

Phénomènes de transport – bloc 3 – Diffusion de particules

Rappel du programme : Objectifs généraux de la formation

La partie « **Diffusion de particules** » est traitée par analogie avec les autres phénomènes de transport évoqués (transport de charge, conduction thermique). On peut également utiliser la loi de Fick pour interpréter les paliers de diffusion en électrochimie.

Notions et contenus	Capacités exigibles
2.3. Diffusion de particules	
Les différents modes de transfert de particules : diffusion et convection.	Citer les deux modes de transfert de particules.
Vecteur densité de courant de particules j_N .	Exprimer le débit de particules comme le flux du vecteur j_N à travers une surface orientée.
Loi de Fick.	Énoncer et utiliser la loi de Fick.
Bilan de particules.	Établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source.
Équation de diffusion.	Établir l'équation de diffusion. Relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité temporelle du phénomène.

1. Première approche expérimentale du phénomène de diffusion de particules

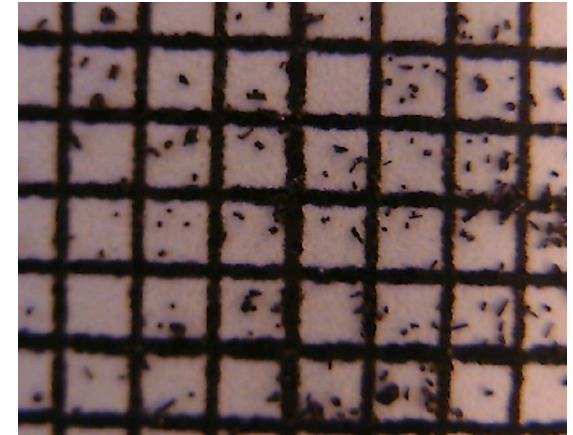
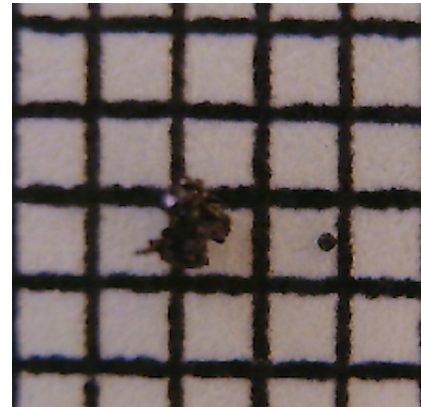
1.1 Mise en situation expérimentale : Diffusion d'un colorant dans un liquide par dissolution d'un cristal unique de permanganate de potassium

→ Description du dispositif expérimental

On introduit de l'eau dans une boîte à pétris de diamètre 12 cm pour obtenir un **film d'eau de faible épaisseur $e < 1$ mm**, au fond de ce récipient. On y dépose « le plus délicatement possible » des cristaux de permanganate de potassium en poudre.

On pourra tester l'introduction de cristaux de permanganate « grossiers » de grande taille : quelques fractions de mm, et des cristaux de plus faible taille en fine poudre : quelques dizaines de microns, dont l'ordre de grandeur est la taille d'un cheveu, puisqu' à peine discernables à l'œil nu.

Images des cristaux de permanganate typiquement utilisés

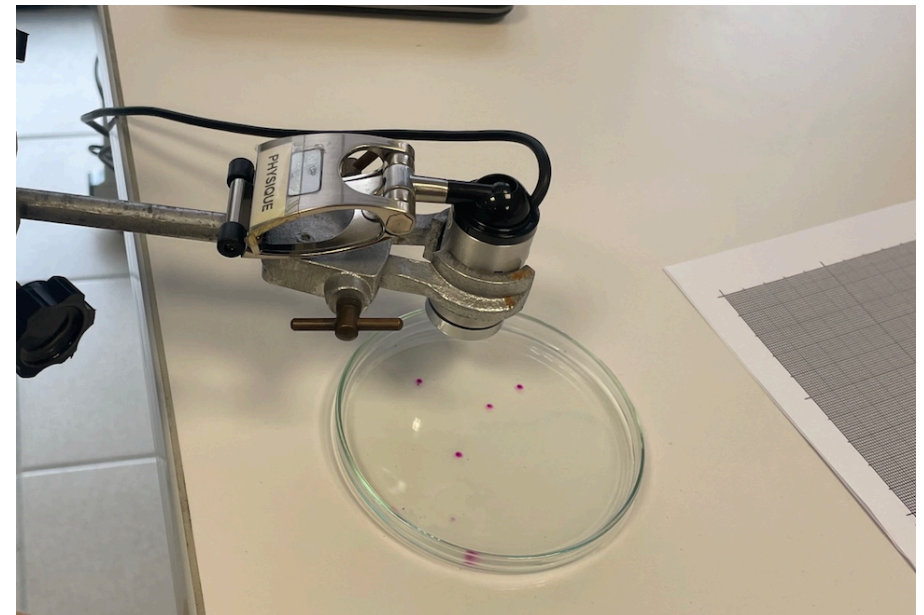


Un cristal grossier à gauche et des cristaux en poudre à droite, de formes variées déposés sur du papier millimétré.

On filme alors l'expérience avec une caméra USB (8 bits) pour visualiser la diffusion du permanganate de potassium dans la solution aqueuse.

On place la caméra à seulement quelques cm du récipient pour imager une zone de quelques cm^2 en plein champ, le phénomène à filmer autour d'un point diffuseur s'étendra sur une région d'intérêt de l'ordre de moins de 1 cm^2 !

Ci-dessous le dispositif expérimental : les taches de diffusion mesurent quelques millimètres de diamètre en fin d'expérience, d'une durée comprise entre 1 et 2 min.



