

Phénomènes de diffusion

I – Diffusion thermique

DÉF Le transfert thermique par *convection* correspond à un transport macroscopique de matière.

LOI Si rien n'est dit, nous négligerons toujours le phénomène de convection.

LOI Les transferts thermiques par *rayonnement* correspondent à l'absorption d'ondes électromagnétiques.

DÉF La *conduction* est un mode de transfert énergétique de proche en proche sans déplacement de matière.

LOI Dans les phénomènes de diffusion thermique nous ferons toujours l'hypothèse de transformation isochore.

Le transfert thermique $\delta Q_{\text{éch}}$ échangé entre deux systèmes s'écrit

$$\delta Q_{\text{éch}} = \varphi_q \times dS \times dt \quad \text{où :}$$

LOI → dS est l'aire de la surface à travers laquelle se fait l'échange ;

→ dt est la durée de l'échange ;

→ $\varphi_q \geq 0$ est le flux surfacique thermique en W.m^{-2} , c'est un *flux surfacique de puissance algébrique*.

LOI Les échanges thermiques se font à travers la surface délimitant un système.

LOI La production énergétique se fait au sein du système.

- LOI Un matériau peut produire de l'énergie en son sein suite à trois grands phénomènes :
- les réactions chimiques (en incluant les changements de phase) ;
 - les réactions nucléaires ;
 - l'effet JOULE.

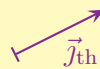
L'énergie produite δQ_{prod} dans un système de volume $d\tau$ s'écrit

- LOI
$$\delta Q_{\text{prod}} = \mathcal{P} \times d\tau \times dt \quad \text{où :}$$
- dt est la durée de production ;
 - $\mathcal{P} \geq 0$ est la puissance volumique produite en W.m^{-3} .

Le vecteur \vec{j}_{th} représente le déplacement d'énergie dans un problème de diffusion.

LOI

milieu diffusant



Le vecteur *densité surfacique de courant thermique en volume* \vec{j}_{th} est défini par

DÉF

- $$\delta Q = \vec{j}_{\text{th}} \cdot d\vec{S} dt \quad \text{où :}$$
- $d\vec{S}$ est le vecteur surface de la surface à travers laquelle se fait l'échange δQ ;
 - δQ est le transfert thermique dans le sens de $d\vec{S}$;
 - dt est la durée du transfert.

En notant φ_q le flux surfacique de 1 vers 2 et \vec{n}_{12} le vecteur normal dirigé de 1 vers 2, nous avons

LOI

$$\varphi_q = \vec{j}_{\text{th}} \cdot \vec{n}_{12}$$

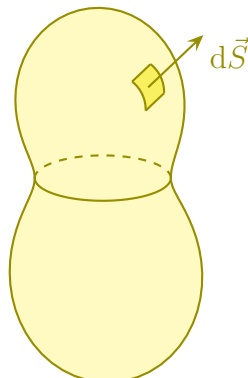
LOI

Le vecteur *densité surfacique de courant thermique volumique* \vec{j}_{th} est en W.m^{-2} .

Pour un système fermé, comme les vecteurs surface élémentaires sont orientés vers l'extérieur, nous avons

$$\delta Q_{\text{reçu}} = -\vec{j}_{\text{th}} \cdot d\vec{S} dt$$

LOI



LOI Lorsque le courant thermique en volume est uniforme, le transfert thermique algébrique à travers une surface \vec{S} non infinitésimale s'écrit

$$\delta Q = \vec{j}_{\text{th}} \cdot \vec{S} dt$$

LOI Dans le cas d'une diffusion thermique unidimensionnelle, la conservation de l'énergie se traduit par

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial j_{\text{th}}(x)}{\partial x} = \mathcal{P}$$

THÉORÈME DE GREEN – OSTROGRADSKI

LOI Pour un volume \mathcal{V} quelconque délimité par la surface \mathcal{S} nous avons

$$\oiint_{\mathcal{S}} \vec{j}(P,t) \cdot d\vec{S}_P = \iiint_{\mathcal{V}} \text{div } \vec{j}_{\text{th}} d\tau_P$$

div \vec{j}_{th} est appelé la *divergence* de \vec{j}_{th}

LOI La conservation de l'énergie lors d'une diffusion en trois dimension s'écrit

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_{\text{th}} = \mathcal{P}$$

DÉF Pour un volume élémentaire $d\tau$, le flux sortant d'un champ de vecteur \vec{A} à travers la surface délimitant $d\tau$ s'écrit

$$d\Phi \triangleq \text{div } \vec{A} \times d\tau$$

LOI En coordonnées **cartésiennes** la divergence d'un champ de vecteur $\vec{\xi}$ s'écrit

$$\text{div } \vec{\xi} = \frac{\partial \xi_x}{\partial x} + \frac{\partial \xi_y}{\partial y} + \frac{\partial \xi_z}{\partial z} \quad \text{où :}$$

ξ_x, ξ_y et ξ_z sont les composantes de $\vec{\xi}$ sur respectivement \vec{u}_x, \vec{u}_y et \vec{u}_z .

LOI La divergence est un opérateur vectoriel différentiel et

$$[\text{div } \vec{\xi}] = \frac{[\xi]}{\text{longueur}}$$

LOI Avec λ_1 et λ_2 des scalaires quelconques, nous avons

$$\text{div} \left(\lambda_1 \vec{\xi}_1 + \lambda_2 \vec{\xi}_2 \right) = \lambda_1 \text{div } \vec{\xi}_1 + \lambda_2 \text{div } \vec{\xi}_2$$

DÉF Un régime est dit *stationnaire* lorsqu'aucune grandeur ne dépend du temps.

LOI Dans le cas d'une diffusion unidimensionnelle sans terme de production et en régime stationnaire, la densité surfacique de courant thermique en volume est uniforme.

LOI La diffusion tridimensionnelle sans terme de production et en régime stationnaire se traduit par

$$\operatorname{div} \vec{j}_{\text{th}} = 0$$

LOI Dans le cas diffusion tridimensionnelle sans terme de production et en régime stationnaire, la densité surfacique de courant thermique en volume est à flux conservatif.

LOI DE FOURIER

LOI Pour un matériau usuel

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T \quad \text{où :}$$

- \vec{j}_{th} est le vecteur densité surfacique de courant thermique en volume ;
- $\lambda > 0$ est la *conductivité thermique* et dépend du matériau.

LOI L'unité de la conductivité thermique est

$$[\lambda] = \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

LOI La loi de FOURIER traduit le fait que l'énergie se déplace des zones chaudes vers les zones froides dans le cadre de la conduction thermique.

LOI Sauf précision explicite contraire, nous supposons *a priori* que la loi de FOURIER est valide.

L'équation de diffusion thermique unidimensionnelle dans un matériau uniforme s'écrit

LOI
$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \mathcal{P}$$

- ρ est la masse volumique ;
- c est la capacité thermique massique ;
- λ est la conductivité thermique ;
- \mathcal{P} est la production volumique d'énergie.

L'équation de diffusion thermique unidimensionnelle dans un matériau uniforme et sans terme de source s'écrit

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad a = \frac{\lambda}{\rho c}$$

LOI

- ρ est la masse volumique ;
- c est la capacité thermique massique ;
- λ est la conductivité thermique ;
- a est le coefficient de *diffusivité thermique* en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

LOI L'équation de diffusion traduit le caractère irréversible du phénomène.

La distance caractéristique L de diffusion est :

LOI

- d'autant plus grande que la diffusivité a est grande ;
- proportionnelle à $\sqrt{\tau}$ où τ est le temps caractéristique : c'est un phénomène *lent*.

LOI Un régime est dit *permanent* lorsque le régime transitoire est terminé.

Dans le cas d'un régime permanent stationnaire, le champ de température dépend :

LOI

- de la conductivité (vs. la diffusivité) s'il y a des sources ;
- uniquement des conditions aux limites s'il n'y a pas de source.

L'équation de diffusion thermique en 3D s'écrit

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \Delta T = \mathcal{P}$$

LOI

- ρ est la masse volumique ;
- c est la capacité thermique massique ;
- λ est la conductivité thermique ;
- \mathcal{P} est la production volumique d'énergie.

Le *laplacien* noté Δ est défini par

$$\Delta = \text{div } \overrightarrow{\text{grad}}$$

En coordonnées **cartésiennes** le laplacien de $T(x,y,z)$ s'écrit

$$\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

LOI

Par notation le vecteur *nabla* $\overrightarrow{\nabla}$ est tel que :

DÉF

- $\overrightarrow{\text{grad}} T = \overrightarrow{\nabla} T$;
- $\text{div } \vec{j}_{\text{th}} = \overrightarrow{\nabla} \cdot \vec{j}_{\text{th}}$;
- $\Delta T = \nabla^2 T$.

