

Troisième partie

Les phénomènes de transport

Nous avons étudié précédemment les conditions de l'équilibre thermodynamique, en particulier dans les chapitres 6 et 7 ci-dessus où nous avons montré que l'équilibre est atteint lorsque, pour chaque espèce, le potentiel chimique est uniforme dans tous le volume qui lui est accessible.

Lorsque le potentiel chimique, μ , n'est pas uniforme, on dit qu'il présente un "**gradient**". Dans ce cas, partant d'un point P du milieu considéré, si nous nous déplaçons de $d\ell$, le potentiel chimique peut augmenter ou diminuer suivant la direction et le sens du déplacement. Déplaçons nous le long du vecteur unitaire \vec{u} , choisi de telle sorte que, $d\ell$ étant donné, la variation $d\mu$ du potentiel chimique soit maximale : \vec{u} est donc choisi de telle sorte que, dans un déplacement suivant \vec{u} à partir de P , le potentiel chimique μ varie le plus rapidement possible. On *définit alors le gradient* de μ au point P comme le vecteur $\vec{V} = \frac{d\mu}{d\ell}\vec{u}$. On utilise les notations $\vec{V} = \overrightarrow{\text{grad}}[\mu]$ ou $\vec{V} = \vec{\nabla}\mu$. Etant donnés trois axes orthogonaux (Ox, Oy, Oz) , de vecteurs unitaires $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$, On démontre la relation

$$\vec{\nabla}\mu = \frac{\partial\mu}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\mu}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\mu}{\partial z}\vec{k}$$

Dans une solution, la présence d'un gradient de potentiel chimique provoque des transports de matière qui peuvent éventuellement conduire à l'équilibre thermodynamique. Ce sont ces transports que nous nous proposons d'étudier ici.

Nous devons cependant en distinguer deux types : les transports qui accompagnent un déplacement d'ensemble, et ceux qui relèvent d'une diffusion. Les mouvements de convection d'une atmosphère constitue un exemple du premier type de transport, tandis que l'évaporation d'un liquide ou le mélange de deux gaz (voir le paragraphe 3.1.2) sont des exemples de diffusion. Notre intention est d'étudier les phénomènes du second type.

Les déplacements de matière peuvent s'accompagner de transports de diverses natures : transport de charges électriques ou transport d'impulsion par exemple. Les gradients de potentiel chimiques peuvent trouver leur origine dans des gradients de concentration ou des champs de forces dus à des gradients d'énergie potentielle (énergie potentielle électrostatique, énergie potentielle de pesanteur, etc.). Dans les chapitres qui suivent, nous considérons divers exemples.

Nous évoquerons également les transports de chaleur par conduction. Ceux-ci ne s'accompagnent pas toujours d'un transport de matière, mais ils sont cependant de même nature que les transports précédents dans la mesure où ils sont engendrés par des gradients de température.

Chapitre 9 LA DIFFUSION

Où l'on montre que la marche au hasard des molécules permet la diffusion d'un gaz dans un autre gaz, d'autant plus rapidement que les gradients de concentration sont élevés. -

Les lois de Fick.

9.1 Le contexte

Considérons deux compartiments adjacents contenant deux gaz différents, séparés par une paroi coulissante. Lorsqu'on fait glisser la paroi, les gaz "diffusent" de leur récipient d'origine vers le récipient voisin. La diffusion constitue un transport de matière d'un récipient vers l'autre ; c'est un processus lent et irréversible qui se produit également au sein des liquides, et même des solides.

Les solutions peuvent être rangées en trois catégories. Lorsque le soluté est divisé au maximum, il se présente sous forme de molécules ou d'ions dont la dimension n'excède pas quelques angström.

A l'opposé, le soluté peut se présenter sous la forme de poussières dont les dimensions atteignent une dizaine de microns. Les molécules de solvant sont animées d'une agitation thermique, désordonnée et incessante. Etant de dimensions modestes, les poussières restent en suspension sous l'effet des collisions qu'elles subissent de la part des molécules de solvant. Les hématies ou les leucocytes en suspension dans le plasma sanguin fournissent un exemple de ce type de solution. Le solvant peut aussi être un gaz ; le soluté peut être un brouillard ou une fumée, par exemple.

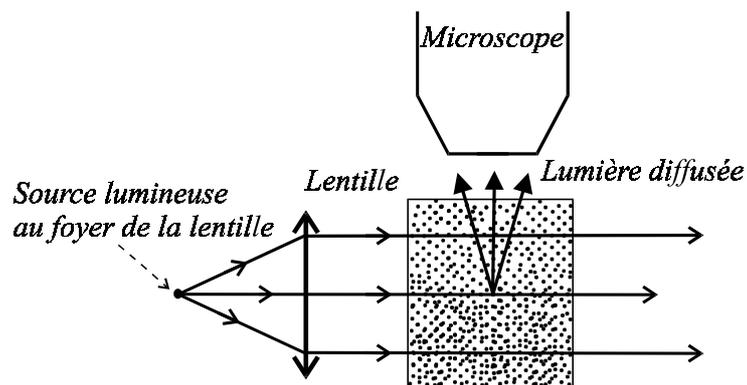


fig. 9.1 : Effet Tyndall.

Les solutions colloïdales se situent entre ces deux cas extrêmes. Le soluté est constitué de particules, protéines ou virus par exemple, dont les dimensions sont de l'ordre

de 10^{-7} m ou 10^{-8} m. De telles particules ne peuvent pas être observées par un microscope optique caractérisé par l'utilisation de la lumière visible dont la longueur d'onde λ est supérieure à $0,4 \mu\text{m}$. En effet, la longueur d'onde λ de la lumière utilisée détermine l'ordre de grandeur des détails les plus petits que l'on peut observer ; il n'est donc pas possible d'observer des particules en suspension de dimensions très inférieures à λ . De telles particules peuvent cependant diffuser la lumière dans toutes les directions ; c'est l'effet Tyndall. Elles apparaissent au microscope comme des points lumineux dont on peut suivre le mouvement (figure 9.1).