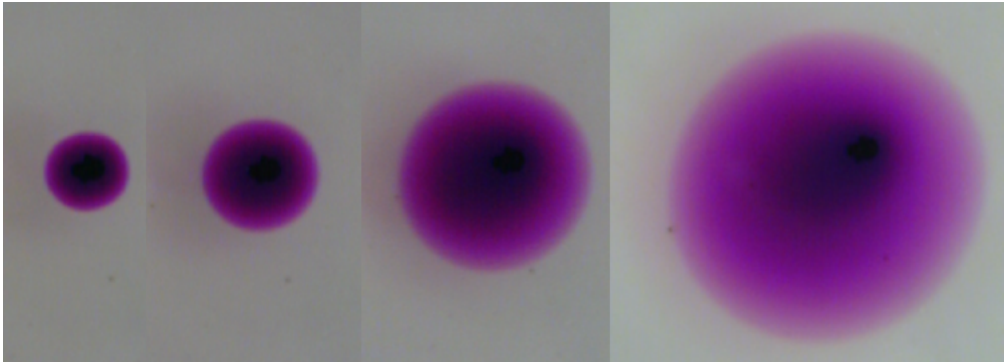
Remarques :

- pour réaliser la mise au point, on a immergé un morceau de feuille de papier millimétré dans le liquide qui nous servira par la même occasion d'étalon de longueur sur les vidéos

1.2 Premiers résultats expérimentaux et analyse qualitative

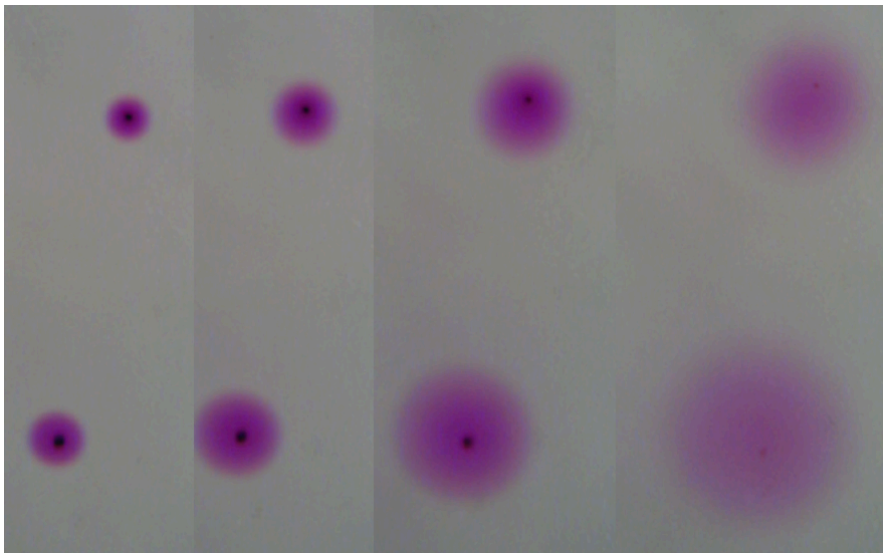
Série d'images pour la diffusion d'un cristal « grossier »

Avec acquisition vidéo à 30 Hz pour $t = 6,6 \text{ s}$; $13,2 \text{ s}$; 33 s et $69,3 \text{ s}$, respectivement 200, 400, 1000 et 2100 frames.



Série d'images pour la diffusion de deux cristaux en fine poudre (images provenant d'une même vidéo)

Avec acquisition vidéo à 30 Hz pour $t = 3,3 \text{ s}$; $9,9 \text{ s}$; 33 s et $1 \text{ min } 32,4 \text{ s}$, respectivement 100, 300, 1000 et 2800 frames.

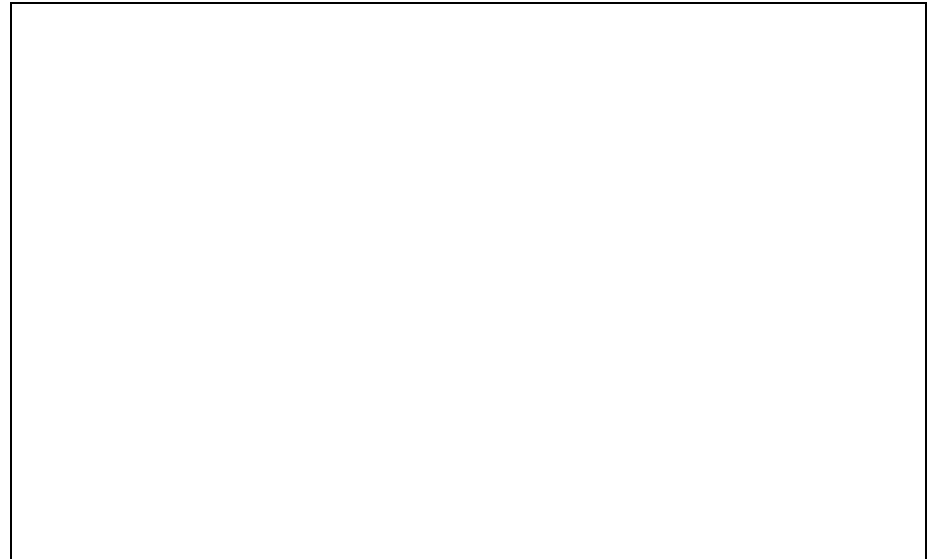


Le système est initialement **hors-équilibre** : la **concentration en espèce diffusante colorée** est fortement **localisée** au début de l'expérience-> on qualifiera la **densité particulaire de très élevée au niveau du point source de diffusion**.

→ Symétries du phénomène de diffusion observé



→ Moteur de la diffusion et vecteur densité de courant



On retrouve un caractère commun avec la diffusion thermique, qui s'effectue des zones chaudes vers les zones froides.

→ Evolution dans le temps

Le **gradient de densité de particules** est très **élevé au début de l'expérience** -> forte densité ponctuelle et densité quasi-nulle au voisinage immédiat du dépôt. Puis **ce gradient devient plus faible** au court du temps.

La diffusion est rapide aux temps courts puis « s'essoufle » aux temps longs.

En jouant la vidéo plus rapidement, toutes les 200 images, on observe ce phénomène perceptible visuellement mais il faudra un traitement quantitatif pour mieux le décrire.

