

Fiche TP Mécanique Physique - Diffusion

Manon Carrière¹, Elie Wandersmann¹, and Shoichi Yip¹

¹Laboratoire Jean Perrin / Sorbonne Université

Mars 2026

1 Diffusion - Introduction générale

Imaginons que l'on dépose des gouttes de colorant dans un verre d'eau transparent (Figure 1). Nous observons qu'au cours du temps le colorant tend à se répandre dans l'eau jusqu'à produire un mélange homogène. Ce phénomène, appelé **diffusion**, correspond à la tendance naturelle des particules à se répartir uniformément dans tout le volume disponible.

L'observation de ce phénomène a conduit Adolf Fick à formuler une loi phénoménologique, par analogie avec l'équation de la chaleur de Fourier. La loi de Fick stipule que les particules se déplacent des zones de concentration élevée vers les zones de concentration plus faible et propose le courant de particules \vec{j} est proportionnel au gradient de concentration C . Dans un cas 1D, on écrit :

$$j_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

où D est le coefficient de diffusion. Associé au principe de conservation de la masse ($\text{div} \vec{j} = -\frac{\partial C}{\partial t}$), on obtient *l'équation de diffusion* (ici à 1D)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

Au niveau microscopique, ce comportement correspond à un mouvement erratique d'un grand nombre de particules du soluté dans le solvant (Figure 2). Les particules du soluté, en entrant en collision avec celles du solvant, se dispersent progressivement. C'est ainsi que la concentration du soluté diminue localement dans les zones initialement concentrées, tout en s'étendant de manière de plus en plus homogène dans l'ensemble du volume disponible.

L'objectif de cette séance de Travaux Pratiques est d'établir un lien entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique pour décrire le phénomène de diffusion. A



FIGURE 1 – Diffusion d'un colorant violet dans l'eau. Au départ, le colorant est concentré en un seul endroit. Petit à petit, il se répand dans l'eau jusqu'à ce que tout le mélange devienne uniforme.

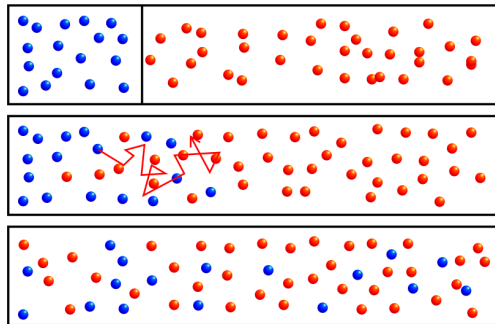


FIGURE 2 – Initialement, le soluté (représenté par les particules bleues) est séparé du solvant (représenté par les particules rouges) par une membrane imperméable. Lorsqu'on retire cette membrane, les particules du soluté commencent à se diffuser dans le solvant. Au fil du temps, leur répartition devient de plus en plus uniforme, jusqu'à ce que la concentration devienne homogène dans l'ensemble du volume.

l'échelle microscopique, le nombre extrêmement élevé de molécules ($\sim \mathcal{N}_A \approx 6.10^{23}$) empêche d'adopter une description déterministe, newtonienne, pour chacune des molécules. Il est cependant possible de recourir à une description probabiliste de la position des particules, par exemple avec un modèle de *marche aléatoire*. Il s'agit de considérer que chaque molécule, indépendante des autres, est un marcheur qui effectue à chaque pas de temps τ un saut de taille typique l dans une direction aléatoire. On peut montrer que si les sauts sont indépendants les uns des autres, sans mémoire (on appelle ça un *processus Markovien*), la variance de la position $\langle x^2 \rangle$ croît linéairement avec le nombre de pas N (voir Annexe A ou lecture avant TP). En passant à la limite continue en temps ($N = t/\tau$), on obtient, à 1D

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (3)$$

Avec $D = l^2/\tau$. Cette loi est mesurable à l'échelle macroscopique, via le profil de concentration. La loi de diffusion apparaît ainsi comme une propriété statistique du mouvement brownien.