9.2 Mouvements Brownien, marche au hasard

En 1827, le botaniste Robert Brown observa des grains de pollen en suspension dans l'eau. Le mouvement observé était erratique. L'explication de ce "mouvement brownien" se trouve dans l'agitation thermique des molécules d'eau. Une observation similaire peut être effectuée dans l'air sur une particule de fumée. Entre deux collisions la particule a un mouvement rectiligne. Après un très grand nombre de collisions, la trajectoire observée est semblable à celle donnée figure 9.2

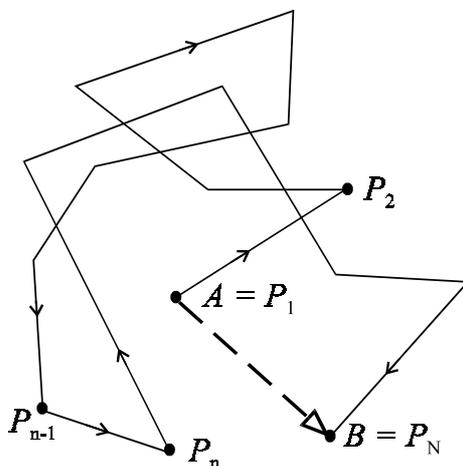


fig. 9.2

Remarquons qu'une "grosse" particule dans un fluide est soumise à de nombreuses collisions en même temps de la part des molécules du fluide, tandis qu'une particule de dimension moléculaire subit des collisions individuelles successives. L'effet des collisions est très différent dans les deux cas. Si la particule est un objet de dimension macroscopique, les multiples collisions se traduisent par l'apparition de pressions à la surface de l'objet, pressions qui engendrent la poussée d'Archimède. Par contre, si la particule est de dimension microscopique, chaque collision provoque une modification brutale de sa vitesse et par conséquent de la direction de son déplacement. Un cas intermédiaire est celui de poussières dans un rayon de lumière mais c'est le second cas que nous considérons ici (figure 9.2).

Dans un milieu où les collisions sont fréquentes, on peut considérer que chaque trajectoire commence et finit en un point de collision (ou pas très loin). En chaque point de collision, la trajectoire est caractérisée par la longueur et l'orientation du vecteur $\vec{\ell}_n = \overrightarrow{P_{n-1}P_n}$. Nous admettons que ces quantités suivent les mêmes lois de probabilités en chaque point de collision (homogénéité) et que les orientations de $\vec{\ell}_k$ sont équiprobables (isotropie). Le mouvement de la molécule constitue ce que l'on connaît alors sous la dénomination de "*marche au hasard*"

Posons $\vec{\delta} = \overrightarrow{AB}$. Les hypothèses précédentes impliquent $\langle \vec{\delta} \rangle = \vec{0}$. Ici nous notons $\langle G \rangle$ la moyenne[†] de la grandeur G .

La relation $\overrightarrow{AP}_n = \overrightarrow{AP}_{n-1} + \vec{\ell}_n$ implique $\overrightarrow{AP}_n^2 = \overrightarrow{AP}_{n-1}^2 + \vec{\ell}_n^2 + 2\ell_n \cdot AP_{n-1} \times \cos \theta_{n-1}$ où l'on a posé $\ell_n = \|\vec{\ell}_n\|$, $AP_{n-1} = \|\overrightarrow{AP}_{n-1}\|$, tandis que θ_{n-1} est l'angle des vecteurs $(\vec{\ell}_n, \overrightarrow{AP}_{n-1})$. Considérons la moyenne de \overrightarrow{AP}_n^2 ; il vient $\langle \overrightarrow{AP}_n^2 \rangle = \langle \overrightarrow{AP}_{n-1}^2 \rangle + \langle \vec{\ell}_n^2 \rangle + \langle 2\ell_n \cdot AP_{n-1} \times \cos \theta_{n-1} \rangle$. Les variables ℓ_n et θ_{n-1} sont indépendantes. L'isotropie implique $\langle \cos \theta_{n-1} \rangle = 0$. On en déduit $\langle 2\ell_n \cdot AP_{n-1} \times \cos \theta_{n-1} \rangle = 0$. La moyenne $\langle \vec{\ell}_n^2 \rangle = \langle \ell_n^2 \rangle$ est indépendante de n ; nous posons $\langle \vec{\ell}_n^2 \rangle = 3\bar{\ell}^2$. Par conséquent il vient $\langle \overrightarrow{AP}_n^2 \rangle = \langle \overrightarrow{AP}_{n-1}^2 \rangle + 3\bar{\ell}^2$, soit $\langle \overrightarrow{AP}_N^2 \rangle = \langle \overrightarrow{AP}_{N-1}^2 \rangle + 3\bar{\ell}^2 = \langle \overrightarrow{AP}_{N-2}^2 \rangle + 2 \times 3\bar{\ell}^2 = \dots = (N-1) \times 3\bar{\ell}^2$ où N est le nombre de collisions de la première subie en A à la dernière subie en B . Nous posons $\bar{\delta}^2 = \langle \overrightarrow{AB}^2 \rangle = \langle \overrightarrow{AP}_N^2 \rangle = 3(N-1)\bar{\ell}^2$.

Introduisons "**le temps de collision**" t_c qui représente la durée moyenne séparant deux collisions. C'est une quantité qui caractérise le milieu considéré et dont nous donnerons l'ordre de grandeur plus loin. La durée écoulée entre le début de l'expérience lorsque la molécule est en A et la fin de l'expérience quand la molécule est en B étant t , il vient $N-1 = t/t_c$. On en déduit

$$\bar{\delta}^2 = 3 \frac{t}{t_c} \bar{\ell}^2$$

Soit x, y, z les déplacements subis par la molécule pendant le temps t , suivant trois axes orthogonaux. Il vient $\bar{\delta}^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Compte tenu de l'isotropie on en déduit

$$\langle x \rangle = \langle y \rangle = \langle z \rangle = 0, \quad \langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \bar{\delta}^2 = \frac{t}{t_c} \bar{\ell}^2 = 2Dt \quad (9.1)$$

où D est le "**coefficient de diffusion**" (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) défini par la relation $D := \frac{\bar{\ell}^2}{2t_c}$

Considérons la marche au hasard de la molécule suivant l'axe des x . Posons, par convention, $x = 0$ à l'instant initial $t = 0$. Introduisons la probabilité $p(x, t)dx$ pour que l'abscisse de la molécule soit comprise entre x et $x + dx$ à l'instant t .

