainsi, on obtient :

$$P(x, t) + \frac{\partial P}{\partial t} \tau_c = \frac{1}{2} \left(P(x, t) + \frac{\partial P}{\partial x} \ell + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \ell^2 + P(x, t) - \frac{\partial P}{\partial x} \ell + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \ell^2 \right) \iff \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\ell^2}{2\tau_c} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

Or, $\tau_c = \frac{\ell}{u^*}$. Donc finalement :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad D = \frac{\ell u^*}{2}$$



Coefficient de diffusion associé au modèle de marche au hasard 1D

En réalisant un passage à une description continue du modèle de marche au hasard unidimensionnelle, on montre que la probabilité pour une particule d'être en x à l'instant t suit une loi de diffusion :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad \text{avec } D \propto l.p.m.u^*$$

Remarque : La valeur exacte du coefficient de diffusion dépend de la dimensionnalité du problème. Par exemple, pour une marche au hasard 1D, $D = \frac{1}{2} l.p.m.u^*$; mais à 2D, $D = l.p.m.u^*$.

Ordre de grandeur : Dans le cas d'un milieu support gazeux dans les conditions normales de température et de pression, déterminer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion d'une particule. Commenter.

★ A.N. : $D \sim l.p.m.u^* \sim 5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Cohérent avec les valeurs tabulées des coefficients de diffusion dans un gaz !

Exercices

Ex. 1 (Ecrit CCINP PSI 2022) Décantation statique dans le traitement des eaux

La clarification par décantation est une des étapes réalisées dans le traitement des eaux des stations d'épuration. Elle consiste à éliminer les particules polluantes en suspension dans l'eau polluée.

L'eau polluée, c'est-à-dire chargée en particules non désirées, circule en continu dans le bassin de décantation (Fig. 2), à faible vitesse horizontale \vec{u} . Les particules ont le temps de se déposer au fond du bassin et l'eau de sortie est ainsi clarifiée. Dans ce problème, pour des soucis de simplification, on supposera que l'eau ne circule pas horizontalement, $\vec{u} = \vec{0}$, et les particules polluantes qu'elle contient chutent verticalement.

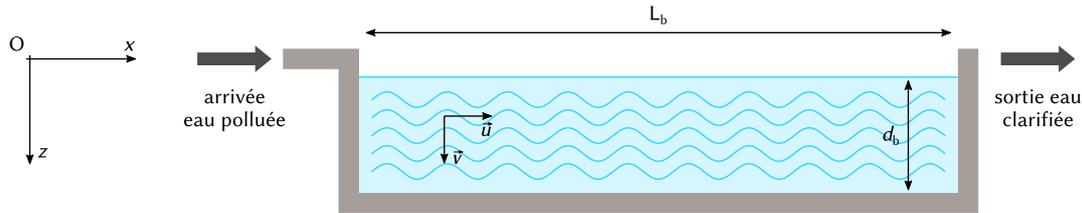


Figure 2: Bassin de décantation.

Le bassin de décantation est de longueur L_b et de profondeur d_b , sa largeur est indifférente. On note respectivement η et ρ_e la viscosité dynamique et la masse volumique de l'eau polluée. η et ρ_e sont supposées constantes.

On définit le repère $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ lié au bassin. L'axe (O_z) est vertical descendant. Le niveau d'entrée de l'eau dans le bassin correspond à la cote $z = 0$.

On suppose que les particules polluantes sont sphériques, de rayon r , et qu'elles sont soumises à la force de frottement fluide $\vec{F} = -6\pi\eta r \vec{v}$, où \vec{v} est la vitesse des particules.

On note ρ_0 la masse volumique des particules polluantes, supposée constante. On a $\rho_0 > \rho_e$. On considère que l'eau arrive en amont du bassin avec une densité volumique en particules polluantes uniforme notée N_0 .

Compte-tenu des phénomènes de transport des particules polluantes dans le bassin, la densité en particules polluantes n'est pas uniforme sur la hauteur du bassin. Elle dépend de la profondeur z . Dans le bassin, on note $n(z)$ la densité en particules polluantes à l'altitude z et n_0 la valeur associée à l'altitude $z = 0$, soit $n_0 = n(z = 0)$.

1. À partir de l'équation différentielle du mouvement, issue de la seconde loi de Newton, établir, en fonction de ρ_0 , ρ_e , r , η et de l'accélération g de la pesanteur, la vitesse limite $\vec{v}_\ell = v_\ell \cdot \vec{e}_z$ atteinte par ces particules. Quel est le signe de v_ℓ ? Exprimer en fonction de ρ_0 , r et de η , le temps caractéristique τ_c d'établissement de cette vitesse limite.