Reste à savoir comment ce coefficient de diffusion dépend des propriétés géométriques et thermodynamiques des molécules et du solvant. Albert Einstein a établi une relation de fluctuation-dissipation reliant la diffusion et le frottement visqueux. Intuitivement, la diffusion résulte des forces aléatoires exercées par les molécules du solvant, qui déplacent en permanence les particules, et la viscosité s'oppose à ce mouvement et tend à ralentir les particules. À l'équilibre thermique, Einstein obtient

$$D\gamma = kT$$

où D est le coefficient de diffusion, γ est un coefficient de frottement, proportionnel à la viscosité du solvant. Pour des particules sphériques de rayon R , on trouve $\gamma = 6\pi\eta R$, avec k_B la constante de Boltzmann et T la température du système. Cette relation s'appelle la loi de *Stokes-Einstein* :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (4)$$

La séance de TP est constituée de deux parties. La première partie (Section 1.1), consiste à mesurer le coefficient de diffusion D à l'échelle macroscopique, en exploitant les variations de l'indice optique du mélange soluté-solvant en fonction de la concentration du soluté. Dans la seconde partie (Section 1.2), nous mesurerons les trajectoires de microparticules colloïdales de polystyrène par observation directe au microscope. Nous montrerons que ces particules ont un comportement brownien et nous extrairons les coefficients de diffusion pour différentes tailles de particules. Nous testerons ainsi la validité de la loi de Stokes-Einstein (Eq. 4).

Lecture **avant** le TP

1. Annexe A : Éléments théoriques - Mouvement Brownien
2. Annexe B : Éléments théoriques - Expérience de Sommerfeld

Objectifs du TP

- Observer le mouvement brownien de particules microscopiques.
- Relier le mouvement brownien au phénomène de diffusion.
- Déterminer un coefficient de diffusion à partir de l'analyse des trajectoires de particules.
- Vérifier expérimentalement la loi de Stokes–Einstein.
- Mettre en oeuvre l'expérience de Sommerfeld pour déterminer un coefficient de diffusion optiquement.

Objectifs pédagogiques

- Comprendre l'origine microscopique de la diffusion.
- Comprendre le lien entre diffusion, agitation thermique et mouvement brownien.
- Se familiariser avec l'acquisition et le traitement d'images expérimentales.
- Apprendre à extraire et exploiter des trajectoires de particules.
- Manipuler des outils de programmation scientifique (Python, bibliothèques).
- Mettre en oeuvre une démarche de modélisation et de simulation numérique.
- Confronter résultats théoriques, numériques et expérimentaux.
- Développer l'analyse critique et la présentation scientifique des résultats.

1.1 Diffusion – Expérience de Sommerfeld

L'expérience de Sommerfeld illustre le phénomène de diffusion moléculaire à l'échelle macroscopique. Une cuve est remplie d'eau, puis un mélange eau–glycérol est introduit en dessous, de manière à créer une interface quasi plane entre les deux liquides. Le système est ainsi stratifié. Lorsque les deux liquides s'interpénètrent, la diffusion engendre un gradient vertical de concentration. Comme l'indice de réfraction d'un mélange eau/glycérol dépend de sa concentration, le gradient de concentration induit donc un gradient d'indice de réfraction optique.

En pratique, on détermine ce gradient d'indice en mesurant la déflexion d'un faisceau

laser élargi en nappe, qui traverse la cuve avec un angle d'environ 45° par rapport à l'horizontale (voir figure 3). En présence du gradient d'indice, les rayons lumineux se courbent vers les indices optiques les plus grands. La nappe laser est ainsi déformée, un creux se produit sur une zone qui correspond à l'étendue du gradient de concentration (Fig. 3). On peut montrer[3] que l'angle de déviation maximal α_{\max} est proportionnel à l'intensité du gradient et s'écrit :

$$\alpha_{\max} = d \frac{n_g - n_w}{c_r} \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (5)$$

- d : épaisseur interne de la cuve
- n_g, n_w : indices de réfraction du glycérol pur et de l'eau
- c_r est la concentration relative du mélange eau-glycérol
- D : coefficient de diffusion du glycérol dans l'eau

L'étude de la variation de α_{\max} en fonction du temps permet ainsi de déduire une valeur du coefficient de diffusion D .

