

# Chapitre E-X

## Diffusion de particules et phénomènes diffusifs.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site [joelsornette.fr](http://joelsornette.fr)

## RÉSUMÉ :

*Après la présentation expérimentale de la diffusion de particules, on met en place le formalisme avec les notions de flux et de densité surfacique de flux et avec la loi de Fick puis on montre que ce formalisme convient pour la conduction thermique, la viscosité et la conductivité électrique .*

*On justifie la loi de Fick par un modèle simpliste que l'on améliore par touches successives, ce qui ne modifie que la constante de proportionnalité et de peu. On en adapte les conclusions pour la conductivité thermique et la viscosité et l'on établit le lien entre les trois constantes. On confronte les prédictions de ce modèle avec les données expérimentales. On profite de l'occasion pour évoquer le mouvement brownien dont le mécanisme est différent quoiqu'il suive la loi de Fick.*

*On établit, dans les différents contextes évoqués ci-dessus, l'équation de diffusion et l'on montre les propriétés de ses solutions : irréversibilité, facteur d'échelle, dimension non finie de l'espace vectoriel des solutions, lien entre solutions unidirectionnelles et tridirectionnelles isotropes.*

*On présente ensuite les solutions et méthodes de résolution classiques : solutions permanentes (avec ou sans source), solutions sinusoïdales forcées, utilisation des séries de Fourier, usage de matrices stochastiques et recherche de solutions auto-similaires (même solution dans les deux cas), approche binomiale et recherche de solution par dérivation de la précédente (même solution dans les deux cas). On signale pour mémoire le cas des limites conducto-convectives, dans la conduction thermique, qui complique le raccordement entre deux milieux.*

# Table des matières

<b>E-X Diffusion de particules et phénomènes diffusifs.</b>	<b>1</b>
1 Diffusion de particules : approche expérimentale et phénoménologique.	5
1.a Constatations initiales. . . . .	5
1.b Premières idées. . . . .	5
1.c Mise en place du formalisme. . . . .	6
2 Diffusion thermique et autres phénomènes diffusifs. . . . .	8
2.a Convection, diffusion, rayonnement. . . . .	8
2.b Loi de Fourier. . . . .	9
2.c Autres phénomènes diffusifs. . . . .	10
3 Modélisation. . . . .	10
3.a Un premier modèle simpliste. . . . .	10
3.b Première amélioration du modèle. . . . .	12
3.c Deuxième amélioration du modèle. . . . .	13
3.d Troisième et dernière amélioration du modèle. . . . .	15
3.e Application du modèle à d'autres phénomènes diffusifs. . . . .	17
3.f Ordres de grandeur, validation ou invalidation expérimentale du modèle théorique. . . . .	19
3.g Le mouvement brownien. . . . .	22
4 L'équation de diffusion. Propriétés de ses solutions. . . . .	23
4.a L'équation de diffusion. . . . .	23
4.b Irréversibilité de la diffusion. . . . .	25
4.c Temps et longueur caractéristiques. . . . .	25
4.d Solutions unidirectionnelles et tridirectionnelles isotropes. . . . .	26

4.e	Espace vectoriel des solutions. . . . .	26
5	L'équation de diffusion. Recherche de solutions. . . . .	27
5.a	Solutions permanentes. . . . .	27
5.b	Solution permanente avec absorption. . . . .	29
5.c	Solution sinusoïdale forcée. . . . .	30
5.d	Le problème de Fourier : refroidissement d'une plaque. . . . .	31
5.e	Approche numérique par matrice stochastique. . . . .	33
5.f	Solution auto-similaire. . . . .	35
5.g	Construction d'une autre solution. . . . .	37
5.h	La marche au hasard. . . . .	38
5.i	Conditions aux limites conducto-convectives. . . . .	42

# 1 Diffusion de particules : approche expérimentale et phénoménologique.

## 1.a Constatations initiales.

Sept heures du matin, le réveil vient de sonner. Un grand bol de café s'avère nécessaire et j'y plonge un sucre qui fond presque instantanément. Un problème de taille se présente : le fond du bol est un sirop écœurant et le dessus est trop amer ; comment faire pour homogénéiser mon breuvage matinal ?

La méthode de loin la plus efficace consiste à touiller<sup>1</sup> avec une petite cuillère. On réalise ainsi des courants de café qui brassent les régions trop sucrées et celles qui ne le sont pas assez. Cette méthode est d'une bonne efficacité. On a réalisé un transfert de particules (les molécules de saccharose) par *convection*. Elle n'est pas toujours possible (pas de convection dans un solide) ou souhaitable (si les particules sont toxiques ou polluantes).

Une autre méthode, bien moins fatigante, consiste à attendre. Les molécules de saccharose sont soumises à l'agitation thermique et finissent par s'éloigner progressivement de leur position initiale. Il s'agit ici d'un transfert par *diffusion*. Donnons quelques autres exemples : diffusion dans l'air de l'odeur d'un pot-pourri de fleurs séchées, diffusion d'une tache de sirop de grenadine sur la robe neuve de ma fille (c'est une chimiste précoce qui adore la chromatographie), diffusion des ions dans une pile électrochimique (ce qui limite la cinétique), diffusion des neutrons d'un réacteur nucléaire à travers les parois de protection, oxydation des métaux par diffusion du dioxygène à partir de la surface, fabrication de semi-conducteurs dopés par diffusion d'impuretés à travers le silicium, fabrication de fibres optiques à gradient d'indice par diffusion d'additifs dans le verre, etc.

## 1.b Premières idées.

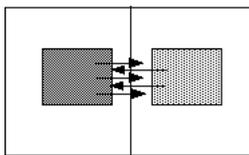


FIGURE 1 – Diffusion.

Les molécules de saccharose de notre exemple ont un mouvement constitué d'une suite de trajets rectilignes très courts dans toutes les directions et elles finissent par s'éloigner progressivement de leur position initiale. Supposons qu'une surface plane sépare une région riche en un type de particules, disons à gauche, et une région pauvre en ce même type de particules, à droite donc. L'agitation thermique fait que dans chaque région les particules

---

1. remuer

diffusent ; l'agitation est isotrope et la même proportion diffuse vers la droite que vers la gauche. Il se passe ceci pour la surface de séparation : une proportion donnée du grand nombre de particules de gauche la traverse vers la droite et la même proportion d'un petit nombre de particules la traverse vers la gauche ; le bilan est que la région de gauche s'est appauvrie et celle de droite enrichie par un *flux*<sup>2</sup> de particules allant de la région riche vers la région pauvre.

On peut schématiser la situation par la figure 1 p. 5.

### 1.c Mise en place du formalisme.

#### • Que conserver ? Que changer ?

Dans le cadre de mouvements convectifs<sup>3</sup>, on a vu<sup>4</sup> que le nombre  $\delta_3 N$  de particules<sup>5</sup> traversant une surface élémentaire  $d_2 S$ , orientée par son vecteur surface normal  $\vec{d}_2 S$ , entre  $t$  et  $t + dt$  est de la forme :

$$\delta_3 N = \vec{j} \cdot \vec{d}_2 S dt$$

où  $\frac{\delta_3 N}{dt}$  est le *flux particulaire* et où le vecteur  $\vec{j}$  est *densité surfacique de flux* (ou *densité de flux particulaire*, voire *densité de courant particulaire*). D'autre part,  $\vec{j}$  est liée à la densité particulaire de particules (nombre de particules par unité de volume)  $n$  et à la vitesse macroscopique (moyenne des vitesses effectives, très diverses à cause de l'agitation thermique)  $\vec{v}$ , toutes deux calculées au niveau de la surface à l'instant considéré, par la relation :

$$\vec{j} = n \vec{v}$$

Dans le cadre de la diffusion, la vitesse macroscopique  $\vec{v}$  est nulle et le milieu considéré est macroscopiquement au repos. Il y a néanmoins un flux de particules si le milieu est inhomogène ; pourquoi ? Cela a été expliqué plus haut. De quels outils mathématiques se doter ? On utilise un peu de bon sens, un peu d'intuition et d'audace et l'on propose une loi que l'on ne cherche pas à justifier théoriquement et l'on vérifie si elle donne des résultats conformes à l'expérience ; si oui on l'adopte, dans la catégorie des lois qualifiées de *phénoménologiques*, et, à ce moment seulement, on lui cherchera des justifications ; sinon, on cherche autre chose.

La formule  $\delta_3 N = \vec{j} \cdot \vec{d}_2 S dt$  peut légitimement être conservée. En effet, si  $dt$  est assez petit, l'évolution temporelle est si faible qu'entre  $t + dt$  et  $t + 2 dt$ , il passe le même  $\delta_3 N$  à travers du même  $\vec{d}_2 S$  qu'entre  $t$  et  $t + dt$ , donc entre  $t$  et  $t + 2 dt$ , le double ; bref  $\delta_3 N$  doit être proportionnel à la durée élémentaire. De même, si  $\vec{d}_2 S$  est assez petit, l'évolution

2. du latin fluo, fluis, fluere, fluxi, fluxum : couler, s'écouler

3. Voir chapitres relatifs aux bilans à travers un volume de contrôle, à la mécanique des fluides, à l'électrocinétique, etc.

4. suffisamment souvent pour ne pas reprendre le raisonnement, hors de propos ici.

5. les indices des  $\delta$  et  $d$  indiquent des infiniment petits d'ordre 1, 2 ou 3 ; une habitude qui s'est perdue mais bien plus claire et sûre quand on effectue les intégrations en deux étapes.

spatiale est si faible que deux moitiés de cette surface sont traversés, pendant un même  $dt$ , par le même nombre de particules, donc la moitié du total ; bref  $\delta_3 N$  doit être proportionnel à la surface élémentaire. La formule ci-dessus traduit bien cette double proportionnalité et c'est pourquoi il est raisonnable de la conserver.

Reste à proposer une formule pour remplacer  $\vec{j} = n \vec{v}$ .

### • Loi de Fick.

Le vecteur densité de flux est lié aux inhomogénéités du champ de densité particulaire ; plus elle est inhomogène, plus le flux doit être important mais toutefois, si elle ne l'est pas trop, une approximation linéaire, considérée comme développement de TAYLOR à l'ordre un, doit suffire. Dans un problème unidirectionnel la loi  $j(x) = -D \frac{\partial n}{\partial x}$  (avec un coefficient négatif car la diffusion se fait des régions riches vers les régions pauvres) répond à ces vœux et elle se généralise naturellement en trois dimensions sous la forme :

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

où  $D$  s'appelle *coefficient de diffusion* ou *diffusivité*.

Cette loi phénoménologique, dite *loi de FICK*, donne une bonne compatibilité avec les résultats expérimentaux ; on peut néanmoins la mettre en défaut si les gradients de concentration sont très importants ou si les variations temporelles de densité particulaire sont trop rapides.

Indications historiques : Robert BROWN observe en 1827 le mouvement erratique de grains de pollen en suspension dans l'eau (depuis, on appelle *mouvement brownien* ce type de mouvement) ; mais ce n'est pas rigoureusement de la diffusion puisqu'il s'agit de macromolécules (on y reviendra plus loin). En 1855, FICK propose sa loi (voir un peu plus loin) par analogie<sup>6</sup> avec la loi de FOURIER établie en 1822 et relative à la conduction thermique (voir plus loin). En 1905<sup>7</sup>, Albert EINSTEIN établit une loi pour le mouvement brownien par un raisonnement probabiliste (voir plus loin une variante qui s'en inspire) et en déduit une nouvelle mesure du nombre d'AVOGADRO et le tout est validé expérimentalement en 1908 par Jean PERRIN.

### • Unité et ordres de grandeur.

Le nombre de particules n'est pas dimensionné. La dimension de  $j$  est donc, au vu de sa définition,  $[j] = \text{L}^{-2} \text{T}^{-1}$  ; celle de  $n$  est  $[n] = \text{L}^{-3}$  et donc  $[\text{grad}(n)] = \text{L}^{-4}$  ; d'où  $[D] = \text{L}^2 \text{T}^{-1}$ .  $D$  s'exprime donc en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . La diffusivité de molécules dans un gaz aux conditions ordinaires varie, selon la nature des molécules de  $10^{-6}$  à  $10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ , dans un

6. Toute avancée dans un domaine de la physique féconde potentiellement tous les autres.

7. en mars ; en mai, il explique l'effet photovoltaïque et la notion de quantum de lumière (le futur photon) ; en juin, il fonde la mécanique relativiste ; en septembre, il en déduit l'équivalence masse-énergie. Il avait 26 ans, était méconnu mais ça n'a pas duré.

liquide de  $10^{-12}$  à  $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et dans un solide de  $10^{-30}$  à  $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . La diffusion dans un gaz est plus aisée que dans un liquide car le libre parcours moyen est mille plus grand ; elle est plus aisée dans un liquide que dans un solide car dans un liquide les molécules peuvent s'écarter pour laisser le passage à une particule. Nous y reviendrons un peu plus loin.

Notez que lorsqu'on s'intéresse, par exemple, à la diffusion dans l'eau des molécules d'eau qui sont initialement à un endroit précis, on parle d'*auto-diffusion*. Je crois entendre mon lecteur murmurer qu'une telle notion n'est pas pertinente car elle ne peut être mise à l'épreuve de l'expérience puisqu'il est impossible de repérer un ensemble particulier de molécules d'eau formellement dissoutes dans beaucoup d'autres. C'était effectivement le cas jusqu'à la découverte de la radioactivité et la possibilité du marquage par un isotope radioactif de l'oxygène de l'eau ; depuis l'auto-diffusion a un sens.