En résumé, on retrouve les caractéristiques principales d'un phénomène de diffusion. L'étude quantitative à suivre permettra de mieux le qualifier.

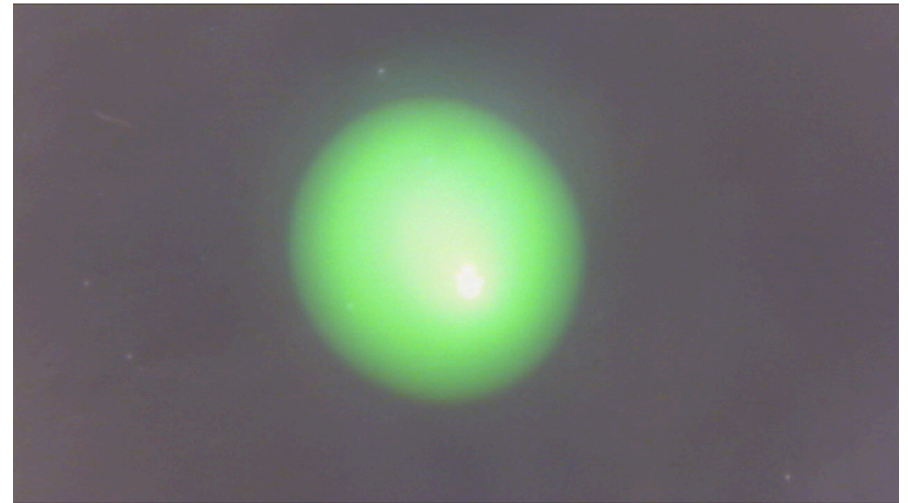
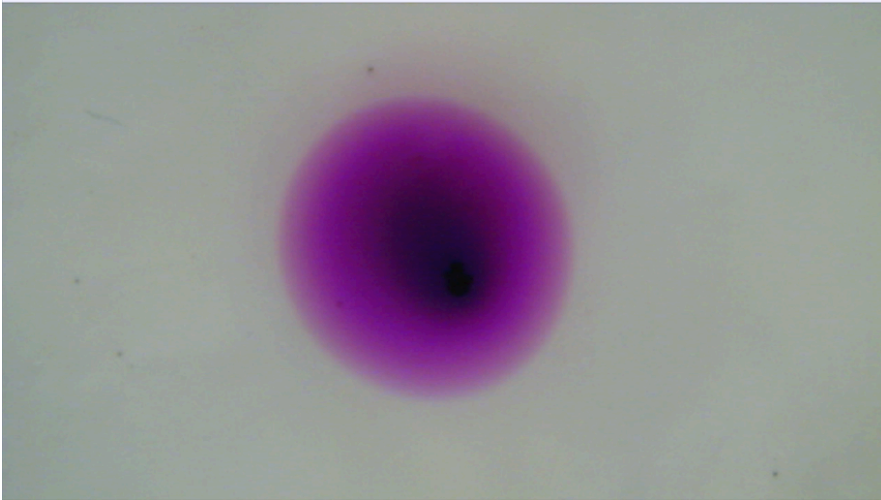
1.3 Analyse quantitative de la diffusion

→ Première exploitation par pointé de la tache de diffusion

La première idée simple pour caractériser le phénomène de diffusion et de **suivre l'évolution temporelle du diamètre $D(t)$ de la tache de diffusion par pointé vidéo**.

On choisit alors d'utiliser le **logiciel Tracker** de traitement d'images.

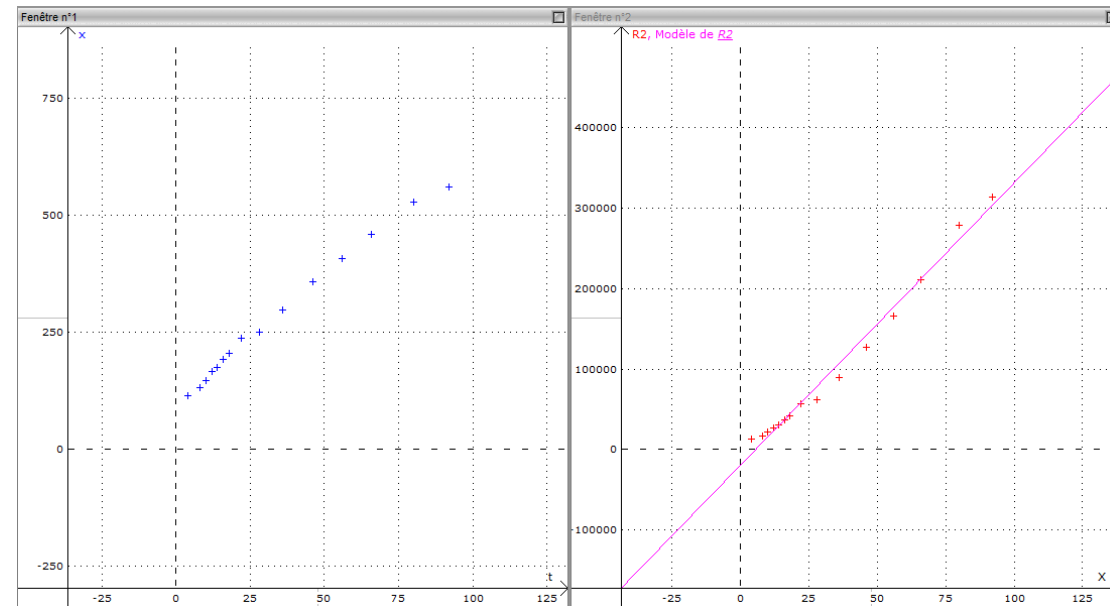
Pour améliorer l'acuité visuelle, on applique un **filtre négatif** qui produit une « image négative » dans laquelle l'intensité de chaque pixel I devient $255 - I$ pour transformer **la tache de diffusion sombre en une tache brillante sur fond noir**. Pour la suite, l'opération de ce filtre permet aussi d'obtenir un **signal lumineux collecté proportionnel au signal absorbé et donc à la concentration en ions permanganates dissous** (loi de Beer-Lambert dans le cadre des solutions diluées). Naturellement, la couleur de la tache de diffusion prend alors la couleur verte qui est absorbée et complémentaire de la couleur violette observée.