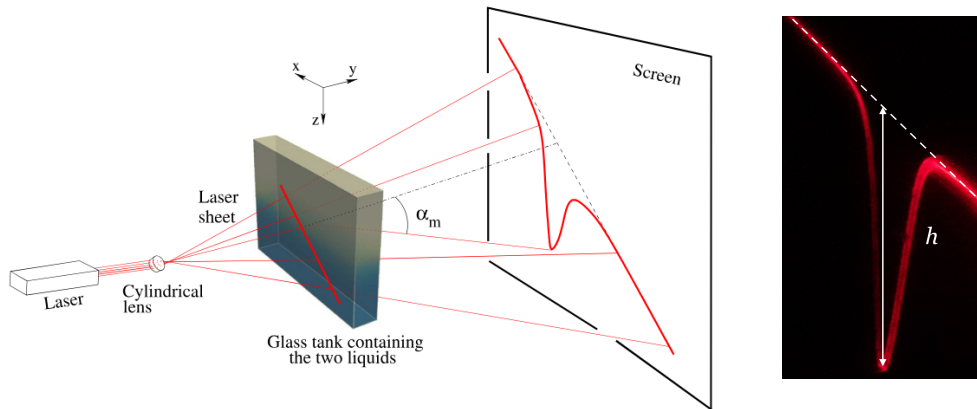


FIGURE 3 – Déviation d'une feuille laser lors de l'expérience de Sommerfeld. Un faisceau laser, élargi en nappe à l'aide d'une lentille cylindrique, traverse une cuve contenant de l'eau et un mélange eau-glycérol sous un angle de 45° . Le gradient d'indice de réfraction induit par la diffusion courbe la trajectoire du faisceau (trace rouge observée sur l'écran). À l'équilibre diffusif, la trajectoire redevient rectiligne (ligne pointillée noire) [3].

1.1.1 Partie expérimentale

Matériel et montage optique

Attention : le remplissage de la cuve doit être effectué uniquement lorsque l'acquisition des images est prête à démarrer.

Le montage expérimental illustré sur la figure 3 est organisé de la manière suivante. Un laser est d'abord élargi en nappe grâce à une lentille cylindrique, puis dirigé vers la cuve. La position de chaque élément optique sur le banc est repérée par des traits de référence gravés aux extrémités de son support. La distance entre la lentille et l'entrée de la cuve est de 4 cm, ce qui permet de former une feuille laser suffisamment large pour traverser toute la cuve. Le faisceau traverse la cuve avec un angle d'environ 45° par rapport à l'horizontale.

Après avoir traversé la cuve, le laser atteint l'écran placé à 20 cm de la cuve, où l'on peut observer la déviation du faisceau induite par le gradient d'indice de réfraction. Enfin, un appareil photo est positionné à 21 cm de l'écran pour capturer l'image du faisceau.

Les distances indiquées constituent une première estimation et peuvent être modifiées pour optimiser le montage. On notera précisément dans son cahier la distance entre la cuve et l'écran. Avant de commencer les mesures, il est également important de vérifier l'alignement du dispositif : le faisceau doit traverser la cuve correctement à 45° et apparaître sur l'écran de manière nette.

Contrôle de la caméra et acquisition des images

Allumez l'appareil photo et connectez-le à l'ordinateur à l'aide du câble USB. Vérifiez que la molette de sélection des modes est bien positionnée sur le mode manuel (M). Lancez le logiciel (*Imaging Edge Desktop*) et sélectionnez l'appareil photo, l'aperçu de l'image doit apparaître à l'écran.

Effectuez la mise au point manuellement à l'aide de la bague de mise au point et vérifiez le cadrage et l'exposition à l'aide de l'aperçu à l'écran. Scotchez un morceau de papier millimétré sur l'écran optique et prenez une photo. Cela servira de référence pour le rapport pixels/centimètres. **Ne changez plus les réglages ni la position de la caméra.**

Remplissez d'abord la cuve avec 20 mL d'eau distillée. À l'aide d'une seringue, ajoutez ensuite très lentement 20 mL de solution de glycérol à $c_r=25\%$ au fond de la cuve afin de limiter au maximum toute convection. Le mélange eau-glycérol, plus dense, doit rester en bas de la cuve, l'eau distillée au-dessus. Retirez très délicatement la pipette.

La prise de vue par intervalles est configurée depuis le panneau latéral droit du logiciel : dans le panneau Shooting, sélectionnez l'icône horloge pour accéder aux réglages d'intervalle et de nombre d'images. Réglez l'intervalle de prise de vue à toutes les 5 minutes pour 3 heures et lancez l'acquisition automatique. Vérifiez de temps en temps que les images sont correctement prises.

1.2 Diffusion - Mouvement brownien

Dans cette partie expérimentale, nous observerons le mouvement erratique de particules colloïdales de polystyrène dispersées dans l'eau, puis nous suivrons leurs trajectoires pour calculer leur déplacement quadratique moyen (MSD) et en déduire le coefficient de diffusion D . Nous répéterons cette procédure pour des particules de rayons différents ($R = \{0.5 \mu\text{m}, 0.75 \mu\text{m}, 1.0 \mu\text{m}\}$), afin de vérifier la validité de la loi de Stokes-Einstein (Éq. 4).