## 2 Diffusion thermique et autres phénomènes diffusifs.

### 2.a Convection, diffusion, rayonnement.

Les échanges de chaleur entre parties chaudes et parties froides d'un même système peuvent se faire selon trois mécanismes :

- par convection : dans un fluide, une élévation de température s'accompagne d'une dilatation, les parties chaudes deviennent moins denses et ont tendance à s'élever, inversement, les parties froides plus denses vont descendre et il s'amorcera ainsi un mouvement de brassage qui finit par uniformiser la température. C'est le mécanisme le plus efficace quand il est possible. Mais il ne l'est pas toujours : il n'y a pas de convection dans un solide, pas de convection non plus dans un liquide froid au fond et chaud en surface.
- par diffusion : même avec une densité particulière uniforme, la diffusion existe, à ceci près que son bilan à travers toute surface est nul. Nul ? Oui en ce qui concerne le nombre de particules, mais pas forcément l'énergie. En effet dans les régions chaudes, l'énergie cinétique d'agitation thermique des particules est plus élevée que pour les régions froides, donc à travers une surface séparant le chaud et le froid, passe dans un sens un certain nombre de particules très énergétiques et dans l'autre le même nombre de particules moins énergétiques : le bilan n'est donc pas nul et il y a *diffusion thermique*.
- par rayonnement : La matière est composée de particules chargées en mouvement, elle peut donc émettre un rayonnement électromagnétique (voir chapitre C-XI) ; inversement, un rayonnement électromagnétique peut être absorbé (voir au chapitre C-XI la diffusion de la lumière solaire par l'atmosphère). Le rayonnement peut se propager à grande distance et permet ainsi des échanges énergétiques à distance. On peut montrer qu'une relation lie la puissance et le spectre de l'onde émise à la température du corps émetteur, mais ce n'est pas l'objet de ce chapitre. A la différence des deux autres modes, il n'y a pas besoin de support matériel et le *rayonnement*

*thermique* peut se propager dans le vide, heureusement pour nous, terriens, que le soleil chauffe ainsi ! Par contre ce mode d'échange est impossible dans les milieux non transparents.

## 2.b Loi de Fourier.

Le formalisme est rigoureusement identique à la diffusion particulaire. Nous ne détaillons donc pas. Une surface élémentaire de vecteur surface  $\overrightarrow{d_2S}$ , pendant le temps  $dt$  est traversée par une chaleur :

$$\delta_3Q = \overrightarrow{j}_{th.} \cdot \overrightarrow{d_2S} dt$$

Le rapport  $d_2\mathcal{P}_{th.} = \delta_3Q/dt$  s'appelle *flux thermique* ou puissance thermique et  $\overrightarrow{j}_{th.}$  la densité de flux thermique ou puissance thermique surfacique.

Le vecteur densité de flux thermique est lié aux inhomogénéités du champ de température. La loi *phénoménologique* de FOURIER rend compte des résultats expérimentaux, indépendamment de toute tentative de justification théorique. Elle énonce la proportionnalité entre le vecteur densité de flux et le gradient de la température, avec un coefficient négatif car la diffusion thermique se fait des régions chaudes vers les régions froides. On note :

$$\overrightarrow{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$$

où  $\lambda$  s'appelle *conductivité thermique*.

La loi de FOURIER est un modèle qui donne une bonne compatibilité avec les résultats expérimentaux ; on peut néanmoins la mettre en défaut si les gradients de températures sont très importants ou si les variations temporelles de température sont trop rapides.

Historiquement, Joseph FOURIER<sup>8</sup> publie en 1822 une « théorie analytique de la chaleur » où il rend compte de la vérification expérimentale de la loi qui porte son nom (à partir d'une idée mathématique de BIOT en 1804 restée en l'état) et surtout introduisant les séries trigonométriques qui portent son nom et sans lesquelles la physique d'aujourd'hui ne serait pas ce qu'elle est.

### • Unité et ordres de grandeur.

La dimension de  $j_{th} = \frac{d_2\mathcal{P}_{th.}}{d_2S}$  est donc  $[j_{th}] = [\mathcal{P}] L^{-2}$  où  $[\mathcal{P}]$  est la dimension d'une puissance ; celle de  $\text{grad}(n)$  est, en notant  $\Theta$  la dimension d'une température,  $\Theta L^{-1}$ , d'où  $[\lambda] = [\mathcal{P}] \Theta^{-1} L^{-1}$ .  $\lambda$  s'exprime donc en  $W K^{-1} m^{-1}$ .

---

8. Elève brillant, professeur à 16 ans, entré en 1794 à l'Ecole Normale Supérieure qui vient d'être créée par la Convention puis nommé professeur l'an suivant à ce qui deviendra l'Ecole Polytechnique, créée en même temps que l'Ecole Normale Supérieure. Il participe à la campagne d'Egypte dirigée par le général Napoléon Bonaparte puis anime l'Institut d'Egypte. Il sera nommé préfet de l'Isère et c'est là qu'il mènera ses expériences sur la conduction thermique.

Pour les ordres de grandeur, il y a apparition d'une distinction parmi les solides ; en effet les métaux possèdent des électrons libres susceptibles de se faufiler entre les ions et qui ont donc un libre parcours moyen important. Retenons donc :

- gaz :  $\lambda$  de l'ordre de  $10^{-2} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (idem pour les matériaux fibreux, poreux ou alvéolés comme la laine de verre ou le polystyrène expansé)
- liquides et solides sauf métaux :  $\lambda$  de l'ordre de  $1 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$
- métaux :  $\lambda$  de l'ordre de  $5 \cdot 10^2 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$

## 2.c Autres phénomènes diffusifs.

Il y a diffusion dès que l'inhomogénéité d'une grandeur physique provoque un flux de cette grandeur proportionnel à son gradient. Citons, en rappelant les deux exemples déjà traités :

- une inhomogénéité de densité particulaire provoque un flux de particules vérifiant la loi de FICK :

$$\delta_3 N = \vec{j} \cdot \overrightarrow{d_2 S} dt \quad \text{avec} \quad \vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$$

- une inhomogénéité de température provoque un flux de chaleur vérifiant la loi de FOURIER :

$$\delta_3 Q = \vec{j}_{th} \cdot \overrightarrow{d_2 S} dt \quad \text{avec} \quad \vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$$

- une inhomogénéité de potentiel électrique provoque un flux de charges vérifiant la loi de OHM :

$$\delta_3 q = d_2 I dt = \vec{j} \cdot \overrightarrow{d_2 S} dt \quad \text{avec} \quad \vec{j} = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} V = \gamma \vec{E}$$

- une inhomogénéité de vitesse, dans la présentation la plus simple simple d'un champ de vitesse  $\vec{v} = v(z) \vec{e}_x$ , provoque sur une surface  $\overrightarrow{d_2 S} = d_2 S \vec{e}_z$  un flux de quantité de mouvement vérifiant la loi de viscosité :

$$\delta_3 p_x = d_2 F_x dt = j d_2 S dt \quad \text{avec} \quad j = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z}$$

soit, dans ce contexte, la version unidirectionnelle du gradient.

## 3 Modélisation.

Je viens de dire que la vérification expérimentale d'une loi phénoménologique précède la modélisation qui la justifie. C'est vrai dans l'élaboration des théories nées de cette approche. Mais ici, je suis dans une démarche didactique et il me semble plus naturel d'aborder la justification des lois de diffusion avant leurs conséquences théoriques.

### 3.a Un premier modèle simpliste.

Les molécules diffusantes ont un mouvement erratique ; entre deux chocs avec les molécules du milieu où elle diffusent, elles parcourent une distance variable à une vitesse

de module et de direction variables. La statistique des distances parcourues entre deux chocs est quasiment indépendante de celle des vitesses ; la première ne dépend que de la densité particulaire des molécules *du milieu*, de leur taille (voir plus loin) et de celle des molécules diffusantes et la seconde relève de la thermodynamique statistique (voir les chapitres qui lui sont consacrés) et fait intervenir la température, la masse et la géométrie des molécules diffusantes. La moyenne statistique des distances parcourues est appelée *libre parcours moyen* ; les directions des vitesses se répartissent de façon isotrope et, plutôt que de donner la moyenne statistique de leur module, on préfère donner, interprétation énergétique oblige, la racine carrée de la moyenne statistique de leurs carrés, appelée *vitesse quadratique moyenne*.

Dans le modèle utilisé ici, nous dirons qu'entre deux chocs, les molécules diffusantes parcourent exactement le libre parcours moyen noté  $\ell^*$  avec une vitesse de module exactement égal à la vitesse quadratique moyenne notée  $v^*$ , pendant une durée, notée  $\tau$  et vérifiant, bien évidemment  $\ell^* = v^* \tau$  (les données primaires sont  $\ell^*$  et  $v^*$  ;  $\tau$  est une donnée dérivée de celles-là). Quant aux directions et sens des vitesses, nous supposons qu'il n'y a que six dans les directions et sens des axes, de vecteurs unitaires  $\pm \vec{e}_x$ ,  $\pm \vec{e}_y$  et  $\pm \vec{e}_z$ , équiprobables de probabilité  $\frac{1}{6}$ . Nous supposons enfin que les molécules diffusantes subissent des chocs de façon synchrone (toutes en même temps, si l'on préfère cette formulation) avec une période  $\tau$  digne de l'horlogerie suisse.

Avec ce modèle, nous étudierons la diffusion de particules dans un gradient unidirectionnel de densité particulaire selon l'un des axes, disons une densité ne dépendant que de la cote  $z$ , notée  $n(z)$  et calculerons le nombre  $\delta_3 N$  de particules traversant une surface élémentaire d'aire  $d_2 S$  dans un plan parallèle à  $xOy$ , soit avec un choix futé de l'origine dans le plan  $z = 0$ , surface orientée dans le sens positif de  $Oz$  et ce pendant une durée  $dt$  égal à  $\tau$  défini plus haut, l'instant initial du comptage, pris comme origine des temps  $t = 0$ , correspondant à l'instant d'un choc commun à toutes les particules diffusantes.

Les particules se déplaçant parallèlement à  $Ox$  ou  $Oy$  entre  $t = 0$  et  $t = \tau$  le font parallèlement à la surface et ne traversent donc pas la surface choisie. Celles qui se déplaçant parallèlement et dans le sens de  $Oz$  peuvent traverser  $d_2 S$  dans le sens positif pourvu qu'elles soient à l'instant initial dans le cylindre de base  $d_2 S$  entre les cotes  $z = -\ell^*$  et  $z = 0$  sinon elles passent à côté ou n'ont pas le temps d'arriver sur la surface ou sont déjà passées. Seul un sixième de particules dans ce cylindre ont la bonne direction et le bon sens ; pour calculer leur nombre  $\delta_3 N'$ , il faut procéder par intégration sur  $z$  à cause de l'inhomogénéité ; on a :

$$\delta_3 N' = \frac{1}{6} \int_{-\ell^*}^0 n(\zeta) d_2 S d\zeta$$

On traite de même celles qui ont la direction et le sens opposé à  $Oz$  qui traversent dans le sens négatif et sont donc comptées négativement, leur nombre  $\delta_3 N''$  est :

$$\delta_3 N'' = -\frac{1}{6} \int_0^{\ell^*} n(\zeta) d_2 S d\zeta$$

Le libre parcours moyen est suffisamment petit pour que l'on puisse remplacer  $n(\zeta)$  par

un développement limité à l'ordre le plus bas donnant un résultat non nul. L'ordre zéro est déraisonnable car il supprime l'homogénéité, testons l'ordre un soit  $n(\zeta) = n(0) + \zeta \frac{dn}{dz}(0)$ , on arrive à :

$$\begin{aligned} \delta_3 N &= \delta_3 N' + \delta_3 N'' \approx \dots \\ &\dots \approx \frac{d_2 S}{6} \left[ \int_{-\ell^*}^0 \left( n(0) + \zeta \frac{dn}{dz}(0) \right) d\zeta - \int_0^{\ell^*} \left( n(0) + \zeta \frac{dn}{dz}(0) \right) d\zeta \right] = \dots \\ &\dots = \frac{d_2 S}{6} \left[ \left( n(0) \ell^* - \frac{dn}{dz}(0) \frac{\ell^{*2}}{2} \right) - \left( n(0) \ell^* + \frac{dn}{dz}(0) \frac{\ell^{*2}}{2} \right) \right] = -\frac{d_2 S}{6} \frac{dn}{dz}(0) \ell^{*2} \end{aligned}$$

d'où, en se rappelant que l'on travaille avec  $dt = \tau$  et que  $\ell^* = v^* \tau$  :

$$j_z = \frac{\delta_3 N}{d_2 S dt} = \frac{\delta_3 N}{d_2 S \tau} = -\frac{\ell^{*2}}{6 \tau} \frac{dn}{dz}(0) = -\frac{\ell^* v^*}{6} \frac{dn}{dz}(0)$$

qui est la projection de  $\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$  avec  $D = \frac{\ell^* v^*}{6}$

Les trois paragraphes suivants apportent des améliorations successives à ce modèle, en abandonnant une à une les hypothèses simplificatrices, mais n'en modifient que peu la conclusion (changement de la constante pour une autre du même ordre de grandeur). Les calculs sont parfois arides et il ne sera tenu nulle rigueur au lecteur qui les sauterait pour passer directement au paragraphe 3.e débutant p. 17. Du reste, c'est ce que je lui conseille de faire si c'est une première lecture.

### 3.b Première amélioration du modèle.

On considère toujours des chocs synchrones séparés par des trajets de longueur identique  $\ell^*$  parcourus avec une vitesse de module (de norme) identique  $v^*$ , donc pendant une durée  $\tau$  telle que  $\ell^* = v^* \tau$ . Par contre toutes les directions sont possibles et réparties de façon isotrope. Une direction de vecteur unitaire  $\vec{u}$  est reperée par l'angle  $\theta$  entre  $\vec{u}$  et  $\vec{e}_z$  et l'angle  $\varphi$  entre le plan  $xOz$  et le plan défini par  $\vec{u}$  et  $Oz$ . On adapte la démonstration précédente.

La proportion de molécules diffusantes dont les directions sont comprises entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ ,  $\varphi$  et  $\varphi + d\varphi$  est proportionnelle à l'angle solide  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ , donc puisque l'angle solide total est  $4\pi$ , la proportion est  $\frac{d\Omega}{4\pi}$ .