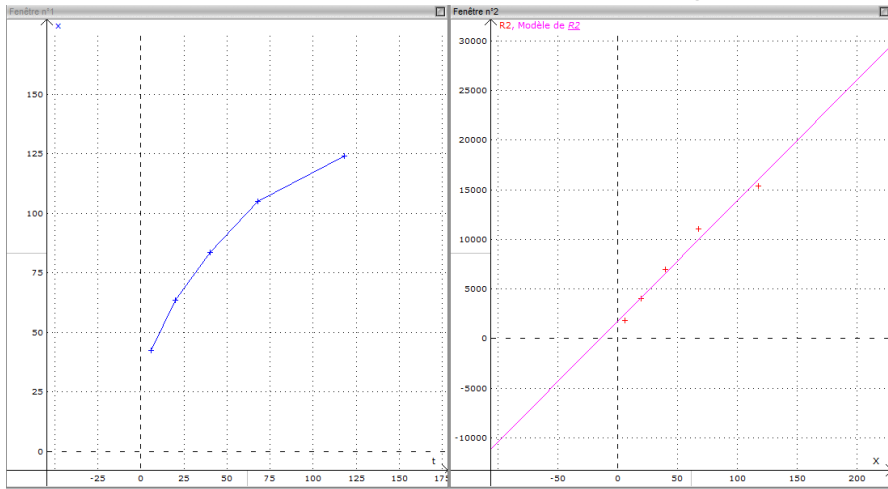
Effet du filtre négatif sur l'image

A l'aide du logiciel Latis pro, on réalise un premier relevé du diamètre de la tache de diffusion au cours du temps, dans le cas de la **diffusion d'un grain « grossier »**.

On trace alors le graphe du diamètre en fonction du temps, en remarquant que son évolution est sous-linéaire. On trace ensuite la fonction D^2 en fonction du temps, qui s'ajuste plus finement à une dépendance linéaire en fonction du temps.



On reproduit ce suivi de pointé pour la **diffusion d'un grain de faible taille**.



L'accord apparaît alors plus probant avec un **phénomène de diffusion**, en rappelant qu'une dépendance du **rayon de la tache** selon le temps s'exprime par :

$$R^2 \propto D t$$

Cependant, le pointé du rayon extérieur de la tache s'avère imprécis. Nous allons poursuivre par la **mesure expérimentale des profils radiaux** de cette tache **en fonction du temps**.

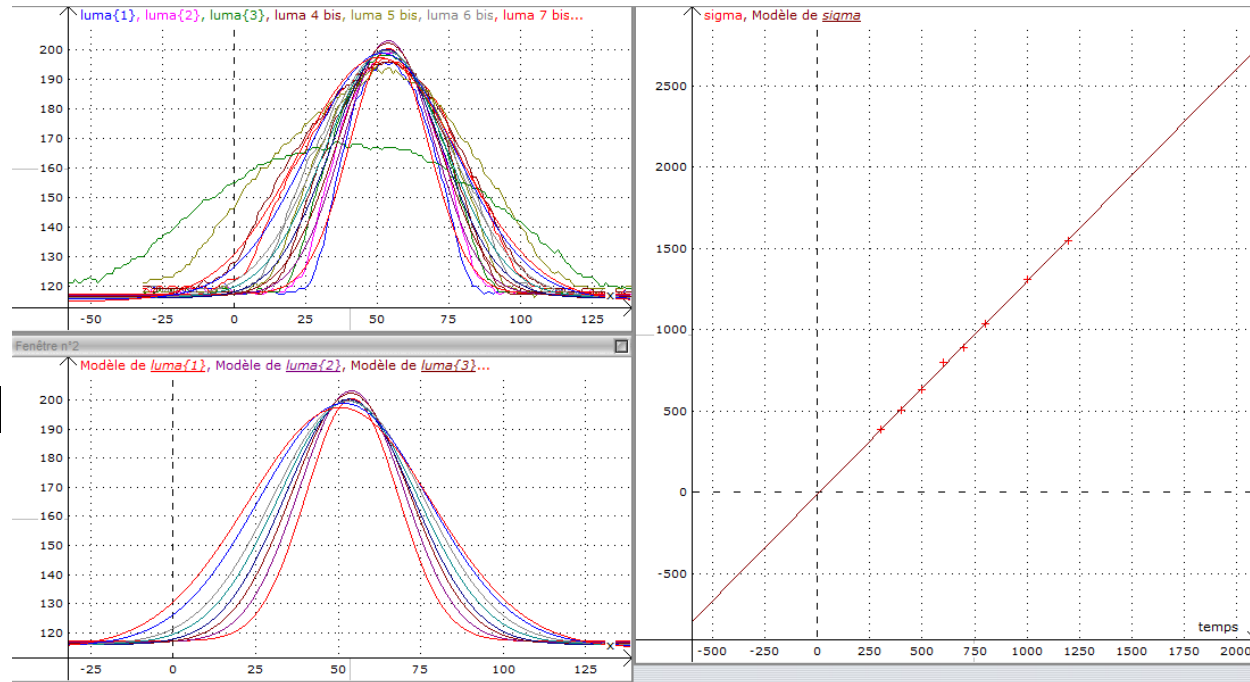
→ **Deuxième exploitation par suivi des profils radiaux**

Grâce à l'outil de Tracker d'extraction du **profil lumineux selon une direction horizontale** (moyennée selon plusieurs lignes si nécessaire), on extrait des vidéos l'évolution temporelle d'un profil radial, pour la diffusion d'un cristal faible taille.