On supposera par la suite que la constante de τ_c est très faible devant le temps de sédimentation (i.e. le temps de chute dans le bassin) de sorte que le mouvement des particules est considéré uniforme à la vitesse \vec{v}_ℓ .

2. Cette chute des particules est à l'origine d'un courant convectif vertical des particules. On note $\vec{j}_c = j_c(z) \cdot \vec{e}_z$ le vecteur densité de courant de particules associé. Préciser l'unité de \vec{j}_c , puis exprimer le vecteur \vec{j}_c en fonction de $n(z)$ et de \vec{v}_ℓ .

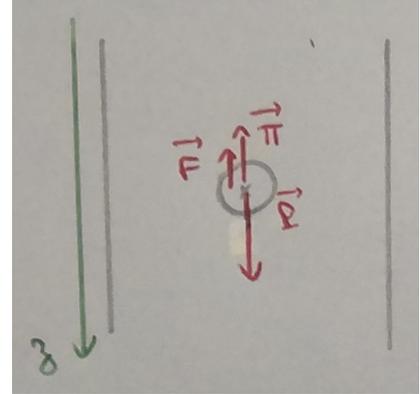
En plus du courant précédent, on observe l'existence d'un second courant qui résulte d'un phénomène de diffusion. On note D le coefficient de diffusivité des particules dans l'eau et $\vec{j}_D = j_D(z) \cdot \vec{e}_z$ le vecteur densité de courant de particules associé à ce second courant.

3. Rappeler la loi de Fick et préciser les unités des grandeurs qui interviennent. Justifier qualitativement l'existence de ce courant de diffusion. Préciser s'il est ascendant ou descendant.
4. En régime permanent, l'eau est macroscopiquement au repos. En déduire, en fonction de n_0 , D et de v_ℓ l'expression de la densité de particules $n(z)$. Représenter graphiquement la fonction $n(z)$ en fonction de z .
5. Par conservation du nombre de particules sur une tranche verticale du bassin, exprimer n_0 en fonction de N_0 , D , d_b et de v_ℓ .

6. Définir en fonction de d_b , D et de v_ℓ , un temps caractéristique de sédimentation τ_S , ainsi qu'un temps caractéristique τ_D de diffusion des particules sur la hauteur du bassin.
7. Exprimer n_0 en fonction de N_0 , τ_S et τ_D . À quelle condition portant sur τ_S et τ_D , la décantation statique permet-elle une clarification de l'eau ?

Correction de l'exercice 1

1. • Système : {particule polluante} de masse $m = \rho_0 \times \frac{4}{3}\pi r^3$
 • Référentiel du bassin supposé galiléen



Principe fondamental de la dynamique :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = +mg\vec{e}_z - \rho_e \times \frac{4}{3}\pi r^3 g\vec{e}_z - 6\pi\eta r \vec{v} = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_0 - \rho_e)g\vec{e}_z - 6\pi\eta r \vec{v}$$

Régime permanent :

En régime permanent, la vitesse atteinte vérifie donc :

$$\vec{0} = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_0 - \rho_e)g\vec{e}_z - 6\pi\eta r \vec{v}_l \iff \boxed{\vec{v}_l = \frac{2(\rho_0 - \rho_e)gr^2}{9\eta} \vec{e}_z}$$

Comme $\rho_0 > \rho_e$, $\boxed{v_l > 0}$: ceci est cohérent, les particules chutent dans le bassin.

Régime transitoire :

On peut réécrire l'équation différentielle comme :

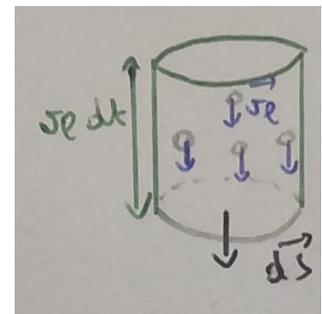
$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{1}{\tau_c} \vec{v} = \frac{v_l}{\tau_c} \vec{e}_z \quad \text{avec} \quad \tau_c = \frac{2\rho_0 r^2}{9\eta}$$

2. Par définition d'un vecteur densité de courant de particules, le nombre de particules traversant une surface orientée élémentaire $d\vec{S}$ pendant dt est $\delta N = \vec{j} \cdot d\vec{S} dt$. Donc, $\underline{j(z)}$ s'exprime en $\underline{m^{-2} s^{-1}}$.