Parmi elles, celles qui traversent la surface  $d_2 S$  entre  $t = 0$  et  $t = \tau$  sont à l'instant initial dans un cylindre gauche de base  $d_2 S$  de génératrice parallèle à la direction de vecteur unitaire  $\vec{u}$  et de longueur  $\ell^*$  donc de hauteur orthogonale à la base  $\ell^* \cos \theta$  qui donne automatiquement une convention algébrique de traversée de la surface, pourvu que l'on fasse attention aux signes. On en déduit donc en adaptant le raisonnement précédent

(on laisse lecteur finir seul la fin du chemin) :

$$\begin{aligned}
\delta_3 N &= \int_{\varphi=-\pi}^{\varphi=\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \frac{\sin \theta \, d\theta \, d\varphi}{4 \pi} \int_{-\ell^* \cos \theta}^0 n(\zeta) \, d_2 S \, d\zeta = \dots \\
&\dots = d_2 S \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \frac{\sin \theta \, d\theta}{2} \int_{-\ell^* \cos \theta}^0 \left( n(0) + \zeta \frac{dn}{dz}(0) \right) d\zeta = \dots \\
&\dots = \frac{d_2 S}{2} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \left( n(0) \ell^* \cos \theta - \frac{1}{2} \frac{dn}{dz}(0) \ell^{*2} \cos^2 \theta \right) d(-\cos \theta) = \dots \\
&\dots = \frac{d_2 S}{2} \left[ -\frac{1}{2} n(0) \ell^* \cos^2 \theta + \frac{1}{6} \frac{dn}{dz}(0) \ell^{*2} \cos^3 \theta \right]_0^\pi = -\frac{1}{6} \frac{dn}{dz}(0) \ell^{*2} d_2 S
\end{aligned}$$

On retrouve le résultat précédent et donc ses conclusions.

### 3.c Deuxième amélioration du modèle.

On considère toujours des chocs séparés par des trajets de longueur identique  $\ell^*$  parcourus avec des vitesses dont les directions sont quelconques et réparties de façon isotrope. Par contre leurs modules (leurs normes) sont désormais quelconques et la probabilité qu'un module soit compris entre  $v$  et  $v + dv$  est  $\varpi(v) dv$  où  $\varpi(v)$ <sup>9</sup> est une densité de probabilité que nous ne préciserons qu'après les premières conclusions. Pour une valeur  $v$  de la vitesse, la durée entre deux chocs est  $\tau(v)$  avec  $v \tau(v) = \ell^*$ . On adapte la démonstration précédente.

La difficulté à gérer est que  $\tau$  n'est plus constant. La réponse la plus simple est de sommer les contributions des différents modules de vitesse, non sur les flux mais sur les densités de flux. Le résultat commun aux deux paragraphes précédents, adapté au contexte, soit :

$$j_z = -\frac{\ell^{*2}}{6 \tau(v)} \frac{dn}{dz}(0) = -\frac{\ell^* v}{6} \frac{dn}{dz}(0)$$

est à multiplier par la probabilité élémentaire  $\varpi(v) dv$  puis à intégrer ; donc, nous avons ici :

$$j_z = -\int_0^\infty \frac{\ell^* v}{6} \frac{dn}{dz}(0) \varpi(v) dv = -\frac{\ell^*}{6} \frac{dn}{dz}(0) \int_0^\infty v \varpi(v) dv = -\frac{\ell^* \bar{v}}{6} \frac{dn}{dz}(0)$$

où  $\bar{v}$  est par définition, la moyenne statistique du module de la vitesse ; la première idée, inspirée de considérations énergétiques et privilégiant la vitesse quadratique moyenne, n'était donc pas pertinente.

---

9. Contrairement aux apparences,  $\varpi$  n'est pas un  $\omega$  avec une barre, mais une graphie variante de  $\pi$ , appelée « pi dorique », donc l'équivalent d'un « p » comme probabilité.

• **Etude du coefficient correctif.**

Les résultats de thermodynamique statistique (voir les chapitres qui y sont consacrés) donnent une densité de probabilité gaussienne proportionnelle à  $v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$  où  $m$  est la masse de la particule diffusante,  $k_B$  la constante de BOTZMANN et  $T$  la température absolue du milieu et où le facteur  $v^2$  provient du passage à trois dimensions (voir là aussi les chapitres de thermodynamique statistique); pour ce qui suit, il suffit de noter :

$$\varpi(v) = A v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{2a^2}\right)$$

où  $A$  est tel que  $\int_0^\infty \varpi(v) dv = 1$  d'où, en ajoutant les définitions de  $\bar{v}$  et  $v^*$  :

$$\begin{cases} 1 = A \int_0^\infty v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{2a^2}\right) dv \\ \bar{v} = A \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{v^2}{2a^2}\right) dv \\ v^{*2} = A \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{v^2}{2a^2}\right) dv \end{cases}$$

Le changement de variable  $v = a u$  conduit à :

$$\begin{cases} \frac{1}{A} = a^3 \int_0^\infty u^2 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \\ \frac{\bar{v}}{A} = a^4 \int_0^\infty u^3 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \\ \frac{v^{*2}}{A} = a^5 \int_0^\infty u^4 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \end{cases}$$

En intégrant par parties, on a :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty u^4 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du &= \int_0^\infty u^3 d\left[-\exp\left(-\frac{u^2}{2}\right)\right] = \dots \\ &\dots = \left[-u^3 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right)\right]_0^\infty + \int_0^\infty 3u^2 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = \dots \\ &\dots = 0 + 3 \int_0^\infty u^2 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = 3 \int_0^\infty u^2 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \end{aligned}$$

et de même :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty u^3 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du &= 2 \int_0^\infty u \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \\ \int_0^\infty u^2 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du &= \int_0^\infty \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \end{aligned}$$

On termine d'une part avec :

$$\int_0^\infty u \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = \left[-\exp\left(-\frac{u^2}{2}\right)\right]_0^\infty = 1$$

et d'autre part avec le résultat connu :

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

que l'on peut démontrer ainsi :

on pose  $I = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) dy$  d'où, avec un passage en polaire (le domaine d'intégration est un quart de plan) et en utilisant un résultat obtenu ci-dessus :

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_{x=0}^{x=\infty} \int_{y=0}^{y=\infty} \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{2}\right) dx dy = \dots \\ &\dots = \int_{\theta=0}^{\theta=\frac{\pi}{2}} \int_{r=0}^{r=\infty} \exp\left(-\frac{r^2}{2}\right) r dr d\theta = \frac{\pi}{2} \int_{r=0}^{r=\infty} r \exp\left(-\frac{r^2}{2}\right) dr = \frac{\pi}{2} \times 1 = \frac{\pi}{2} \end{aligned}$$

Finalement et successivement :

$$\begin{cases} \frac{1}{A} = a^3 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \\ \frac{\bar{v}}{A} = 2 a^4 \\ \frac{v^{*2}}{A} = 3 a^5 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bar{v} = 2 a \sqrt{\frac{2}{\pi}} \\ v^{*2} = 3 a^2 \\ v^* = a \sqrt{3} \end{cases}$$

$$\bar{v} = 2 v^* \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \approx 0,92 v^*$$

Cette amélioration du modèle corrige donc d'un facteur 0,92 proche de l'unité.

### 3.d Troisième et dernière amélioration du modèle.

On considère des chocs séparés par des trajets de longueur  $\ell^*$  parcourus avec des vitesses dont les directions sont quelconques et réparties de façon isotrope et dont les modules sont régis par une densité de probabilité gaussienne. Nous montrerons que la relation  $v \tau(v) = \ell^*$  n'est pas correcte puis nous adapterons la démonstration précédente.

Commençons par étudier la notion de libre parcours moyen ; ensuite, nous nous placerons dans le cas de l'auto-diffusion pour alléger les calculs.

• **Etude du libre parcours moyen.**

On utilise le modèle classique des sphères dures. Une sphère mobile (une particule diffusante), à la vitesse  $v$ , de centre  $C$ , de rayon  $R$  se meut dans un milieu plein de sphères identiques (les particules du milieu) de rayon  $R_0$  mobiles dans toutes les directions. Certaines vont à la rencontre de la sphère mobile, d'autres s'en éloignent, cela doit se compenser et l'on va simplifier l'étude en les supposant toutes immobiles.

La sphère mobile de centre  $C$  en rencontre une autre fixe de centre  $C'$  si  $C$  passe à une distance de  $C'$  inférieure à  $R + R_0$ ; si l'on remplace la sphère mobile par une sphère de rayon  $R + R_0$  et les sphères fixes par des points, ça ne change rien mais ça simplifie le raisonnement.

Dans son mouvement, cette sphère de rayon fictif engendre un cylindre de surface de base  $\sigma = \pi (R + R_0)^2$ , sur un trajet de longueur  $L$ , elle balaie un volume  $V = \sigma L$  qui contient  $N = n \sigma L$  sphères fixes en notant  $n$  la densité particulaire. Si  $N$  est grand devant l'unité, il est sûr que la sphère a rencontré une sphère fixe bien avant d'avoir parcouru  $L$  et elle a changé de direction; inversement si  $N$  est petit devant l'unité, il est peu probable que la sphère mobile ait rencontré une fixe et elle continue son petit bonhomme de chemin.

Le libre parcours moyen  $L = \ell^*$  est entre ces deux extrêmes; *en ordre de grandeur*, il est tel que  $N = 1$ . Donc  $n \sigma \ell^* = 1$  soit :

$$\ell^* = \frac{1}{n \sigma}$$

qui est bien indépendant de la direction et du module de la vitesse, comme nous l'avons supposé plus haut. Cette distance est parcourue pendant un temps  $\tau(v)$  tel que  $v \tau(v) = \ell^*$

• **Modèle plus fin.**

Au lieu de remplacer les sphères fixes par des sphères immobiles, nous les remplaçons par des sphères qui ont des vitesses de même module  $v_0^*$  (les vitesses quadratiques dépendent de la masse et ne sont donc pas les mêmes pour les particules diffusantes et celles du milieu) dans six directions équiprobables : vers la sphère mobile, dans la direction opposée et dans quatre autres directions deux à deux perpendiculaires ou opposées dans le plan orthogonal à la vitesse de la sphère mobile.

Le raisonnement précédent est inchangé mais le temps de parcours de cette distance  $\ell^*$  doit faire intervenir la vitesse relative qui dans quatre cas sur six a pour module  $\sqrt{v^2 + v_0^{*2}}$  dans un cas sur six  $v + v_0^*$  et dans un cas sur six  $|v - v_0^*|$ . Comme le modèle est grossier que  $|v_0 - v^*| < \sqrt{v^2 + v_0^{*2}} < v + v_0^*$ , on va remplacer les valeurs extrêmes par la valeur centrale et choisir pour vitesse relative  $\sqrt{v^2 + v_0^{*2}}$ . Si les particules diffusantes sont beaucoup plus lourdes que celles du milieu donc beaucoup plus lentes (on rappelle que  $\frac{1}{2} m v^{*2} = \frac{3}{2} k_B T$ ),

la vitesse relative est pratiquement  $v_0^*$ , si elles sont beaucoup plus légères, elle est pratiquement  $v$  (pas de correctif donc), pour l'auto-diffusion, elles sont égales et la vitesse relative est estimée à  $\sqrt{v^2 + v^{*2}}$ . Nous ne traiterons que ce dernier cas, le moins fréquent pour la diffusion particulière mais le plus fréquent pour la viscosité et la conduction thermique.

Il faut donc, dans le raisonnement précédent changer l'expression de  $\tau(v)$ ; elle vérifie, en ordre de grandeur :

$$\left(\sqrt{v^2 + v^{*2}}\right) \tau(v) = \ell^*$$

• **Calcul du facteur correctif.**

Dans le paragraphe précédent, on doit donc remplacer  $\int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{v^2}{2a^2}\right) dv$  par  $\int_0^\infty \sqrt{v^2 + v^{*2}} v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{2a^2}\right) dv$  (le  $v^2$  vient de  $\varpi(v)$  n'est pas modifié) et après le changement de variable  $v = au$ , remplacer l'intégrale  $\int_0^\infty u^3 \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = 2$  par l'intégrale  $\int_0^\infty u^2 \sqrt{u^2 + 1} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du$ , intégrale qui ne peut être calculée que par voie numérique, avec les calculateurs formels actuels, c'est un jeu d'enfant et l'on trouve environ 2,4.

Cette nouvelle amélioration du modèle corrige donc d'un facteur 1,2 proche de l'unité.

• **Perspectives.**

On peut s'inspirer des paragraphes précédents pour calculer, à vitesse  $\vec{v}$  donnée de la sphère mobile, pour calculer par intégration sur toutes les directions possibles et équiprobables des autres sphères et tous leurs modules de vitesse avec un densité de probabilité gaussienne et rectifier le  $\sqrt{v^2 + v_0^{*2}}$  par quelque chose d'encore plus fin.

On peut aussi quitter le contexte sous-entendu de l'autodiffusion et tenir compte de la taille et de la masse des particules diffusantes et de celles des particules du solvant.

A ce stade du chapitre, j'ai exploré tous les modes de raisonnement possibles, en rajouter un de plus qui leur serait semblable laisserait le lecteur et je ne veux prendre aucun risque. De toute façon, la réalité sera toujours plus complexe que le modèle choisi. Retenons que la formule  $D = \frac{\ell^* v^*}{6}$  donne la bonne dépendance en  $\ell^*$  et  $v^*$  mais que le coefficient  $\frac{1}{6}$  n'est qu'un ordre de grandeur.

**3.e Application du modèle à d'autres phénomènes diffusifs.**

On revient au premier modèle, celui du paragraphe 3.a débutant p. 10 qui permet des calculs plus aisés. On prend le même canevas pour la démonstration.

• **Viscosité.**

On suppose ici un milieu homogène, donc  $n$  est désormais uniforme. Par contre la moyenne locale des vitesses des particules n'est plus nulle mais donne une vitesse macroscopique parallèle à  $Ox$  et dont la valeur dépend de  $z$ ; on la note  $w(z) \vec{z}_x$ .