Dans le système de coordonnées cartésiennes, le vecteur nabla peut être vu comme

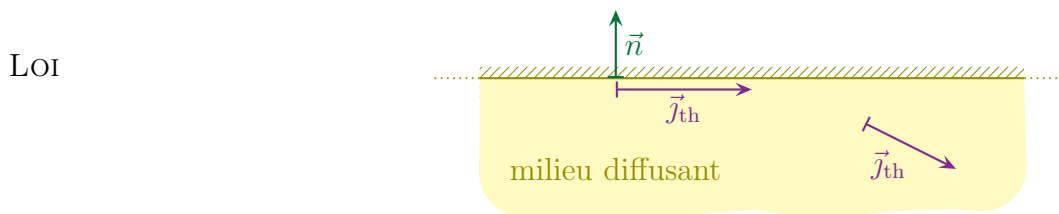
LOI

$$\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

LOI À l'échelle mésoscopique, la température est une fonction continue de l'espace.

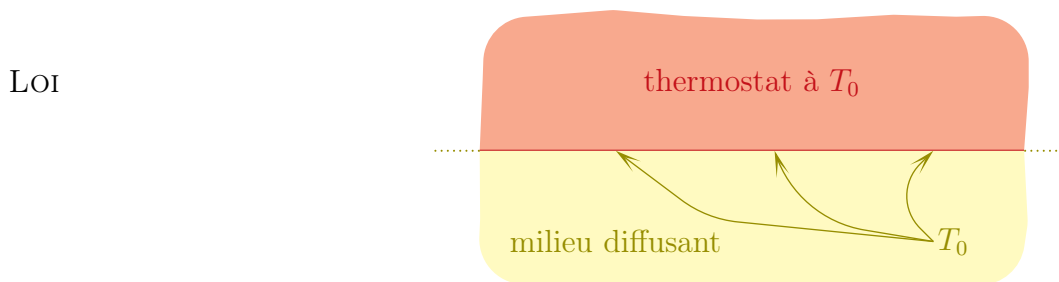
LOI À l'échelle mésoscopique, la densité surfacique de courant thermique en volume est une fonction continue de l'espace.

Au niveau d'une paroi adiabatique, nous avons $\vec{j}_{\text{th}} \cdot \vec{n} = 0$ où \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface



La température de surface d'un milieu en contact avec un thermostat est imposée par le thermostat.

$$T_{\text{milieu diffusant}}(\text{à la surface}) = T_{\text{thermostat}}$$

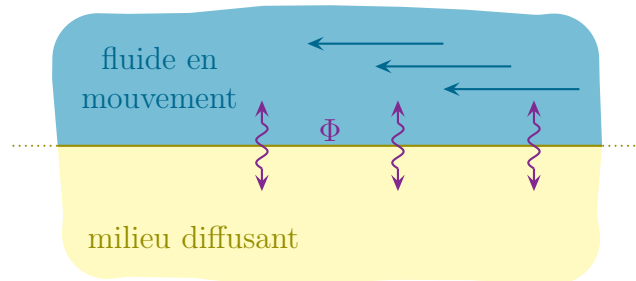


Entre un milieu diffusif et un milieu fluide en mouvement, le flux thermique dit *conducto-convectif* s'écrit

$$\Phi = \pm h S (T_{\text{fluide}} - T_{\text{surface}}) \quad \text{où :}$$

- h dépend du matériau, du fluide **et** de la vitesse du fluide ;
- S est la surface d'échange ;
- Φ est en watt.

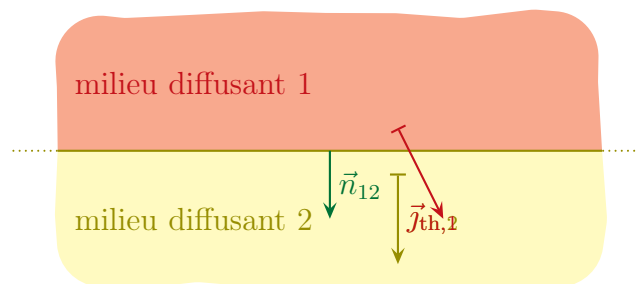
LOI



Entre deux milieux diffusifs, il y a toujours continuité du flux thermique.

$$\Phi_{\text{qui sort de 1}} = \Phi_{\text{qui rentre dans 2}} \quad \text{ou} \quad \vec{j}_{\text{th},1} \cdot \vec{n}_{12} = \vec{j}_{\text{th},2} \cdot \vec{n}_{12} =$$

LOI



LOI

À l'échelle mésoscopique, la température et la densité surfacique de courant thermique en volume sont des champs continus de l'espace.

LOI

Nous pourrions parler de résistance thermique dans un phénomène de diffusion :

- en régime permanent stationnaire ;
- sans terme de source.

Un milieu diffusant dont les limites sont aux températures T_1 et T_2 :

DÉF

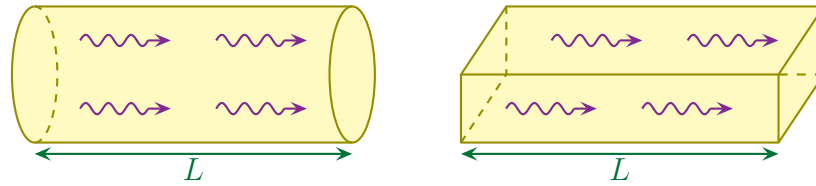
- a une *résistance thermique* R_{th} telle que $R_{\text{th}} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi_{1 \rightarrow 2}}$;
- a une *conductance thermique* G_{th} telle que $G_{\text{th}} = \frac{\Phi_{1 \rightarrow 2}}{T_1 - T_2}$.

R_{th} et G_{th} sont indépendants de $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ et $T_1 - T_2$

La résistance thermique d'un milieu diffusif unidimensionnel de longueur ℓ , de section S et de conductivité λ s'écrit

$$R_{\text{th}} = \frac{1}{\lambda} \frac{\ell}{S}$$

LOI



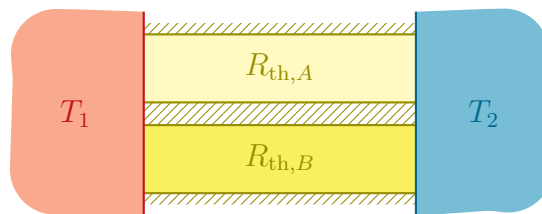
Il est possible de transposer un problème de diffusion en un problème électrique dès lors que :

LOI

- le régime est permanent stationnaire ;
- il n'y a pas de terme de source.

Deux milieux diffusifs A et B sont en *parallèle* lorsque leurs extrémités sont en contact avec les mêmes thermostats.

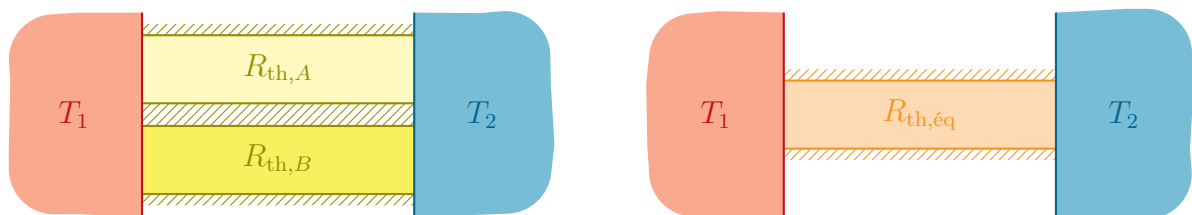
DÉF



Deux milieux A et B diffusifs en parallèle sont équivalents à un seul milieu diffusif de résistance thermique $R_{\text{th,éq}}$ tel que

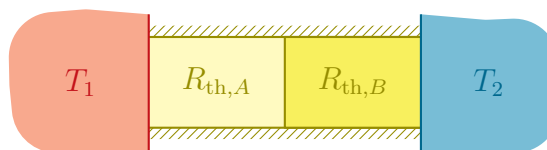
$$\frac{1}{R_{\text{th,éq}}} = \frac{1}{R_{\text{th,A}}} + \frac{1}{R_{\text{th,B}}}$$

LOI



Deux milieux diffusifs A et B sont en *série* lorsqu'ils sont mis bout à bout.

DÉF



Deux milieux A et B diffusifs en série sont équivalents à un seul milieu diffusif de résistance thermique $R_{th,éq}$ tel que

$$R_{th,éq} = R_{th,A} + R_{th,B}$$

LOI



II – Diffusion de particules

DÉF

Le *mouvement brownien* est une marche aléatoire d'une particule ou d'un objet suffisamment petit pour être sensible aux chocs avec les particules du milieu en mouvement à cause de l'agitation thermique.