1.2.1 Préparation du dispositif expérimental

Pour préparer la solution colloïdale on dispose d'une solution stock, dont la fraction volumique de particules est $\phi_0 = 0.026\%$. Vortexez bien le tube de la solution stock, effectuez une dilution à l'aide d'une micropipette pour obtenir $100 \mu\text{L}$ à une fraction volumique finale de $\phi_f = 0.0026\%$.

Vortexez le tube de la dilution et prélevez $60 \mu\text{L}$ de la solution diluée à l'aide d'une micropipette, et déposez la dans une lame de microscope à cavité. Couvrez la lame avec une lamelle et scellez les bords en utilisant la cire.

Positionnez la lame de verre sur la platine du microscope inversé, avec la lamelle face à l'objectif. Avec la roue à objectif, choisissez successivement des grossissements croissants, de $10\times$ jusqu'à $40\times$ et réglez chaque fois la mise au point et le temps d'exposition. Assurez vous de ne pas observer de dérive (c'est à dire un mouvement directionnel des particules, du à une mauvaise étanchéité par exemple).

Prenez une séquence temporelle d'image d'une minute, avec des prises d'image toutes les 100ms . Sauvegardez les images au format TIFF et transférez-les sur une clé USB.

Répétez ces manipulations pour les trois tailles de particules disponibles.

Prenez une photo d'étalonnage avec une règle micrométrique

1.3 Diffusion - Analyse des données et simulations

1.3.1 Analyses de données - Sommerfeld

Traitement des images sous Fiji Fiji est un logiciel de traitement d'images, largement utilisé en sciences expérimentales. Il permet de mesurer, analyser et visualiser des données à partir d'images numériques.

- Ouvrir Fiji et charger l'image de calibration contenant la le papier millimétré visible sur l'écran d'observation (*File* → *Open*).
- À l'aide de l'outil **ligne droite**, tracer un segment correspondant à une longueur connue, puis sélectionner *Analyze* → *Measure* afin d'obtenir la longueur correspondante en pixels.

- Définir le rapport pixel-mètre en utilisant la commande *Analyze* → *Set Scale...*, en renseignant la distance mesurée en pixels, la distance réelle correspondante et l'unité associée. Cochez la case global. Notez le rapport.
- Charger ensuite la séquence des images expérimentales (*File* → *Import* → *Image Sequence*). Sélectionner une **région d'intérêt** grâce à l'outil rectangle correspondant à la zone où apparaît le laser, puis appliquer cette sélection à l'ensemble de la pile à l'aide de *Image* → *Crop*.
- Convertir la pile d'images en niveaux de gris (*Image* → *Type* → *8-bit*).
- Un **filtre médian** est appliqué à l'ensemble de la pile afin de supprimer les pixels aberrants tout en conservant les contours de la feuille laser. Le filtre est appliqué via *Process* → *Filters* → *Median...*, avec un rayon typique de 1 à 2 pixels et l'option *Process Stack* activée.
- Un flou gaussien est appliqué à l'ensemble de la pile afin de réduire le bruit de fond. Le filtre est appliqué via le menu **Process** → **Filters** → **Gaussian Blur**, avec une largeur typique $\sigma = 1$ pixels et l'option *Process Stack* activée.
- Le contraste local des images est ensuite amélioré à l'aide de la méthode CLAHE (*Contrast Limited Adaptive Histogram Equalization*).

Dans certaines versions de Fiji, le plugin **Enhance Local Contrast** ne traite qu'une seule image du stack ; il est alors nécessaire de l'appliquer à l'ensemble des slices via une macro. Créer et exécuter une macro (*Plugins* → *New* → *Macro*) afin d'appliquer CLAHE à toute la pile d'images :

```
n = nSlices();
for (i = 1; i <= n; i++) {
    setSlice(i);
    run("Enhance Local Contrast (CLAHE)",
        "blocksize=63 histogram=256 maximum=3 mask=*None*");
}
```