Les particules qui se déplacent parallèlement et dans le sens de  $Oz$  traversant  $d_2S$  entre  $t = 0$  et  $t = \tau$  sont à l'instant initial dans le cylindre de base  $d_2S$  entre les cotes  $z = -\ell^*$  et  $z = 0$ . Seul un sixième de particules dans ce cylindre ont la bonne direction et le bon sens. Chacune transporte avec elle sa quantité de mouvement  $m w(z) \vec{e}_z$ ; pour calculer la quantité de mouvement traversant  $d_2S$  dans le sens positif, il faut procéder par intégration sur  $z$  à cause de l'inhomogénéité; on a en projection sur  $Ox$  (la seule non nulle) :

$$\delta_3 p'_x = \frac{1}{6} \int_{-\ell^*}^0 n m w(\zeta) d_2S d\zeta$$

On traite de même celles qui ont la direction et le sens opposé à  $Oz$  qui traversent dans le sens négatif et sont donc comptées négativement, leur nombre  $\delta_3 N''$  est :

$$\delta_3 p''_x = -\frac{1}{6} \int_0^{\ell^*} n m w(\zeta) d_2S d\zeta$$

On poursuit comme pour la diffusion, à savoir un développement limité à l'ordre un; les calculs étant de même nature, nous ne refaisons pas et nous annonçons le résultat, qui introduit une force en terme d'échange de quantité de mouvement, par simple analogie en rappelant que  $\tau$  fait office de  $dt$  :

$$\delta_2 F_x = \frac{\delta_3 p_x}{dt} = -\frac{n m l^{*2}}{6 \tau} \frac{dw}{dz}(0) d_2S = -\frac{n m l^* v^*}{6} \frac{dw}{dz}(0) d_2S$$

qui est bien la loi classique de viscosité  $\delta_2 F_x = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} d_2S$  avec  $\eta = \frac{n m l^* v^*}{6}$ ; on remarque un lien simple entre la diffusivité et la viscosité, qui est  $\eta = D n m$  et mieux encore, en remarquant que  $n m$  est la masse volumique<sup>10</sup> de particules diffusantes et que l'on notera  $\rho$ , qu'on peut écrire  $\eta = D \rho$ .

La critique que l'on pourrait faire à ce modèle est que l'existence d'une moyenne macroscopique non nulle des vitesses est incompatible avec une absolue équiprobabilité des six directions possibles, mais elle est infondée car les vitesses macroscopiques sont de loin négligeables devant celles de l'agitation thermique.

• **Conduction thermique.**

On suppose ici un milieu toujours homogène, sans vitesse macroscopique, mais de température dépendant de  $z$  et notée  $T(z)$ . L'énergie cinétique (translation, rotation et vibration) d'une particule dépend ici de sa température; on la note  $\varepsilon(T(z))$ .

10. Attention de bien comprendre que  $\rho$  est le rapport de la masse des particules diffusantes au volume du milieu dans lequel elles se trouvent.

Le même style d'étude qu'au paragraphe précédent conduit pour l'énergie  $d_3 \mathcal{E}$  qui traverse  $d_2 S$  pendant  $dt = \tau$  et la puissance  $d_2 \mathcal{P} = \frac{d_3 \mathcal{E}}{dt}$  à :

$$\delta_2 \mathcal{P} = \frac{d_3 \mathcal{E}}{dt} = -\frac{n l^{*2}}{6 \tau} \frac{d\varepsilon}{dz}(0) d_2 S = -\frac{n l^* v^* \frac{d\varepsilon}{dT}}{6} \frac{dT}{dz}(0) d_2 S$$

qui est bien, en projection, la loi classique de conduction thermique  $\delta_2 \mathcal{P} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T \cdot \overrightarrow{d_2 S}$  avec  $\lambda = \frac{n l^* v^* \frac{d\varepsilon}{dT}}{6} = D n \frac{d\varepsilon}{dT}$  où, en pratique,  $n$  s'exprime en moles par unité de volume et  $\frac{d\varepsilon}{dT}$  devient  $\frac{dU_{\text{mol}}}{dT} = C_{V,\text{mol}}$ .

La critique que l'on pourrait faire à ce modèle est que là où la température est la plus grande, la densité particulaire est la plus faible à cause de la dilatation, ce qui augmente le libre parcours moyen et inversement. Ceci a pour effet d'augmenter le nombre de particules « chaudes » qui vont vers la région froide et de diminuer le nombre de particules « froides » qui vont vers la région chaude ; le conductivité  $\lambda$  est donc un peu plus élevée que le résultat obtenu.

- **Loi d'Ohm.**

Pour la loi d'Ohm, c'est l'action du champ électrique entre deux chocs qui importe. Cette loi n'est donc pas modélisée de la même façon que les précédentes et l'on renvoie le lecteur au chapitre C-V traitant de l'électrocinétique.

### 3.f Ordres de grandeur, validation ou invalidation expérimentale du modèle théorique.

- **Densité particulaire.**

Pour une phase condensée, liquide ou solide, la distance  $d$  entre centres d'atomes ou molécules est de l'ordre de  $2 \text{ \AA}$ , ce qui donne pour le volume moyen occupé par un atome ou molécule un ordre de grandeur de  $d^3$  soit  $10^{-29} \text{ m}^3$  d'où une densité particulaire  $n$  de l'ordre de  $10^{29} \text{ m}^{-3}$ , quasiment indépendante de la pression et de la température.

Pour un gaz en raisonnant en nombre  $N$  de particules et non de moles, donc en remplaçant la constante des gaz parfaits par celle de BOTZMANN, on a  $pV = N k_B T$  d'où une densité particulaire  $n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T}$ , inversement proportionnelle à la température absolue  $T$  et proportionnelle à la pression  $p$ . Avec  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ , on a, par exemple, aux conditions ordinaires ( $10^5 \text{ Pa}$  et  $300 \text{ K}$ )  $n$  de l'ordre de  $10^{25} \text{ m}^{-3}$

- **Libre parcours moyen.**

On part de  $\ell^* = \frac{1}{n\sigma}$  avec, dans un contexte d'auto-diffusion,  $\sigma = \pi(2R)^2$  où  $R$  rayon de la sphère modélisant l'atome ou la molécule, indépendant de la température et de la

pression ainsi donc que  $\sigma$ , est de l'ordre de  $1 \text{ \AA}$ , d'où  $\sigma$  de  $10^{-19} \text{ m}^{-2}$ . Pour  $n$ , on reprend les résultats précédents.

Donc pour une phase condensée, le libre parcours moyen est quasiment indépendant de la pression et de la température et de l'ordre de grandeur de  $10^{-10} \text{ m}$ , de l'ordre de la distance interatomique, ce qui n'a rien de surprenant. Toutefois, le calcul de  $\ell^*$  présenté ci-dessus devient naïf, car les molécules sont perpétuellement en contact et la distance entre deux chocs n'est plus une notion pertinente ; la suite va le prouver. On progresse alors en écartant les autres<sup>11</sup>.

Donc un gaz, le libre parcours moyen est en gros proportionnel à la température absolue  $T$  et inversement proportionnel à la pression  $p$  et aux conditions ordinaires (par exemple) de l'ordre de  $10^{-6} \text{ m}$ , alors que la distance interatomique en  $n^{-\frac{1}{3}}$  (comme pour les phases condensées, cf supra) de  $10^{-9} \text{ m}$ . La particule diffusante peut esquiver un millier de particules<sup>12</sup> du milieu avant un choc !

### • Vitesse quadratique moyenne.

Nous partirons du résultat classique de thermodynamique classique affirmant que l'énergie cinétique moyenne de translation est :

$$\frac{1}{2} m v^{*2} = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{si l'on raisonne en particules}$$

$$\frac{1}{2} M v^{*2} = \frac{3}{2} RT \quad \text{si l'on raisonne en moles de particules}$$

qui donne une vitesse quadratique moyenne indépendante de la pression et proportionnelle à la racine carrée de la température absolue. Pour des particules de taille moyenne, disons  $M = 100 \text{ g/mol}$  (attention l'unité SI est le  $\text{kg/mol}$ .) et à température ordinaire ( $300 \text{ K}$ ), on a  $v^*$  de l'ordre de  $10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

### • Diffusivité.

On part de  $D = \frac{\ell^* v^*}{6}$  et l'on effectue la synthèse de ce qui précède.

Pour un gaz,  $D$  varie en  $T^{\frac{3}{2}} p^{-1}$ , ce qui assez bien vérifié expérimentalement et avec les exemples numériques utilisées plus haut ( $100 \text{ g/mol}$ .,  $10^5 \text{ Pa}$ ,  $300 \text{ K}$ , données utilisées partout dans la suite de ce paragraphe) est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est dans la fourchette expérimentale donnée plus haut.

Pour une phase condensée,  $D$  varie en  $T^{\frac{1}{2}}$  et est indépendant de  $p$ , ce qui assez bien vérifié expérimentalement et est de l'ordre de  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est dans la fourchette

11. comme dans une boîte de nuit pleine à craquer.

12. Au football, elle serait un dieu du stade.

expérimentale donnée plus haut pour les liquides. Il est normal que le modèle ne donne pas de bons résultats pour les solides car il ne gère pas l'immobilisme des particules du milieu.

- **Conductivité thermique.**

On part de  $\lambda = D n \frac{d\varepsilon}{dT}$  et l'on effectue la synthèse de ce qui précède, en ajoutant  $\frac{d\varepsilon}{dT}$  qui vaut, aux températures moyennes,  $\frac{3}{2} k_B$ ,  $\frac{5}{2} k_B$  ou  $\frac{6}{2} k_B$  selon que la molécule est monoatomique, polyatomique linéaire ou polyatomique non linéaire (voir thermodynamique statistique), donc de l'ordre de  $10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

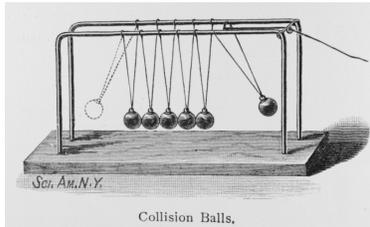


FIGURE 2 – Sphères de Newton.

En fait, par simplification cachée de  $n$ , on trouve un résultat commun en  $T^{\frac{1}{2}}$  et de l'ordre de  $10^{-3} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$ , ce qui est expérimentalement bien vérifié pour les gaz mais est trop faible pour les liquides pour lesquels il faut donc envisager un autre mécanisme, par exemple l'échange d'énergie au cours des chocs. On peut penser à un équivalent des *sphères de NEWTON* (voir figue 2 p. 21) où l'effet d'un choc se reporte plusieurs sphères plus loin, ce qui augmente formellement le libre parcours moyen. Pour un gaz, le terme d'échange de particules à travers la surface imaginaire est prédominant, pour le liquide, c'est le terme d'échange d'énergie entre particules au niveau de la surface.

- **Viscosité.**

On part de  $\eta = D n m$  et l'on effectue la synthèse de ce qui précède avec l'exemple d'une masse molaire de 100 g/mol, soit  $m$  de l'ordre de  $10^{-25} \text{ kg}$ .

En fait, par simplification cachée de  $n$ , on trouve un résultat commun en  $T^{\frac{1}{2}}$  et de l'ordre de  $10^{-5} \text{ Pl}$ , ce qui est expérimentalement bien vérifié pour les gaz mais est trop faible pour les liquides pour lesquels il faut donc envisager un autre mécanisme, par exemple l'échange de quantité de mouvement au cours des chocs. Pour un gaz, le terme d'échange de particules à travers la surface imaginaire est prédominant, pour le liquide, c'est le terme d'échange de quantité de mouvement entre particules au niveau de la surface. C'est la même conclusion que pour la conductivité thermique.

### 3.g Le mouvement brownien.

Revenons au mouvement brownien et à l'article d'Albert EINSTEIN de 1905 (cf supra). Il s'agit ici de diffusion de macromolécules qui ne peuvent progresser qu'en obligeant les molécules du milieu à les contourner ; le mécanisme est dès lors notablement différent de celui exposé ci-dessus.

L'article était brillant car il confrontait les résultats de trois approches distantes : diffusion, mécanique des fluides et thermodynamique. Il serait dommage d'en priver le lecteur ; celui-ci devra lire le chapitre concernant les potentiels chimiques (E-VII, voir l'osmose) et celui sur la mécanique des fluides (B-XIII, voir la formule de STOKES). Il est ici adapté pour le rendre plus accessible.

L'idée est que les macromolécules d'un volume  $\mathcal{V}$  sont soumises à la pression du solvant, *compte tenu de la pression osmotique*  $\varpi = RTC$  où  $C$  est la concentration molaire de macromolécules, soit  $\varpi = k_B T n$  où  $n$  est leur densité particulaire (voir osmose dans le chapitre sur les potentiels chimiques). Cette pression est inhomogène et nous la remplaçons par son équivalent volumique  $\overrightarrow{\text{grad}} \varpi$  (voir mécanique des fluides) ; donc la force exercée sur les macromolécules dans  $\mathcal{V}$  est

$$\overrightarrow{F}_1 = \overrightarrow{\text{grad}} \varpi \mathcal{V} = k_B T \mathcal{V} \overrightarrow{\text{grad}} n$$

Cette force met en mouvement les macromolécules et il s'établit un régime permanent quand elle est compensée par la force de viscosité donnée par la loi de STOKES (voir mécanique des fluides), soit  $-6 \pi \eta R \overrightarrow{v}$  par macromolécule assimilée à une sphère de rayon  $R$  et de vitesse  $\overrightarrow{v}$ , soit pour les  $n \mathcal{V}$  macromolécules du volume  $\mathcal{V}$  :

$$\overrightarrow{F}_2 = -6 \pi \eta R n \mathcal{V} \overrightarrow{v}$$

Lorsque les forces se compensent  $\overrightarrow{F}_1 + \overrightarrow{F}_2 = \overrightarrow{0}$  d'où, avec  $\overrightarrow{j} = n \overrightarrow{v}$  (on ne reprend pas le raisonnement récurrent) :

$$\overrightarrow{j} = n \overrightarrow{v} = -\frac{k_B T}{6 \pi \eta R} \overrightarrow{\text{grad}} n$$

qui est bien de la forme  $\overrightarrow{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$  mais ici,  $D$  et  $\eta$  sont donc liés, non par  $\eta = D n m$  (cf supra), mais par :

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R}$$

Einstein en tirait un protocole mesure du nombre d'AVOGADRO par la mesure de la constante de BOLTZMANN  $k_B = \frac{R_{GP}}{N_A}$  ( $R_{GP}$  et  $N_A$  sont la constante des gaz parfaits et le nombre d'AVOGADRO) : les macromolécules sont visibles au microscope, ce qui permet de mesurer leur vitesse. C'est ce qu'a réalisé Jean PERRIN en 1908 qui a trouvé pour le nombre d'AVOGADRO une valeur compatible avec les autres approches connues, donnant un

argument supplémentaire à l'hypothèse atomique qui avait encore à l'époque de farouches détracteurs.