Entre deux collisions, l'abscisse varie de Δx . Supposons $t \gg t_c$. La variable x est alors une variable aléatoire, somme d'un très grand nombre de variables aléatoires Δx . La variance de Δx est $\bar{\ell}^2$, très inférieure à la variance de x dont la valeur est $\frac{t}{t_c} \bar{\ell}^2$. Dans ces conditions le théorème central limite (voir l'introduction de LP104) implique que x suit une loi normale : $p = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\bar{x})^2/(2s^2)}$ où \bar{x} est la moyenne de x et s^2 sa variance. Ici il vient

$$p(x, t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} e^{-x^2/(4Dt)} \quad (9.2)$$

[†]Voir en annexe I la définition des moyennes considérées ici

9.3 Ordres de grandeurs

Si nous assimilons les molécules à des points matériels, la probabilité d'une collision est nulle. Assimilons une molécule à une petite sphère de rayon R et de centre O . Considérons une autre molécule identique de centre M . Le repère propre de M est le repère dans lequel M est immobile. C'est ce repère que nous considérons. Les deux molécules entreront en collision si O passe à une distance de M inférieure à $2R$, c'est à dire si la surface $\sigma = \pi \times (2R)^2$, centrée en O et perpendiculaire à sa vitesse, rencontre M dans le déplacement de O .

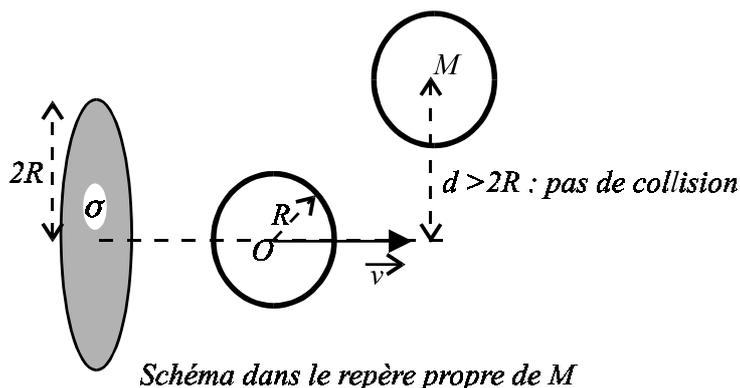


fig. 9.3

La surface σ est la "*section efficace de collision*". Le tableau ci-dessous donne quelques ordres de grandeurs du nombre de masse A , du rayon équivalent R et du coefficient de diffusion de quelques molécules (on prêtera attention aux unités de D).

diffusion dans l'air	température	$\frac{D}{\text{cm}^2 \text{s}^{-1}}$
hydrogène	0 °C	0,634
vapeur d'eau	8 °C	0,239
oxygène	0 °C	0,178
alcool	40 °C	0,137

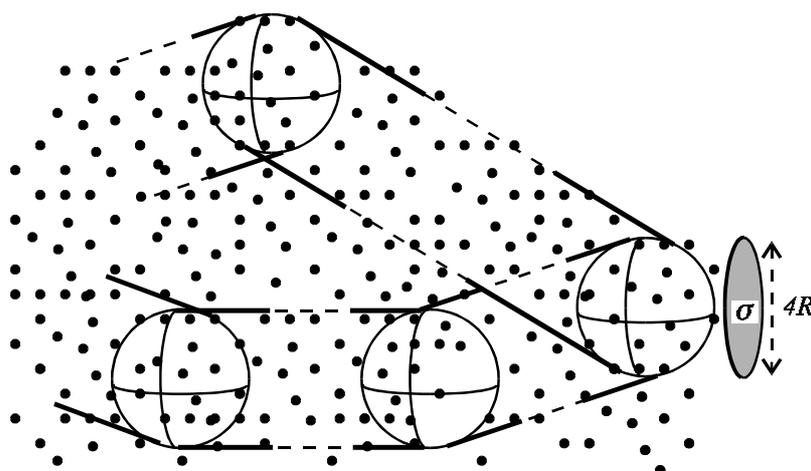
Tableau 9.1

diffusion dans l'eau à 15 °C	nombre de masse A	R	$\frac{D}{\text{cm}^2 \text{s}^{-1}}$
eau	18	1,5Å	$2,0 \cdot 10^{-5}$
oxygène	32	2Å	$1,0 \cdot 10^{-5}$
glucose	180	5Å	$6,7 \cdot 10^{-6}$
hémoglobine	68000	31Å	$6,9 \cdot 10^{-7}$
mosaïque du tabac	$5 \cdot 10^7$		$3,9 \cdot 10^{-8}$

Tableau 9.2

Remarquons la différence des coefficients de diffusion dans l'air et dans l'eau pour les molécules légères (5 ordres de grandeur) ainsi que la différence de trois ordres de grandeur des coefficients D des molécules légères et de la mosaïque du tabac qui est un virus.

Considérons maintenant une molécule qui se déplace pendant la durée t , emportant avec elle sa section efficace σ qui reste perpendiculaire à sa vitesse quitte à changer d'orientation à chaque collision. Le volume balayé est alors de l'ordre de $\sigma \bar{v} t$ où \bar{v} est un ordre de grandeur de la vitesse de la molécule.



Tandis que la molécule O , se déplace la section σ balaye un volume où elle rencontre les centres des autres molécules.

fig. 9.4

Le mouvement de translation présente 3 degrés de liberté ; l'énergie cinétique de translation est donc en moyenne égale à $\frac{3}{2}k_B T$ ([†]). On peut donc *estimer* \bar{v} en l'assimilant à la vitesse quadratique moyenne de la molécule : $\frac{1}{2}m\bar{v}^2 \sim \frac{3}{2}k_B T$ d'où la valeur

$$\bar{v} \sim \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Rappelons que dans cette expression T représente la température, k_B la constante de Boltzmann et m la masse de la molécule.

Soit n le nombre de molécules par unité de volume. Dans le volume $\sigma \bar{v} t$ se trouve donc $n\sigma \bar{v} t$ molécules en moyenne. C'est l'ordre de grandeur du nombre de collisions subies par la molécule[‡] dans le temps t . Deux collisions sont séparées en moyenne de t_c , le nombre de collisions est donc $n\sigma \bar{v} t \sim t/t_c$. On en déduit $t_c \sim \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{m}{3k_B T}}$.

