Diffusion de particules

1 Approche qualitative de la diffusion

1.1 Présentation et définition

Expérience : ouvrons une bouteille de parfum dans une pièce. Une odeur agréable se répand progressivement dans la pièce.

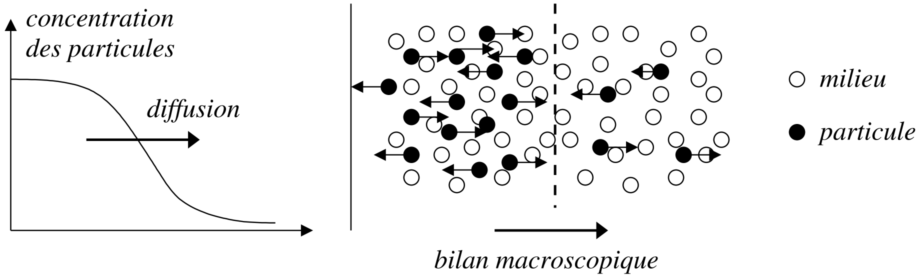
Interprétation : les molécules de parfum se dispersent dans l'air, des zones de forte concentration en parfum (flacon) vers les zones de faible concentration en parfum (extrémités de la pièce). Le phénomène se produit en l'absence de courant d'air.

La diffusion apparaît comme un phénomène de transport de particules sans mouvement macroscopique du milieu.

1.2 Propriétés

⋆ La diffusion se produit, dans un milieu inhomogène, des régions riches en particules vers les régions pauvres en particules.
⋆ La diffusion tend à homogénéiser la répartition des particules dans le milieu.
⋆ Le phénomène de **transport par convection**, (courant d'air dans une pièce, agitation dans un bécher), beaucoup plus rapide, masque souvent le phénomène de diffusion dans les gaz ou les liquides.

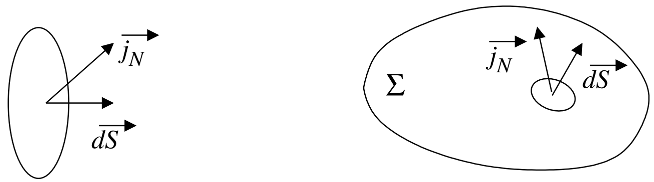
1.3 Interprétation microscopique



À l'échelle microscopique les particules se déplacent aléatoirement dans toutes les directions sous l'effet de l'agitation thermique. Si la concentration de particules est plus élevée à gauche, il y a plus de particules qui traversent la frontière en allant de la gauche vers la droite, le différentiel de concentration suffit donc à faire migrer les particules vers les zones dépeuplées.

2 Étude macroscopique de la diffusion

2.1 Vecteur densité volumique de courant de particules



Soit une surface élémentaire de vecteur surface $d\vec{S}$, et δN le nombre de particules qui traverse cette surface pendant dt. On appelle, **vecteur densité volumique de courant de particules**, noté $\vec{j}_N$, le vecteur défini par :

$$\boxed{\delta N = \vec{j}_N . d\vec{S} dt}$$

Dans le système international d'unités, le vecteur courant s'exprime en m^{-2}.s^{-1}, il représente le nombre de particules qui traverse une section par unité de surface et de temps.

$\delta\Phi = \dfrac{\delta N}{dt} = \vec{j}_N . d\vec{S}$ représente le flux élémentaire de particules à travers $d\vec{S}$, par intégration, on obtient **le débit de particules** Φ, flux du vecteur $\vec{j}_N$ à travers la surface orientée Σ :

$$\boxed{\Phi = \iint_{\Sigma} \vec{j}_N . d\vec{S}}$$

2.2 Loi phénoménologique de Fick

La loi de Fick rend compte du phénomène de diffusion en reliant le vecteur densité de courant de particules au gradient de concentration selon la loi :

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

D, appelé coefficient de diffusion, s'exprime en m^2.s^{-1}.
n est la densité particulaire (nombre de particules par unité de volume)

Remarques :

⋆ Cette loi est une loi phénoménologique car, si elle rend compte du phénomène de diffusion, elle n'est pas universelle.

⋆ Le coefficient D est toujours positif, le signe « - » dans la formule assure que la diffusion s'effectue vers les zones de faible densité particulaire.

⋆ Le coefficient D dépend du milieu ("fluide support") et des particules diffusantes ("fluide diffusant").