Il peut paraître surprenant que des mécanismes très divers comme l'échange de particules à travers une surface (le modèle ci-dessus, validé pour les gaz), l'échange par chocs d'énergie ou quantité de mouvement (contre-modèle suggéré plus haut pour les liquides) ou ce modèle spécifique pour le mouvement brownien, conduisent tous à des expressions en  $\delta_3 x = \vec{j} \cdot \overrightarrow{d_2 S} dt$  avec  $\vec{j} = -Cte \overrightarrow{\text{grad}} X$  (on ne précise pas la nature des grandeurs physiques  $x$  et  $X$ ). C'est oublier que la proportionnalité à  $d_2 S$  et  $dt$  est naturelle comme on l'a montré plus haut et que la proportionnalité au gradient de  $X$  qui est source du transport de  $x$  relève du développement limité à l'ordre un pour des gradients pas trop élevés. La convergence vers un formalisme commun n'est donc pas miraculeuse.

## 4 L'équation de diffusion. Propriétés de ses solutions.

### 4.a L'équation de diffusion.

- **Diffusion de particules.**

La conservation du nombre de particules diffusantes se traduit classiquement par l'équation locale :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0$$

(voir conservation de la charge en électromagnétisme, de la masse en mécanique des fluides, et plus généralement de toute grandeur conservative comme on l'a vu dans le chapitre A-VI sur les bilans dans un volume de contrôle).

On y reporte  $\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$  pour arriver à l'équation de diffusion

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

Notons qu'à la différence d'une équation de propagation ( $\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ ), on a une dérivée temporelle première au lieu d'une dérivée seconde; nous verrons plus loin les différences que cela apporte.

- **Conduction thermique.**

Nous nous placerons ici dans le cas le plus simple d'un solide indéformable. Imaginons un volume  $\Omega$  divisé en volumes élémentaires  $d\Omega$  et limité par une surface fermée  $\Sigma$  divisée en surfaces élémentaires de vecteurs surfaces  $\overrightarrow{d\Sigma}$ . Appliquons lui le premier principe, soit

puisque le solide a un volume constant et n'échange donc pas de travail,  $dU = \delta Q$ . On a, grâce au théorème de GREEN-OSTROGRADSKI :

$$\frac{\delta Q}{dt} = - \oint_{\Sigma} \vec{j} \cdot \overrightarrow{d\Sigma} = - \iiint_{\Omega} \operatorname{div} \vec{j} \, d\Omega$$

Un volume élémentaire de masse  $dm = \mu \, d\Omega$  a une énergie  $dm \, cT$ ; en raisonnant comme pour la diffusion, on en déduit :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint_{\Omega} \mu \, cT \, d\Omega = \iiint_{\Omega} \mu \, c \frac{\partial T}{\partial t} \, d\Omega$$

D'où par identification :

$$\mu \, c \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0$$

On y reporte  $\vec{j} = -\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T$  et l'on tire :

$$\mu \, c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T$$

soit en notant  $D_{\text{th.}} = \frac{\lambda}{\mu \, c}$ , appelée par analogie *diffusivité thermique*

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D_{\text{th.}} \Delta T}$$

Pour les ordres de grandeur, il est à noter que pour les gaz la diffusivité (des particules) et la diffusivité thermique sont très voisines, car le mécanisme de diffusion est identique. Pour les solides ou liquides, la diffusivité thermique est plus importante, car un choc suffit à échanger de l'énergie sans qu'il soit besoin qu'une particule se faufile entre ses voisines (cf supra); enfin pour un métal la diffusivité thermique est encore plus importante car elle utilise un mécanisme différent (diffusion des électrons) plus efficace.

#### • Viscosité.

L'équation de NAVIER-STOKES (voir chapitres B-XIII et B-XIV) régit l'écoulement de fluides visqueux. Nous nous contentons ici de l'énoncer :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}) \vec{v} = \vec{g} - \frac{1}{\rho} \overrightarrow{\operatorname{grad}} p + \frac{\eta}{\rho} \Delta \vec{v}$$

Extrayons-en l'essentiel vis-à-vis de ce chapitre :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \dots = \dots + \frac{\eta}{\rho} \Delta \vec{v}$$

qui a bien l'allure d'une équation de diffusion.

Le phénomène sera essentiellement diffusif si le fluide est très visqueux de sorte que le terme en  $\Delta \vec{v}$  soit prépondérant au second membre ; alors les vitesses seront suffisamment faibles pour que  $(\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v}$ , du second ordre en  $\vec{v}$ , soit négligeable au premier membre.

#### • Conductivité électrique.

Dans l'hypothèse des régimes quasi-permanents, l'équation de MAXWELL-AMPÈRE dans un conducteur de conductivité électrique  $\gamma$  s'écrit :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} = \mu_0 \gamma \vec{E}$$

Si l'on en prend le rotationnel et en utilisant une classique formule d'analyse vectorielle, la première équation de MAXWELL ( $\text{div} \vec{B} = 0$ ) et celle de MAXWELL-AMPÈRE (c'est-à-dire  $\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ ), on en déduit successivement :

$$\overrightarrow{\text{rot}} (\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B}) = \overrightarrow{\text{grad}} (\text{div} \vec{B}) - \Delta \vec{B} = \mu_0 \gamma \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}$$

$$\Delta \vec{B} = \mu_0 \gamma \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

qui est elle aussi une équation de diffusion. Dans ce contexte, on évoque généralement l'*effet de peau* (voir chapitre C-XIII).

#### 4.b Irréversibilité de la diffusion.

Supposons que  $f(x, t)$  soit solution d'une équation de propagation  $\frac{\partial f}{\partial t} = D \Delta f$ . Alors la fonction  $g(x, t) = f(x, -t)$ , obtenue par *retournement du temps* représente une évolution en remontant le temps. Par dérivation à  $x$  constant, on a  $\frac{\partial g}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial t}$  d'où  $\frac{\partial g}{\partial t} = -D \Delta g$  qui n'est pas l'équation de diffusion à cause du signe. Ceci met en évidence l'*irréversibilité* de la diffusion.

#### 4.c Temps et longueur caractéristiques.

Soit  $T$  un temps caractéristique (voir chapitre A-IV) et  $L$  une longueur caractéristique (même remarque) de variation d'une fonction  $n(x, t)$  solution de l'équation de diffusion. Classiquement,  $\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$  est, sauf cas particuliers, de l'ordre de  $\frac{n}{L^2}$  et  $\frac{\partial n}{\partial t}$  de l'ordre de  $\frac{n}{T}$  et l'on en déduit :

$$\frac{n}{T} = \frac{D n}{L^2}$$

tout au moins en ordre de grandeur, soit  $L^2 = D T$ .

Qualitativement, si un type de particules a diffusé sur une longueur  $\ell$  pendant un temps  $\tau$ , il lui faudra un temps  $100 \tau$  pour diffuser sur une longueur  $10 \ell$ ; la diffusion n'est efficace qu'à courte portée.

Quantitativement, revenons à mon bol de café, pris au début de ce chapitre. La diffusivité du sucre dans l'eau est  $D = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et mon bol a une taille de  $L=10 \text{ cm}$ . Si je laisse le sucre diffuser sans touiller, je dois attendre un temps  $T$  de l'ordre de  $L^2/D = 2 \cdot 10^7 \text{ s}$  soit plusieurs mois, je sens que je vais être en retard<sup>13</sup>.

#### 4.d Solutions unidirectionnelles et tridirectionnelles isotropes.

A priori, l'équation de diffusion  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n$  est tridirectionnelle.

Les conditions aux limites et les conditions initiales peuvent inciter à chercher une solution unidirectionnelle, soit, avec un choix correct des axes, une fonction  $n(x, t)$  de l'abscisse et du temps; l'équation de diffusion devient alors :

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

Elles peuvent aussi inciter à chercher une solution à symétrie sphérique de centre  $O$ , choisi comme origine, soit une fonction  $n(r, t)$  de la distance à  $O$  et du temps; l'équation de diffusion devient alors successivement, en choisissant la bonne variante de l'expression du laplacien en coordonnées sphériques et en comprenant bien la notion de dérivée partielle :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= D \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r n)}{\partial r^2} \\ r \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_r &= D \frac{\partial^2 (r n)}{\partial r^2} \\ \frac{\partial (r n)}{\partial t} \Big|_r &= D \frac{\partial^2 (r n)}{\partial r^2} \end{aligned}$$

que l'on interprète en disant que  $r n(r, t)$  est solution de l'équation unidirectionnelle.

Si  $f(x, t)$  est solution de l'équation unidirectionnelle, on peut donc affirmer que  $\frac{1}{r} f(r, t)$  est solution de l'équation tridimensionnelle. Nous en profiterons dans tout ce qui suit pour nous placer dans le contexte unidirectionnel.

#### 4.e Espace vectoriel des solutions.

Il y a une différence de taille entre équation différentielle et équation aux dérivées partielles. L'ensemble des fonctions de  $\mathbb{R}$  sur  $\mathbb{R}$  (respectivement  $\mathbb{R}^n$ ) solutions d'une équation différentielle d'ordre  $p$  est un espace vectoriel de dimension finie égale à  $p$  (resp.  $pn$ ). Dès

---

13. une pensée à Lewis Carroll

lors si l'on trouve  $n$  (resp.  $np$ ) solutions linéairement indépendantes, on peut connaître toutes les solutions.

Par contre, ce n'est pas en général le cas pour une équation aux dérivées partielles.

Supposons qu'une fonction  $f(x, t)$  indéfiniment dérivable soit solution de  $\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ , alors en dérivant par rapport au temps cette relation et en utilisant le théorème de SCHWARZ sur la permutation de dérivées partielles, on a :

$$\frac{\partial(\frac{\partial f}{\partial t})}{\partial t} = D \frac{\partial(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2})}{\partial t} = D \frac{\partial^3 f}{\partial t \partial x^2} = D \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial t} = D \frac{\partial^2(\frac{\partial f}{\partial t})}{\partial x^2}$$

donc  $\frac{\partial f}{\partial t}$  est aussi solution de l'équation ; on montrerait aisément qu'il en est de même pour  $\frac{\partial f}{\partial x}$  et plus généralement pour toute dérivée partielle multiple  $\frac{\partial^{n+m} f}{\partial^n t \partial^m x}$ , ce qui permet, en général, d'obtenir une infinité dénombrable de solutions linéairement indépendantes.

Dès lors, on tombe sur des problèmes complexes d'analyse, à savoir des problèmes de convergence (une somme infinie de solutions converge-t-elle et si oui, sa limite est-elle aussi solution ?) et de complétude (toute solution est-elle limite d'une somme des solutions trouvées, et si oui, avec quel choix de norme dans l'ensemble des fonctions ?).

Nous nous contenterons ci-après d'exhiber les solutions les plus intéressantes, mieux encore les *angles d'attaque* possibles, sans nous lancer dans un cours de mathématique de haut niveau<sup>14</sup>.

## 5 L'équation de diffusion. Recherche de solutions.

### 5.a Solutions permanentes.

Nous cherchons ici une solution particulière de l'équation de diffusion thermique dans le cas d'un régime permanent ( $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ ) et unidirectionnel ( $\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ ) ; l'équation de diffusion se résume donc à :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

On est dans ce cas pour un mur de surface  $S$  d'épaisseur  $\ell$  entre les abscisses  $x = 0$  et  $x = \ell$  séparant un milieu ( $x < 0$ ) de température  $T_1$  et un milieu ( $x > \ell$ ) de température  $T_2$  (voir figure 3 p. 28).

L'équation  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$  a pour solution une fonction du premier degré. Si l'on admet la continuité de la température, on arrive aisément à :

$$T(x) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\ell} x$$

---

14. dont je serais du reste fort incapable.

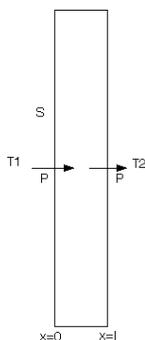


FIGURE 3 – Conduction à travers un mur.

La densité de flux thermique (ou puissance surfacique) est alors :

$$j_{th}(x) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \frac{T_1 - T_2}{\ell}$$

Elle est uniforme et la puissance thermique (ou flux thermique qui est un débit d'énergie) à travers tout le mur est donc :

$$\mathcal{P}_{th} = j_{th} S = \frac{\lambda S}{\ell} (T_1 - T_2)$$

Par analogie avec :

$$I = G (V_1 - V_2) = \frac{V_1 - V_2}{R} = \frac{\gamma S}{\ell} (V_1 - V_2)$$

on appelle *conductance thermique* et *résistance thermique* les grandeurs telles que :

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

On n'hésitera surtout pas à utiliser l'analogie électrocinétique pour calculer des résistances thermiques équivalentes pour des associations en série (mur de brique doublé d'une couche de polystyrène) ou en parallèle (mur percé d'une fenêtre), voire à utiliser un théorème de MILLMANN thermique pour calculer une température à l'interface entre deux milieux. Attention à utiliser la bonne unité!  $\mathcal{P} = G_{th} \Delta T$  donne une conductance thermique en  $\text{W K}^{-1}$ .

