

Loi de Fick

F. Kany. ISEN-Brest & La Croix-Rouge

1 Énoncé

En 1855, Adolph Fick réalise une expérience pour vérifier la loi de diffusion qui porte son nom. Fick place une couche de chlorure de sodium (NaCl) dans le fond d'un récipient d'eau. Au sommet, ce récipient est surmonté par un réservoir d'eau non salée (voir fig 1).

Le sel diffuse du fond vers le sommet du récipient et Fick mesure la concentration C en sel en fonction de l'altitude z (par densitométrie). Suivant la géométrie du récipient, la section $S(z)$ change et les profils de concentrations varient.

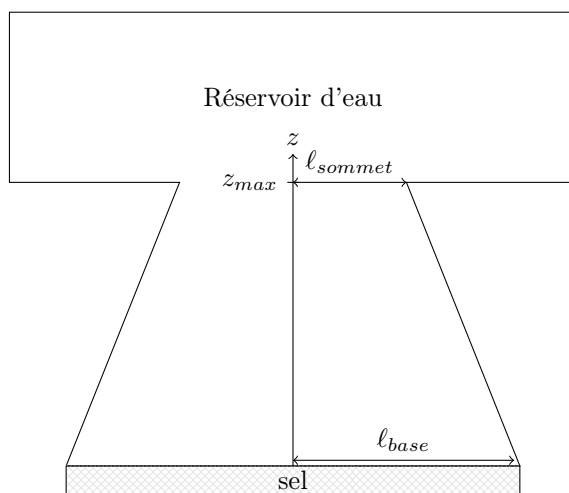


Figure 1

1.1 Calcul théorique

En notant D le coefficient de diffusion du sel dans l'eau, l'équation de diffusion (seconde loi de Fick) s'écrit :

$$D \cdot \left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \frac{1}{S(z)} \cdot \frac{dS}{dz} \right] = \frac{\partial C}{\partial t}$$

En régime permanent ($\frac{\partial}{\partial t} \equiv 0$), l'équation devient :

$$\left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \frac{1}{S(z)} \cdot \frac{dS}{dz} \right] = 0$$

En posant $C' = \frac{\partial C}{\partial z}$, on obtient :

$$\left[\frac{dC'}{dz} + C' \cdot \frac{1}{S(z)} \cdot \frac{dS}{dz} \right] = 0$$

On note ℓ_{base} la demi-largeur de la base du récipient (en $z = 0$) et ℓ_{sommet} la demi-largeur du sommet (en $z = z_{max}$). Soit $m = \frac{\ell_{sommet} - \ell_{base}}{z_{max}}$ la pente de la paroi du récipient.

On étudie deux géométries :

- à deux dimensions, le problème est un prisme d'épaisseur h
- à trois dimensions, le problème est invariant par rotation autour de l'axe (Oz) .

À deux dimensions, on a : $S(z) = \ell(z) \times h$; on obtient : $\frac{dC'}{C'} = \frac{-m}{\ell_{base} + m.z} . dz$
ce qui donne : $C(z) = \frac{\alpha_2}{m} . \log(\ell_{base} + m.z) + \gamma_2$ si $m \neq 0$

À trois dimensions, on a : $S(z) = \pi \times (\ell(z))^2$; on obtient : $\frac{dC'}{C'} = \frac{-2.m}{\ell_{base} + m.z} . dz$
ce qui donne : $C(z) = -\frac{\alpha_3}{m} . (\ell_{base} + m.z)^{-1} + \gamma_3$ si $m \neq 0$

Les conditions limites sont $C(z = z_{max}) = 0\%$ et $C(z = 0) = 100\%$ ce qui permet de calculer les constantes d'intégration α_i et γ_i .

On pose $\beta = \frac{\ell_{sommets}}{\ell_{base}}$ et $\mathcal{Z} = \frac{z}{z_{max}}$.

À deux dimensions, la solution est :