Expression de \vec{j} :

En ne considérant que le phénomène de convection, toutes les particules traversant $d\vec{S}$ pendant dt sont dans un cylindre de volume $\delta\tau = dS \times v_l dt$. Donc, $\delta N = n(z) \times dS \times v_l dt$. Par identification :

$$\boxed{\vec{j} = n(z) \vec{v}_l}$$



3. Loi de Fick :

$$\boxed{\vec{j}_D = -D \text{grad } n = -D \frac{dn}{dz} \vec{e}_z}$$

Unités : \vec{j}_D s'exprime en $m^{-2} s^{-1}$, D en $m^2 s^{-1}$ et n en m^{-3} .

Cette loi phénoménologique n'est valable que si la densité particulaire ne varie pas trop rapidement dans l'espace, dans le temps et n'est pas trop élevée.

Analyse de la situation proposée :

La densité particulaire n'étant pas uniforme, un courant de diffusion existe. Du fait de la convection, la densité particulaire est plus importante au fond du bassin, donc le courant de diffusion est ascendant.

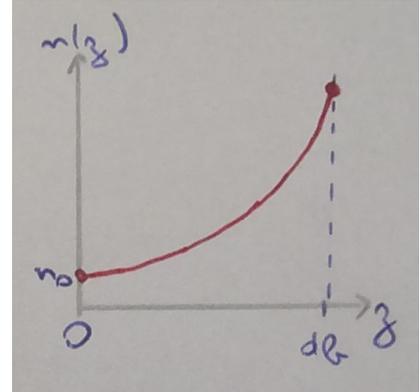
4. En régime permanent, $\vec{j} + \vec{j}_D = \vec{0}$. D'après les Q. 15 et Q. 16 :

$$n(z)v_l - D \frac{dn}{dz} = 0 \iff \frac{dn}{dz} - \frac{v_l}{D} n(z) = 0$$

En utilisant la condition à la limite en $z = 0$, on aboutit à :

$$n(z) = n_0 e^{+\frac{v_l}{D} z}$$

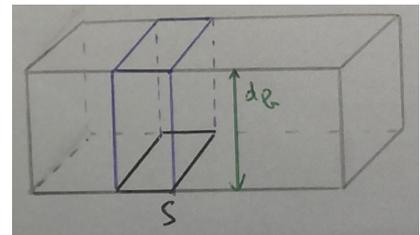
On retrouve bien que la densité particulaire est plus importante au fond du bassin de décantation.



Bien s'appropriier là où veut nous emmener l'énoncé : il ne s'agit pas de faire un bilan de particules comme on en a l'habitude. En effet, on doit faire un bilan sur une tranche verticale du bassin. Or, aucune particule ne rentre ou ne sort de cette tranche verticale (les particules ont un mouvement vertical). Donc, ici, on nous demande juste de compter le nombre de particules dans une tranche verticale de section S du bassin.

Considérons une tranche verticale de section S du bassin. Le nombre de particules dans cette tranche est, d'après la question précédente :

$$N = \iiint_{(V)} n(z) d\tau = S \times \int_0^{d_b} n(z) dz = S n_0 \frac{D}{v_l} \left(e^{+\frac{v_l}{D} d_b} - 1 \right)$$



Or, l'eau polluée arrive initialement dans le bassin avec une densité particulaire uniforme N_0 . Il doit donc y avoir dans la tranche verticale $N = N_0 \times S d_b$ particules.

Ainsi, par conservation du nombre de particules :

$$N_0 S d_b = S n_0 \frac{D}{v_l} \left(e^{+\frac{v_l}{D} d_b} - 1 \right) \iff n_0 = \frac{N_0 d_b v_l}{D \left(e^{+\frac{v_l}{D} d_b} - 1 \right)}$$

6. Le temps de sédimentation est le temps caractéristique de chute dans le bassin en ne prenant en compte que le phénomène convectif (cf. définition de l'énoncé dans le paragraphe après la Q.14). Donc,

$$\tau_s = \frac{d_b}{v_l}$$

Le temps caractéristique de diffusion sur la hauteur du bassin est, d'après l'évaluation en ordre de grandeur de l'équation de la diffusion de particules :

$$\tau_D = \frac{d_b^2}{D}$$

7. Ainsi :

$$n_0 = N_0 \frac{\tau_D}{\tau_s \left(e^{\frac{\tau_D}{\tau_s}} - 1 \right)}$$

L'eau sera clarifiée si la densité particulaire au sommet du bassin n_0 est bien plus faible que la densité particulaire en amont du bassin de décantation N_0 : $n_0 \ll N_0$.