Pour les gaz ; la loi des gaz parfaits permet d'estimer t_c ; en effet $n = P/(k_B T)$

où P est la pression. On trouve $t_c \sim \frac{\sqrt{mk_B T/3}}{P\sigma}$

Entre deux collisions la molécule a parcourue en moyenne la distance λ , appelée "**libre parcours moyen**". Il est possible de donner une estimation de λ : $\lambda \sim \bar{v} t_c$

La masse du nucléon étant $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg, à la température $T = 273$ K, pour la molécule d'oxygène, on trouve $m = 32 \times 1,67 \cdot 10^{-27} = 5,3 \cdot 10^{-26}$ kg et

$$\bar{v} \sim \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \simeq 462 \text{ m s}^{-1}$$

[†]L'équipartition de l'énergie implique une répartition uniforme de l'énergie : $\frac{1}{2}k_B T$ par degré de liberté et par forme d'énergie, la "forme" cinétique de l'énergie étant seule présente dans la translation (voir LP104).

[‡]C'est seulement un ordre de grandeur : l'estimation serait exacte si les autres molécules étaient au repos.

Avec $R \simeq 2\text{\AA}$ il vient $\sigma = \pi (2R)^2 \simeq 5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$. A la pression atmosphérique normale, $P \simeq 10^5 \text{ Pa}$, on trouve

$$t_c \sim \frac{\sqrt{mk_B T/3}}{P\sigma} \simeq 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

Enfin il vient

$$\lambda \sim \bar{\ell} \sim \bar{v} t_c \simeq 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 740\text{\AA}$$

On remarquera que les collisions sont très fréquentes et le libre parcours moyen très court bien que la dimension des molécules soit très petites.

L'estimation de t_c et $\bar{\ell}$ conduisent à l'estimation du coefficient de diffusion D :

$$D = \frac{\bar{\ell}^2}{2t_c} \sim 1,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} = 0,17 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

On vérifie que cette valeur de D est du même ordre de grandeur que la valeur donnée dans le tableau 9.1.

9.4 La diffusion

Pour décrire le mécanisme de diffusion considérons la répartition des valeurs possibles de x à l'instant t . Dans ce but, nous représentons sur la figure 9.5 la fonction $p(x, t)$ donnée par l'expression 9.2 ci-dessus.

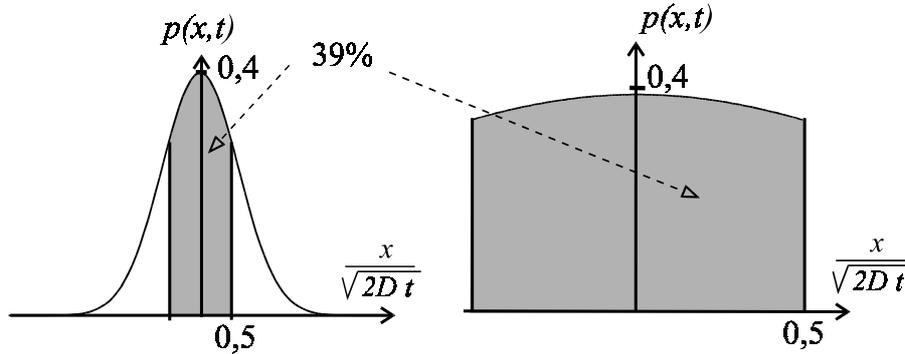


fig 9.5

Nous constatons que près de 40% des molécules prennent des valeurs de x réparties presque uniformément entre $-\sqrt{\frac{Dt}{2}}$ et $\sqrt{\frac{Dt}{2}}$. Considérons les molécules qui initialement sont situées au voisinage d'un point A arbitraire, choisi comme origine. Plus précisément nous considérons les molécules telles que $|x| < d_0$, $|y| < d_0$ et $|z| < d_0$. Ces molécules forment une "tache cubique" de petite dimension. Après le temps $t \gg \frac{2d_0^2}{D}$, 40% de ces molécules occupent autour du point A , toute la région $|x| < \sqrt{\frac{Dt}{2}}$, $|y| < \sqrt{\frac{Dt}{2}}$ et $|z| < \sqrt{\frac{Dt}{2}}$, formant ainsi une tache dont l'extension $\sqrt{\frac{Dt}{2}}$ est beaucoup plus grande que l'extension de la tache initiale. On dit que les molécules ont diffusé.

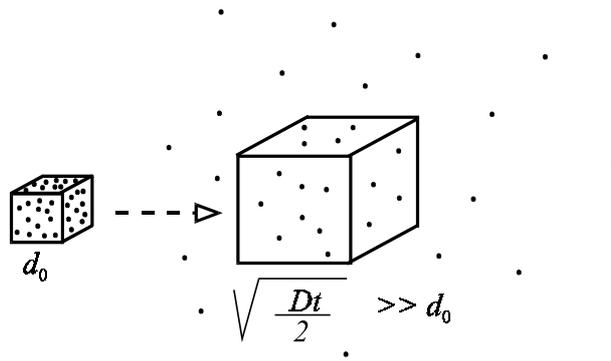


Fig. 9.6 : Diffusion de molécules dans un gaz dont les molécules ne sont pas représentées.

La diffusion apparaît comme la conséquence d’une marche au hasard qui conduit les molécules au sein d’un milieu dont elles étaient absentes.

9.4.1 La première loi de Fick

Nous considérons la diffusion de molécules dans un milieu où celles-ci ne sont pas réparties uniformément. Plus précisément nous nous intéressons au transport de matière suivant un axe OX , choisi une fois pour toutes. Nous considérons un cylindre d’axe OX et de section droite, S . Nous projetons chacune des molécules contenues dans le cylindre suivant OX . Nous obtenons alors une répartition linéaire caractérisée par le nombre $\tilde{n}(X)$ de molécules par unité de longueur dX .

