Diffusion de particules

La mécanique des fluides nous permet d'étudier les phénomènes de transport de matière par convection : elle s'explique par le **déplacement de particules de fluide**, qui correspond à un déplacement à l'échelle macroscopique.

Il existe cependant un autre type de transport de matière : la diffusion de particules, qui a lieu lorsqu'il existe une inhomogénéité dans la densité initiale en particules. Ce déplacement de matière n'est pas macroscopique mais purement microscopique.

Comprendre le phénomène de diffusion de matière est essentiel dans de nombreux domaines :

- Pharmaceutique : biodisponibilité d'un médicament ; la diffusion contrôle la libération des substances actives dans le corps.
- Conception et optimisation de réacteurs chimiques : la diffusion influence la vitesse à laquelle les réactifs se mélangent.
- Vieillissement des peintures et revêtements de surface : la diffusion (migration en surface de matières premières) peut affecter la manière dont les matériaux interagissent avec leur environnement, influençant la durabilité, la résistance à la corrosion et d'autres propriétés des revêtements.
- Batteries et piles à combustible : La diffusion des ions à travers les électrolytes affecte la performance des dispositifs électrochimiques, impactant l'efficacité énergétique et la durée de vie des batteries.
- Diffusion dopante : Dans la fabrication des semi-conducteurs, la diffusion est utilisée pour introduire délibérément des impuretés afin de modifier les propriétés électriques des matériaux.

1. Mise en évidence expérimentale – Grandeurs caractéristiques

1.1. Mise en évidence du phénomène de diffusion

Il existe deux types de transports de matière : la diffusion et la convection.

- La **diffusion** est effectuée sans mouvement de matière au niveau macroscopique ; elle est due à l'agitation thermique et n'a lieu que s'il existe une inhomogénéité dans la densité de particules.
- La **convection** est effectuée avec mouvement macroscopique de matière. Ce phénomène est bien plus rapide que la diffusion.

Remarque : Dans un milieu solide il ne peut y avoir transport de matière que par diffusion.

1.2. Flux de particules et vecteur densité de courant

Flux de particules à travers une surface

On appelle **flux de particules** Φ, à travers une surface S, le **débit** de particules à travers cette surface :

$$\Phi = \frac{\delta N}{dt}$$

Le flux est une grandeur **algébrique** exprimée en s^{-1}.

Le nombre de particules δN traversant S pendant une durée dt est donc :

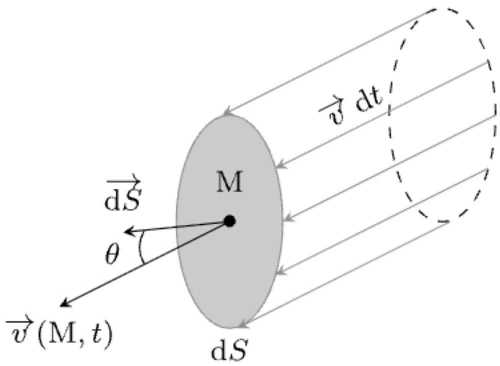
$$\delta N = \Phi\, dt$$

Vecteur densité de courant

Considérons un ensemble de particules se déplaçant toutes à vitesse $\vec{v}$, et de densité particulaire n.

Cherchons le nombre de particules traversant l'élément de surface orienté $d\vec{S}$ situé en M pendant une durée dt.

Ces particules sont contenues dans le cylindre de longueur vdt.



En notant θ l'angle entre $\vec{v}$ et $d\vec{S}$, on déduit que le volume du cylindre vaut :

$$d\tau = vdt\, cos\, \theta \times dS = \vec{v}.d\vec{S}\ dt$$

On en déduit :

$$\delta N = nd\tau = n\vec{v}.d\vec{S}\ dt$$

Le flux élémentaire vaut donc :

$$d\Phi = \frac{\delta N}{dt} = n\vec{v}.d\vec{S}$$

Soit un ensemble de particules de vitesse $\vec{v}(M,t)$ et de densité volumique $n(M,t)$.

Le vecteur densité de courant de ces particules a pour expression :

$$\vec{j}(M,t) = n(M,t)\,\vec{v}(M,t)$$

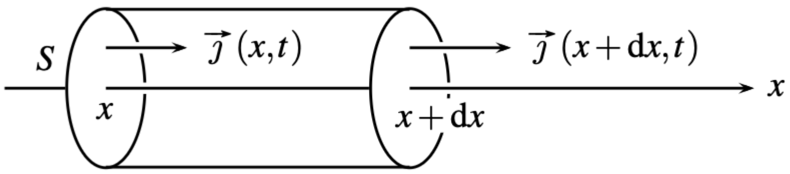
Le **flux de particules** à travers une surface S, s'exprime en W, et vaut :

$$\Phi = \frac{\delta N}{dt} = \iint_S \vec{j}.d\vec{S}$$

2. Bilan de particules

2.1. Cas à une dimension

Considérons un système pour lequel la diffusion s'effectue selon une unique direction, notée (Ox). Les particules diffusées ont donc une densité volumique notée $n(x,t)$ et un vecteur densité de courant $\vec{j}(x,t) = j(x,t)\,\overrightarrow{u_x}$.