Remarque : Dans l'idéal, il faudrait $n_0 = 0$ (plus aucune particule polluante en haut du bassin), mais ceci n'est pas possible.

Cette condition sera vérifiée dès que $\tau_D \gg \tau_s$: c'est cohérent, la sédimentation s'effectuera très rapidement devant la diffusion, donc la sédimentation prendra le dessus.

Remarque : En pratique, comme l'exponentielle croît très vite, pour avoir $N0/n_0 \geq 100$, il suffit d'imposer $\tau_D \geq 7\tau_s$.

Ex. 2 Taille maximale d'une bactérie aérobie

Première partie : Équation de la diffusion en géométrie sphérique

On considère, en coordonnées sphériques, un phénomène de diffusion s'effectuant selon \vec{e}_r et ne dépendant que du rayon r .

1. En raisonnant sur un bilan local de particules, déterminer l'équation locale de conservation du nombre de particules en géométrie sphérique **en régime stationnaire** sans terme source.
2. En déduire alors l'équation vérifiée par la densité particulaire dans cette géométrie et en régime stationnaire.

Deuxième partie : Résolution de problème

Pour vivre, une bactérie aérobie a besoin de consommer le dioxygène dissous dans l'eau au voisinage de sa surface. Loin de la bactérie, la concentration molaire volumique en dioxygène dissous dans l'eau vaut c_0 .

On admet que la consommation en oxygène d'une bactérie est proportionnelle à sa masse et on introduit \mathcal{A} la consommation de dioxygène par unité de masse et de temps, mesuré en $\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Montrer que la bactérie ne peut pas dépasser un certain rayon critique.

Données : $\mathcal{A} = 0.02 \text{ mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$; masse volumique de la bactérie $\mu \sim 1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$; concentration molaire de dioxygène dans l'eau $c_0 = 2 \times 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$; coefficient de diffusion du dioxygène dans l'eau : $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$.

Ex. 3 Oxydation d'un métal

En présence de dioxygène, un métal M se recouvre d'une couche d'oxyde métallique. On considère un mécanisme dans lequel les atomes M diffusent à travers la couche d'oxyde formée pour aller réagir avec l'oxygène de l'air. On modélise le phénomène en considérant que le métal occupe le demi-espace $x < 0$ et que la diffusion des atomes M se fait uniquement selon \vec{e}_x . L'épaisseur de la couche d'oxyde est notée $L(t)$. On note D le coefficient de diffusion du métal dans l'oxyde. La section totale du métal et de la couche d'oxyde est notée S .

La diffusion étant le phénomène limitant, on peut considérer que la densité atomique en métal $n(x,t)$ est quasiment constante en $x = 0$ et $x = L$. On note n_0 et n_L ces deux densités.

1. Exprimer en fonction de n_0 , n_L et $L(t)$ le vecteur densité de courant \vec{j}_N des atomes M dans l'hypothèse d'un régime quasi-stationnaire.
2. L'épaisseur de la couche d'oxyde croît avec l'arrivée d'atomes M à l'interface avec le dioxygène. On note Ω le volume d'oxyde formé pour un atome de métal atteignant l'interface.
 - (a) Montrer que le volume total d'oxyde présent V_{oxyde} vérifie :

$$\frac{dV_{\text{oxyde}}}{dt} = \Omega \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot dS \vec{e}_x$$

- (b) Établir alors l'équation différentielle régissant $L(t)$ et la résoudre si $L(0) = 0$.
3. Donner en fonction de L et de D une durée caractéristique de la diffusion, puis donner une durée caractéristique de croissance de la couche en fonction de L , D , Ω , n_0 et n_L . En déduire un critère permettant de considérer le régime comme quasi-stationnaire.
 4. Une expérience réalisée sur un échantillon de cuivre à 903 K a fourni les résultats suivants :

$L(\mu\text{m})$	4.9	9.9	14.8	23
t (heures)	9	36	81	196

Par une construction graphique simple, montrer que la loi établie précédemment est vérifiée.