- Afin de corriger les variations d'illumination et supprimer le fond lentement variable, on applique ensuite une soustraction de fond (*Sliding Paraboloid*) via *Process* → *Subtract Background...* Un rayon typique est choisi de l'ordre de la taille des structures à éliminer (par exemple 50 à 500 pixels selon l'image), avec l'option *Process Stack* activée.
- Appliquer un **seuillage (threshold)** afin de segmenter la feuille laser par rapport au fond. Ouvrir *Image* → *Adjust* → *Threshold...*, ajuster les curseurs si nécessaire, puis cliquer sur *Apply*. Si une fenêtre s'ouvre en proposant de recalculer automatiquement le seuil pour chaque image de la pile, décocher cette option afin d'appliquer le même seuil à toutes les images. Vérifier que la feuille laser apparaît en blanc sur fond noir.
- Appliquer une **squelettisation** de l'image binaire afin de réduire la feuille laser à une ligne d'un pixel d'épaisseur, via *Process* → *Binary* → *Skeletonize*.
- Extraire les **coordonnées des pixels du squelette pour l'ensemble du stack**. Les commandes *Create Selection* et *Save XY Coordinates* ne s'appliquant

qu'à une image à la fois, on utilise une macro Fiji qui parcourt automatiquement les 30 slices et exporte, pour chaque image, les coordonnées des pixels blancs dans un fichier CSV au format `slice,x,y`. La macro est créée via *Plugins* → *New* → *Macro*, puis exécutée :

```
dir = getDirectory("Dossier de sortie");
out = dir + "skeleton_pixels.csv";
File.saveString("slice,x,y\n", out);

n = nSlices(); w = getWidth(); h = getHeight();
setBatchMode(true);

for (s=1; s<=n; s++) {
    setSlice(s);
    for (y=0; y<h; y++) for (x=0; x<w; x++)
        if (getPixel(x,y)>0) File.append(s+", "+x+", "+y+"\n", out);
}

setBatchMode(false);
print("OK: " + out);
```

Analyse des images sur Jupyter

L'analyse des images est réalisée à l'aide d'un notebook Jupyter à récupérer par clé USB sur l'ordinateur de Travaux Pratique. Pour chaque image, on mesure la profondeur maximale h du creux de la feuille laser (voir Fig. 6. Les valeurs de h en fonction du temps seront ensuite regroupées afin d'étudier leur évolution temporelle.

- Tracer α en fonction du temps, en échelle log-log. Le comportement est-il diffusif comme attendu ?
- Ajuster ces données, pour déterminer le coefficient de diffusion D en s'appuyant sur l'équation 5 liant α_{\max} au temps.
- Si on admet que la relation de Stokes-Einstein est vérifiée pour les molécules de glycérol, quelle est la taille typique de la molécule ? Commenter votre résultat.

1.3.2 Analyses des données - Mouvement Brownien

Pour l'analyse des images on utilisera les bibliothèques NumPyn Matplotlib, OpenCV, TrackPy et Pandas, respectivement pour le traitement d'images, pour obtenir les trajectoires des particules et enfin pour traiter/ajuster les données et extraire les coefficients de diffusion.

Traitement des images

Afin de suivre les trajectoires des particules, il faut d'abord les trouver. Pour cela, nous utilisons une série de méthodes qui nous permettent de mieux les isoler du fond de l'image.

Ouvrir et consulter la documentation relative à OpenCV.

À l'aide d'OpenCV, chargez les images, appliquez un filtre gaussien pour optimiser la détection, puis utilisez `findContours` et `contourArea` pour identifier les particules et ne sélectionner que celles dont la taille est adaptée. Calculez leurs centroïdes avec moments, puis enregistrez les coordonnées (x, y) et le numéro de chaque image dans un DataFrame pour analyse ultérieure.

Suivi des particules

Une fois les centroïdes de chaque particules obtenus pour chaque image, il s'agit désormais de suivre les trajectoires de chaque particules. Pour ce faire on utilise un programme de *tracking* ("suivi de particules"), c'est à dire une fonction qui associe la position d'une particule donnée dans une image à sa position à l'image suivante.

Ouvrir et consulter la documentation relative à TrackPy.

Utilisez la méthode `link` en ajustant les paramètres `search_range` et `memory` pour relier les particules détectées précédemment. Enfin, visualisez les trajectoires obtenues avec `plot_traj`.

Calcul du MSD

Pour mesurer le coefficient de diffusion, nous allons désormais déterminer le déplacement quadratique moyen des particules en fonction du temps. Comme les particules sont supposées indépendantes (à faible concentration) on peut augmenter le rapport signal sur bruit en effectuant une moyenne d'ensemble sur les N_p différents marcheurs

$$\langle \vec{x}(t)^2 \rangle = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^N p(\vec{x}(t) - \vec{x}(0))^2. \quad (6)$$

Si par ailleurs on fait l'hypothèse que le système est ergodique (moyenne d'ensemble et temporelle sont identiques), on peut calculer le déplacement quadratique moyen par rapport à des intervalles de temps Δt , et non pas un temps absolu. Grâce à cela, on augmente considérablement le nombre d'échantillons et obtient des résultats statistiquement plus significatifs. Cela revient à moyenner sur le temps et sur les différentes particules, $\langle \Delta \vec{x}(\Delta t)^2 \rangle = \langle (\vec{x}(t + \Delta t) - \vec{x}(t))^2 \rangle_{(t, N_p)}$. En pratique :

$$\langle \Delta \vec{x}(\Delta t)^2 \rangle = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \frac{1}{M-k} \sum_{j=1}^{M-k-1} [(x_{i,j+k}^0 - x_{i,j}^0)^2 + (x_{i,j+k}^1 - x_{i,j}^1)^2] \quad (7)$$

dans le cas bidimensionnel.