- ◇ Notons que le mouvement brownien existe aussi dans les solides même si, évidemment, c'est beaucoup plus lent.
- ◇ C'est cette marche aléatoire qui va être à l'origine de la diffusion particulaire.

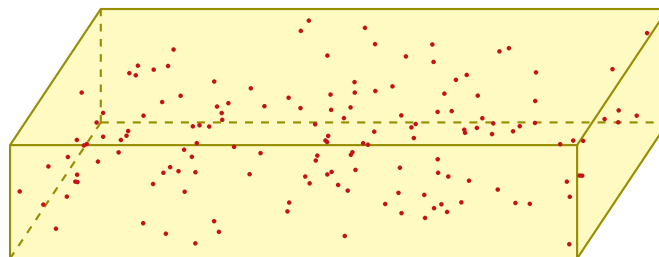
II.0.i – exemples de phénomènes

- ◇ Dans le quotidien, il y a la tache d'encre sur un tissu ou un buvard : les molécules colorées, entraînées par le liquide, diffusent à travers les fibres du tissu.
- ◇ Dans l'industrie, le phénomène de diffusion est utilisé :
 - dans le dopage du silicium, dopage nécessaire à la fabrication de composants électroniques dont l'utilité se passe de commentaire ;
 - dans les réacteurs nucléaires.
- ◇ Au niveau physiologique l'influx nerveux est régi par des phénomènes de diffusion qui, à l'échelle microscopique peuvent donc devenir « rapides ».

II.1 – Bilan moléculaire

II.1.i – modélisation

- ◇ Considérons un milieu matériel globalement immobile dans lequel se trouvent des particules intéressantes.



- ◇ Les particules intéressantes sont celles dont nous suivons la diffusion.

★ densité particulaire

◇ Pour suivre les particules diffusantes, nous allons utiliser la densité particulaire.

.....

La *densité particulaire* n^* est définie par $dN = n^* d\tau$ où dN est le nombre de particules intéressantes dans le volume $d\tau$.

DÉF

n^* est en m^{-3}

◇ D'autres fois nous utiliserons la concentration en mol.L^{-1} ou en mol.m^{-3} pour suivre le mouvement des particules intéressantes.

◇ Parfois, mais pas toujours, nous rencontrerons la notation n pour la densité particulaire mais cela risque d'occasionner une collision de notation entre

→ la densité particulaire n en m^{-3} ;

→ la quantité de matière n en mol ;

→ la concentration de matière n en mol.m^{-3} .

◇ Dans la mesure du possible, nous utiliserons la notation n^* pour éviter autant que possible les ambiguïtés.

★ courant particulaire

◇ Tout comme il existe une densité surfacique de courant thermique en volume, nous allons introduire un vecteur \vec{j}_n caractérisant le mouvement des molécules diffusantes.

.....

Le vecteur *densité surfacique de courant de particules en volume* \vec{j}_n est défini par

DÉF

$$\delta N = \vec{j}_n \cdot d\vec{S} dt \quad \text{où :}$$

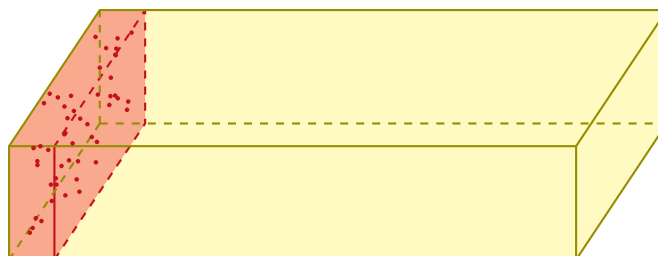
→ $d\vec{S}$ est le vecteur surface de la surface à travers laquelle passent les particules ;

→ δN est le nombre de particules qui passent pendant dt dans le sens de $d\vec{S}$.

II.1.ii – bilan particulaire 1D

★ situation

◇ Imaginons la situation suivante : dans un tube transparent scellé (pour éviter les phénomènes de convection) un peu de gaz particulier est introduit à une extrémité.

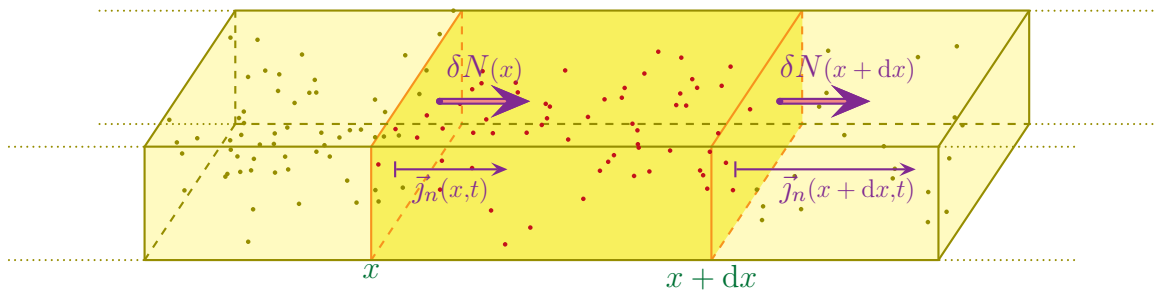


◇ Nous savons qu'à terme sa concentration sera homogène mais comment décrire l'évolution de la concentration ?

★ approche mésoscopique

◇ Étant donné que le rayon du tuyau est bien plus faible que sa longueur, nous pouvons supposer l'homogénéité sur une section et donc décrire le nombre de particules uniquement en fonction de l'abscisse.

- ◇ Comme le nombre de particules varie en espace et en temps, pour faire un bilan de particules nous allons utiliser une approche mésoscopique.
- ◇ Commençons par zoomer.



- ◇ Nous allons faire un bilan de particules sur \mathcal{S} { la tranche entre x et $x + dx$ } entre t et $t + dt$.
- 👉 *Remarque.* le système \mathcal{S} choisi n'est pas fermé. Et pour cause : il y a diffusion de particules. Toutefois comme nous n'allons pas écrire ni de lois mécaniques ni de lois thermodynamiques dessus, cela ne sera pas grave.
- ◇ Le bilan de particules sur \mathcal{S} peut se résumer sous la forme

VARIATION DANS LE TEMPS = ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE + CRÉATION EN VOLUME

★ variation dans le temps

- ◇ Il s'agit là de la variation du nombre de particules intéressantes contenues dans \mathcal{S} .
- ◇ En notant $N(t)$ le nombre de particules contenues dans \mathcal{S} à l'instant t nous avons tout de suite, par définition de la densité particulaire

$$N(t) = n^*(t) d\tau$$

- ◇ Ce qui donne

$$\delta N_{\text{var}} = N(x, t+dt) - N(x, t) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = (n^*(x, t+dt) - n^*(x, t)) d\tau$$

- ◇ Avec un développement limité à l'ordre 1 de $n^*(x, t+dt)$ nous avons

$$n^*(x, t+dt) = n^*(x, t) + dt \times \frac{\partial n^*}{\partial t}(x, t)$$

- ◇ Ce qui donne finalement

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \frac{\partial n^*}{\partial t}(x, t) d\tau dt$$

★ échange à travers la surface

- ◇ Dans l'exemple choisi les particules ne peuvent évoluer (diffuser) que le long du tube donc les échanges ne se font qu'à deux endroits.
- ◇ Le terme d'échange se réduit donc à la somme de deux termes

$$\delta N_{\text{éch}} = \delta N_{\text{qui rentre en } x} + \delta N_{\text{qui rentre en } x + dx}$$

- ◇ En notant S la section du tube, la notion de densité surface de courant de particules en volume nous permet d'arriver à (attention aux signes)

$$\delta N_{\text{qui rentre en } x} = +j_n(x, t) S dt \quad \text{et} \quad \delta N_{\text{qui rentre en } x + dx} = -j_n(x + dx, t) S dt$$

◇ En rassemblant nous arrivons à

$$\delta N_{\text{éch}} = j_n(x,t) S dt - j_n(x+dx,t) S dt$$

◇ Avec un développement limité à l'ordre 1 de $n(x+dx,t)$ nous avons

$$j_n(x+dx,t) = j_n(x,t) + dx \times \frac{\partial j_n}{\partial x}(x,t)$$

◇ Ce qui conduit à

$$\text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} = -\frac{\partial j_n}{\partial x}(x,t) \times S dx dt$$

★ production en volume

- ◇ Comme nous le savons, il n'est pas possible de « créer » des particules, quoique cela puisse encore être discutable à l'échelle nucléaire.
- ◇ En revanche il est très facile avec la chimie de transformer une particule inintéressante du substrat en une particule intéressante qui diffuse.
- ◇ Comme nous ne comptons que les particules intéressantes, celles-ci sembleront apparaître alors qu'au fond il n'en est rien.