Correction de l'exercice 3

1. Si on suppose le régime quasi-stationnaire,

$$\text{div } \vec{j}_N = 0 \iff \frac{d}{dx} \left(-D \frac{dn}{dx} \right) = 0 \iff n(x) = Ax + b \quad (\text{Ex.1})$$

donc avec les conditions aux limites, $n(x) = \frac{n_L - n_0}{L}x + n_0$ puis

$$\vec{j}_N = D \frac{n_0 - n_L}{L} \vec{e}_x \quad (\text{Ex.2})$$

2. (a) Le flux du vecteur \vec{j}_N au travers d'un plan $x = \text{cte}$ nous donne le débit particulaire, c'est-à-dire le nombre d'atomes de métal arrivant à la surface avec le dioxygène par unité de temps. Sachant qu'un atome de métal induit une augmentation du volume d'oxyde de Ω , on peut écrire la relation sur la variation du volume de la couche d'oxyde :

$$\frac{dV_{\text{oxyde}}}{dt} = \Omega \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot dS \vec{e}_x$$

(b) On ré-écrit l'équation précédente :

$$\frac{dV_{\text{oxyde}}}{dt} = \Omega \iint_{(S)} \vec{j}_N \cdot d\vec{S} = \Omega j_{N,x} S = \Omega D \frac{n_0 - n_L}{L(t)} S \quad (\text{Ex.3})$$

De plus, la variation du volume total d'oxyde est reliée à la taille $L(t)$ de la couche d'oxyde formée :

$$\frac{dV_{\text{oxyde}}}{dt} = S \frac{dL}{dt}$$

D'où l'équation différentielle sur $L(t)$ suivante, en posant $\Delta n = n_0 - n_L$:

$$L(t) \frac{dL}{dt} = \Omega D \Delta n = \frac{1}{2} \frac{d(L^2)}{dt} \quad (\text{Ex.4})$$

qui s'intègre, avec $L(0) = 0$, $L = \sqrt{2\Omega D \Delta n t}$.

Remarque : On peut aussi séparer les variables puis intégrer :

$$\int_{L(0)=0}^{L(t)} L dL = \int_{t=0}^t \Omega D \Delta n dt$$

3. D'après le cours, le temps caractéristique de diffusion sur une distance L s'écrit $t_{diff} = \frac{L^2}{D}$. On procède de la même façon à la détermination du temps caractéristique associée à l'équation différentielle précédente :

$$\frac{1}{2} \frac{d(L^2)}{dt} = \Omega D \Delta n \implies \frac{L^2/2}{t_{croiss}} \sim \Omega D \Delta n \iff t_{croiss} \sim \frac{L^2}{2\Omega D \Delta n} \quad (\text{Ex.5})$$

Si le phénomène de diffusion n'est pas limitant, de sorte à être en régime quasi-stationnaire, il faut donc que $t_{diff} \ll t_{croiss}$, soit $2\Omega D \Delta n \ll 1$.

4. À partir des données expérimentales, on peut tracer L en fonction de \sqrt{t} et chercher à en obtenir une régression linéaire. Une visualisation de la droite à la calculatrice (par exemple) semble cohérente avec une modélisation linéaire (passage par l'origine), d'autant plus que le critère du r^2 est validé ($r^2 = 0.99999$ ici).

Ex. 4 (Ecrit Mines-Ponts PC 2025) Approche microscopique de la viscosité dans un gaz

Aide à la résolution de l'exercice en bas de page⁴

Dans les sujets Mines-Ponts, la calculatrice n'est pas autorisée. Les A.N. sont attendues avec un seul chiffre significatif.

La viscosité est le phénomène de transport de quantité de mouvement en présence d'un gradient de vitesse au sein du fluide. On se propose de déterminer le coefficient de viscosité dynamique η d'un gaz, par une approche cinétique à l'échelle microscopique.

⁴ **Q2.** Commencer par déterminer le nombre de particules δN passant de la tranche B à la tranche A durant le temps $\Delta t = \tau$. On trouve $\delta N = \frac{1}{2} n S \delta v \tau$. Puis déterminer la quantité de mouvement que la tranche A reçoit / que la tranche B perd. **Q3.** $\vec{F}_{B \leftarrow A} = \frac{1}{2} n S \delta v \tau$.

Le modèle adopté est celui d'un écoulement unidirectionnel dans une base cartésienne $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$. Le fluide considéré est un gaz caractérisé par une température T , il est constitué de molécules de masse m possédant une vitesse \vec{v} . L'ensemble de ces vitesses forme un champ dont la moyenne \vec{u} est selon le vecteur \vec{e}_x et ne dépend que de la variable z : $\vec{u}(z) = \langle \vec{v} \rangle = u(z)\vec{e}_x$. On suppose que le cisaillement moyen $\frac{du}{dz} > 0$ est constant (écoulement de Couette plan). Ainsi, sur la figure 4, la tranche de fluide B se déplace en moyenne plus vite que la tranche de fluide A.