Ecrire un code Python qui extrait $\langle x(t)^2 \rangle$ en utilisant ces deux approches (moyenne sur les particules et/ou sur le temps) et tracez-les en fonction du temps, ou de Δt , respectivement. Laquelle Vous semble-t-elle la meilleure ?

Ajuster linéairement ces données, et calculez D pour rayons $R = \{0.5 \mu\text{m}, 0.75 \mu\text{m}, 1.0 \mu\text{m}\}$. Est la loi de Stokes-Einstein vérifiée ?

1.3.3 Simulation du Mouvement Brownien

Dans cette partie, nous allons simuler des marcheurs aléatoires en deux dimensions afin de tester le modèle de mouvement brownien. Pour cela, nous générons des déplacements en x et en y en tirant aléatoirement ces valeurs dans une distribution gaussienne. Nous vérifierons que ces trajectoires possèdent bien les propriétés caractéristiques des particules browniennes, notamment leur comportement diffusif.

Plusieurs marcheurs aléatoires en 2D

Vous pouvez utiliser l'option `size` de la méthode NumPy `np.random.normal` pour créer plusieurs marcheurs aléatoires. Générer les déplacements (à 2D) et déterminer les positions pour 10 marcheurs. Utiliser une fonction Matplotlib pour visualiser les trajectoires des marcheurs en 2D en différents couleurs

1.3.4 Écart quadratique moyen en fonction du temps

Calculer le déplacement quadratique moyen selon les deux méthodes présentées plus haut. Simulez 100 marcheurs aléatoires avec 600 pas chacun. Calculez l'écart quadratique moyen (MSD) à partir des trajectoires simulées en utilisant d'abord l'équation 6, puis l'équation 7, et comparez les résultats. Enfin, effectuez une régression linéaire sur la première moitié des pas pour les deux méthodes et évaluez la qualité de l'ajustement avec le coefficient R^2 .

Loi de Stokes-Einstein

On peut calculer avec cette formule le coefficient de diffusion D qui on peut s'attendre dans l'eau (coefficient de viscosité $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$) à température ambiante ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) pour des particules avec un certain rayon R . Trouvez les coefficients de diffusion pour des particules de rayon $0.23 \mu\text{m}$, $0.39 \mu\text{m}$, $0.49 \mu\text{m}$, $1.0 \mu\text{m}$, $1.49 \mu\text{m}$ Utilisez les valeurs de D que vous avez trouvé pour redimensionner les marches aléatoires. Prenez des intervalles de temps de 100 ms.

Références

- [1] J. Jai, E. Wunenburger, J. Boisgard, *Sur les traces de Jean Perrin*, Le BUP – UdPPC, Vol. 102, juin 2008, p. 817.
- [2] H. C. Berg, *Random Walks in Biology*, Princeton University Press (2025).
- [3] J.-M. Roussel, M. Gailhanou, A. Larrivé, L. Montero, M. Zaffran, C. Torregrosa, *On the Wiener optical method to study molecular diffusion in liquids*, Am. J. Phys. **88**(8), 661–669 (2020).
- [4] A. Sommerfeld, *Optics*, Lectures on Theoretical Physics, Vol. IV, Academic Press, Cambridge (1954).
- [5] P.G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, David Quéré *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*, Belin, 2005

A Éléments théoriques - Mouvement Brownien

Pour mieux comprendre le lien entre échelle microscopique et macroscopique prenons l'exemple d'un marcheur aléatoire à 1D pour retrouver l'équation de diffusion.

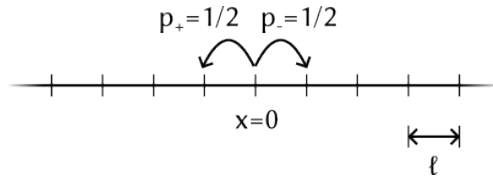


FIGURE 4 – Marcheur aléatoire sur grille en 1D.