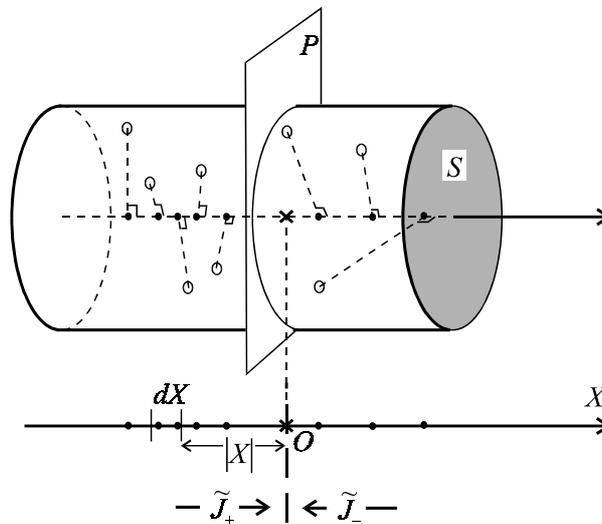


fig. 9.7

Considérons le plan P perpendiculaire à OX , passant par l’origine O , choisie arbitrairement. Pendant la durée δt , des particules en nombre δN_+ , issues de la région $X < 0$, diffusent de gauche à droite (fig. 9.7) à travers le plan, créant un courant positif,
$$\tilde{J}_+ = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\delta N_+}{\delta t} \right].$$

Dans le même temps, des particules en nombre δN_- , issues de la région $X > 0$, diffusent de droite à gauche, à travers le plan, créant un courant
$$\tilde{J}_- = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left[-\frac{\delta N_-}{\delta t} \right].$$

Le courant suivant OX est alors $\tilde{J}_+ + \tilde{J}_- = \tilde{J} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\delta N}{\delta t} \right]$

avec $\delta N = \delta N_+ - \delta N_-$. On démontre en annexe la relation $\lim_{\delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\delta N}{\delta t} \right] = \boxed{\tilde{J} = -D \left(\frac{d\tilde{n}}{dX} \right)_{X=0}}$

où \tilde{n} est la densité linéaire de particules qui diffusent. Le courant \tilde{J} (en s^{-1}) représente le nombre de particules qui diffusent par seconde à travers le plan P .

Introduisons la concentration volumique n (en m^{-3}). C'est une fonction de la position du point considéré dans le milieu : $n = n(x, y, z)$. Si les dimensions transversales du cylindre sont assez petites, on peut considérer que y et z sont des constantes le long du cylindre. Le nombre de particules dans le volume SdX est $\tilde{n}(X)dX = n(X, y, z) \times (SdX)$. On en déduit $\tilde{n}(X) = n(X, y, z) \times S$.

On définit alors la "**densité de courant**" suivant OX

$$\frac{1}{S} \frac{dN}{dt} = J = -D \frac{dn}{dX} \quad (9.3)$$

J (en $m^{-2} s^{-1}$) représente le nombre de particules qui diffusent par seconde et par unité de surface, à travers le plan situé en $X = 0$.

Dans un but de simplification, l'origine O a été choisie au point considéré dans l'étude précédente, il n'est pas nécessaire de maintenir cette convention. Le point M est ici arbitraire.

Un calcul semblable au précédent peut être effectué suivant les axes OX, OY, OZ orthogonaux. On obtient alors les composantes du vecteur densité de courant, \vec{J} .

$$\boxed{J_X = -D \left(\frac{\partial n}{\partial X} \right)_M} \quad \boxed{J_Y = -D \left(\frac{\partial n}{\partial Y} \right)_M} \quad \boxed{J_Z = -D \left(\frac{\partial n}{\partial Z} \right)_M} \quad (9.4)$$

Nous attirons l'attention sur la signification de J_X, J_Y et J_Z . Par exemple, pour interpréter J_X , nous considérons un point M . En M , nous sélectionnons une surface élémentaire dS orthogonale à OX . La composante J_X , calculée au point M est alors le nombre de particules par unité de surface et unité de temps qui diffusent suivant OX . Le nombre de particules, dN , qui diffusent à travers dS , pendant dt dans le sens positif de OX est donc $dN = J_X \times dS \times dt$.

De façon plus générale, le nombre de particules diffusées à travers une surface dS pendant dt , est $dN = J_{\perp} dS dt$ où J_{\perp} est la projection de \vec{J} , perpendiculairement à dS .

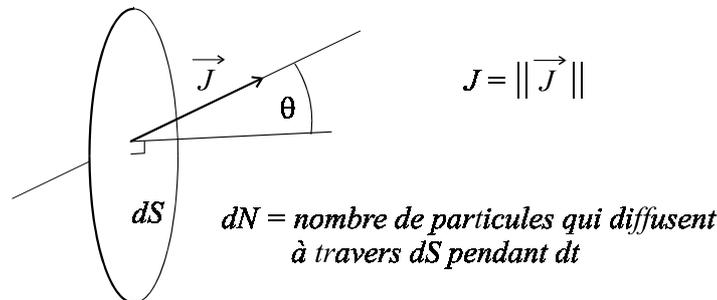


fig. 9.8

Le vecteur dont les composantes sont $\left(\frac{\partial n}{\partial x}, \frac{\partial n}{\partial y}, \frac{\partial n}{\partial z}\right)$ est le "**gradient** de n ". Les relations 9.4 que nous avons établies s'écrivent

$$\boxed{\vec{J} = -D \vec{\nabla} n}$$

Cette expression exprime la **première loi de Fick**. Elle appelle plusieurs remarques :

- Les vecteurs \vec{J} et $\vec{\nabla} n$ sont de sens contraires ($D > 0$), ce qui signifie que le courant s'établit des régions de fortes concentrations vers les régions de plus faible concentration.
- La densité de courant est d'autant plus grande que la variation de concentration par unité de longueur est importante. Lorsque la répartition des molécules est uniforme, celles-ci ne diffusent pas, ou plutôt elles diffusent de telle sorte que J_+ et J_- se compensent exactement.

Les **unités** des diverses grandeurs introduites sont données dans le tableau ci dessous :

\tilde{n}	J_{\pm}	\vec{J}	n	D
m^{-3}	s^{-1}	$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$	m^{-3}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

Précisons que la démonstration précédente est hors programme et que seule la compréhension du phénomène et la mise en oeuvre de la loi de Fick dans une direction donnée peuvent être exigées à l'examen.

9.4.2 La seconde loi de Fick

La seconde loi de Fick exprime la conservation du nombre de particules. L'équation obtenue est appelée "**équation de continuité**".