A chaque instant, on peut **modéliser les profils radiaux avec une fonction gaussienne**, avec un très bon accord, soit à chaque instant :

$$f(r,t) \propto e^{-\frac{(r-r_0)^2}{\sigma^2(t)}}$$

L'évolution des profils expérimentaux (moyennés sur 3 lignes sur l'enregistrement) sont représentés ci-dessous, avec leurs modélisations. On représente ensuite la **variation de l'écart type au carré en fonction du temps**.



Les résultats attestent d'une **relation linéaire entre σ^2 et t !!**

Pour conclure, ces résultats expérimentaux caractérisent un **phénomène de diffusion pilotée par une variable $\propto r^2/Dt$**

Avec $\sigma^2 \propto D t$

La modélisation donne un **ordre de grandeur de D :**

$$D \approx 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

2. Les différents modes de transfert de masse : diffusion et convection

Compétence : citer les deux modes de transfert

On associe naturellement un transfert de masse au transport de particules « massiques ». On y distingue les **transports de particules**, et donc **de masse par diffusion et convection** :

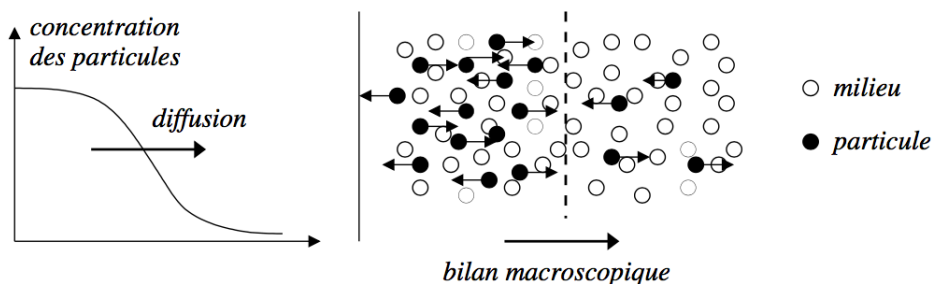
- dans les **solides**, le support est immobile : les phénomènes de **transport par convection n'existent pas**, il n'existe aucun mouvement d'ensemble global.
- dans les **fluides**, le **transport par convection**, beaucoup **plus rapide**, domine souvent le **transport diffusif**. Dans le cadre du **programme de PSI**, on ne traitera **que le transport par diffusion**, avec **l'hypothèse d'un milieu sans convection**.

→ Approche microscopique de la diffusion

A cette échelle, ce sont les **mouvements d'agitation microscopique** qui sont à l'origine du transport de particules.

Prenons l'exemple d'un gradient de concentration de particules dans un milieu support, présenté ci-dessous selon un modèle unidirectionnel.

Les particules se déplacent aléatoirement dans toutes les directions, sous l'effet de l'agitation thermique. Si la concentration de particules est plus élevée à gauche, il y aura plus de particules qui traversent la frontière, en allant de la gauche vers la droite. Le différentiel de concentration suffit donc à faire migrer les particules vers



les zones dépeuplées, et à produire un courant de particules.

→ Champ de l'étude pour la diffusion particulaire

Les champs d'application de la diffusion de particules est très vaste, citons quelques exemples :

- la **diffusion des ions dans l'eau/solvant** qui influence la cinétique des réactions électrochimiques dans une pile ou un électrolyseur (existence de paliers de diffusion en électrochimie)
- la **diffusion des molécules d'un gaz dans lui-même, autodiffusion**, qui guide l'évolution vers l'équilibre thermodynamique, pur un système non-homogène au départ
- la **diffusion d'impuretés dans les solides** : cas de l'acier dans un bain de zinc fondu (450 °C) pour obtenir une **couche mince d'alliage, protectrice contre la corrosion** (galvanisation), ou cas de de la **technologie des semi-conducteurs** (souvent dopés en phase gazeuse).
- la **diffusion d'un catalyseur dans un substrat solide**, qui joue un rôle essentiel dans la catalyse hétérogène
- la **diffusion de neutrons**, couplée à son absorption/création, qui intervient dans les réacteurs nucléaires
- **diffusion des molécules organiques** (bactéries, protéines, ions...) en **milieu physiologique**, et à travers les **membranes cellulaires**, qui joue un rôle déterminant en biophysique

3. Flux de particules et vecteur densité de courant

3.1 Densité volumique de particules

Comme pour les autres phénomènes de transport, l'**approximation des milieux continus** est valable pour un **échantillon mésoscopique**, de **taille supérieure à la distance entre deux atomes du réseau cristallin pour les solides**, et **au libre parcours moyen (lpm) pour les fluides** (ce qui assure un nombre élevé de chocs dans ce cas).

Le **nombre moyen de particules N**, contenu dans ce volume élémentaire, est alors **suffisamment élevé** pour avoir des **fluctuations relatives faibles** des grandeurs locales : fluctuations relatives en $1/\sqrt{N}$. L'**équilibre local** est alors validé.

Rappel : dans les conditions usuelles (T, P)

-> **lpm (gaz) $\approx 0,1$ à $1 \mu\text{m}$**

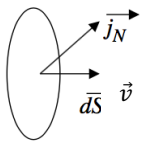
-> **lpm (liquide) $\approx 0,1$ à 1nm** (de l'ordre de la taille d'une molécule)

On définit alors la **densité volumique de particules** $n(\mathbf{M}, \mathbf{T})$, associée à un volume élémentaire dV : $n(\mathbf{M}, \mathbf{T}) = \frac{dN}{dV}$ -> unité en m^{-3}

La **concentration** $c(\mathbf{M}, \mathbf{t})$, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ par exemple, est directement reliée à la densité particulaire par :

$$c(\mathbf{M}, \mathbf{t}) = n(\mathbf{M}, \mathbf{t}) / N_A \quad \text{avec } N_A \text{ le nombre d'Avogadro.}$$

3.2 Vecteur densité de courant et flux



Notion : exprimer le débit de particules comme le flux du vecteur à travers une surface orientée

Soit une surface élémentaire de vecteur surface $d\vec{S}$, et dN le nombre de particules qui traversent cette surface pendant dt , avec n le densité particulaire.