On considère une marche aléatoire à une dimension. Le marcheur part de la position $x = 0$, et à chaque pas i il fait un saut à gauche ou à droite d'une distance ℓ avec probabilité $1/2$. Le déplacement δx_i s'écrit donc :

$$\delta x_i = \begin{cases} +\ell, & p_+ = \frac{1}{2} \\ -\ell, & p_- = \frac{1}{2} \end{cases}$$

Par construction, la moyenne des déplacements est $\langle \delta x_i \rangle = 0$ et la variance est $\langle \delta x_i^2 \rangle = \ell^2$.

La position absolue du marcheur après N pas s'exprime comme la somme de tous les déplacements successifs :

$$x_N = \sum_{i=0}^N \delta x_i.$$

On obtient donc immédiatement pour la position moyenne :

$$\langle x_N \rangle = \sum_i \langle \delta x_i \rangle = 0$$

D'autre part, les déplacements étant indépendants, la variance de leur somme est égale à la somme de leur variance. Il vient :

$$\langle x_N^2 \rangle = \sum_i \langle \delta x_i^2 \rangle = N\ell^2.$$

En prenant le passage à la limite continue en temps $N = t/\tau$, avec τ le temps typique entre deux collisions, il vient :

$$\langle x(t)^2 \rangle = \ell^2 t / \tau = 2Dt$$

où on a défini $D = \ell^2 / 2\tau$. Ce modèle simple fournit ainsi une définition microscopique du coefficient de diffusion. Mais le processus est-il véritablement diffusif? Pour s'en convaincre, il faut déterminer la loi d'évolution de la concentration de marcheur. Or la concentration de marcheur est proportionnelle à la probabilité de trouver un marcheur en dans une région de l'espace après N pas.

La probabilité que le marcheur se trouve à une certaine position après N pas s'écrit

$$P_{N+1}(x) = \frac{1}{2}P_N(x - \ell) + \frac{1}{2}P_N(x + \ell) \quad (8)$$

En passant à la limite continue

$$P_N(x) \rightarrow P(x, t) \quad \text{avec } t = N\tau \quad (9)$$

en utilisant un développement de Taylor pour la position et le temps, on obtient

$$P(x \pm \ell, t) = P(x, t) \pm \ell \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{2}\ell^2 \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (10)$$

$$P(x, t \pm \tau) = P(x, t) \pm \tau \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \quad (11)$$

En utilisant les définitions 10 et 11 dans l'équation 8 on obtient

$$P(x, t + \tau) = \frac{1}{2} [P(x - \ell, t) + P(x + \ell, t)] \quad (12)$$

$$P + \partial_t P = \frac{1}{2} \left[P + \ell \partial_x P + \frac{1}{2}\ell^2 \partial_x^2 P - \ell \partial_x P + \frac{1}{2}\ell^2 \partial_x^2 P \right] \quad (13)$$

$$= P + \frac{1}{2}\ell^2 \partial_x^2 P \quad (14)$$

où $P \equiv P(x, t)$. L'équation précédente se réécrit comme

$$\boxed{\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\ell^2}{2\tau} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}} \quad (15)$$

On retrouve bien une équation de diffusion pour la probabilité, et donc pour la concentration de particules.

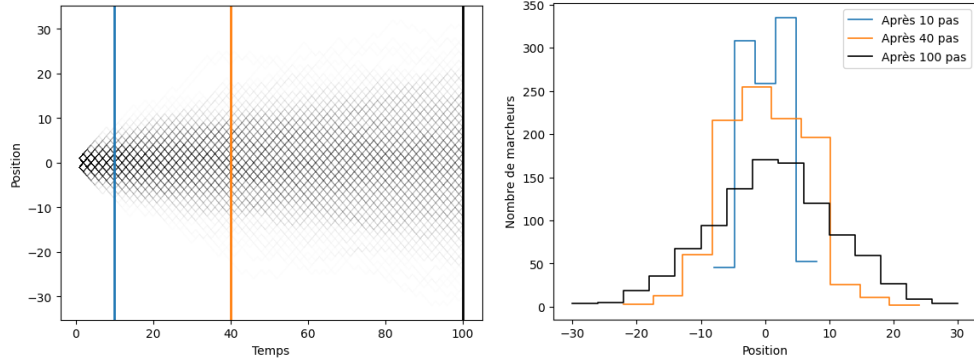


FIGURE 5 – Les trajectoires des marcheurs sont représentées en semi-transparente pour mieux visualiser les chevauchements. On observe que la distribution des positions suit une loi gaussienne. De plus, on remarque que la variance de cette distribution augmente avec le temps, conformément aux prédictions théoriques.