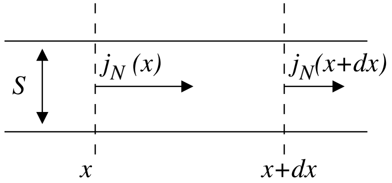
Phase	Gaz	Liquide	Solide
"Fluide support"	air	eau	cuivre
"Fluide diffusant"	H_2	H_2	aluminium
D en m^2.s^{-1}	7×10^{-5}	5×10^{-9}	$1,3 \times 10^{-30}$

⋆ La loi de Fick est à rapprocher de la loi d'Ohm locale et de la loi de Fourier.

2.3 Bilan de particules

Cas unidirectionnel (géométrie cartésienne)

Il est important de comprendre que l'on réalise le bilan pour un type donné de particules : des électrons, des molécules de dioxygène, des ions cuivre (II),...



Considérons le volume fixe situé entre les abscisses x et $x+dx$ et appelons $n(x,t)$, la densité particulaire de l'espèce considérée ; à l'instant t, ce volume infinitésimal contient un nombre de particules $\delta N = n(x,t)Sdx$.

Le nombre de particules dans ce volume peut varier car :
→ des particules (du type étudié) peuvent entrer ou sortir de ce volume,
→ des particules (du type étudié) peuvent apparaître ou disparaître (réactions chimiques ou nucléaires). On appelle σ, le nombre de particules formé par unité de temps et de volume.

→ nombre de particules en $(t+dt)$: $\delta N(t+dt) = n(x,t+dt)Sdx$

→ nombre de particules en t : $\delta N(t) = n(x,t)Sdx$

→ débit entrant : en x, il entre pendant dt : "$j_N(x,t)Sdt$" particules

→ débit sortant : en $x+dx$, il sort pendant dt : "$j_N(x+dx,t)Sdt$" particules

→ terme source : pendant dt, il apparaît, dans le volume, "$\sigma Sdxdt$" particules

Ce qui donne, mathématiquement :

$$n(x,t+dt)Sdx = n(x,t)Sdx + j_N(x,t)Sdt - j_N(x+dx,t)Sdt + \sigma Sdxdt$$
$$[n(x,t+dt) - n(x,t)]\,dx = [j_N(x,t) - j_N(x+dx,t)]\,dt + \sigma dxdt$$
$$\frac{\partial n}{\partial t}dtdx = -\frac{\partial j_N}{\partial x}dxdt + \sigma dxdt$$

Équation locale de bilan de particules à 1D : $\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_N}{\partial x} = \sigma}$

Cette équation est une loi universelle traduisant le bilan de particules. Elle est à rapprocher de l'équation de conservation de la charge, et de l'équation de diffusion thermique. En présence d'un terme source, le second membre est non nul.

Généralisation

Dans le cas général, il faut prendre en compte la variation possible des composantes du vecteur courant selon les trois directions de l'espace ; on en déduit **l'équation locale de bilan de particules** :

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}\vec{j}_N = \sigma}$$

2.4 Équation de la diffusion

Expression

En substituant la loi de Fick dans l'équation du bilan des particules, on obtient :

$$\sigma = \frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}\left(-D\overrightarrow{\text{grad}}n\right) \quad \text{donc} \quad \sigma = \frac{\partial n}{\partial t} - D\Delta n$$

La densité particulaire n vérifie l'équation de diffusion :
$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n + \sigma \quad \text{ou} \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \sigma \quad \text{à 1D en cartésienne}$$

Remarques et interprétation

⋆ L'équation de diffusion n'est pas invariante par la transformation $(t \to -t)$, caractérisant l'**irréversibilité** du processus de diffusion.

⋆ D est le paramètre qui pilote le phénomène de diffusion de particules. Si L est la longueur caractéristique du problème étudié, la seule manière de créer une grandeur homogène à une durée, temps d'évolution du phénomène de diffusion, est, par analyse dimensionnelle, de considérer :

$$\tau \sim \frac{L^2}{D} \quad \Leftrightarrow \quad D \sim \frac{L^2}{\tau}$$

Pour atteindre des régions dix fois plus éloignées, un mobile se déplaçant à la vitesse v met 10 fois plus de temps, le phénomène de diffusion met, quand à lui, cent fois plus de temps !
Dans les gaz ou les liquides, les phénomènes de diffusion sont souvent masqués par les effets convectifs.

3 Exercices d'application

La résolution de l'équation de diffusion est en générale délicate, elle nécessite de fournir une **condition initiale** à l'instant $t = 0$, c'est à dire la donnée de $n(x, 0)$ dans tout le domaine et des **conditions aux limites** pour $n(x, t)$ et $\frac{\partial n}{\partial x}(x, t)$ aux limites du domaine à tout instant.

Aucune méthode de résolution ne peut être supposée connue, on se contente de présenter deux exemples pour terminer ce chapitre.