Notons toutefois que l'hypothèse de continuité de la température n'est pas toujours vérifiée, nous verrons cela un peu plus loin.

Remarque thermodynamique : on peut profiter de l'occasion pour calculer l'entropie créée. Considérons dans le problème du mur un volume élémentaire de section  $d\Sigma$  arbitraire

et d'épaisseur  $dx$  entre les abscisses  $x$  et  $x+dx$ . Appliquons lui, entre les instants  $t$  et  $t+dt$ , le second principe sous la forme :

$$dS = \sum \frac{\delta Q}{T_{ext}} + dS_{créée}$$

En régime permanent,  $dS = 0$ . Par ailleurs,  $\sum \frac{\delta Q}{T_{ext}}$  est somme de deux termes, d'une part  $+\frac{j_{th}(x)d\Sigma dt}{T(x)}$ , d'autre part  $-\frac{j_{th}(x+dx)d\Sigma dt}{T(x+dx)}$ . On en déduit après un développement de TAYLOR à l'ordre un :

$$dS_{créée} = \frac{d}{dx} \left( \frac{j}{T} \right) dx d\Sigma dt$$

On peut donc définir une vitesse volumique de création d'entropie par :

$$\frac{dS_{créée}}{dx d\Sigma dt} = \frac{d}{dx} \left( \frac{j}{T} \right)$$

Reportons-y la loi de FOURIER :

$$\frac{dS_{créée}}{dx d\Sigma dt} = -\lambda \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right) = -\frac{\lambda}{T} \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{\lambda}{T^2} \left( \frac{dT}{dx} \right)^2$$

soit, puisque  $\frac{d^2T}{dx^2} = 0$  :

$$\frac{dS_{créée}}{dx d\Sigma dt} = \frac{\lambda}{T^2} \left( \frac{dT}{dx} \right)^2$$

On trouve, bien sûr un résultat positif, mais aussi un résultat qui met en évidence que ce sont les inhomogénéités de température qui sont source d'irréversibilité et aussi que si les gradients sont faibles, donc leurs carrés négligeables, une transformation est alors quasiment isentropique. Cette remarque éclaire bien le lien entre les notions d'irréversibilité thermodynamique et de transformation quasi-stationnaire.

## 5.b Solution permanente avec absorption.

Prenons l'exemple d'un flux de neutrons unidirectionnel (dans la direction de  $Ox$ ) dans un milieu absorbant.

Considérons un volume élémentaire cylindrique, de section  $d\Sigma$  arbitraire perpendiculairement à  $Ox$  et d'épaisseur  $dx$  entre les abscisses  $x$  et  $x+dx$ . Effectuons un bilan entre les instants  $t$  et  $t+dt$  ; il entre un nombre de neutrons égal à  $\delta N_e = j(x) d\Sigma dt$  et il sort  $\delta N_s = j(x+dx) d\Sigma dt$  ; par ailleurs les lois expérimentales de l'absorption donne un nombre de neutrons absorbés proportionnel au temps, au volume et à la densité particulière  $n$ , soit  $\delta N_a = k n(x) d\Sigma dx dt$  où  $k$  est une constante positive. En régime permanent on doit avoir  $\delta N_e = \delta N_s + \delta N_a$ , soit après simplifications :

$$k n(x) = \frac{j(x) - j(x+dx)}{dx} = -\frac{dj}{dx}$$

puis en reportant la loi de FICK :

$$k n(x) = D \frac{d^2 n}{dx^2}$$

qui admet des solutions exponentielles, uniquement décroissantes si la source de neutrons est à gauche (côté des  $x$  décroissants), soit en notant  $a = \sqrt{\frac{D}{k}}$  :

$$n(x) = n(0) \exp\left(-\frac{x}{a}\right)$$

d'où l'on déduit aisément par dérivation :

$$j(x) = j(0) \exp\left(-\frac{x}{a}\right)$$

Ce calcul est nécessaire pour calculer l'épaisseur du mur de confinement du réacteur d'une centrale nucléaire<sup>15</sup>.

Remarque : le même raisonnement en régime non permanent conduirait à l'équation :

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

soit l'équation de diffusion avec un terme supplémentaire « parasite » ; nous n'explorons pas sa résolution.

### 5.c Solution sinusoïdale forcée.

Nous considérons ici la conduction thermique dans un milieu semi-infini ( $z > 0$  avec un axe vertical descendant) avec comme condition aux limites (sur le plan  $z = 0$ ) une température variant sinusoïdalement autour d'une valeur moyenne, soit, en notation complexe,  $T(0, t) = T_0 + T_1 \exp(i \omega t)$ , censée modéliser les variations saisonnières de la température de l'air au dessus du sol.

On cherche une solution à l'équation de diffusion thermique  $\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$  (où  $D = \frac{\lambda}{\mu c}$ ) de la forme  $T(z, t) = T_0 + T_1 \exp[i(\omega t - k z)]$  qui se raccorde automatiquement avec la condition aux limites et qui, par sa structure bi-exponentielle, est parfaitement adaptée aux équations différentielles linéaires. On reporte dans l'équation de diffusion et, après simplification par l'exponentielle et par  $T_1$ , on arrive aisément et classiquement à :

$$i \omega = -D k^2$$

---

<sup>15</sup>. ou du sarcophage autour d'une centrale qui a explosé à la suite d'un événement *rigoureusement* impossible.

Les racines carrées de  $-i$  sont classiquement  $\pm \frac{1-i}{\sqrt{2}}$ , donc les valeurs possibles de  $k$  sont  $\pm(1-i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}$ ; on ne conserve que celle qui ne provoque pas de divergence pour  $z \rightarrow \infty$ , d'où finalement :

$$T(z, t) = T_0 + T_1 \exp[i(\omega t - \kappa z) - \kappa z]$$

où  $\kappa = \sqrt{\frac{\omega}{2D}}$  soit en factorisant l'exponentielle et en revenant aux notations réelles :

$$T(z, t) = T_0 + T_1 \exp(-\kappa z) \cos(\omega t - \kappa z)$$

Cette solution, appelée souvent *onde thermique* montre d'une part un déphasage retard proportionnel à la profondeur  $z$  et d'autre part (et surtout) une décroissance exponentielle de l'amplitude des variations thermiques saisonnières.

Une cave creusée suffisamment en profondeur dans la craie, permet par exemple de faire vieillir à température quasiment constante, de bonnes bouteilles de grands vins, beaucoup plus rarement d'eau minérale.

## 5.d Le problème de Fourier : refroidissement d'une plaque.

Il s'agit d'un problème avec conditions aux limites et condition initiale. Une plaque d'épaisseur  $2a$  entre les plans d'équation  $x = -a$  et  $x = a$ , infinie selon  $Oy$  et  $Oz$  (en pratique de dimensions finies mais très grandes devant  $a$ ) est constituée d'un matériau de diffusivité thermique  $D$ . Elle est placée longuement dans une étuve jusqu'à ce que sa température soit uniformément celle qui y règne, notée  $T_1$ . A un instant  $t = 0$  pris comme origine des temps, on l'en sort et on la plonge dans un milieu dont la température est maintenue uniforme (par brassage) et stationnaire (par une masse énorme par rapport à celle de la plaque) à la valeur  $T_0$  et l'on admettra la continuité de la température à la surface de la plaque. On se propose de trouver la température  $T$  en tout point et à tout instant dans la plaque. L'invariance des données par translation selon  $Oy$  et  $Oz$  selon et leur symétrie par rapport au plan  $x = 0$  incitent à chercher  $T$  sous forme d'un fonction de  $x$  et de  $t$  uniquement, qui soit paire en  $x$ . Pour alléger les calculs, on effectue un décalage d'origine de températures en posant  $T(x, t) = T_0 + \theta(x, t)$  et  $T_1 = T_0 + \theta_1$ .

La fonction  $\theta(x, t)$  vérifie l'équation de diffusion, les conditions aux limites, la condition initiale et la parité en  $x$ , soit :

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \\ \theta(-x, t) = \theta(x, t) \\ \forall t > 0 \quad \theta(a, t) = 0 \\ \forall x \in [-a, a] \quad \theta(x, 0) = \theta_1 \end{cases}$$

L'analogie avec une corde vibrante, permet classiquement<sup>16</sup>, à tout instant  $t$  positif, de considérer  $\theta(x + a, t)$ , définie entre  $x + a = 0$  et  $x + a = 2a$  où elle s'annule comme

16. Voir le chapitre D-I consacré aux oscillateurs.

restriction d'une fonction périodique, de période  $4a$  et impaire en  $x + a$ . On peut donc la décomposer en série de FOURIER avec uniquement des sinus en  $x + a$  et dont les coefficients dépendront du temps, soit :

$$\theta(x, t) = \sum_{p=1}^{p=\infty} b_p(t) \sin \left[ p \pi \frac{x+a}{2a} \right] = \sum_{p=1}^{p=\infty} b_p(t) \sin \left[ p \pi \frac{x}{2a} + p \frac{\pi}{2} \right]$$

On sépare les termes pairs ( $p = 2q$  à partir de  $q = 1$ ) et impairs ( $p = 2q + 1$  à partir de  $q = 0$ ), on ne conserve que les termes qui soient fonctions paires de  $x$  (des cosinus), correspondant à un indice impair, soit :

$$\theta(x, t) = \sum_{q=0}^{q=\infty} (-1)^q b_{2q+1}(t) \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right]$$

Bien évidemment, on allège la notation en :

$$\theta(x, t) = \sum_{q=0}^{q=\infty} B_q(t) \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right]$$

On en déduit par dérivation les deux relations

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \sum_{q=0}^{q=\infty} \frac{dB_q}{dt} \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right]$$

$$D \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = D \sum_{q=0}^{q=\infty} -(2q+1)^2 \frac{\pi^2}{4a^2} B_q(t) \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right]$$

Ces deux grandeurs sont égales et ont donc la même décomposition de FOURIER, ce qui permet d'affirmer l'égalité des coefficients des cosinus, soit :

$$\forall q \quad \frac{dB_q}{dt} = -D (2q+1)^2 \frac{\pi^2}{4a^2} B_q(t)$$

et par intégration :

$$\forall q \quad B_q(t) = B_q(0) \exp \left[ -\frac{(2q+1)^2 \pi^2 D t}{4a^2} \right]$$

et

$$\theta(x, t) = \sum_{q=0}^{q=\infty} B_q(0) \exp \left[ -\frac{(2q+1)^2 \pi^2 D t}{4a^2} \right] \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right]$$

Reste à identifier

$$\theta(x, 0) = \sum_{q=0}^{q=\infty} B_q(0) \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right]$$

avec la condition initiale, elle aussi considérée comme restriction d'une fonction périodique  $\tilde{\theta}_1(x)$ , de période  $4a$ , impaire en  $x+a$  et paire en  $x$ , valant donc, entre  $-2a$  et  $2a$ ,  $\theta_1$  si  $|x| < a$  et  $-\theta_1$  sinon. Sa décomposition en série de FOURIER sera elle aussi de la forme

$$\tilde{\theta}_1(x) = \sum_{q=0}^{q=\infty} \beta_q \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right]$$

d'où  $B_q(0) = \beta_q$  qui se calcule classiquement et compte tenu des parités par :

$$\begin{aligned} B_q(0) &= \beta_q = \frac{1}{2a} \int_{-2a}^{2a} \tilde{\theta}_1(x) \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right] dx = \dots \\ &\dots = 4 \frac{1}{2a} \int_0^a \tilde{\theta}_1(x) \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right] dx = \frac{2}{a} \int_0^a \theta_1 \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right] dx = \dots \\ &\dots = \frac{2\theta_1}{a} \left[ \frac{2a}{(2q+1)\pi} \sin \left( (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right) \right]_0^a = \frac{2\theta_1}{a} \left[ (-1)^q \frac{2a}{(2q+1)\pi} \right] = (-1)^q \frac{4\theta_1}{(2q+1)\pi} \end{aligned}$$

ce qui nous donne finalement la solution de notre problème sous forme d'une série trigonométrique :

$$\theta(x, t) = \sum_{q=0}^{q=\infty} (-1)^q \frac{4\theta_1}{(2q+1)\pi} \exp \left[ -\frac{(2q+1)^2 \pi^2 D t}{4a^2} \right] \cos \left[ (2q+1) \pi \frac{x}{2a} \right]$$

Remarque : les exponentielles décroissent d'autant plus vite que  $q$  est élevé et très rapidement toutes les suivantes deviennent négligeables devant la première. Pour  $t$  supérieur à  $\tau = \frac{4a^2}{\pi^2 D}$ , on pourra affirmer en bonne approximation que

$$\theta(x, t) = \frac{4\theta_1}{\pi} \exp \left[ -\frac{\pi^2 D t}{4a^2} \right] \cos \left[ \pi \frac{x}{2a} \right] = \frac{4\theta_1}{\pi} \exp \left[ -\frac{t}{\tau} \right] \cos \left[ \pi \frac{x}{2a} \right]$$

et que l'on sera revenu à l'équilibre thermique au delà de  $t = 7\tau$  (critère classique par arrondi de  $\ln(1000)$ )

## 5.e Approche numérique par matrice stochastique.

On se propose d'étudier la diffusion de particules dans un récipient du type aquarium de hauteur  $H$  initialement rempli dans sa moitié inférieure (ou supérieure) avec des particules

uniformément réparties dans le solvant et dans la moitié supérieure (ou inférieure) de solvant sans particule ; ça demande beaucoup de doigté pour y parvenir mais c'est faisable.