Considérons le problème à une dimension déjà étudié au paragraphe précédent.

Soit un point P sur l'axe OX , au milieu du segment ab , supposé être un segment élémentaire. Le nombre de particules entre a et b est $N = \tilde{n}_{(P)} \times (b - a)$. Soit dN le nombre de particules qui pénètrent dans le segment ab pendant le temps dt . Il vient $dN = \left(\frac{d\tilde{n}}{dt}\right)_P (b - a) dt$. Le nombre des particules qui pénètrent peut être calculé en comptant celles qui entrent en a et en b . En b elles sont au nombre de $(J_- - J_+)_b dt = -J_b dt$ et en a , au nombre de $(J_+ - J_-)_a dt = J_a dt$ (voir figure 9.9). On en déduit $dN = (J_a - J_b) dt$.

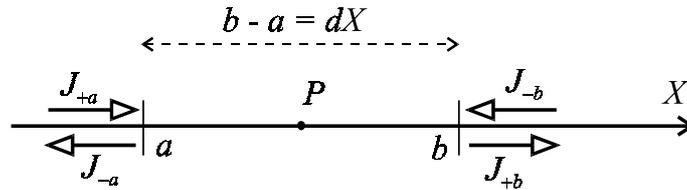


fig. 9.9

En utilisant la première loi de Fick, il vient $J_a = -D \left(\frac{d\tilde{n}}{dX}\right)_a$ et $J_b = -D \left(\frac{d\tilde{n}}{dX}\right)_b$, par conséquent $dN = \left(D \left(\frac{d\tilde{n}}{dX}\right)_b - D \left(\frac{d\tilde{n}}{dX}\right)_a\right) dt = D \times \left(\left(\frac{d\tilde{n}}{dX}\right)_b - \left(\frac{d\tilde{n}}{dX}\right)_a\right) dt$.

Or, à la limite où $b - a \rightarrow 0$ il vient $\left(\frac{d\tilde{n}}{dX}\right)_b - \left(\frac{d\tilde{n}}{dX}\right)_a \simeq \left(\frac{d^2\tilde{n}}{dX^2}\right)_P \times (b - a)$.

On en déduit

$$\begin{aligned} dN &= \left(\frac{d\tilde{n}}{dt} \right)_P (b-a) dt = D \left(\frac{d^2\tilde{n}}{dX^2} \right)_P \times (b-a) dt \Rightarrow \\ \frac{d\tilde{n}}{dt} &= D \left(\frac{d^2\tilde{n}}{dX^2} \right) \end{aligned}$$

Attention : Lorsqu'on considère le problème à trois dimensions, l'équation précédente ne s'interprète pas comme l'équation satisfaite par la composante d'un vecteur : il n'y a pas trois équations de continuité mais une seule. L'équation précédente est valide lorsque la concentration ne dépend que de X et du temps t , et qu'elle ne dépend donc pas des coordonnées Y et Z . L'équation s'écrit alors

$$\boxed{\frac{\partial n(X, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(X, t)}{\partial X^2}}$$

Dans le cas général, il vient

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{(X, Y, Z, t)} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial Z^2} \right)_{(X, Y, Z, t)}$$

Rappelons que l'expression $\frac{\partial F}{\partial u}$ représente "une dérivée partielle". Elle s'obtient en supposant que dans l'expression de F , la variable u est la seule variable les autres variables étant bloquées à leur valeur finale pour effectuer le calcul.

9.5 Conclusion

Les phénomènes de diffusion sont la conséquence d'une marche au hasard des particules qui diffusent. Ils sont régis par les lois de Fick. Le seul coefficient D , suffit à décrire le mécanisme de diffusion.

La diffusion est un mécanisme de transport passif très courant dans la nature. Il est généralement engendré par l'apparition d'un gradient de potentiel chimique que la diffusion tend à faire disparaître. Dans le chapitre 6 ci-dessus, le gradient de potentiel hydrique est à l'origine du transport de solvant qui explique la pression osmotique, tandis que dans le chapitre 7, le gradient de potentiel chimique est à l'origine des déplacements du soluté. Dans le cas de la diffusion étudié ici, le gradient de potentiel chimique est dû à l'existence d'un gradient de concentration.

Annexe I : les moyennes

Les notions introduites sont "hors programme" mais elles sont importantes; elles méritent que l'on s'y arrête un moment.

Nous considérons une particule immergée dans un fluide dont les molécules sont soumises à l'agitation thermique. Le point A est le point de départ de la marche au hasard; la date $t = 0$ est la date de départ. De nombreux "chemins" peuvent être suivis, selon l'effet des multiples collisions qui interviennent. Un chemin est défini par la trajectoire de la particule et par la façon dont cette trajectoire est décrite en fonction du temps, c'est à dire par les trois coordonnées de la particule considérées comme fonctions du temps : $x = x(t)$, $y = y(t)$, $z = z(t)$. Nous notons ces chemins $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \dots, \mathcal{C}_n$, etc. Nous supposons que les chemins possibles sont les seuls chemins précédents, qu'ils sont équiprobables et en nombre fini N . Ces dernières hypothèses ne sont là que dans un but heuristique.

La date t étant fixée, la valeur de la grandeur physique G (l'énergie cinétique de la particule considérée par exemple) dépend du chemin suivi. Les valeurs possibles de $G(t)$ sont donc $G_1(t)$ si le chemin \mathcal{C}_1 a été suivi, $G_2(t)$ si c'est \mathcal{C}_2 , etc.... Les divers chemins étant équiprobables, la moyenne de G est $\langle G \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N G_n(t)$.