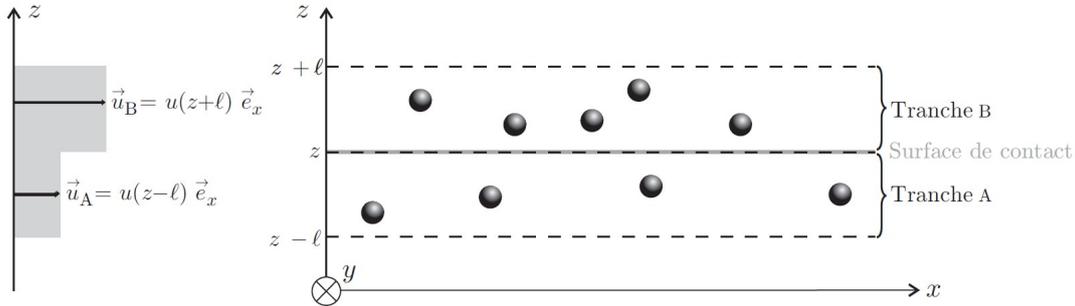


FIGURE 4 – Modélisation microscopique de l'écoulement de Couette plan.

On suppose que la fluctuation $\vec{\delta v}$ de la vitesse de chaque particule autour de ce champ moyen $\vec{u}(z)$ est un vecteur aléatoire de norme constante $\delta v = \|\vec{\delta v}\|$ et dont la direction est uniformément répartie sur les 6 vecteurs unitaires $\pm\vec{e}_x, \pm\vec{e}_y$ et $\pm\vec{e}_z$. Cette fluctuation est due aux collisions entre molécules. On appelle $\vec{\delta v}$ l'écart quadratique moyen ou aussi vitesse d'agitation thermique.

Les particules constituant le fluide sont assimilées à des sphères dures de diamètre d , le nombre moyen de ces sphères par unité de volume est appelé densité particulaire et noté n . Le fluide considéré est par exemple l'air dont la masse molaire est $M_a = 29 \text{ g mol}^{-1}$, on rappelle également les valeurs de la constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et de celle de Boltzmann $k_B = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

1. Déterminer l'expression de δv en fonction de T, M_a, \mathcal{N}_A et k_B , en supposant que le gaz est parfait et monoatomique.
Calculer sa valeur numérique dans des conditions usuelles.

On note ℓ le libre parcours moyen des molécules du fluide et $\tau = \ell/\delta v$ la durée moyenne entre deux collisions successives. On considère deux tranches de fluide : l'une située entre les cotes $z-l$ et z (tranche A), et l'autre, juste au-dessus, entre z et $z+l$ (tranche B). La surface de contact entre ces deux couches est $S \gg \ell^2$. On suppose que la moyenne de la vitesse des particules dans la tranche A (resp. B) est $\vec{u}_A = u(z-l)\vec{e}_x$ (resp. $\vec{u}_B = u(z+l)\vec{e}_x$), cette modélisation est représentée sur la figure 4.

Les fluctuations de la vitesse des molécules font qu'une partie de celles qui se trouvent dans la couche A montent dans la couche B : celles qui sont telles que $\vec{\delta v} = \delta v \vec{e}_z$. De même, une partie des particules qui se trouvent dans la couche B descendent dans la couche A : celles qui sont telles que $\vec{\delta v} = -\delta v \vec{e}_z$.

2. Déterminer, en fonction des données, la variation de quantité de mouvement \vec{dP}_A de la tranche A pendant la durée $\Delta t = \tau$, à travers la surface S .
3. En déduire la force exercée par la tranche B sur la tranche A pendant Δt à travers la surface S . On interprétera physiquement les deux termes (tangential et normal) présents dans cette force.

On peut écrire la force de viscosité exercée par la tranche de fluide B sur la tranche de fluide A comme :

$$\vec{F}_v = +\eta \frac{du}{dz} S \vec{e}_x$$

avec S la surface de contact entre les deux tranches de fluide.

4. En écrivant un développement limité à l'ordre 1 pour $u(z \pm \ell)$, déterminer la viscosité dynamique η du fluide en fonction de la masse m des molécules qui le compose, de leur densité particulaire n , de ℓ et de δv .
Calculer la viscosité de l'air sachant que dans les conditions usuelles, $\ell \simeq 60 \text{ nm}$ et $\delta v \simeq 500 \text{ m s}^{-1}$. La valeur tabulée est $\eta = 1.8 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$, commenter.

5. On donne le lien entre la densité particulaire, le libre parcours moyen et le diamètre des particules : $n\ell\pi d^2 = 1$. En déduire que dans le cadre de ce modèle, la viscosité est indépendante de la pression du gaz. Donner la dépendance de la viscosité du gaz parfait monoatomique en fonction de la température.
6. Des mesures de la viscosité de l'air, à différentes températures (élevées), ont donné la figure 5 ci-dessous. La dépendance en température du modèle précédent vous paraît-elle conforme à l'expérience ? On justifiera sa réponse.