On travaille au plus près du modèle simpliste du paragraphe 3.a débutant p. 10 ; pour cela on découpe le volume en tranches horizontales d'épaisseur  $\ell^*$  (distance parcourue entre deux chocs) et le temps en intervalles de durée  $\tau$  (temps entre deux chocs). A l'instant  $n\tau$  ( $n$  entier positif), on appelle  $N_i(n\tau)$  le nombre de particules diffusantes dans la tranche numérotée  $i$  ( $i = 1$  en bas et  $i = \frac{H}{\ell^*}$  noté  $M$  et supposé entier pair en haut). A l'instant  $(n+1)\tau$ , le nombre  $N_i[(n+1)\tau]$  de particules diffusantes dans la tranche numérotée  $i$  se compose de celles qui étaient dans cette tranche et qui y sont restées, soit les  $\frac{4}{6}$  qui se sont déplacées dans les quatre directions et sens horizontaux (voir le modèle), de particules qui étaient dans la tranche au-dessus et sont descendues (donc  $\frac{1}{6}$ ) et de particules qui étaient dans la tranche au-dessous et sont montées (donc  $\frac{1}{6}$ ). On peut donc écrire :

$$N_i[(n+1)\tau] = \frac{1}{6} N_{i-1}(n\tau) + \frac{4}{6} N_i(n\tau) + \frac{1}{6} N_{i+1}(n\tau)$$

à l'exception toutefois de la tranche du bas : on considère que le  $\frac{1}{6}$  de cette tranche qui part vers le bas, rebondit sur le fond et finalement reste dans la tranche du bas, d'où :

$$N_1[(n+1)\tau] = \frac{5}{6} N_1(n\tau) + \frac{1}{6} N_2(n\tau)$$

et par un raisonnement symétrique pour la tranche du haut :

$$N_M[(n+1)\tau] = \frac{1}{6} N_{M-1}(n\tau) + \frac{5}{6} N_M(n\tau)$$

On peut donc écrire matriciellement :

$$\begin{pmatrix} N_1[(n+1)\tau] \\ N_2[(n+1)\tau] \\ N_3[(n+1)\tau] \\ N_4[(n+1)\tau] \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{5}{6} & \frac{1}{6} & 0 & 0 & \cdots \\ \frac{1}{6} & \frac{4}{6} & \frac{1}{6} & 0 & \cdots \\ 0 & \frac{1}{6} & \frac{4}{6} & \frac{1}{6} & \cdots \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & \frac{4}{6} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_1(n\tau) \\ N_2(n\tau) \\ N_3(n\tau) \\ N_4(n\tau) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

que l'on va écrire pour alléger  $\vec{V}_{n+1} = (A) \vec{V}_n$  où  $(A)$  est la matrice qui apparaît ci-dessus. On part de  $\vec{V}_0$  dont les coefficients  $N_i(0)$  ont, avec les conditions initiales choisies ici, une valeur commune non nulle notée par exemple  $a$  de  $i = 1$  à  $i = \frac{M}{2}$  et une valeur commune nulle de  $i = \frac{M}{2} + 1$  à  $i = M$  (ou l'inverse).

On a alors évidemment  $\vec{V}_n = (A)^n \vec{V}_0$  qui se prête à un calcul informatisé... avec un ordinateur puissant si l'on utilise la méthode de force brutale. En effet si  $(A)$  est une matrice

1000×1000 (pour voir clairement ce qui se passe et encore, on est très très loin de la réalité) ; le produit de  $(A)$  par  $(A)^p$  pour obtenir  $(A)^{p+1}$  nécessite le calcul de  $10^6$  coefficients, chacun demandant  $10^3$  multiplications (et 999 additions que l'on néglige) et pour voir clairement ce qui se passe il faut aussi aller assez loin dans le temps, jusqu'à  $(A)^{1000}$  par exemple, donc 999 multiplications de matrices, soit en tout  $10^{12}$  multiplications. Heureusement, il y a des astuces algorithmiques pour le calcul des puissances d'une matrice et mieux encore par une étude préalable des puissances de la matrice  $(A)$  d'une forme très particulière.

Remarque : ce type de matrices dont la somme des coefficients d'une même ligne est toujours l'unité sont dites *stochastiques*.

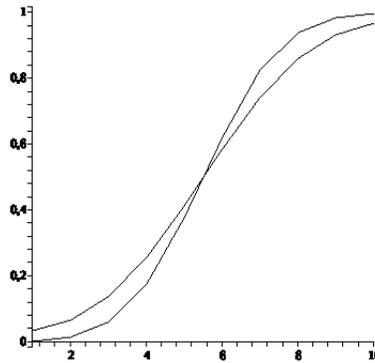


FIGURE 4 – Approche par matrice stochastique.

La figure 4 p. 35 montre le graphe de concentration obtenu par un logiciel de calcul formel dans un modèle modeste à dix couches aux temps  $8\tau$  et  $16\tau$  ; l'unité verticale est la concentration initiale dans la moitié supérieure. On y voit une symétrie attendue par le point d'indice milieu soit formellement 5,5 et la concentration finale 0,5

Ce type de profil ressemble grandement à ceux que l'on obtiendra par la méthode qui suit.

### 5.f Solution auto-similaire.

Nous avons vu au paragraphe 4.c débutant p. 25 qu'une longueur caractéristique  $L$  et une longueur caractéristique  $T$  sont liés par  $L^2 = DT$ . Avec un peu d'audace, on peut chercher à l'équation de diffusion  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$  des solutions de la forme  $n(x, t) = f\left(\frac{x^2}{Dt}\right)$  où  $f$  est une fonction d'une seule variable à l'argument de laquelle on donne la valeur  $\frac{x^2}{Dt}$  ; cela respecte en effet l'esprit de la remarque sur les grandeurs caractéristiques.

A partir de là, les calculs ne débouchent sur rien de clair car la dérivée seconde par rapport à  $x$  est trop complexe. On épargne ces calculs inutiles au lecteur, mais ils permettent, une fois localisée l'origine de la complication, d'améliorer l'idée au lieu de l'abandonner.

On va chercher  $n(x, t)$  sous forme d'une fonction de  $\sqrt{\frac{x^2}{Dt}} = \frac{x}{\sqrt{Dt}}$  qui donne une dérivée seconde par rapport à  $x$  simple. Allons-y! Avec  $n(x, t) = f\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right)$ , on a :

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial t} &= f'\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) = -\frac{1}{2} f'\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) \frac{x}{\sqrt{Dt}^3} \\ \frac{\partial n}{\partial x} &= f'\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) = f'\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) \frac{1}{\sqrt{Dt}} \\ \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} &= f''\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) \left(\frac{1}{\sqrt{Dt}}\right)^2 = f''\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) \frac{1}{Dt}\end{aligned}$$

En reportant dans l'équation de propagation, en simplifiant puis en notant  $u = \frac{x}{\sqrt{Dt}}$ , on tire successivement :

$$\begin{aligned}-\frac{1}{2} f'\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) \frac{x}{\sqrt{Dt}^3} &= D f''\left(\sqrt{\frac{x^2}{Dt}}\right) \frac{1}{Dt} \\ -\frac{1}{2} f'\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) \frac{x}{\sqrt{Dt}} &= f''\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right) \\ -\frac{1}{2} f'(u) u &= f''(u)\end{aligned}$$

vraie quels que soient  $x$  et  $t$ , dont quel que soit  $u$  et il ne reste qu'à résoudre l'équation différentielle, en introduisant une constante écrite sous la forme  $\ln A$ , d'où successivement :

$$\begin{aligned}\frac{f''(u)}{f'(u)} &= -\frac{u}{2} \\ \ln f'(u) &= \ln A - \frac{u^2}{4} \\ f'(u) &= A \exp\left(-\frac{u^2}{4}\right)\end{aligned}$$

qui n'est rien d'autre qu'une bonne vieille fonction gaussienne dont le graphe est la non moins familière courbe en cloche.  $f(u)$  est, à une constante additive près, la primitive de cette fonction (multipliée par  $A$ ) qui est connue<sup>17</sup> sous le nom de fonction d'erreur<sup>18</sup> et notée  $\text{erf}(u)$ . A des changements d'origine d'espace et de temps près, on a donc toute une série de solutions de la forme :

$$n(x, t) = A \text{erf}\left(\frac{x - x_0}{\sqrt{D(t - t_0)}}\right) + y_0$$

---

17. surtout des statisticiens.

18. à une constante de normalisation près qui nous importe peu. Dans ce cours, nous changeons donc légèrement la définition de  $\text{erf}(u)$ .

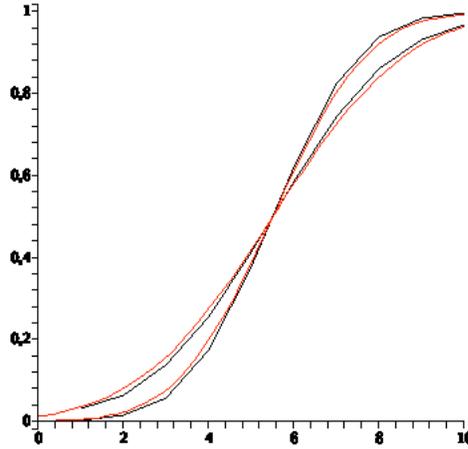


FIGURE 5 – Comparaison des deux approches.

Sur la figure 5 p. 37, on a superposé les courbes (en noir) du paragraphe précédent (obtenues dans des conditions médiocres, faible nombre de couches et d'itérations), deux courbes (en rouge) en  $A \operatorname{erf} \left( \frac{x-x_0}{\sqrt{D(t-t_0)}} \right) + y_0$  en confondant l'indice d'un cas avec l'abscisse de l'autre, en choisissant  $x_0 = 5,5$  et  $y_0 = 0,5$  pour superposer le point de symétrie et  $A$  de sorte que les limites, symétriques pour  $x$  tendant vers  $\pm\infty$  soient 0 et 1 et enfin en adaptant la valeur de  $D(t-t_0)$  par tâtonnement jusqu'à obtenir un bon accord avec la première courbe. Pour la seconde, on a comme pour le paragraphe précédent, on a doublé le temps depuis  $t_0$  et l'on constate un bon accord induit sur les deux autres courbes.

On ne s'étonnera pas d'avoir pu obtenir un si bon accord car le modèle simpliste de diffusion est compatible avec la loi de FICK ; donc les deux méthodes de résolution issues l'une du modèle et l'autre de la loi le sont aussi.

### 5.g Construction d'une autre solution.

Nous venons de trouver à l'équation de propagation, une solution du type

$$f(x, t) = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{Dt}} \right)$$

Or nous avons vu au paragraphe 4.e débutant p. 26 que  $\frac{\partial f}{\partial x}$  (entre autres) est aussi solution, soit ici puisque  $f'(u) = \exp \left( -\frac{u^2}{4} \right)$  :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \operatorname{erf}' \left( \frac{x}{\sqrt{Dt}} \right) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{x}{\sqrt{Dt}} \right) = \exp \left( -\frac{x^2}{4Dt} \right) \frac{1}{\sqrt{Dt}}$$

Une solution d'équation différentielle linéaire est définie à une constante multiplicative près, donc nous avons des solutions en

$$g(x, t) = \frac{1}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

On y reconnaît, pour  $t$  donné, une fonction gaussienne de  $x$  (courbe en cloche) centrée en  $x = 0$  où elle est maximale avec un maximum inversement proportionnel à  $\sqrt{t}$ . Sa largeur à mi-hauteur est  $\Delta x = 2\sqrt{4 \ln 2 Dt}$ , proportionnelle donc à  $\sqrt{t}$ . Par ailleurs la relation :

$$\int_{x=-\infty}^{x=\infty} \frac{1}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = \frac{1}{\sqrt{t}} \int_{x=-\infty}^{x=\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = \frac{1}{\sqrt{t}} \sqrt{4\pi Dt} = \sqrt{4\pi D}$$

dont le résultat est indépendant de  $t$  traduit évidemment la conservation du nombre de particules diffusantes.

• **Exemple d'application expérimentale.**

Quand  $t$  tend vers zéro, la largeur de la gaussienne tend vers zéro et son maximum vers l'infini, ce qui correspond à une grande quantité de particules diffusantes placées toutes à l'origine  $x = 0$  à l'instant initial.

Compte tenu de la remarque du paragraphe 4.d débutant p. 26, c'est aussi la diffusion tridimensionnelle isotrope d'une goutte quasi-ponctuelle de colorant au sein d'un liquide.

**5.h La marche au hasard.**

On travaille au plus près du modèle simpliste du paragraphe 3.a débutant p. 10 encore allégé par suppression des déplacements transversaux. Ce modèle de la « marche au hasard » recouvre un problème d'ivresse sur la voie publique : un individu très imprégné est accroché à un réverbère (qui sert d'origine) sur un trottoir, finit par le lâcher (à un instant qui sert d'origine) et se met à tituber ; ses pas sont réguliers (durée  $\tau$  et longueur  $\ell$ ) mais il les fait tantôt vers la gauche (G), tantôt vers la droite (D), au hasard et de façon équiprobable (donc chaque direction a une probabilité  $\frac{1}{2}$ ).

Après un nombre de pas donné, disons 4, la probabilité de toute séquence donnée de pas (par exemple GDDG) sera  $(\frac{1}{2})^4$ , mais la probabilité qu'il ait fait 2 pas à gauche et 2 à droite s'obtient en multipliant le résultat précédent par le nombre de façons de répartir 2 pas à gauche parmi 4 pas soit  $C_4^2 = \frac{4!}{2!2!}$ . Plus généralement, la probabilité noté ici  $P_n^p$  d'un déplacement de  $n$  pas dont  $p$  à droite et  $n - p$  à gauche est :

$$P_n^p = C_n^p \left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{n!}{2^n p! (n - p)!}$$

qui est une loi statistique connue sous le nom de *loi binomiale*.

Dans un phénomène diffusif suivant ce modèle si  $N$  particules se trouvent à l'origine en  $t = 0$ , le nombre de celles qui ont effectué à l'instant  $n\tau$  un déplacement de  $n$  fois la longueur  $\ell$  dont  $p$  à droite est statistiquement  $N P_n^p$ ; la probabilité est donc proportionnelle à la densité particulière à l'endroit correspondant.