G et K étant des grandeurs physiques dépendant du temps et du chemin suivi, on calcule $\langle G + \lambda K \rangle$ où λ est une constante : $\langle G + \lambda K \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (G_n(t) + \lambda K_n(t)) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N G_n(t) + \frac{\lambda}{N} \sum_{n=1}^N K_n(t)$. On en déduit la relation

$$\langle G + \lambda K \rangle = \langle G \rangle + \lambda \langle K \rangle \quad (\text{A 9-1})$$

Nous pouvons aussi calculer la dérivée de $\langle G \rangle$ par rapport au temps : $\frac{d}{dt} \langle G \rangle = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N G_n(t) \right) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{d}{dt} G_n(t)$. Nous définissons $K = \frac{dG}{dt}$. La grandeur K dépend du temps t et, t étant fixé, du chemin considéré. Le long du chemin \mathcal{C}_n , la fonction K est une fonction du temps : $K_n(t) = \frac{dG_n(t)}{dt}$. La moyenne de K est $\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N K_n(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{d}{dt} G_n(t)$. Par conséquent il vient

$$\frac{d}{dt} \langle G \rangle = \left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle \quad (\text{A 9-2})$$

Une difficulté surgit si l'on considère le mouvement représenté sur la figure 9.2 car les fonctions $x(t)$ correspondantes ne sont pas dérivables à cause des discontinuités des vitesses qui surgissent au moment des collisions ; les grandeurs G , fonctions de la position de la particule ne sont donc pas dérivables. On peut cependant supposer que les discontinuités ne sont que les conséquences d'un modèle trop simpliste.

Une autre difficulté surgit car les chemins possibles ne sont pas en nombre fini comme nous l'avons supposé. À l'évidence la théorie de la marche au hasard est plus complexe que le simple modèle introduit. Celui-ci présente cependant les caractéristiques essentielles que l'on retrouve dans les modèles plus élaborés, en particulier les relations A 9-1 et A 9-2.

La moyenne introduite est la moyenne sur l'ensemble des chemins. Si on considère de nombreuses molécules à un instant donné, chacune ayant emprunté l'un des chemins possible, la moyenne sur l'ensemble des chemins est voisine de la moyenne sur l'ensemble des molécules au même instant. Il existe cependant un autre type de moyenne : la moyenne sur un chemin donné, ou moyenne temporelle. Considérons un exemple.

Un chemin \mathcal{C} est constitué de $N_{\mathcal{C}}$ segments $P_k P_{k+1}$. Pour parcourir l'un de ces segments, la particule demande le temps t_k .

Nous pouvons considérer les divers chemins introduits précédemment et, k étant fixé, sur chaque chemin, \mathcal{C} , définir le temps $(t_k)_{\mathcal{C}}$ nécessaire au parcours du segment $P_k P_{k+1}$ (par exemple $(t_5)_{\mathcal{C}}$ est le temps nécessaire au parcours du 5^{ème} segment du chemin \mathcal{C}). **La moyenne sur l'ensemble des chemins** est alors $\langle t_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (t_k)_{\mathcal{C}_n}$; c'est cette valeur que nous avons noté t_c en la supposant indépendante de k . Cette hypothèse signifie que la moyenne du temps de vol sur le premier segment est la même que sur le second ou le $k^{\text{ème}}$.

Un chemin \mathcal{C} étant choisi, nous pouvons définir **la moyenne sur le chemin \mathcal{C}** ou **moyenne temporelle** : $\langle t \rangle_{\mathcal{C}} = \frac{1}{N_{\mathcal{C}}} \sum_{k=1}^{N_{\mathcal{C}}} (t_k)_{\mathcal{C}}$.

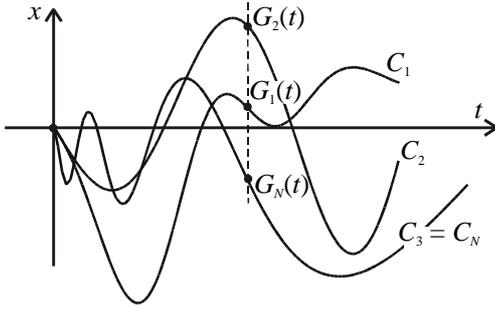


fig. 9.10 : $\langle G(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (G(t))_{C_n}$

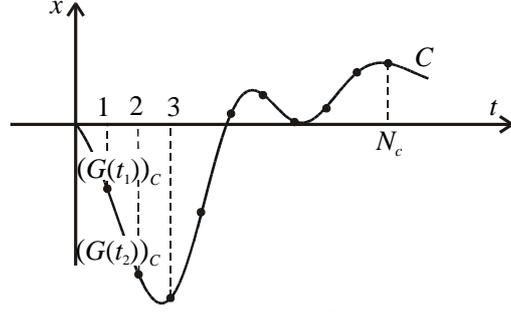


fig. 9.11 : $\langle G \rangle_C = \frac{1}{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} (G(t_k))_C$

Dans le modèle considéré de marche au hasard, lorsque N_C est très élevé, nous admettons que $\langle t_k \rangle \simeq \langle t \rangle_C$. Plus généralement nous admettons l'égalité des deux sortes de moyenne lorsqu'elles existent, sous réserve que le chemin considéré soit "assez long" ($t \gg t_c$). Cette propriété satisfaite dans de nombreux cas en physique est connue sous le nom d'ergodicité.

Dans le présent polycopié, nous ne distinguons pas les deux types de moyenne.

Annexe II : $\tilde{J} = -D \left(\frac{d\tilde{n}}{dx} \right)$

[[les démonstrations qui suivent sont "hors programme"

A l'instant $t = 0$, arbitraire, la région $[X - dX, X]$ représentée sur la figure 9.7, contient $\tilde{n}(X)dX$ particules. Celles qui traversent le plan P , sont celles qui décrivent une marche au hasard pour laquelle, à l'instant δt , le chemin parcouru satisfait la condition $x > |X|$. Ces molécules sont en proportion $P(|X|) = \int_{|X|}^{\infty} p(x, \delta t) dx$ où $p(x, \delta t)$ est donné par 9.2 :

$p(x, \delta t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi D \delta t}} e^{-x^2/(4D\delta t)}$. Le nombre de ces particules est donc $\tilde{n}(X)dX \times P(|X|)$. En intégrant X de $-\infty$ à 0 , on obtient δN_+ :

$$\delta N_+ = \int_{-\infty}^0 P(|X|) \times \tilde{n}(X) dX = \int_{-\infty}^0 \tilde{n}(X) \left(\int_{|X|}^{\infty} \sqrt{\frac{1}{4\pi D \delta t}} e^{-x^2/(4D\delta t)} dx \right) dX \quad (9.5)$$

$$\delta N_+ = \int_0^{\infty} \tilde{n}(-X) \left(\int_X^{\infty} \sqrt{\frac{1}{4\pi D \delta t}} e^{-x^2/(4D\delta t)} dx \right) dX \quad (9.6)$$

L'expression 9.6 est obtenu en effectuant le changement de variable $X \rightarrow -X$ dans l'expression 9.5.