LOI Les phénomènes à l'origine de la « création » de particules diffusantes sont les réactions chimiques et nucléaires.

◇ Nous pouvons alors définir un taux de création en volume.

.....
 DÉF Le *taux de création volumique* de particules σ est tel que

$$\delta N_{\text{créé}} = \sigma d\tau dt$$

- ◇ Normalement l'unité de σ est $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ si le bilan est particulaire mais si le décompte se fait en mol, il est possible d'avoir σ en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.
- ◇ Dans ces conditions la partie création s'écrit immédiatement

$$\text{CRÉATION EN VOLUME} = \sigma(x,t) d\tau dt$$

★ rassemblement

◇ En rassemblant les trois termes de variation, échange et création nous avons déjà

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) d\tau dx = -\frac{\partial j_n}{\partial x}(x,t) \times S dx d\tau + \sigma(x,t) d\tau dx$$

◇ En remarquant que $d\tau = S dx$ nous avons

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) dx = -\frac{\partial j_n}{\partial x}(x,t) dx + \sigma(x,t) dx$$

◇ Et donc finalement

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial j_n}{\partial x}(x,t) = \sigma(x,t)$$

La loi de conservation des particules, appelée aussi *équation de continuité* s'écrit, dans le cas d'une diffusion unidimensionnelle

LOI

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial j_n}{\partial x}(x,t) = \sigma(x,t)$$

◇ Nous reconnaissons là une équation de conservation avec :

- un couplage des variations spatio-temporelles ;
- une dérivée simple en temps et en espace.

II.1.iii – bilan particulaire 3D

★ approche globale

◇ Nous allons cette fois établir l'équation de continuité mais dans un cas plus général.

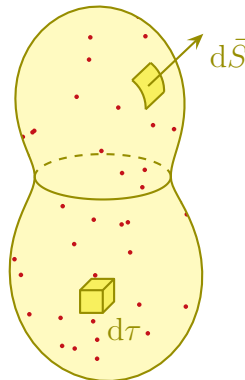
◇ Cela nous amènera sans surprise au résultat suivant.

La loi de conservation des particules, appelée aussi *équation de continuité* s'écrit, dans le cas général

LOI

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) + \text{div } j_n(x,t) = \sigma(x,t)$$

◇ Reprenons la démonstration et commençons par considérer un volume \mathcal{V} quelconque mais fixe dans le temps.



◇ Faisons un bilan de particules pour ce volume \mathcal{V} entre les instants t et $t + dt$.

VARIATION DANS LE TEMPS = ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE + CRÉATION EN VOLUME

★ variation dans le temps

◇ À un instant t quelconque, la quantité totale $N(t)$ de particules contenues dans le volume \mathcal{V} s'écrit, par extensivité

$$N(t) = \iiint_{P \in \mathcal{V}} dN_P \quad \rightsquigarrow \quad N(t) = \iiint_{P \in \mathcal{V}} dn^*(P,t) d\tau_P$$

◇ La variation du nombre de particules s'écrit donc, en utilisant un développement limité

$$\delta N_{\text{var}} = N(t+dt) - N(t) \quad \text{et} \quad N(t+dt) = N(t) + dt \times \frac{dN}{dt}(t) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = \frac{dN}{dt}(t) dt$$

- ◇ Remarquons qu'ici la dérivée temporelle est bien droite.
- ◇ Avec l'expression de $N(t)$ cela donne

$$\frac{d}{dt} \left(\iiint_{P \in \mathcal{V}} n^*(P,t) d\tau_P \right) dt$$

- ◇ Et comme le domaine d'intégration \mathcal{V} ne dépend pas du temps, il est possible de « rentrer » la dérivée sous le signe somme ce qui donne

$$\delta N_{\text{var}} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \frac{\partial n^*}{\partial t}(P,t) d\tau_P dt$$

- ◇ Et finalement

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} d \frac{\partial n^*}{\partial t}(P,t) d\tau_P dt$$

★ échange à travers la surface

- ◇ Pas de surprise ici : la totalité des particules qui rentrent dans le volume est la somme des particules qui rentrent par chaque portion de surface

$$\delta N_{\text{éch}} = \oint_{P \in \mathcal{S}} \delta^2 N_{\text{éch},P}$$

- ◇ En faisant attention au sens conventionnel du vecteur surface, nous avons

$$\delta^2 N_{\text{éch},P} = -\vec{j}_n(P,t) \cdot d\vec{S} dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{éch}} = -\oint_{P \in \mathcal{S}} \vec{j}_n(P,t) \cdot d\vec{S} dt$$

- ◇ Et en faisant jouer GREEN – OSTROGRADSKI

$$\delta N_{\text{éch}} = - \iiint_{P \in \mathcal{V}} \text{div } \vec{j}_n(P,t) d\tau dt$$

- ◇ Ce qui donne finalement

$$\text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} = - \iiint_{P \in \mathcal{V}} \text{div } \vec{j}_n(P,t) d\tau dt$$

★ production en volume

- ◇ En utilisant l'extensivité de la production, nous avons tout de suite

$$\delta N_{\text{créé}} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \delta^2 N_{\text{créé},P} \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{créé}} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \sigma(P,t) d\tau dt$$

- ◇ Ce qui conduit à

$$\text{CRÉATION EN VOLUME} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \sigma(P,t) d\tau dt$$

★ **rassemblement**

◇ En rassemblant nous avons d'abord

$$\iiint_{P \in \mathcal{V}} \frac{\partial n^*}{\partial t}(P,t) d\tau_P dt = - \iiint_{P \in \mathcal{V}} \operatorname{div} \vec{j}_n(P,t) d\tau dt + \iiint_{P \in \mathcal{V}} \sigma(P,t) d\tau dt$$

◇ Comme le volume \mathcal{V} est le même pour les trois sommes, nous pouvons les regrouper en une seule

$$\iiint_{P \in \mathcal{V}} \left(\frac{\partial n^*}{\partial t}(P,t) + \operatorname{div} \vec{j}_n(P,t) - \sigma(P,t) \right) d\tau_P dt = 0$$

◇ Et comme ce résultat est nul **quel que soit** le volume \mathcal{V} c'est que l'intégrande est nul donc

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_n - \sigma = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_n = \sigma$$

◇ Ce qui est bien le résultat attendu.

II.2 – Équation de diffusion particulière

II.2.i – loi de FICK

◇ Tout comme pour la diffusion thermique, pour obtenir l'équation de diffusion particulière il manque la loi qui explique comment les particules « bougent », *i.e.* la loi qui explique comment fonctionne \vec{j}_n .

★ **énoncé**

◇ Pas de surprise, elle ressemble à la loi de FOURIER.

LOI DE FICK

Dans un milieu diffusant, la densité surfacique de courant de particules en volume s'écrit

$$\text{LOI} \quad \vec{j}_n = -D \overrightarrow{\operatorname{grad}} n^* \quad \text{où :}$$

→ n^* est la densité particulière en m^{-3} ;

→ D est le coefficient de diffusivité en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

◇ Pour l'unité de D nous avons en effet

$$\delta N = \vec{j}_n \cdot d\vec{S} dt \quad \rightsquigarrow \quad = \frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

◇ Et ainsi

$$[D \overrightarrow{\operatorname{grad}} n^*] = [D] \times \frac{1}{\text{m}^4} \quad \rightsquigarrow \quad [D] = \frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \times \text{m}^4 \quad \rightsquigarrow \quad = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

★ **interprétation, limites**

◇ L'interprétation est globalement la même que pour la diffusion thermique :

→ le courant de particule \vec{j}_n est dirigé vers les zones de densité basse ;

→ la diffusion tend à uniformiser n^* .

◇ Les limites sont elles aussi analogues à celles de la loi de de FOURIER :

→ il ne faut pas un gradient de densité trop important ou d'évolution temporelle trop rapide ;

→ le milieu qui sert de support à la diffusion doit être isotrope.

★ quelques valeurs

- ◇ Dans un gaz au repos (donc sans convection) le coefficient D va de 10^{-6} à 10^{-4} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.
- ◇ Dans un liquide, là aussi au repos, le coefficient D va de 10^{-12} à 10^{-8} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.
- ◇ Dans un solide, forcément au repos, le coefficient D va de 10^{-30} à 10^{-8} $\text{m}^2.\text{s}^{-16}$.
- ◇ Nous voyons donc que, suivant le substrat, il peut y avoir une variation de près de 26 ordres de grandeur en terme de diffusion entre celle qui se fait dans un gaz et celle qui a lieu dans un solide.