En prenant pour condition initiale $P(x, 0) = \delta(x)$, on peut montrer que la solution de l'équation de diffusion est une Gaussienne

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (16)$$

avec une variance qui croit linéairement dans le temps

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt. \quad (17)$$

B Elements théoriques - Sommerfeld

B.1 Diffusion du glycérol et variation de l'indice optique

On considère que la concentration molaire du glycérol c ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) dans la cuve obéit à la seconde loi de Fick lors de l'interdiffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial z} \right], \quad c = c(z, t). \quad (18)$$

En évitant la convection, les effets liés à la différence de densité entre l'eau et le mélange eau-glycérol sont négligés. Les conditions initiales de concentration sont :

$$c(z, t = 0) = \begin{cases} 0 & z < 0, \\ c_0 & z > 0, \end{cases} \quad (19)$$

où c_0 est la concentration de glycérol correspondant à un mélange eau–glycérol à 25 %. La concentration molaire du glycérol pur est $c_g = 1.37 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$

Pour une cuve d'épaisseur de 3 cm et pour des temps courts, l'approximation du milieu infini est suffisante pour décrire l'évolution du profil de concentration. La solution analytique de l'équation de diffusion s'écrit alors :

$$c(z, t) = \frac{c_0}{2} \left[1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-u^2) du \right]. \quad (20)$$

L'indice de réfraction n du mélange varie linéairement avec la concentration en glycérol :

$$n(c) = n_w + \frac{c}{c_{\text{glycérol}}} (n_g - n_w), \quad (21)$$

avec $n_w = 1.333$ l'indice de l'eau et $n_g = 1.473$ celui du glycérol pur.

On peut ainsi déduire la variation de l'indice de réfraction en fonction de la position z et relier cela au gradient de concentration :

$$\frac{\partial n}{\partial z} = \frac{n_g - n_w}{c_g} \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{n_g - n_w}{c_g} \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right). \quad (22)$$

B.2 Déviation d'un rayon lumineux dans un milieu à indice variable

La propagation d'un rayon lumineux dans un milieu à indice variable est décrite par l'équation éikonale en optique géométrique :

$$|\nabla S(\mathbf{r})| = n(\mathbf{r}), \quad (23)$$

où $S(\mathbf{r})$ est la phase optique.

La direction locale du rayon est définie par le vecteur unitaire :

$$\mathbf{s} = \frac{\nabla S}{n}. \quad (24)$$

La courbure du rayon est donnée par :

$$\mathbf{K} = \frac{d\mathbf{s}}{ds}. \quad (25)$$

On montre alors que :

$$n \mathbf{K} = \nabla n - \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \nabla n). \quad (26)$$

Dans notre cas, le gradient d'indice est perpendiculaire à la direction de propagation du rayon. La courbure s'écrit donc :

$$K = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial z}. \quad (27)$$

La trajectoire du rayon à travers la cuve est approximée par un arc de cercle de rayon R , avec $K = 1/R$:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial z}. \quad (28)$$

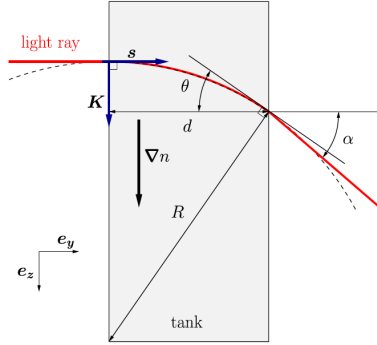


FIGURE 6 – Trajectoire d'un rayon lumineux dans la cuve en présence d'un gradient d'indice. [3]

En supposant que le gradient d'indice varie peu sur l'épaisseur de la cuve, la déviation angulaire θ vérifie :

$$\sin \theta \simeq \frac{d}{R} \quad (29)$$

où d est l'épaisseur de la cuve.

En utilisant la loi de Snell-Descartes à la sortie de la cuve, on obtient pour l'angle de déviation :

$$\alpha \simeq d \frac{\partial n}{\partial z} \quad (30)$$

$$\alpha_{\max}(t) = \frac{d(n_g - n_w)}{2\sqrt{\pi D t}} \frac{c_0}{c_g}. \quad (31)$$

La mesure de l'angle de déviation maximal en fonction du temps permet ainsi de déterminer le coefficient de diffusion D , via l'évolution de α_{\max} en fonction de $1/\sqrt{t}$.