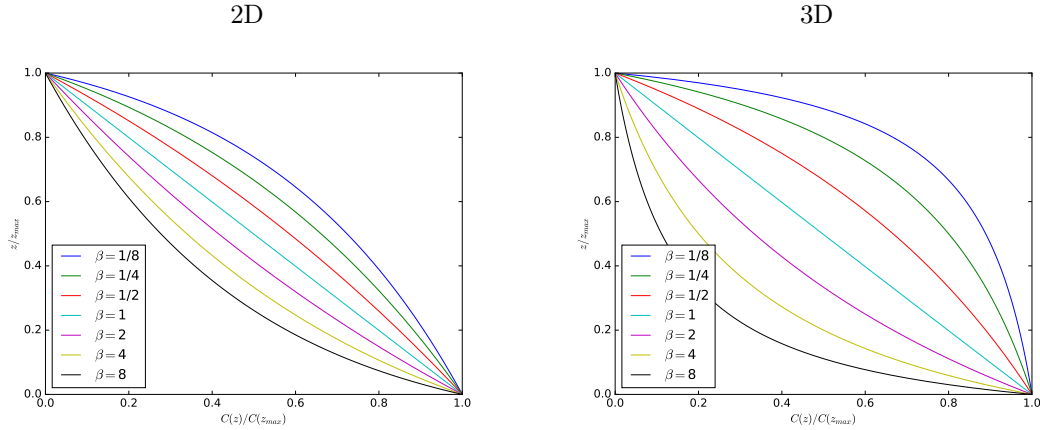
$$\frac{C(z) - C(0)}{C(z_{max}) - C(0)} = \frac{1}{\log(\beta)} . \log(1 + (\beta - 1) . \mathcal{Z}) \quad \text{si } \beta \neq 1$$

$$\frac{C(z) - C(0)}{C(z_{max}) - C(0)} = \mathcal{Z} \quad \text{si } \beta = 1$$

À trois dimensions, la solution est :

$$\frac{C(z) - C(0)}{C(z_{max}) - C(0)} = \frac{\beta . \mathcal{Z}}{1 + (\beta - 1) . \mathcal{Z}}$$

Graphiquement, on obtient :



$\beta = 1$ correspond à $\ell_{sommets} = \ell_{base}$; $\beta < 1$ correspond à $\ell_{sommets} < \ell_{base}$ (comme sur la figure 1).

1.2 Résolution par marche au hasard

On raisonne avec une unité de longueur u arbitraire.

On souhaite retrouver les résultats du cas à deux dimensions (avec une épaisseur $h = 1 u$) en effectuant une marche au hasard.

1.2.1 Méthode 1

On fixe la taille des pas à $\lambda = 0.1 u$ (correspondant à l'écart-type du processus aléatoire gaussien). On prend $z_{max} = 10 u$. On impose un nombre de pas $n = 100\,000$. On a donc $n.\lambda \gg z_{max}$: les particules peuvent faire plusieurs allers-retours entre la base et le sommet du récipient.

Méthode :

1. On fixe une géométrie en choisissant β .

Soient $\ell_{max} = 1 u$ et $\ell_{min} = \min(\ell_{base}, \ell_{sommets}) = \frac{1}{8} u$.

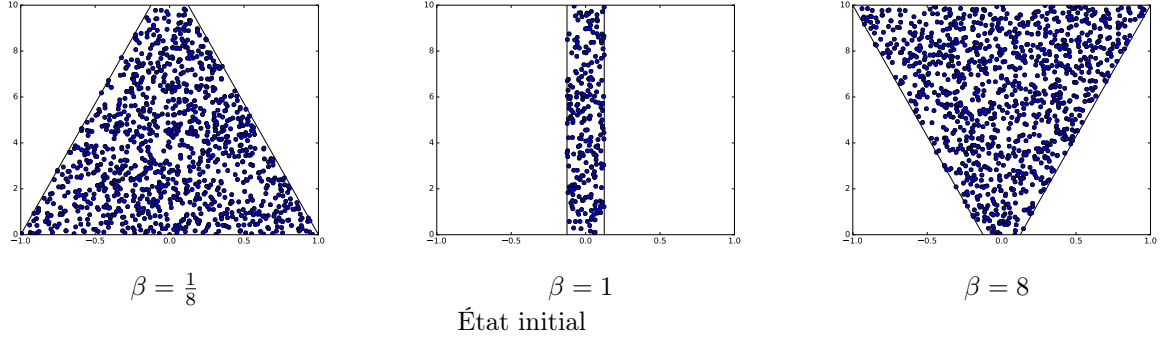
On considère un rectangle de hauteur $z_{max} = 10 u$ et largeur totale $2.\ell_{max} = 2 u$ (soit une surface de $20 u^2$).

2. On tire au sort les positions (x_i, z_i) de 2000 molécules d'eau dans le rectangle (ce qui correspond à une densité moyenne de $100 \text{ molécules} . u^{-3}$ pour $h = 1 u$)
- si la position de la molécule est à l'intérieur du récipient, on garde la molécule ;

- sinon, on l'élimine.

Cette méthode permet de garantir que, quelle que soit la valeur de β , la concentration en molécules sera toujours d'environ 100 molécules.u⁻³.