II.2.ii – équation de diffusion à 1D

★ partir de l'équation de continuité

- ◇ Rappelons l'équation de continuité en 1D

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} + \frac{\partial j_n}{\partial x} = \sigma$$

- ◇ La loi de FICK donne, en 1D

$$\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}} n^* \quad \rightsquigarrow \quad j_n = -D \frac{\partial n^*}{\partial x}$$

- ◇ Et donc en injectant l'un dans l'autre

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} = \sigma$$

L'équation de diffusion unidimensionnelle vérifiée par la densité particulaire n^* s'écrit, en notant D le coefficient de diffusivité

LOI

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} = \sigma$$

- ◇ Avec le cas particulier usuel

L'équation de diffusion unidimensionnelle vérifiée par la densité particulaire n^* s'écrit, en notant D le coefficient de diffusivité et lorsqu'il n'y a pas de terme de source

LOI

$$\frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial n^*}{\partial t}$$

★ approche qualitative

- ◇ Nous voyons tout de suite pourquoi dans le cas de la diffusion thermique nous distinguons la *conductivité* λ de la *diffusivité* a alors que ce n'est pas le cas pour la diffusion particulaire.
- ◇ En effet dans le cas de la diffusion particulaire il n'y a pas « d'inertie » particulaire alors qu'il existe une inertie thermique caractérisée par ρc .
- ◇ C'est là la « grande » différence entre les deux types de diffusion : dans le cas de la diffusion particulaire, D sera toujours une grandeur pertinente.
- ◇ Pour le reste, nous pouvons interpréter cette équation exactement de la même manière que nous l'avons fait pour la diffusion thermique :
 - il s'agit d'une loi linéaire ;
 - il s'agit d'une loi associée à un processus irréversible (à cause de la dérivée première en temps) ;
 - il s'agit d'une loi associée à un processus lent.

LOI Dans le cas de la diffusion particulaire, la longueur caractéristique de diffusion L est reliée à la durée caractéristique τ par l'intermédiaire du coefficient de diffusivité D par

$$L = \sqrt{D\tau}$$

◇ Cela vient directement de l'équation de diffusion particulaire sans source

$$\frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial n^*}{\partial t}$$

◇ En ordre de grandeur nous avons

$$\frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} \equiv \frac{n^*}{L^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{D} \frac{\partial n^*}{\partial t} \equiv \frac{n^*}{D\tau}$$

◇ Ce qui donne bien

$$\frac{n^*}{L^2} = \frac{n^*}{D\tau} \quad \rightsquigarrow \quad L^2 = D\tau$$

★ interprétation en terme de mouvement

🌀 imprévisible au niveau moléculaire – marche au hasard

- ◇ Comme nous l'avons expliqué au début de cette partie, la diffusion particulaire est liée au mouvement brownien.
- ◇ En fait, il est tout à fait possible de retrouver l'équation de diffusion en modélisant le comportement d'une particule par une *marche au hasard*¹.
- ◇ Le fait même que cette marche *aléatoire* modélise un phénomène de diffusion explique pourquoi ce dernier est irréversible.
- ◇ En effet le caractère « aléatoire » de la marche d'une molécule implique qu'il n'est pas possible de prévoir le pas « juste suivant » de la molécule : elle devient imprévisible.
- ◇ Sauf que si le mouvement devient imprévisible « vers le futur » c'est qu'il est imprévisible « vers le passé » et donc qu'il est impossible d'aller spécifiquement et naturellement vers le passé.
- ◇ Quand un phénomène ne peut pas naturellement revenir sur ses pas, c'est qu'il est intrinsèquement irréversible!
- ◇ Le détail « amusant » c'est qu'il est irréversible parce qu'aléatoire (et donc imprévisible) au niveau microscopique mais il est parfaitement prédictible au niveau méso et macroscopique!
- ◇ Il s'agit là d'un effet des grands nombres : plus il y a de phénomènes aléatoires, plus leurs comportement d'ensemble est prévisible.

🌀 prévisible au niveau mésoscopique – vitesse d'ensemble

- ◇ S'il n'est pas possible de regarder précisément comment chaque particule bouge lors de la diffusion, nous pouvons néanmoins associer à l'ensemble de ces particules une vitesse globale (ou vitesse d'ensemble) de diffusion.

1. Le modèle le plus simple consiste à prendre un axe infini découpé en cases de même taille a . Une particule saute à tous les instants $n t_0$ (n entier) d'une case avec une probabilité $1/2$ pour la droite et $1/2$ pour la gauche. Après un développement limité en a et t_0 considérés comme petits, le lecteur pourra montrer que la probabilité de présence obéit à l'équation de diffusion.

Lors d'un phénomène de diffusion, les particules diffusantes ont une vitesse moyenne \vec{v}_{diff} telle que

Loi

$$\vec{j}_n = n^* \vec{v}_{\text{diff}} \quad \text{où :}$$

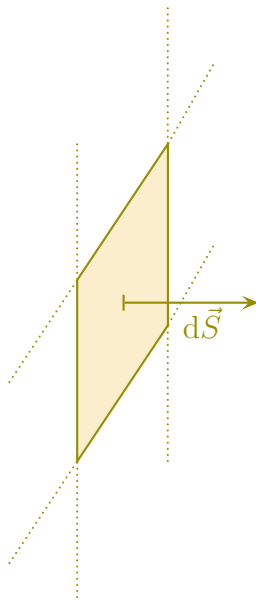
→ n^* est la densité particulaire ;

→ \vec{j}_n est la densité surfacique de courant de particule en volume.

◇ Pour montrer ce résultat, nous allons montrer que le nombre de particules qui traverse une surface dS durant dt s'écrit

$$\delta N_{\text{qui traverse}} = n^* \vec{v}_{\text{diff}} \cdot d\vec{S} dt$$

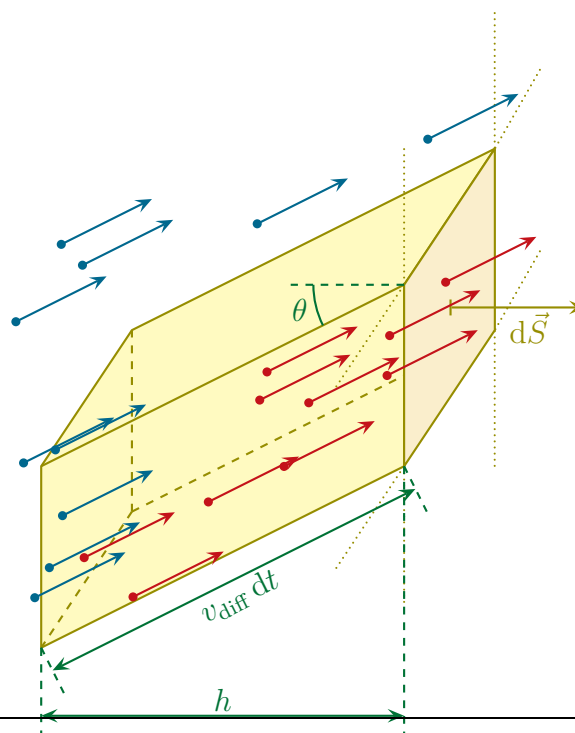
◇ Pour cela considérons une surface dS caractérisé par le vecteur surface $d\vec{S}$



◇ Comptons le nombre $\delta N_{\text{qui traverse}}$ de particules qui passe à travers dS durant dt .

◇ Pour simplifier considérons que toutes les particules ont la même vitesse \vec{v}_{diff} .

◇ Dans ces conditions **toutes** les particules, où qu'elles soient, avanceront de $v_{\text{diff}} dt$.