Nous allons effectuer un bilan de particules sur un cylindre de section S et de longueur dx.

Cas sans production ou disparition de particules

On fait le bilan de l'évolution du nombre de particules entre les instants t et $t + dt$:

- Nombre de particules entrant (algébriquement) dans le cylindre en x : δN_x

$$\delta N_x = \Phi(x)dt = \left(\iint_S j(x,t)dS\right)dt = j(x,t)Sdt$$

- Nombre de particules sortant (algébriquement) du cylindre en $x + dx$: δN_{x+dx}

$$\delta N_{x+dx} = j(x + dx, t)Sdt$$

- Bilan temporel dans le cylindre :

$$N(x, t + dt) = N(x) + \delta N_x - \delta N_{x+dx}$$

que l'on peut réécrire de la manière suivante :

$$n(x, t + dt)dxS - n(x,t)dxS = j(x,t)Sdt - j(x + dx, t)Sdt$$

soit :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t)dtdxS = -\frac{\partial j}{\partial x}(x,t)dtdxS$$

qui se simplifie en :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) = -\frac{\partial j}{\partial x}(x,t)$$

ÉQUATION LOCALE DE CONSERVATION 1D <u>SANS SOURCE</u>

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial j}{\partial x}(x,t) = 0$$

Cas avec production et disparition de particules

Il peut y avoir une source de production ou de destruction de particules (réaction chimique, désintégration de particules...).

Notons $\sigma(x,t)$ le taux de production ($\sigma > 0$) ou de destruction ($\sigma < 0$) de particules par unité de volume et de temps, aussi appelé terme source. Ainsi, le nombre de particules créées entre les instants t et $t + dt$ dans le cylindre vaut :

$$\delta N_p = \sigma . Sdx . dt$$

Le bilan devient :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) = -\frac{\partial j}{\partial x}(x,t) + \sigma$$

ÉQUATION LOCALE DE CONSERVATION 1D <u>AVEC SOURCE</u>

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial j}{\partial x}(x,t) = \sigma$$

2.2. Généralisation : cas 3D

Les équations précédentes peuvent être généralisées au cas à trois dimensions en appliquant le même raisonnement qu'en mécanique des fluides (équations de conservation de la masse).

ÉQUATION LOCALE DE CONSERVATION 3D

Sans source :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(M,t) + div\,\vec{j}(M,t) = 0$$

Avec source :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(M,t) + div\,\vec{j}(M,t) = \sigma$$

3. Équation de diffusion

3.1. Loi de Fick

Pour l'instant nous sommes capables de décrire le phénomène de diffusion, mais nous sommes incapables de déterminer $n(M,t)$ et $\vec{j}(M,t)$ car nous manquons d'équations pour déterminer les inconnues. En réalité, nous devons prendre en compte la cause du phénomène : il y a diffusion dès que l'inhomogénéité d'une grandeur physique provoque un flux de cette grandeur proportionnel à son gradient. C'est finalement la conséquence du deuxième principe de la thermodynamique.

Vers 1855, le physiologiste allemand Adolf Fick constate expérimentalement que les molécules diffusent naturellement des zones de forte densité vers les zones de faible densité, de sorte à tendre vers une densité particulaire uniforme dans tout le volume accessible.

Cette constatation le conduit à proposer une relation de proportionnalité entre le vecteur densité de courant et le gradient de la densité particulaire : c'est la loi de phénoménologique de Fick (une loi phénoménologique résulte d'une constatation expérimentale et la décrit).

Loi de Fick

Soit une espèce de densité particulaire $n(M,t)$. Alors son vecteur densité de courant de particule s'exprime comme suit :

$$\vec{j}(M,t) = -D\,\overrightarrow{grad}\,n(M,t)$$

Avec D une constante positive appelée coefficient de diffusion ou diffusivité, s'exprimant en $\mathrm{m^2.s^{-1}}$.

Le coefficient de diffusion dépend de la nature des particules diffusées, du milieu diffusant et de la température, mais pas de la densité particulaire.

Type de diffusion	Ordre de grandeur de D ($\mathrm{m^2.s^{-1}}$)
Molécules dans un gaz	10^{-6} à 10^{-4}
Molécules dans un liquide	10^{-12} à 10^{-8}
Atomes dans un solide	10^{-30} à 10^{-16}

Attention : comme toute loi phénoménologique, la loi de Fick a des limites !