On prend en compte un flux de particules ayant une vitesse \vec{v} .
Déterminer l'expression de dN , du flux de particules avec son vecteur densité de courant

4. Loi de Fick

Capacité : énoncer et utiliser la loi de Fick

Analogue de la loi d'Ohm locale et de la loi de Fourier, la loi **phénoménologique de Fick** relie **linéairement** l'effet : la circulation d'un courant de particules, à sa cause : le **gradient de densité particulaire** $n(\mathbf{M}, \mathbf{t})$:

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

Le vecteur densité de courant est bien orienté dans le **sens des concentrations décroissantes**.
Cette loi phénoménologique est applicable dans un cadre limité, avec **D** qui est un **scalaire** (en milieu homogène) et **positif**, appelé **coefficient de diffusion**.

On retiendra que le **coefficient de diffusion** est **faible** en valeur, **le plus élevé dans les gaz**, puis **les liquides**, et **le plus faible dans les solides** :

- gaz : $D \approx 0,1 \text{ à } 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- liquides : $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- gaz dans les solides $D \approx 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ -> diffusion d'hélium ou d'hydrogène dans SiO_2
- solide dans solide $D \approx 10^{-30} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ -> Al dans Cu.

Remarque : interprétation microscopique dans le cas des gaz et de l'autodiffusion
Et dépendance selon la température

Dans les gaz notamment, des modèles statistiques permettent de confirmer que **D augmente avec la température**, et l'agitation thermique.

Pour l'autodiffusion, D est proportionnel au lpm l et à la vitesse quadratique v_q :

$$\rightarrow D \propto l v_q$$

En effet avec $v_q \approx 5 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, et $l_{pm} \approx 10^{-7} \text{ m}$ dans un gaz parfait

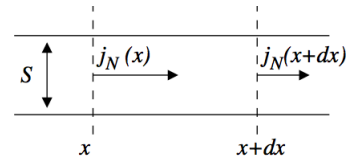
$$\rightarrow D \approx 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces hypothèses conduisent à une dépendance de D en $T^{3/2}$.

5. Bilan local de particules

La **conservation du nombre de particules**, dans un volume donné, **n'est pas une propriété générale** : des **particules peuvent être créées, ou absorbées par le milieu support, dissociées**, ou peuvent encore se recombiner avec d'autres...
Dans les semi-conducteurs par exemple, il existe une probabilité non-négligeable

pour un électron de conduction de se recombinaison avec un électron/trou de la bande de valence. La paire électron/trou disparaît alors en attente d'une création ultérieure...



5.1 Problème unidirectionnel en géométrie cartésienne

On envisage ici un modèle unidirectionnel pour simplifier l'interprétation physique. On note σ le nombre de particules créées/disparues par unité de temps et de volume : le taux horaire volumique de création

Capacité : établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source

→ Réaliser le bilan de particule sur le volume élémentaire dV , compris entre x et $x+dx$, en exploitant le vecteur densité de courant unidirectionnel.

Remarque sur le taux de création/absorption :

On peut définir un **taux horaire volumique en $s^{-1}.m^{-3}$ ou massique en $s^{-1}.kg^{-3}$ (ou en $mol.s^{-1}.kg^{-3}$)** de consommation de particules, exemple d'une bactérie qui consomme du dioxygène...

On peut aussi définir **A la probabilité de création/absorption d'une particule pendant dt, en s^{-1}** , exemple de la production de neutrons dans un barreau de plutonium.

Le nombre de particules produites **dN**, dans un volume élémentaire dV pendant dt, **est alors proportionnel à la densité n(M,t)** avec :

$$dN = A n(M,t) dV dt$$

5.1 Généralisation au cas 3D tridimensionnel

Dans le cas tridimensionnel, il faut prendre en compte les autres dérivées spatiales du vecteur densité de courant :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_N = \sigma$$

L'analogie avec l'équation de conservation de la charge ou le bilan d'énergie en thermique est immédiate.

6. Equation de la diffusion particulaire

Capacités :

- établir l'équation de diffusion
- relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité du phénomène

En exploitant la loi de Fick :

$$\text{div } \vec{j}_N = \text{div} (-D \overline{\text{grad } n}) = -D \Delta n$$

L'équation de diffusion particulaire s'exprime donc :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n + \sigma \quad \rightarrow \text{ soit en coordonnées cartésiennes 1D } \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \sigma$$

On retrouve les mêmes propriétés d'évolution que pour la diffusion thermique :

- **irréversibilité** de la diffusion (équation d'ordre 1 en dérivée temporelle donc changement par retournement temporel $t \rightarrow -t$)
- **linéarité** de l'équation
- couplage des variables spatio-temporelle : $L^2 = D \tau_{diff}$. La diffusion de particules est donc **efficace aux petites échelles spatiales**, et **s'essouffle rapidement** (si elle n'est pas entretenue).

7. Exemples « classiques » de résolution de l'équation de diffusion

La résolution de l'équation de diffusion est en général délicate. Elle nécessite toujours une condition initiale à l'instant $t = 0$, c'est à dire la donnée du profil initial de densité $n(M, 0)$ sur tout le domaine spatial, et des conditions aux limites pour $n(x,t)$ et/ou $\frac{\partial n}{\partial x}(x,t)$ aux limites du domaine à tout instant (à 1D).

Aucune méthode de résolution ne peut être exigée, on se contente de présenter ici deux exemples pour terminer ce chapitre.

7.1 Régime stationnaire de déséquilibre

Envisageons un **problème unidimensionnel**, en géométrie cartésienne, et en **régime stationnaire**, selon la coordonnée cartésienne x avec $n(M,t) = n(x,t)$

La loi de Fick : $\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} n(x) = -D \frac{dn}{dx} \vec{u}_x$
 Impose un **courant de diffusion unidirectionnel** selon \vec{u}_x .

Le système est constitué par un cylindre de section S , de longueur L , où il se produit un phénomène de diffusion particulière, avec un **nombre constant de particules** dans ce canal, donc en **l'absence de terme source**.