- ◇ Seules celles (en rouge) qui sont dans le cylindre repéré ci-dessus pourront passer. Les autres (en bleu), ne passeront pas à travers la surface ou ne n'y passeront pas durant dt
- ◇ Or le volume d'un cylindre ne dépend pas de son inclinaison mais seulement de sa hauteur comme l'illustre un simple paquet de cartes



- ◇ Le volume du cylindre dans lequel doivent se trouver les particules vaut donc

$$d\tau = dS \times h \quad \text{et} \quad h = v_{\text{diff}} dt \cos \theta \quad \rightsquigarrow \quad d\tau = dS \times v_{\text{diff}} dt \cos \theta$$

- ◇ Et dans ce volume, le nombre de particules diffusant s'écrit

$$\delta N_{\text{dans } d\tau} = n^* d\tau \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{dans } d\tau} = n^* dS v_{\text{diff}} dt \cos \theta$$

- ◇ Donc finalement, le nombre de particules diffusantes qui traversent dS durant dt s'écrit

$$\delta N_{\text{qui traverse}} = \delta N_{\text{dans } d\tau} \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{qui traverse}} = n^* dS v_{\text{diff}} dt \cos \theta$$

- ◇ Soit, en notation vectorielle

$$\delta N_{\text{qui traverse}} = n^* \vec{v}_{\text{diff}} \cdot d\vec{S} dt$$

- ◇ Et par identification avec la définition de \vec{j}_n nous avons

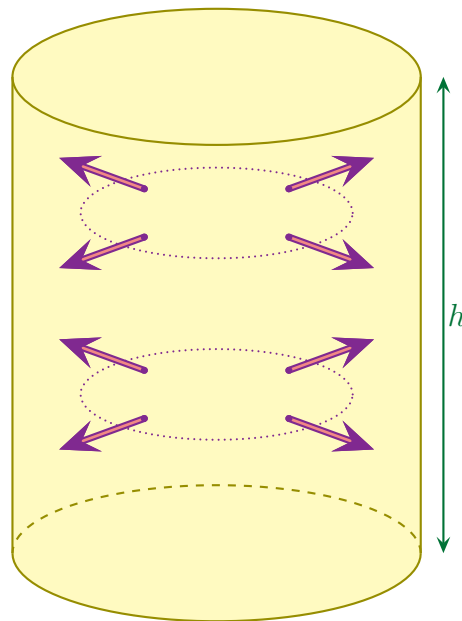
$$\delta N_{\text{qui traverse}} = \vec{j}_n \cdot d\vec{S} dt \quad \rightsquigarrow \quad \vec{j}_n = n^* \vec{v}_{\text{diff}}$$

II.2.iii – équation de diffusion directement en symétrie cylindrique

- ◇ Nous allons voir dans cette partie comment trouver l'équation de diffusion dans le cas particulier de la symétrie cylindrique (diffusion radiale) sans passer par les opérateurs vectoriels.

★ situation et analyse

- ◇ Imaginons une situation de diffusion radiale en symétrie cylindrique.
- ◇ Des particules ont été introduites dans un barreau de manière à diffuser lentement vers l'extérieur.
- ◇ Ce genre de procédé peut être utilisé pour la délivrance de produits médicamenteux sur de longues durées.

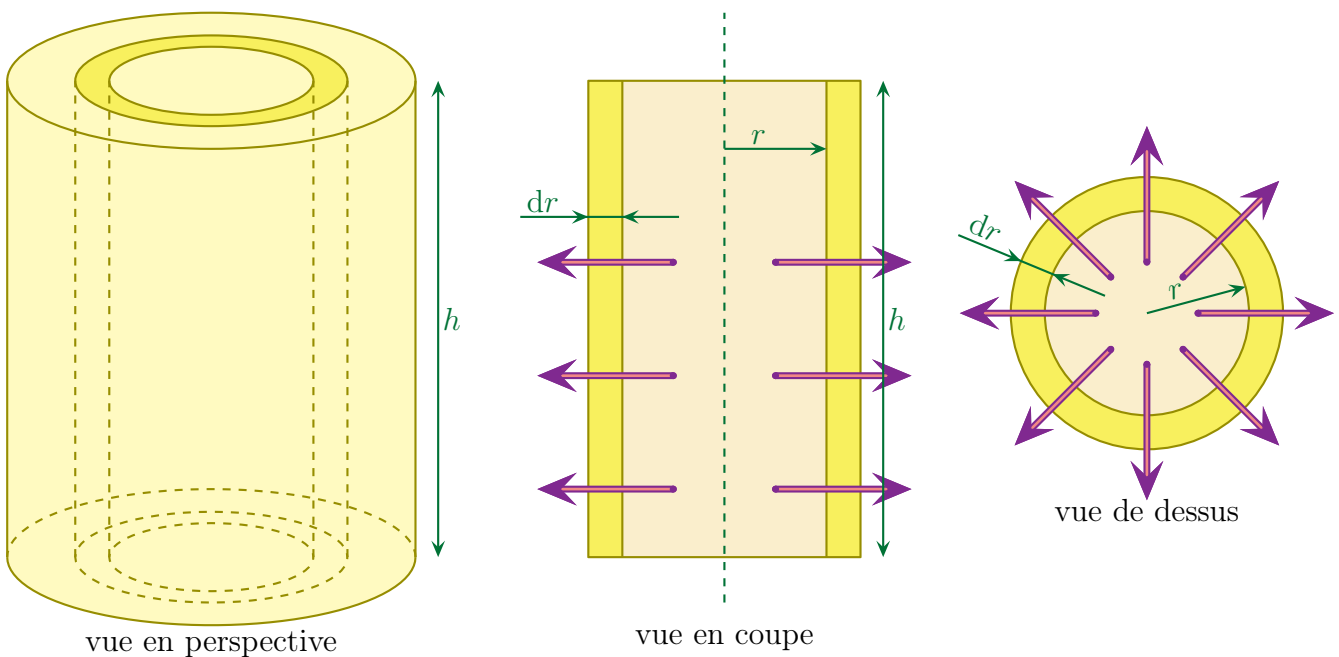


- ◇ Le dispositif est suffisamment grand pour pouvoir négliger les effets de bord.
- ◇ Analyse physique :
 - il s'agit d'un phénomène de diffusion ;
 - la diffusion est radiale donc le courant de particule est porté uniquement par \vec{u}_r ;
 - l'invariance par rotation et l'invariance par translation (ou plutôt la non prise en compte des effets de bord) permettent d'écrire que les grandeurs ne dépendent pas ni de z ni de θ .
- ◇ Analyse technique :
 - ne sachant pas si le terme de création est uniforme ou non, nous allons procéder à une approche mésoscopique ;
 - nous allons choisir un volume de contrôle respectant au mieux les symétries du problème.

★ un système particulier pour un bilan usuel

🕒 schéma

- ◇ Choisissons comme système \mathcal{S} le volume \mathcal{V} { cylindre creux de rayon r , d'épaisseur dr et de hauteur h }.



- ◇ Sur le schéma ci-dessus nous avons représenté qualitativement le courant de particules.
 ◇ Nous pouvons faire un bilan de particules pour \mathcal{V} entre t et $t + dt$.

VARIATION DANS LE TEMPS = ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE + CRÉATION EN VOLUME

🕒 variation dans le temps

- ◇ Comme le volume \mathcal{V} est suffisamment bien choisi pour être tel que la densité particulière y soit uniforme, nous pouvons dire qu'à l'instant t le nombre de particules qui y sont contenues s'écrit

$$N(t) = n^*(r,t) \times \mathcal{V} \quad \rightsquigarrow \quad N(t) = n^*(r,t) \times 2 \pi r dr h$$

- ◇ De même à $t + dt$

$$N(t + dt) = n^*(r,t + dt) \times 2 \pi r dr h$$

- ◇ La variation s'écrit donc

$$\delta N_{\text{var}} = N(t + dt) - N(t) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = (n^*(r,t + dt) - n^*(r,t)) 2 \pi r dr h$$

- ◇ Et avec un développement limité à l'ordre 1

$$n^*(r,t + dt) = n^*(r,t) + \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) \times dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) \times dt 2 \pi r dr h$$

- ◇ Finalement

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) \times dt 2 \pi r dr h$$

🕒 production en volume

- ◇ Encore une fois, comme le volume \mathcal{V} est uniforme puisqu'à $r = C^{\text{te}}$, nous avons tout de suite

$$\delta N_{\text{créé}} = \sigma(r,t) \times \mathcal{V} dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{créé}} = \sigma(r,t) \times 2 \pi r dr h dt$$

- ◇ Insistons : c'est à l'intérieur de \mathcal{V} que la production est uniforme. En prenant en compte la totalité du barreau le terme de production peut fort bien *a priori* dépendre de r et t .

- ◇ Ce qui donne

$$\text{CRÉATION EN VOLUME} = \sigma(r,t) \times 2 \pi r dr h dt$$

🕒 échange à travers la surface

- ◇ Nous avons affaire ici à 4 surfaces :

- une couronne au-dessus et en dessous ;
- la surface en r ;
- la surface en $r + dr$.

- ◇ Étant donné que la diffusion est radiale, il n'y a pas de particules qui passent à travers les couronnes du dessus et du dessous donc il reste

$$\delta N_{\text{reçu}} = \delta N_{\text{reçu en } r} + \delta N_{\text{reçu en } r + dr} + 0 + 0$$

- ◇ Comme il y a uniformité sur chacune des deux surfaces du courant de particules, nous avons

$$\delta N_{\text{reçu en } r} = +j_n(r,t) \times S(r) \quad \text{et} \quad N_{\text{reçu en } r+dr} = -j(r+dr,t) \times S(r+dr)$$

STOP Attention! Ici et contrairement au cas unidimensionnel l'aire de la surface d'échange dépend de la position!