Elle cesse d'être valable lorsque :

- Le gradient de densité est trop important ; la relation entre le vecteur densité de courant de particules et le gradient n'est plus linéaire.
- Le gradient de la densité varie trop vite dans le temps. La relation entre le vecteur densité de courant de particules et le gradient n'est plus instantanée.
- Il existe des milieux anisotropes pour lesquels la diffusivité dépend de la direction de l'espace.

3.2. Équation de diffusion

Cas 1D

A une dimension, nous avons vu que l'équation de conservation particulaire s'écrit :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial j}{\partial x}(x,t) = \sigma$$

La loi de Fick à une dimension s'écrit :

$$j(x,t)\,\vec{u}_x = -D\frac{\partial n}{\partial x}(x,t)\,\vec{u}_x$$

En remplaçant j dans la première équation on obtient :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) - D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x,t) = \sigma$$

Cas général

L'équation de diffusion à trois dimensions s'écrit :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(M,t) = D\,\Delta n(M,t) + \sigma$$

Où Δn est le laplacien de n : $\Delta n = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$

3.3. Longueur et temps caractéristique de la diffusion

À partir de l'équation de diffusion sans source ($\sigma = 0$), on peut obtenir le lien entre l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion L et du temps caractéristique τ de diffusion.

On note n^* l'ordre de grandeur de la densité particulaire n.

L'équation de diffusion devient donc, en ordre de grandeur :

$$\frac{n^*}{\tau} \sim D \frac{n^*}{L^2} \iff L \sim \sqrt{D\tau}$$

Application :

On met un morceau de sucre dans une tasse de café. Supposons que l'on puisse négliger le phénomène de convection et que le sucre est uniquement diffusé dans le café. Sachant que le coefficient de diffusion du sucre dans l'eau est $D = 0.5\ 10^{-9}\ m^2.s^{-1}$ et que la tasse a un rayon $R = 3\ cm$, quel est l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour que le sucre soit uniformément réparti dans le café ? Conclusion ?

On utilise la relation d'ordre de grandeur issue de l'équation de diffusion sans source :

$$L \sim \sqrt{D\,\tau} \iff \tau \sim \frac{L^2}{D}$$

- *Longueur caractéristique de diffusion : ici, l'ordre de grandeur est le rayon de la tasse*

$$L \sim R = 3\ cm = 3.10^{-2}\ m$$

- *Coefficient de diffusion du sucre dans l'eau :*

$$D = 0{,}5.10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}.$$

On estime donc le temps caractéristique :

$$\tau \sim \frac{L^2}{D} = \frac{(3.10^{-2})^2}{0{,}5.10^{-9}} = 1{,}8 \times 10^6\ s.$$

Si le sucre ne se répartissait que par diffusion, il faudrait plusieurs jours pour qu'il soit uniformément réparti dans une tasse de café.

En pratique, le mélange observé en quelques secondes est donc essentiellement dû à la convection (mouvements du liquide, différences de température, agitation, etc.), et non à la diffusion moléculaire seule.

3.4. Irréversibilité de la diffusion

Expérimentalement, on constate que lorsqu'on dépose une goutte d'encre dans de l'eau, la goutte va s'étaler et ne reviendra jamais à sa position initiale.

Cette irréversibilité est visible dans l'équation de diffusion : celle-ci n'est pas symétrique par renversement du temps.

En effet, effectuons une inversion du temps ($t' = -t$). La densité particulaire « inversée » est notée $n'(M, -t) = n(M, t)$.

Si l'équation de diffusion est réversible, alors $n'(M, -t)$ obéit à la même équation que $n(M, t)$. Or on a :

$$\Delta n'(x, -t) = \Delta n(x, t)$$

$$\frac{\partial n'}{\partial(-t)} = -\frac{\partial n}{\partial t}$$

L'équation qui régirait alors n' serait :

$$\frac{\partial n'}{\partial t} + D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \sigma$$

L'équation n'est donc pas symétrique par inversion du temps, le phénomène est irréversible.

3.5. Résolution de l'équation de diffusion sans sources ($\sigma = 0$)

Régime permanent

En régime permanent les solutions sont indépendantes du temps, l'équation de diffusion devient :

$$\Delta n = 0$$

Par exemple, si on étudie un problème monodimensionnel, l'équation donnera :

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

On en déduit que $n(x) = Ax + b$, avec A et B des constantes à déterminer avec les conditions aux limites.

Le vecteur densité de courant s'écrit en régime permanent :

$$\vec{j}(x) = -D\frac{\partial n}{\partial x}\,\overrightarrow{u_x} = -DA\,\overrightarrow{u_x}$$

En régime permanent, le vecteur densité de courant est à flux conservatif :

$$div\,\vec{j}(M) = 0$$

Régime quasi-stationnaire

Lorsque la durée caractéristique de variation de la densité particulaire $n(M, t)$ est très grande devant la durée caractéristique de diffusion, on peut négliger la dépendance en temps de n. On appelle cela l'approximation des régimes quasi-stationnaires. Les solutions seront donc identiques au cas du régime permanent.