Pour **les conditions aux limites**, le cylindre est mis en contact à ses extrémités avec **deux réservoirs de particules** qui maintiennent une **densité de particules constante** : $n_0 = n(x = 0, t)$ et $n_1 = n(x = L, t)$

Il s'agit d'une situation qui demeure **hors-équilibre** même en **régime stationnaire** !

En **régime stationnaire sans terme source** :

- l'équation de conservation du nombre de particules issue du bilan de particules :

$$\text{div } \vec{j}_N = \frac{dj}{dx} = 0$$

impose un **vecteur densité de courant à flux conservatif**. Le flux est constant le long du cylindre, indépendant de x .

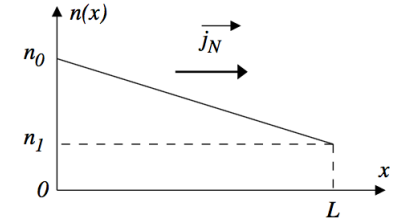
- l'équation de diffusion : $\Delta n = \frac{d^2n}{dx^2} = 0$

impose un **profil de densité particulaire $n(x)$ affine en fonction de x**

$$\rightarrow n(x) = n_0 + (n_1 - n_0) x/L$$

Le flux de particules traversant toute section S est :

$$\phi = \frac{DS}{L} (n_0 - n_1) \text{ soit } n_0 - n_1 = \frac{L}{DS} \phi$$



En **régime stationnaire**, pour les phénomènes de transport : électrique, thermique et particulaire, il y a **proportionnalité entre le flux** : intensité électrique, flux thermique, débit de particules, et **la différence de grandeurs intensives aux extrémités** : potentiel électrique, température, concentration.

On retrouve **une loi générale du type loi d'Ohm** : $\Delta V = U = R I$

→ **Application à la détermination des paliers de diffusion en électrochimie**

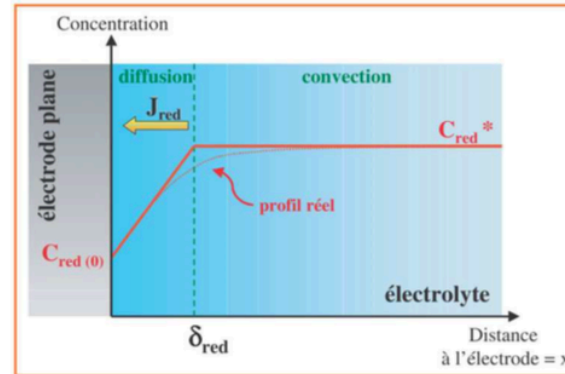
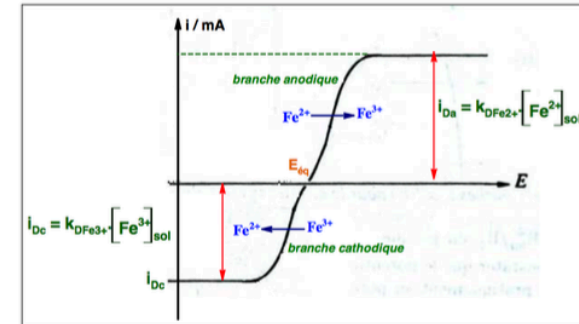


Illustration de la couche de Nernst / L'actualité chimique – janvier 2003



Dans les cours d'électrochimie à venir, nous aborderons les aspects cinétiques des **réactions d'oxydo-réduction** lors de l'étude des **courbes intensité/potentiel**.

Ces courbes $i = f(E)$ (ci-dessus) décrivent les intensités anodiques ($i_a > 0$) et cathodiques ($i_c < 0$) qui traversent les électrodes plongeant en solution en fonction du potentiel électrique appliqué E .

Lorsque que le **courant électrique devient élevé**, ces courbes font clairement apparaître des **paliers de courant** : les **courants anodiques et cathodiques saturent**, ne pouvant dépasser les valeurs limites i_{Da} et i_{Dc} qui sont **proportionnelles à la concentration en espèces électroactives au loin des électrodes** (respectivement réductrices et oxydantes).

On parle de **paliers de diffusion**, car l'**étape cinétiquement limitante**, qui affecte le processus électrochimique, est alors la **diffusion en espèces consommées aux électrodes**.

Cette consommation des espèces électroactives a pour conséquence une **diminution locale de leur concentration au voisinage des électrodes**. Un **gradient de concentration** apparaît alors dans la couche de Nernst et donne lieu à un **courant de diffusion** (voir courbe). Ainsi, avant réaction aux électrodes et transfert de charges, les ions redox en solution sont **apportés aux électrodes par transfert de matière**.

Lorsque les courants atteignent ces paliers, le courant de diffusion s'avère insuffisant pour apporter la quantité d'ions (porteur de charges) et donc de charges, nécessaire pour augmenter le courant : la **concentration en espèces électroactives aux électrodes devient très faible** et limite la vitesse globale du processus électrochimique.

Le but est ici d'obtenir l'expression de ces **paliers de courant, en régime stationnaire**.

Pour modéliser la situation, on se place dans un **problème unidimensionnel selon x** avec une concentration $c(x)$ et un vecteur densité de courant particulaire unidirectionnel selon \vec{u}_x . Les ions en solution se déplacent orthogonalement aux électrodes, de surface S.

On s'intéresse au **palier de courant anodique** où se déroule la **réaction d'oxydation** : $red \rightarrow ox + n e^-$ par exemple : $F_e^{2+} \rightarrow F_e^{3+} + e^-$

On exprime le vecteur densité de courant particulaire selon la loi de Fick, avec **$C_{red}(x)$ la concentration en solution du réducteur** :

$$\vec{J}_{red} = -D_{red} \vec{grad} C_{red} = -D_{red} \frac{dC_{red}}{dx}$$

avec \vec{J}_{red} en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, D_{red} en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et la concentration C_{red} en mol.m^{-3}

Le courant électrique anodique résultant sera noté i_a avec un vecteur densité de courant électrique noté \vec{j}_a .