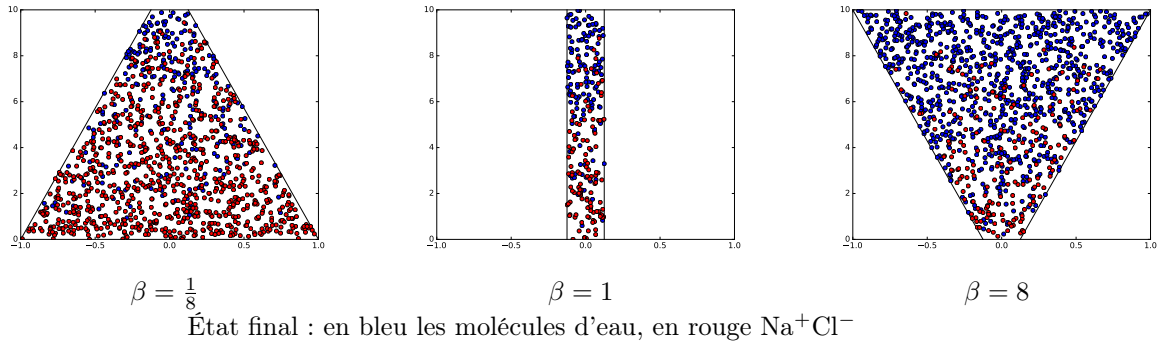
Exemple : dans le cas où $\ell_{base} = \ell_{sommet} = \ell_{min} = \frac{1}{8}$ u, on a un rectangle de surface 2,5 u² avec environ 250 molécules.



3. On ne prend pas en compte les interactions entre les molécules.

Pour chaque molécule, on réitère n fois l'opération suivante :

- on tire au sort un angle θ dans $[0, 2.\pi]$
- on déplace la molécule de $\Delta x = \lambda. \cos \theta$ et $\Delta z = \lambda. \sin \theta$
- si la molécule sort des limites latérales du récipient, on la fait rebondir sur la paroi
- si la molécule atteint $z > z_{max}$, on la transforme en molécule d'eau (et on la fait rebondir vers le bas)
- si la molécule atteint $z < 0$, on la transforme en sel (et on la fait rebondir vers le haut)



4. On découpe l'intervalle $[0, z_{max}]$ en 50 intervalles égaux $Z_{i \in [1, 50]}$.

On classe chaque molécule dans l'intervalle Z_i qui correspond à son altitude z finale en notant son état (salé ou non).

On obtient un histogramme¹ des concentrations C_i allant de 100% (pour l'intervalle $i = 1$ débutant à $z = 0$) à 0% (pour l'intervalle $i = 50$ finissant à $z = z_{max}$).

5. On réitère 100 fois les opérations de 2 à 4 et on effectue la moyenne $\overline{C_i}$ des histogrammes C_i .

On trace $Z_i = f(\overline{C_i})$

1.2.2 Méthode 2

On fixe la taille des pas à $\lambda = 0.1$ u (correspondant à l'écart-type du processus aléatoire gaussien). On prend $z_{max} = 10$ u.

1. Attention : dans le cas particulier où $\ell_{base} = \ell_{sommet} = \ell_{min} = \frac{1}{8}$ u, il n'y a au total que 250 molécules ; ce qui fait, en moyenne, 5 molécules (salée ou non) par intervalle. Mais, en raison des fluctuations statistiques, certains intervalles Z_i peuvent ne contenir aucune molécule. Dans ce cas, on reprendra la concentration C_{i-1} de l'intervalle précédent.

On suppose que le système est ergodique². On considère l'évolution d'une seule particule qui fait $n = 100\,000\,000$ pas.

Méthode :

1. On fixe une géométrie en choisissant β .
Soient $\ell_{max} = 1$ u et $\ell_{min} = \min(\ell_{base}, \ell_{sommet}) = \frac{1}{8}$ u.
On considère un rectangle de hauteur $z_{max} = 10$ u et largeur totale $2.\ell_{max} = 2$ u (soit une surface de 20 u²).
2. On découpe l'intervalle $[0, z_{max}]$ en 50 intervalles égaux $Z_{i \in [1, 50]}$.
3. On tire au sort la position (x, z) d'une seule particule (dans les limite du récipient).
4. Pour cette molécule, on réitère n fois l'opération suivante :
 - on tire au sort un angle θ dans $[0, 2.\pi]$
 - on déplace la molécule de $\Delta x = \lambda. \cos \theta$ et $\Delta z = \lambda. \sin \theta$
 - si la molécule sort des limites latérales du récipient, on la fait rebondir sur la paroi
 - si la molécule atteint $z > z_{max}$, on la transforme en molécule d'eau (et on la fait rebondir vers le bas)
 - si la molécule atteint $z < 0$, on la transforme en sel (et on la fait rebondir vers le haut)
 - Après chaque déplacement élémentaire, on classe la molécule dans l'intervalle Z_i qui correspond à son altitude z finale en notant son état (salé ou non).
 On obtient un histogramme des concentrations C_i allant de 100% (pour l'intervalle $i = 1$ débutant à $z = 0$) à 0% (pour l'intervalle $i = 50$ finissant à $z = z_{max}$).