L'abscisse atteinte au bout d'un tel trajet est :

$$x = p\ell - (n - p)\ell = (2p - n)\ell$$

soit en posant  $p = \frac{n}{2} + q$ ,  $x = 2q\ell$  et  $q$  devient l'abscisse en prenant comme unité  $2\ell$ . Remarquons que  $n - p$  s'écrit alors  $n - p = \frac{n}{2} - q$

La suite deviendra plus aisée avec  $n = 2m$  pair d'où  $q$  entier et  $m$  deviendra le temps en prenant  $2\tau$  comme unité. Résumons, à l'instant  $m$ , la probabilité  $\varpi(m, q)$  que l'ivrogne soit à l'abscisse  $q$  est :

$$\varpi(m, q) = \frac{(2m)!}{2^{2m} (m+q)! (m-q)!}$$

On sait que si l'on trace le graphe de  $\varpi(m, q)$  en fonction de  $q$  à  $m$  donné, on obtient une courbe en forme de cloche et nous allons montrer que l'analogie avec la solution précédente n'est pas un hasard.

### • De la loi binomiale à la fonction gaussienne.

Ce qui suit est un peu technique, mais tout physicien doit s'y pencher au moins une fois dans sa vie. On veut trouver pour les grandes valeurs de  $m$  et  $q$  un équivalent de  $\varpi(m, q)$  que l'on espère en  $g(x, t) = \frac{1}{\sqrt{m}} \exp\left(-Cte \frac{q^2}{m}\right)$  puisque  $q$  est l'équivalent de l'abscisse  $x$ ,  $m$  celui du temps  $t$ .

En fait, on va comparer les logarithmes de ces expressions, mais attention au piège ! Si deux expressions  $a_1$  et  $a_2$  sont équivalentes quand leurs arguments tendent vers une même limite (c'est à dire que  $\frac{a_2}{a_1} \rightarrow 1$ ), cela ne suffit pas pour affirmer que leurs exponentielles le soient ; pour pouvoir le faire, il faut que  $a_2 - a_1 \rightarrow 0$ , en effet, on peut alors affirmer que  $\frac{e^{a_2}}{e^{a_1}} = e^{(a_2 - a_1)} \rightarrow e^0 = 1$ . On s'appuiera sur la formule de STIRLING<sup>19</sup> donnant un développement de  $\ln(N!)$  quand  $N$  tend vers l'infini :

$$\ln(N!) = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + \ln(2\pi) + \frac{1}{12N} + \dots$$

que l'on pourra tronquer au quatre premiers termes, les suivants tendant vers 0 (cf explication ci-dessus).

---

19. que l'on ne cherchera pas ici à démontrer, ce serait une trop longue digression.

On part de :

$$\varpi(m, q) = \frac{(2m)!}{2^{2m} (m+q)! (m-q)!}$$

$$\ln[\varpi(m, q)] = \ln[(2m)!] - \ln[2^{2m}] - \ln[(m+q)!] - \ln[(m-q)!]$$

et l'on développe les quatre termes que l'on met en forme pour faciliter les simplifications.

Le premier est :

$$\begin{aligned} \ln(2m!) &= 2m \ln(2m) - 2m + \frac{1}{2} \ln(2m) + \ln(2\pi) + \dots = \dots \\ &\dots = 2m \ln 2 + 2m \ln m - 2m + \frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} \ln m + \ln(2\pi) + \dots \end{aligned}$$

Le second est :

$$-\ln[2^{2m}] = -2m \ln 2$$

Le troisième est :

$$\begin{aligned} -\ln[(m+q)!] &= -(m+q) \ln(m+q) + (m+q) - \frac{1}{2} \ln(m+q) - \ln(2\pi) + \dots = \dots \\ &\dots = -(m+q) \ln \left[ m \left( 1 + \frac{q}{m} \right) \right] + (m+q) - \frac{1}{2} \ln \left[ m \left( 1 + \frac{q}{m} \right) \right] - \ln(2\pi) + \dots = \dots \\ &\dots = -(m+q) \ln m - (m+q) \ln \left( 1 + \frac{q}{m} \right) + (m+q) - \frac{1}{2} \ln m - \frac{1}{2} \ln \left( 1 + \frac{q}{m} \right) - \ln(2\pi) + \dots \end{aligned}$$

Le dernier s'obtient en changeant le signe de  $q$  dans le troisième :

$$\begin{aligned} -\ln[(m-q)!] &= \dots \\ &\dots = -(m-q) \ln m - (m-q) \ln \left( 1 - \frac{q}{m} \right) + (m-q) - \frac{1}{2} \ln m - \frac{1}{2} \ln \left( 1 - \frac{q}{m} \right) - \ln(2\pi) + \dots \end{aligned}$$

Dans la somme, on a les simplifications suivantes : celles de  $2m \ln 2$ , de  $\frac{1}{2} \ln m$  et de  $\ln(2\pi)$  ainsi que  $2m - (m+q) - (m-q) = 0$  (en termes isolés et en facteurs de  $\ln m$ ) et enfin  $\ln(2\pi) - \frac{1}{2} \ln 2 = \ln(\pi \sqrt{2})$  ; il reste donc :

$$\begin{aligned} \ln[\varpi(m, q)] &= \dots \\ &-(m+q) \ln \left( 1 + \frac{q}{m} \right) - (m-q) \ln \left( 1 - \frac{q}{m} \right) - \frac{1}{2} \ln \left( 1 + \frac{q}{m} \right) - \frac{1}{2} \ln \left( 1 - \frac{q}{m} \right) - \frac{1}{2} \ln m - \ln(\pi \sqrt{2}) + \dots \end{aligned}$$

Comme la loi binomiale donne des probabilités très faibles dès que  $q$  s'éloigne de 0, on va supposer pour la suite que  $|q| \ll m$ , mais, pour valider le résultat précédent, avec  $1 \ll |q| \ll m$  et l'on va effectuer un développement limité en  $\frac{q}{m}$  au premier ordre non nul (l'ordre 2 après un éventuel essai infructueux à l'ordre 1) en se servant des développements suivants  $\ln \left( 1 + \frac{q}{m} \right) = \frac{q}{m} - \frac{q^2}{2m^2} + \dots$  et  $\ln \left( 1 - \frac{q}{m} \right) = -\frac{q}{m} - \frac{q^2}{2m^2} + \dots$ .

Pour les deux premiers termes, on a, en s'arrêtant aux termes d'ordre 2 :

$$\begin{aligned}
& - (m + q) \ln \left(1 + \frac{q}{m}\right) - (m - q) \ln \left(1 - \frac{q}{m}\right) = \dots \\
& \dots = -m \left(1 + \frac{q}{m}\right) \left(\frac{q}{m} - \frac{q^2}{2m^2} + \dots\right) - m \left(1 - \frac{q}{m}\right) \left(-\frac{q}{m} - \frac{q^2}{2m^2} + \dots\right) = \dots \\
& \dots = -m \left(\frac{q}{m} + \frac{q^2}{m^2} - \frac{q^2}{2m^2} + \dots\right) - m \left(-\frac{q}{m} + \frac{q^2}{m^2} - \frac{q^2}{2m^2} + \dots\right) = -\frac{q^2}{m} + \dots
\end{aligned}$$

Pour les deux termes suivants, on a de même :

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{q}{m}\right) - \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{q}{m}\right) = \dots \\
& \dots = -\frac{1}{2} \left[ \left(\frac{q}{m} - \frac{q^2}{2m^2} + \dots\right) + \left(-\frac{q}{m} - \frac{q^2}{2m^2} + \dots\right) \right] = \frac{q^2}{2m} + \dots
\end{aligned}$$

Et l'on arrive enfin, fatigués mais heureux, à

$$\ln[\varpi(m, q)] = -\frac{q^2}{2m} - \frac{1}{2} \ln m - \ln(\pi \sqrt{2}) + \dots$$

$$\varpi(m, q) \sim \frac{1}{\pi \sqrt{2m}} \exp\left(-\frac{q^2}{2m}\right)$$

soit puisque  $m$  représente le temps et  $q$  l'espace

$$\varpi(m, q) \sim \frac{1}{\pi \sqrt{2t}} \exp\left(-\frac{x^2}{2t}\right)$$

qui est bien l'analogie de la solution du paragraphe précédent.

On n'a pas jugé utile de passer par la comparaison graphique des deux courbes, comme plus haut, car il importait, à mes yeux, que ce calcul délicat fût présenté.

#### • Comparaison par passage à la limite.

Pour que l'ivrogne soit à l'abscisse correspondant à  $q$  c'est-à-dire  $x = 2q\ell$  au temps correspondant à  $m + \frac{1}{2}$  c'est-à-dire  $2(m + \frac{1}{2})\tau = 2m\tau + \tau$ , il faut qu'il soit à l'instant  $t = 2m\tau$  ou bien à l'abscisse  $2(q - \frac{1}{2})\ell = 2q\ell - \ell$  et qu'il aille vers la droite (probabilité  $\frac{1}{2}$ ), ou bien à l'abscisse  $2(q + \frac{1}{2})\ell = 2q\ell + \ell$  et qu'il aille vers la gauche (probabilité  $\frac{1}{2}$ ). On peut donc écrire, par passage au continu (voir chapitre sur les phénomènes propagatifs) :

$$\varpi(x, t + \tau) = \frac{1}{2} \varpi(x + \ell, t) + \frac{1}{2} \varpi(x - \ell, t)$$

Pour le terme du premier membre, un développement de TAYLOR à l'ordre 1 en  $t$  donne :

$$\varpi(x, t + \tau) = \varpi(x, t) + \tau \frac{\partial \varpi}{\partial t}(x, t)$$

Pour les deux termes du second membre, un développement de TAYLOR à l'ordre 2 en  $x$  donne :

$$\varpi(x + \ell, t) = \varpi(x, t) + \ell \frac{\partial \varpi}{\partial x}(x, t) + \frac{\ell^2}{2} \frac{\partial^2 \varpi}{\partial x^2}(x, t)$$

$$\varpi(x - \ell, t) = \varpi(x, t) - \ell \frac{\partial \varpi}{\partial x}(x, t) + \frac{\ell^2}{2} \frac{\partial^2 \varpi}{\partial x^2}(x, t)$$

d'où, successivement :

$$\varpi(x, t) + \tau \frac{\partial \varpi}{\partial t}(x, t) = \varpi(x, t) + \frac{\ell^2}{2} \frac{\partial^2 \varpi}{\partial x^2}(x, t)$$

$$\frac{\partial \varpi}{\partial t} = \frac{\ell^2}{2\tau} \frac{\partial^2 \varpi}{\partial x^2}$$

qui est bien l'équation de diffusion avec  $D = \frac{\ell^2}{2\tau}$ .

L'identification qualitative des deux solutions est ici plus rapide.

Remarque : Dans le modèle simpliste du paragraphe 3.a débutant p. 10, on avait trouvé  $D = \frac{\ell^2}{6\tau}$  avec six directions possibles ; il est donc normal de trouver, pour deux directions possibles,  $D = \frac{\ell^2}{2\tau}$ .

## 5.i Conditions aux limites conducto-convectives.

Dans le cadre d'une conduction thermique, il se passe des choses un peu complexes à la surface d'un solide (chaud pour fixer les idées) au contact d'un fluide (froid dans l'exemple choisi). La seule diffusion conduit à un gradient thermique dans le fluide mais ce gradient y génère des mouvements de convection qui échangent l'air réchauffé au contact de solide et l'air froid à distance de celui-ci, ce qui tend à uniformiser la température du fluide. Or cette convection n'est pas possible dans une mince couche, appelée *couche limite*, où la viscosité bloque les mouvements du fluide. Il résulte de ces deux effets qui se contrarient que le fluide se maintient à température quasiment constante et que le gradient de température se concentre dans la faible épaisseur de la couche limite, gradient important puisqu'il est de l'ordre de  $\frac{T_s - T_f}{e}$  où  $e$  est la très faible épaisseur de la couche limite et  $T_s$  et  $T_f$  sont la température de surface du solide et la température quasi-uniforme du fluide hors de la couche limite. La densité de flux dans cette couche est alors  $j = \lambda_f \frac{T_s - T_f}{e}$  où  $\lambda_f$  est la conductivité du fluide.

Pour gérer plus simplement la situation, on fait tendre formellement l'épaisseur  $e$  vers zéro ce qui crée une discontinuité de température à l'interface solide-fluide et l'on remplace

la formule  $j = \lambda_f \frac{T_s - T_f}{e}$  par  $j = h(T_s - T_f)$  où  $h$  remplace  $\frac{\lambda_f}{e}$  et qui en pratique est une donnée expérimentale.

Reste à savoir par quoi remplacer la continuité de la température qui nous a servi dans certains des paragraphes précédents. Pour cela imaginons une surface élémentaire  $dS$  à l'interface solide-fluide et construisons le cylindre de génératrices orthogonales à l'interface (on notera  $Oz$  la direction correspondante, orientée du solide vers le fluide), s'appuyant sur le contour de  $dS$  et limité par deux surfaces parallèles à  $dS$  l'une à une distance  $\varepsilon$  de l'interface côté fluide et l'autre à la même distance côté solide. La surface latérale est négligeable et la somme des flux thermiques entrant dans le cylindre est donc :

$$\frac{\delta Q}{dt} = \lambda_s \left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=-\varepsilon} dS - \lambda_f \left. \frac{dT_f}{dz} \right|_{z=\varepsilon} dS$$

où  $T_s$  et  $T_f$  sont les températures du solide et du fluide et  $\lambda_s$  et  $\lambda_f$  leurs conductivités. Quand  $\varepsilon$  tend vers zéro, le volume du cylindre tend vers zéro, ainsi que la masse qu'il contient, donc son énergie interne et la dérivée temporelle de celle-ci. Il en résulte la nullité de la limite de  $\frac{\delta Q}{dt}$  et donc l'égalité :

$$\lambda_s \left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=0^-} = \lambda_f \left. \frac{dT_f}{dz} \right|_{z=0^+}$$

c'est-à-dire l'égalité des densités de flux thermique  $j_s(0^-) = j_f(0^+)$ . La continuité des températures est donc ici remplacée par la continuité des densités de flux.

La variété des situations où cela peut être utilisé est grande et je ne compte pas en faire le catalogue ; le lecteur est désormais armé pour s'y adapter, on a confiance en lui.