On donne :

- C_0 la concentration en réducteur en $x = 0$ sur l'électrode
- C_∞ la concentration en réducteur en $x \rightarrow +\infty$ dans la solution au loin de l'électrode
- δ l'épaisseur de la couche de Nernst de l'ordre de quelques microns où la concentration varie
- $F = N_A e$ la constante de Faraday en fonction de N_A et e la charge d'un électron

Exprimer la relation entre \vec{j}_a et \vec{J}_{red} . Déterminer ensuite le profil de concentration $C_{red}(x)$ dans la couche de Nernst et montrer que la **valeur du palier de courant anodique est proportionnelle à la concentration en réducteur au loin de l'électrode C_∞** .

7.2 Diffusion en régime variable : modélisation de l'expérience de diffusion d'introduction du cours

→ Première modélisation de la situation expérimentale

Pour modéliser les conditions initiales de l'expérience de diffusion des ions permanganates colorées, on considère d'abord que la dissolution du point source émetteur de particule est très rapide, libérant immédiatement une quantité N_0 de particules, qui diffusent ensuite depuis $r = 0$ le centre du point source.

Pour simplifier la modélisation, on se place d'abord dans un modèle unidimensionnel selon x avec $n(x,t)$ la densité particulaire en coordonnées cartésiennes, avec x remplaçant la coordonnée polaire r . Concrètement, on considère alors la diffusion dans un tube de section S , de longueur infinie selon l'axe (Ox) .

Cette **condition initiale** se modélise alors par un **pic de densité infiniment fin, localisé en $x = 0$ à $t = 0$** .

La **condition initiale** s'écrit : $n(x, 0) = 0$ pour $x \neq 0$ -> densité localisée en $x = 0$

Les **conditions aux limites** :

$$\forall t \geq 0 \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} n(x, t) = 0$$

On admet ici la forme gaussienne de la solution :

$$n(x, t) = \frac{B}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

A défaut de trouver la solution, nous allons montrer qu'elle satisfait l'équation de diffusion et les conditions d'évolution du système.

→ Vérifier que cette expression de la densité particulaire $n(x,t)$ satisfait l'équation

de diffusion à 1 D en coordonnées cartésiennes : $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$

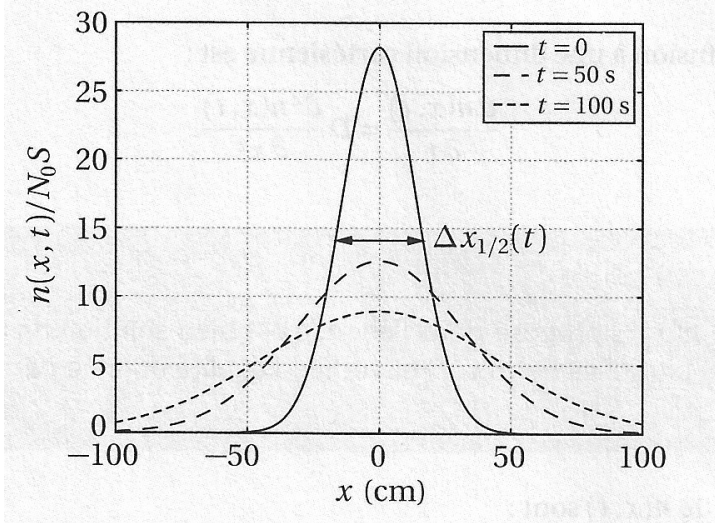
→ Vérifier la conformité de la condition initiale, et des conditions aux limites.

→ En exploitant la conservation du nombre de particules : $N_0 = \int_{x=0}^{x=+\infty} dN$
et $dN = n(x, t) dV = n(x, t) S dx$

Donner l'expression de B en exploitant l'intégrale : $\int_0^{+\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}/2$

→ **Analyse de l'évolution de la densité $n(x,t)$**

Le graphe ci-dessous montre l'évolution de $n(x,t)/N_0S$ en fonction de x pour différentes valeurs de t avec $D = 1.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$



- **aux temps longs**, on observe un **étalement de la distribution des particules** provoqué par la diffusion : le **gradient global de densité diminue donc au cours du temps**, le vecteur densité de courant diminue donc au cours du temps : **la diffusion s'essouffle**.

- pour **déterminer la distance caractéristique de la diffusion L** , on peut considérer qu'à un instant t le point M est atteint par la diffusion lorsque sa densité vaut la moitié de la densité maximale en $x = 0$. Ainsi on relie simplement cette distance caractéristique à la demi-largeur à mi-hauteur de la gaussienne $n(x,t)$.

→ Monter que la demi-largeur à mi-hauteur de $n(x,t)$ vaut $L = 2\sqrt{4 \ln 2 Dt}$

On retrouve en ordre de grandeur la relation $L \approx \sqrt{Dt}$ établie par analyse de l'équation de diffusion.

Cette dépendance en \sqrt{t} confirme que L varie fortement avec le temps aux temps courts, et plus faiblement avec le temps aux temps longs.

→ **Une nouvelle modélisation nécessaire**

Le traitement des profils radiaux de l'expérience de diffusion du permanganate en solution montre cependant que tant que le point source demeure visible, il y a certainement toujours dissolution et apport continu de particules colorées en solution de telle manière que l'amplitude de la distribution demeure constante.

Il faut envisager un flux particulaire de densité $j_0 = j(x=0,t)$ imposé en $x = 0$ plutôt qu'un « pic de densité » déposé en $x = 0$ initialement.

En annexe, nous présentons la modélisation théorique à 1D de cette nouvelle condition aux limites.

Et il faudrait aussi proposer une résolution du phénomène radial de diffusion et

$$\text{résoudre : } \frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n(r, t) = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right) \right) = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right)$$

En annexe, nous présentons aussi le résultat de cette modélisation, avec une simulation numérique qui génère les images de la diffusion radiale à 2D.