1.3 Aide pour le rebond sur les parois latérales

1.3.1 Méthode rigoureuse

On appelle A le point de la paroi de coordonnées $(\pm \ell_{base}, 0)$ et B le point de la paroi de coordonnées $(\pm \ell_{sommet}, z_{max})$.

Si un point $M(x, z)$ dépasse la droite (AB) , il faut prendre son symétrique $M'(x', z')$ correspondant à une réflexion sur la paroi (AB) .

Soit H la projection de M sur \overrightarrow{AB} .

H est défini par : $\overrightarrow{AH} = \frac{(\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AM})}{\|\overrightarrow{AB}\|^2} \cdot \overrightarrow{AB} = (\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AM}) \cdot \frac{\overrightarrow{AB}}{\|\overrightarrow{AB}\|^2}$

On a : $\overrightarrow{HM} = \overrightarrow{AM} - \overrightarrow{AH}$.

D'où : $\overrightarrow{HM'} = -\overrightarrow{HM} = \overrightarrow{AH} - \overrightarrow{AM}$.

On calcule : $\overrightarrow{OM'} = \overrightarrow{OA} + \overrightarrow{AH} + \overrightarrow{HM'} = \overrightarrow{OA} + \overrightarrow{AH} + (\overrightarrow{AH} - \overrightarrow{AM}) = \overrightarrow{OA} + 2.\overrightarrow{AH} - \overrightarrow{AM}$

$\overrightarrow{OM'} = \overrightarrow{OA} + \overrightarrow{MA} + 2.(\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AM}) \cdot \frac{\overrightarrow{AB}}{\|\overrightarrow{AB}\|^2} = \overrightarrow{OA} + (\overrightarrow{MO} + \overrightarrow{OA}) + 2.(\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AM}) \cdot \frac{\overrightarrow{AB}}{\|\overrightarrow{AB}\|^2}$

$\overrightarrow{OM'} = 2.\overrightarrow{OA} - \overrightarrow{OM} + 2.(\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AM}) \cdot \frac{\overrightarrow{AB}}{\|\overrightarrow{AB}\|^2}$

On pose : $u = x_B - x_A$; $v = z_B - z_A$

$x' = 2.x_A - x + 2.((x_B - x_A).(x - x_A) + (z_B - z_A).(z - z_A)) \cdot \frac{(x_B - x_A)}{(x_B - x_A)^2 + (z_B - z_A)^2}$

$x' = 2.x_A - x + 2.(u.(x - x_A) + v.(z - z_A)) \cdot \frac{u}{u^2 + v^2}$

$x' = \frac{(2.x_A - x).(u^2 + v^2) + 2.(u^2.(x - x_A) + u.v.(z - z_A))}{u^2 + v^2}$

$x' = \frac{x.(u^2 - v^2) + 2.x_A.v^2 + 2.u.v.(z - z_A)}{u^2 + v^2}$

De même pour z' :

$z' = 2.z_A - z + 2.((x_B - x_A).(x - x_A) + (z_B - z_A).(z - z_A)) \cdot \frac{(z_B - z_A)}{(x_B - x_A)^2 + (z_B - z_A)^2}$

$z' = 2.z_A - z + 2.(u.(x - x_A) + v.(z - z_A)) \cdot \frac{v}{u^2 + v^2}$

$z' = \frac{(2.z_A - z).(u^2 + v^2) + 2.(u.v.(x - x_A) + v^2.(z - z_A))}{u^2 + v^2}$

$z' = \frac{z.(v^2 - u^2) + 2.z_A.u^2 + 2.u.v.(x - x_A)}{u^2 + v^2}$

2. hypothèse ergodique : à l'équilibre, la valeur moyenne d'une grandeur calculée de manière statistique est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures prises dans le temps.

1.3.2 Méthode simpliste

Si l'on voit que le déplacement $(\Delta x, \Delta y)$ fait sortir la molécule des limites latérales, on annule simplement le déplacement.

2 Bibliographie

- A. Fick, Poggendorff's Annalen, 94, 3, (1855) 59-86.
- Simulation of Fick's Verification of the 2nd Law. Richard DiDomizio, Afina Lupulescu, Martin E. Glicksman. Diffusion Fundamentals 4 (2006) 2.1 - 2.14