3.1 Diffusion unidirectionnelle en régime permanent

Forme générale de la solution (géométrie cartésienne)

En régime permanent et en l'absence de terme source, l'équation de diffusion se simplifie selon :

$$\frac{d^2 n}{dx^2} = 0$$

On en déduit :

$$n(x) = Ax + B \quad \text{et} \quad j_N = -D\frac{dn}{dx} = -DA = cste$$

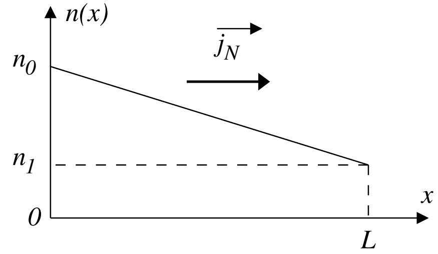
Régime stationnaire forcé

Imaginons un barreau de longueur L aux extrémités duquel on maintient (par injection ou retrait) des densités particulaires constantes $n(0) = n_0$ et $n(L) = n_1$ avec $n_0 > n_1$.

On en déduit immédiatement les valeurs de A et B et finalement :

$$n(x) = n_0 + \frac{n_1 - n_0}{L} \times x \quad \text{et} \quad \vec{j_N} = \frac{D(n_0 - n_1)}{L}\vec{u}_x$$

C'est le maintien de la contrainte qui empêche le système d'atteindre l'état d'équilibre pour lequel la densité particulaire serait uniforme.



3.2 Diffusion unidirectionnelle en régime variable

Présentation du problème

On considère un cylindre de section S infiniment long allant de $x = -\infty$ à $x = +\infty$. À l'instant initial, on introduit N_0 particules au voisinage immédiat de l'origine. On s'intéresse à la manière dont les particules vont diffuser au sein du cylindre en l'absence de terme source.

→ La condition initiale s'écrit : $\forall x \neq 0,\ n(x, 0) = 0$,
→ les conditions aux limites : $\forall t \geq 0,\ \lim\limits_{x\to-\infty} n(x, t) = \lim\limits_{x\to+\infty} n(x, t) = 0$.

Résolution

On admet que la solution est de la forme :

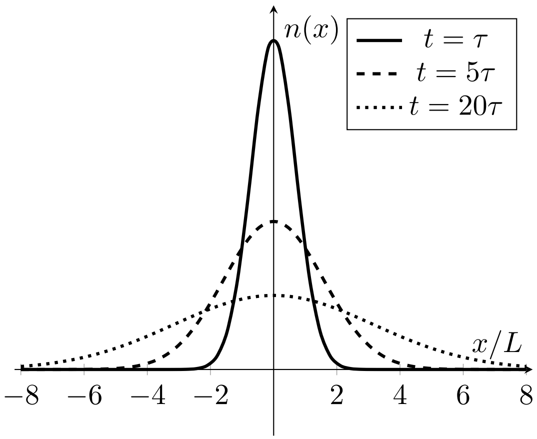
$$n(x, t) = \frac{N_0}{S\,(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

À défaut de trouver la solution, on montre qu'elle convient en vérifiant :
→ l'équation de diffusion : $\forall\ x, \forall\ t > 0 \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$,
→ la condition initiale et les conditions aux limites,
→ la conservation du nombre de particules : $\forall\ t > 0, \int_{-\infty}^{+\infty} n(x, t) S dx = N_0$

Analyse de la solution

⋆ Pour une durée τ arbitraire, on définit $L^2 = 4D\tau$ et on représente $n(x)$ à différents instants (l'échelle verticale est arbitraire) :

⋆ Du fait de la diffusion des particules vers les régions les moins peuplées, on observe un étalement des graphes $n(x, t)$ lorsque t augmente.
L'aire sous la courbe est indépendante du temps, ce qui traduit la conservation du nombre de particules.



$\star$ Plus précisément, à un instant t donné, on peut définir une largeur à mi-hauteur L_1 telle que : $n(L_1, t) = n_1(0, t)/2$. Graphiquement, on constate que $L_1 \simeq 2L$ pour $t = 5\tau$ et $L_1 \simeq 4L$ pour $t = 20\tau$, on retrouve l'idée que pour diffuser sur une distance deux fois plus grande, il faut quatre fois plus de temps.
Notons, qu'à l'aide de l'expression de $n(x, t)$, on trouve aisément $L_1 = \sqrt{4Dt \ln 2}$.

Capacités exigibles :

→ Citer les deux modes de transfert (diffusion et convection)

→ Exprimer le débit de particules comme le flux du vecteur $\vec{j}_N$ à travers une surface orientée.

→ Énoncer et utiliser la loi de Fick

→ Établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source.
Établir l'équation de diffusion.
Relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité temporelle du phénomène.