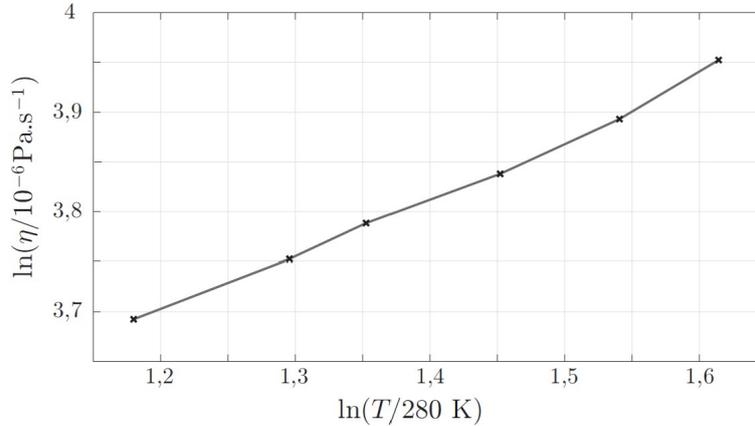


FIGURE 5 – Représentation graphique des mesures expérimentales de la viscosité de l'air pour différentes températures.

Correction de l'exercice 4

Le corrigé est une compilation de réponses que j'ai écrites moi-même et du corrigé de *Manuel COMBES, Mines-Ponts Physique 1 PC 2025, UPS*.

1. La fluctuation de vitesse $\vec{\delta v}$ est égale à la vitesse d'agitation thermique (le mouvement d'entraînement du fluide est caractérisé par $\vec{u}(z)$ et non par $\vec{\delta v}$). Donc, pour un GP monoatomique :

$$\langle E_{c,thermique} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Par définition de δv : $\langle E_{c,thermique} \rangle = \frac{1}{2} m (\delta v)^2$. Donc :

$$\delta v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

On élimine m via la masse molaire et la constante d'Avogadro : $m = \frac{M_a}{\mathcal{N}_A}$, d'où :

$$\delta v = \sqrt{\frac{3k_B T \mathcal{N}_A}{M_a}}$$

Pour l'air (supposé GP monoatomique...) à $T = 300 \text{ K}$: A.N. : $\delta v = 5 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$

(18) Dans ce modèle, les collisions ont pour seul rôle de créer l'agitation thermique (isotrope, de vitesse δv), et le transfert de quantité de mouvement résulte uniquement du passage de molécules de A vers B et inversement : les couches A et B sont donc ici des systèmes ouverts.

→ la couche A reçoit des molécules dont la vitesse est

$$u(z+l) \vec{e}_x - \delta v \vec{e}_z ;$$

et elle perd des molécules de vitesse $u(z-l) \vec{e}_x + \delta v \vec{e}_z$.

$$\text{Ainsi, } d\vec{P}_A = Nm \left\{ [u(z+l) - u(z-l)] \vec{e}_x - 2\delta v \vec{e}_z \right\}.$$

avec δN le nombre de particules passant de la tranche B vers la tranche A, à travers la surface S , durant $\Delta t = \tau$ (le même nombre de particules passent de A vers B). En un temps τ , une particule parcourt le libre parcours moyen $\ell = \delta v \tau$. Donc, toutes les particules qui vont travers S durant τ sont dans un parallélépipède de volume $S\ell$. Or, seul $\frac{1}{6}$ des particules possèdent un vecteur vitesse dirigé selon $-\vec{e}_z$. Donc finalement $\delta N = \frac{1}{6} n S \ell$.

Ainsi,

$$d\vec{P}_A = \frac{1}{6} n S \delta v \tau m ((u(z+l) - u(z-l)) \vec{e}_x - 2\delta v \vec{e}_z)$$

(19) La force exercée sur la couche A est le taux de variation de quantité de mouvement :

$$\vec{F}_{B \rightarrow A} = \frac{d\vec{P}_A}{dt} = \frac{n \cdot \delta v \cdot S \cdot m}{6} \left\{ [u(z+l) - u(z-l)] \vec{e}_x - 2\delta v \vec{e}_z \right\}$$

Le terme tangentiel correspond à la force de cisaillement entre les couches A et B, selon \vec{e}_x : il est contenu par le gradient de vitesse $[u(z+l) - u(z-l)]/2\ell$ du mouvement d'ensemble.