De même, on trouve

$$\delta N_- = \int_0^{\infty} \tilde{n}(X) \left(\int_X^{\infty} \sqrt{\frac{1}{4\pi D \delta t}} e^{-x^2/(4D\delta t)} dx \right) dX \quad (9.7)$$

On en déduit $\frac{\delta N}{\delta t} = \frac{1}{\delta t} (\delta N_+ - \delta N_-)$:

$$\frac{\delta N}{\delta t} = \frac{1}{\delta t} \int_0^{+\infty} (\tilde{n}(-X) - \tilde{n}(X)) \left(\int_X^{\infty} \sqrt{\frac{1}{4\pi D \delta t}} e^{-x^2/(4D\delta t)} dx \right) dX \quad (9.8)$$

Nous voulons calculer $\lim_{\delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\delta N}{\delta t} \right]$ et démontrer la relation $\lim_{\delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\delta N}{\delta t} \right] = -D \left(\frac{d\tilde{n}}{dx} \right)_{x=0}$ où $\frac{\delta N}{\delta t}$ est donné par la relation 9.8 :

Posons $u = \frac{x}{\sqrt{2D\delta t}}$, il vient

$$\frac{\delta N}{\delta t} = \frac{1}{\delta t} \int_0^{+\infty} (\tilde{n}(-X) - \tilde{n}(X)) \left(\int_{X/\sqrt{2D\delta t}}^{\infty} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-u^2/2} du \right) dX$$

Posons $v = X/\sqrt{2D\delta t}$:

$$\frac{\delta N}{\delta t} = \frac{1}{\delta t} \int_0^{+\infty} (\tilde{n}(-v\sqrt{2D\delta t}) - \tilde{n}(v\sqrt{2D\delta t})) \left(\int_v^{\infty} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-u^2/2} du \right) \sqrt{2D\delta t} dv$$

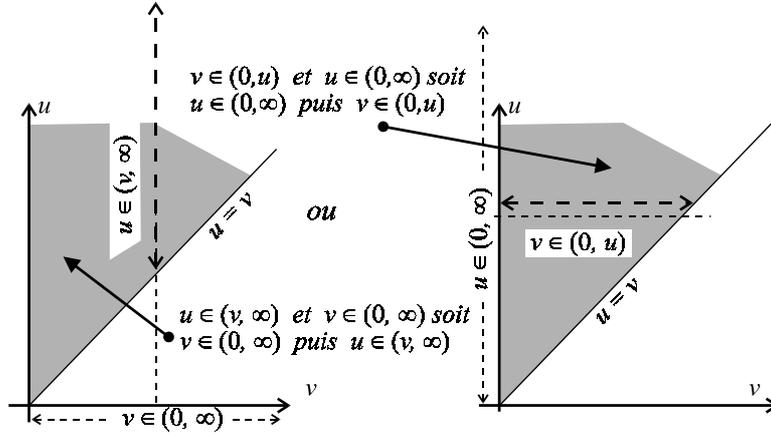


fig. 9.12

Donnons un développement de Taylor de $\tilde{n}(v\sqrt{2D\delta t}) - \tilde{n}(-v\sqrt{2D\delta t})$ au voisinage de $v = 0$:

$$\tilde{n}(v\sqrt{2D\delta t}) - \tilde{n}(-v\sqrt{2D\delta t}) = 2v\sqrt{2D\delta t} \left(\frac{d\tilde{n}}{dx} \right)_0 + 2 \left(v\sqrt{2D\delta t} \right)^3 \left(\frac{d^3\tilde{n}}{dx^3} \right)_0 + etc$$

On en déduit

$$\begin{aligned} \frac{\delta N}{\delta t} &= -\frac{4D}{\sqrt{2\pi}} \times \int_0^{+\infty} \left(v \left(\frac{d\tilde{n}}{dx} \right)_0 \right) \left(\int_v^{\infty} e^{-u^2/2} du \right) dv \\ &\quad - \frac{4D}{\sqrt{2\pi}} \times \int_0^{+\infty} \left(v^3 (2D\delta t) \left(\frac{d^3\tilde{n}}{dx^3} \right)_0 \right) \left(\int_v^{\infty} e^{-u^2/2} du \right) dv + etc \end{aligned}$$

A la limite $\delta t \rightarrow 0$ il vient

$$\begin{aligned} \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\delta N}{\delta t} \right] &= -\frac{4D}{\sqrt{2\pi}} \times \int_0^{+\infty} \left(v \left(\frac{d\tilde{n}}{dx} \right)_0 \right) \left(\int_v^{\infty} e^{-u^2/2} du \right) dv \\ &= -\frac{4D}{\sqrt{2\pi}} \times \left(\frac{d\tilde{n}}{dx} \right)_0 \times \left[\int_0^{+\infty} v \int_v^{\infty} e^{-u^2/2} dudv \right] \end{aligned}$$

Le dernier facteur dans l'expression précédente se calcule aisément en intervertissant l'ordre des intégrations dans la région du plan (v, u) concernée : $u \in (v, \infty)$ et $v \in (0, \infty)$ ce qui se définit encore sous la forme $v \in (0, u)$ et $u \in (0, \infty)$ (figure 9.12)

On obtient alors :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} v \int_v^{\infty} e^{-u^2/2} du dv &= \int_0^{+\infty} \int_v^{\infty} v e^{-u^2/2} du dv \\ &= \int_0^{+\infty} e^{-u^2/2} \int_0^u v du dv = \int_0^{+\infty} \frac{u^2}{2} e^{-u^2/2} du = \frac{\sqrt{2\pi}}{4} \end{aligned}$$

La dernière égalité se trouve dans toutes les tables d'intégrales ; elle peut également être obtenue en utilisant un logiciel spécialisé. Rappelons la relation cherchée :

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\delta N}{\delta t} \right] = -D \left(\frac{d\tilde{n}}{dx} \right)_{x=0}$$

Celle-ci se déduit immédiatement de la dernière égalité établie ci-dessus.]]