◇ Cela n'empêche pas de faire un développement limité mais pas directement en $j_n(r)$

$$\delta N_{\text{reçu}} = f(r,t) dt - f(r+dr,t) dt \quad \text{avec} \quad f(r) = j_n(r) S(r) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial f}{\partial r}(r,t) dr dt$$

◇ Et ainsi

$$\delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n S)}{\partial r}(r,t) dr dt$$

◇ Et comme la surface $S(r)$ s'écrit $S(r) = 2\pi r h$ nous obtenons

$$\delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n 2\pi r h)}{\partial r}(r,t) dr dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n r)}{\partial r}(r,t) 2\pi dr dt h$$

◇ Et ainsi

$$= \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} = -\frac{\partial(j_n r)}{\partial r}(r,t) 2\pi dr dt h$$

🌀 rassemblement

◇ Le bilan de particules s'écrit donc

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) \times dt 2\pi r dr h = -\frac{\partial(j_n r)}{\partial r}(r,t) 2\pi dr dt h + \sigma(r,t) \times 2\pi r dr h dt$$

◇ Ce qui donne

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) + \frac{1}{r} \frac{\partial(j_n r)}{\partial r}(r,t) = \sigma(r,t)$$

◇ En faisant intervenir la loi de FICK nous avons ainsi

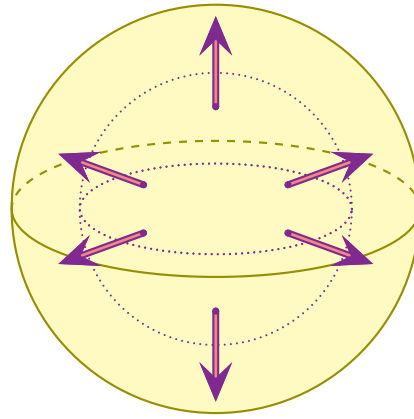
$$j_n(r,t) = -D \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) - D \times \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \times \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \right) = \sigma(r,t)$$

II.2.iv – équation de diffusion directement en symétrie sphérique

★ situation et analyse

◇ Nous allons considérer une situation similaire à la précédente mais différente dans la géométrie.

◇ Au lieu d'avoir un barreau diffusant, nous allons prendre une sphère diffusante avec une diffusion radiale.



◇ L'analyse physique est analogue :

- il s'agit d'un phénomène de diffusion ;
- la diffusion est radiale donc le courant de particule est porté uniquement par \vec{u}_r (mais ce n'est pas le même \vec{u}_r qu'en cylindrique) ;
- les deux invariances par rotation permettent d'écrire que les grandeurs ne dépendent pas ni de θ ni de φ .

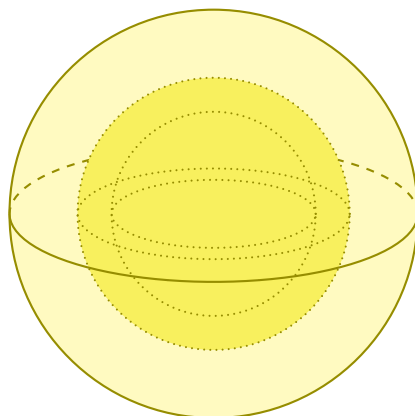
◇ Analyse technique :

- ne sachant pas si le terme de création est uniforme ou non, nous allons procéder à une approche mésoscopique ;
- nous allons choisir un volume de contrôle respectant au mieux les symétries du problème.

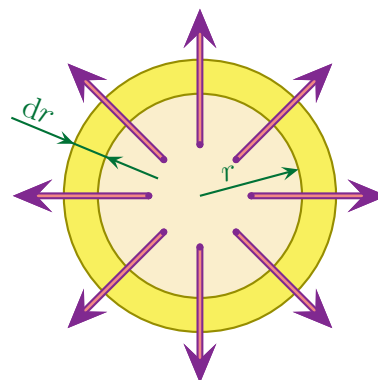
★ un système particulier pour un bilan usuel

🕒 schéma

◇ Choisissons comme système \mathcal{S} le volume \mathcal{V} { coquille creuse de rayon r et d'épaisseur dr }.



vue en perspective



vue en coupe

◇ Sur le schéma ci-dessus nous avons représenté qualitativement le courant de particules.

◇ Nous pouvons faire un bilan de particules pour \mathcal{S} entre t et $t + dt$ comme nous le faisons habituellement.

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} + \text{CRÉATION EN VOLUME}$$

🕒 variation dans le temps

◇ Comme le volume \mathcal{V} est suffisamment bien choisi pour être tel que la densité particulière y soit uniforme, nous pouvons dire qu'à l'instant t le nombre de particules qui y sont contenues s'écrit

$$N(t) = n^*(r,t) \times \mathcal{V} \quad \rightsquigarrow \quad N(t) = n^*(r,t) \times 4 \pi r^2 dr$$

◇ De même à $t + dt$

$$N(t + dt) = n^*(r,t + dt) \times \mathcal{V} 4 \pi r^2 dr$$

◇ La variation s'écrit donc

$$\delta N_{\text{var}} = N(t + dt) - N(t) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = (n^*(r,t + dt) - n^*(r,t)) 4 \pi r^2 dr$$

◇ Et avec un développement limité à l'ordre 1

$$n^*(r,t + dt) = n^*(r,t) + \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) \times dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) \times dt 4 \pi r^2 dr$$

◇ Finalement

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) \times dt 4 \pi r^2 dr$$

🕒 production en volume

◇ Encore une fois, comme le volume \mathcal{V} est uniforme puisqu'à $r = C^{\text{te}}$, nous avons tout de suite

$$\delta N_{\text{créé}} = \sigma(r,t) \times \mathcal{V} dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{créé}} = \sigma(r,t) \times 4 \pi r^2 dr dt$$

◇ Ce qui donne

$$\text{CRÉATION EN VOLUME} = \sigma(r,t) \times 4 \pi r^2 dr dt$$

🕒 échange à travers la surface

◇ Ici, la situation est plus simple que pour le barreau puisque le volume considéré n'est constitué que des deux surfaces en r et en $r + dr$.

◇ Comme il y a uniformité sur chacune des deux surfaces du courant de particules, nous avons

$$\delta N_{\text{reçu en } r} = +j_n(r,t) \times S(r) \quad \text{et} \quad N_{\text{reçu en } r + dr} = -j(r + dr,t) \times S(r + dr)$$

STOP **Attention!** Ici aussi, comme pour la diffusion radiale cylindrique, l'aire de la surface d'échange dépend de la position!

◇ Cela n'empêche toujours pas de faire un développement limité mais pas directement en $j_n(r)$

$$\delta N_{\text{reçu}} = f(r,t) dt - f(r + dr,t) dt \quad \text{avec} \quad f(r) = j_n(r) S(r) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial f}{\partial r}(r,t) dr dt$$

◇ Et ainsi

$$\delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n S)}{\partial r}(r,t) dr dt$$

◇ Et comme la surface $S(r)$ s'écrit $S(r) = 4 \pi r^2$ nous obtenons

$$\delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n 2\pi r^2)}{\partial r}(r,t) dr dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n r^2)}{\partial r}(r,t) 4\pi dr dt$$

◇ Et ainsi

$$= \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} = -\frac{\partial(j_n r^2)}{\partial r}(r,t) 4\pi dr dt$$

🔗 rassemblement

◇ Le bilan de particules s'écrit donc

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) \times dt 4\pi dr r^2 = -\frac{\partial(j_n r^2)}{\partial r}(r,t) 4\pi dr dt + \sigma(r,t) \times 4\pi dr dt r^2$$

◇ Ce qui donne

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(j_n r^2)}{\partial r}(r,t) = \sigma(r,t)$$

◇ En faisant intervenir la loi de FICK nous avons ainsi

$$j_n(r,t) = -D \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) - D \times \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \times \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \right) = \sigma(r,t)$$

II.2.v – équation de diffusion en 3D

◇ Aucune surprise.

L'équation de diffusion particulaire s'écrit

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} - D \Delta n^* = \sigma \quad \text{où :}$$

LOI

- D est le coefficient de diffusivité;
- n^* est la densité particulaire;
- σ est le taux de production volumique.