Le terme normal donne une contrainte selon \vec{e}_z qui vaut $F_z/S = \frac{n}{3} m (\delta v)^2$, c'est la pression cinétique. (NB) $\delta v \gg u(z)$!

(20) Développement de Taylor à l'ordre 1 :

$$u(z \pm \ell) = u(z) \pm \ell \frac{\partial u}{\partial z} + o(\ell)$$

On en déduit : $u(z+l) - u(z-l) \approx 2\ell \frac{\partial u}{\partial z}$.

$$\text{Ainsi : } \vec{F}_{B \rightarrow A} = \frac{n m \ell \cdot \delta v}{3} \cdot \frac{\partial u}{\partial z} \cdot S \vec{e}_x = + \eta \cdot \frac{\partial u}{\partial z} \cdot S \vec{e}_x$$

On identifie

$$\eta = \frac{1}{3} n m \ell \delta v$$

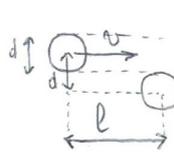
Pour l'AN, on a besoin de $m = \frac{M_a}{N_A}$ et de $n = \frac{\delta N}{d\tau} = \frac{\delta n_{qm} N_A}{d\tau}$ avec δn_{qm} la quantité de matière de gaz dans le volume $d\tau$. D'après la loi des GP : $\delta n_{qm} RT = P d\tau$. Donc : $n = \frac{P N_A}{RT}$. Ainsi, on peut ré-écrire :

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{P M_a}{RT} \ell \delta v = 3 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$$

du même ordre de grandeur que la valeur tabulée ! Le modèle effectué est simpliste (la fluctuation de vitesse ne peut prendre que 6 sens différents, l'air est monoatomique (!)), mais le résultat déterminé est proche de la valeur expérimentalement mesurée.

Remarque : La suite du corrigé présente l'origine de la formule $n \ell \pi d^2 = 1$, mais cette formule est totalement hors programme. Je vous ai donc donné la formule dans l'énoncé.

②① Modèle de collisions de sphères dures (hors-programme)



section efficace de collision $\sigma = \pi d^2$
 Sur une distance l égale au lpm, le nombre de collisions dans un gaz de densité n s'écrit :
 $n \sigma l = n \pi d^2 l$... et il vaut 1 (par définition)

Ainsi $\eta_{\text{air}} = \frac{m}{3} \cdot \sigma v \cdot n \ell = \frac{m}{3} \cdot \sigma v \cdot \frac{1}{\pi d^2}$ → indépendant de la pression!
 La viscosité du gaz est contrôlée par sa température, en $\sigma v \propto \sqrt{T}$.

②② Le graphe est linéaire de pente $\alpha \approx \frac{0,25}{0,40} \approx \frac{2}{3}$.

On a donc $\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \alpha \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)^\alpha$.

Ainsi les mesures à haute T donnent plutôt $\eta = \text{cste } T^{2/3}$
 au lieu de $\eta = \text{cste } T^{1/2}$.

Ex. 5 Perturbation sinusoïdale de concentration

D'après Physique PSI/PSI*, Tout en un, Dunod, 6ème édition

Le coefficient de diffusion du sucre dans l'eau est noté D , il est supposé indépendant de la concentration. Une solution sucrée possède, à l'instant $t = 0$, une concentration molaire en sucre dépendant de l'abscisse x selon une loi de la forme : $c(x, t = 0) = c_0 + c_1 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$, avec c_0, c_1 ($c_1 \ll c_0$) et λ des constantes.

1. Rappeler sans démonstration, l'équation de la diffusion vérifiée par la concentration $c(x, t)$. Savez-vous la résoudre dans le cas général ?

Pour surpasser ce problème, nous allons procéder par une méthode de résolution par substitution. Pour cela, on suppose que l'évolution ultérieure de la concentration à $t > 0$ est recherchée sous la forme :

$$c(x, t) = c_0 + f(t) \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

2. Justifier qualitativement que la forme proposée pour $t > 0$ semble cohérente avec la situation.
3. Déterminer, en fonction de D et λ , l'équation différentielle du premier ordre vérifiée par la fonction $f(t)$. Résoudre cette équation et exprimer $f(t)$ en fonction d'un temps caractéristique τ à définir. Vérifier l'unité de τ . Quel sens concret donnez-vous à ce paramètre τ ?

4. Représenter graphiquement l'évolution de la concentration $c(x,t)$ en fonction de x à différents instants $t > 0$ fixés. Tracer également la distribution limite $c(x,t \rightarrow \infty)$.