◇ Pour la redémontrer, il suffit de partir de l'équation de continuité en 3D

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_n = \sigma$$

◇ Ensuite, introduisons la loi de FICK et utilisons le fait que le matériaux soit homogène

$$\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}} n^* \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t} + \text{div} \left(-D \overrightarrow{\text{grad}} n^* \right) = \sigma \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t} + -D \text{div } \overrightarrow{\text{grad}} n^* = \sigma$$

◇ Et il ne reste plus qu'à reconnaître la définition du laplacien

$$\text{div } \overrightarrow{\text{grad}} () \stackrel{\text{not}}{=} \Delta () \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t} - D \Delta n^* = \sigma$$

◇ Dans les exemples précédents, nous avons pu mettre en équation la diffusion mais sans utiliser les opérateurs vectoriels divergence ou rotationnel.

◇ Cela ne signifie pas qu'il existe d'autres équations de diffusion mais bien que nous avons trouvé les expressions de ces opérateurs dans des géométries particulières.

★ laplacien en coordonnées cylindriques dans un cas particulier

◇ Dans le cas de la géométrie cylindre avec diffusion radiale, nous avons montré que

$$\operatorname{div} \vec{j}_n = \frac{1}{r} \frac{\partial(j_n r)}{\partial r}(r,t) \quad \text{et} \quad \Delta n^*(r,t) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \times \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \right)$$

◇ Il suffit pour cela de faire l'identification avec

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) + \operatorname{div} \vec{j}_n = \sigma(r,t) \quad \text{et} \quad \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) - D \Delta n^*(r,t) = \sigma(r,t)$$

★ laplacien en coordonnées cylindriques dans un cas particulier

◇ De même dans le cas de la géométrie sphérique avec diffusion radiale, nous avons montré que

$$\operatorname{div} \vec{j}_n = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(j_n r^2)}{\partial r}(r,t) \quad \text{et} \quad \Delta n^*(r,t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \times \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \right)$$

◇ Il suffit pour cela de faire l'identification avec

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) + \operatorname{div} \vec{j}_n = \sigma(r,t) \quad \text{et} \quad \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) - D \Delta n^*(r,t) = \sigma(r,t)$$

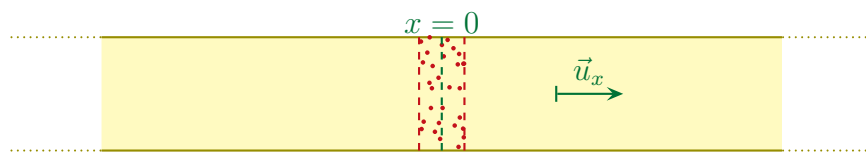
II.3 – Quelques solutions

II.3.i – tache d'encre – régime transitoire en 1D

★ situation

◇ Modélisons une tâche d'encre par une situation 1D.

◇ Imaginons qu'à l'instant $t = 0$ toutes les particules soient en $x = 0$ et qu'après elles sont « libres » de diffuser.



◇ Analyse physique :

- il s'agit là d'un phénomène de diffusion sans source ;
- le régime est non stationnaire, non permanent ;
- étant donné que la diffusion se fait en 1D, n^* sera une densité particulaire linéique en m^{-1} ;
- les grandeurs pertinentes sont N_0 le nombre total de particule diffusantes et D la diffusivité du matériau.

◇ Les contraintes auxquelles devra obéir la solution est :

- toutes les particules sont localisées en $x = 0$ à $t = 0$, *i.e.* $n^*(x \neq 0, 0) = 0$;
- le nombre total de particules ne change pas, *i.e.* $\int_{-\infty}^{+\infty} n^*(x,t) dx = N(t) = N_0 = \text{C}^{\text{te}}$.

★ **solution, représentation**

◇ Après des calculs sans grand intérêt physique, nous obtenons

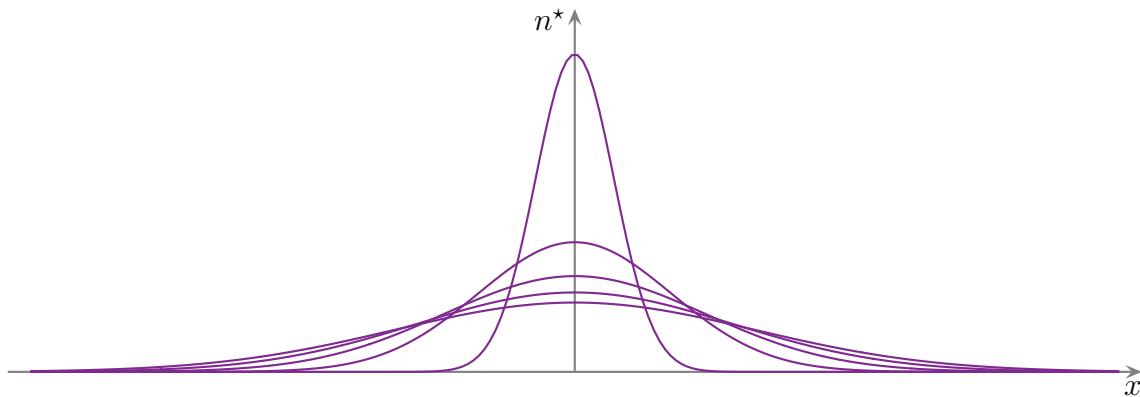
$$n^*(x,t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

◇ Nous constatons qu'il s'agit là d'une gaussienne (fonction que nous avons déjà rencontrée en optique) :

→ dont la valeur maximale est en $x = 0$ et décroît avec le temps ;

→ dont l'écart-type en $\sqrt{2Dt}$ augmente avec le temps.

◇ Voici la représentation de la solution pour différents instants régulièrement espacés.

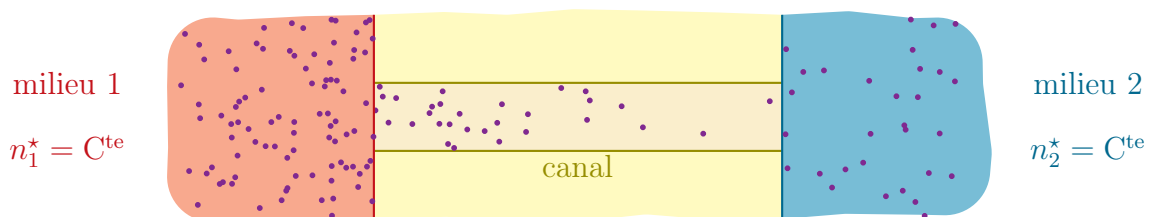


◇ Comme nous le savions, mais c'est toujours mieux de le vérifier, la distance caractéristique qui est ici l'écart-type, est proportionnelle à \sqrt{Dt} illustrant une fois de plus la lenteur du phénomène de diffusion.

II.3.ii – canal à ion – régime stationnaire 1D

◇ L'exemple ci-dessus est typique des phénomènes de diffusion au niveau moléculaire.

◇ Nous pouvons modéliser la paroi d'une cellule par un milieu imperméable à certains ions sauf au niveau de « canaux » dans lesquels ils diffusent.



◇ Les milieux à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule sont si grands que nous pouvons les considérer comme des réservoirs de concentration constantes.

◇ Dans ces conditions, si nous supposons le régime permanent stationnaire, comme la diffusion est en 1D, nous pouvons dire que la concentration à l'intérieur du canal est une fonction affine de l'espace ce qui donne, en respectant la continuité de la concentration en $x = 0$ et $x = e$

$$n^*(x) = n_1^* + \frac{n_2^* - n_1^*}{e} \times x$$

◇ Le flux de particules qui va du milieu ① vers le milieu ② s'écrit

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \vec{j}_n \cdot (S \vec{u}_x) \quad \text{avec} \quad \vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}} n^* \quad \rightsquigarrow \quad \Phi_{1 \rightarrow 2} = \frac{DS}{e} (n_1^* - n_2^*)$$

◇ Vérifions quand même la cohérence :

- si $n_1^* > n_2^*$ alors les particules vont de ① vers ② ;
 - plus la diffusivité est grand plus $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ est grand ;
 - plus la section S est grande plus $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ est grand ;
 - plus la longueur e du canal e est petite plus $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ est grand.
- ◇ Pour finir, interprétons microscopiquement ce dernier résultat « plus la longueur e du canal e est petite plus $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ est grand ».
- ◇ N'oublions pas que les particules qui diffusent marchent **au hasard**.
- ◇ Ainsi, plus le canal est long, plus il faut qu'une particule fasse de pas *dans le même sens* pour arriver à passer de l'autre côté.
- ◇ C'est comme, sur un série de « pile ou face », faire plus de « pile » que de « face » : moins il y a de lancers, plus statistiquement l'écart peut être grand.
- ◇ C'est ainsi que plus la distance à traverser s'allonge moins il est probable que les molécules y diffusent.