

Thermodynamique 2 : Diffusion de particules

I. Diffusion moléculaire

La diffusion de particule comme la diffusion thermique est un phénomène de transport, elle est irréversible. On peut l'observer dans les cas suivants :

- étalement d'une tache sur un tissu, d'un colorant (menthe à l'eau) dans un solvant (eau)
- diffusion d'une odeur dans une pièce
- diffusion d'ions dans une pile ou électrolyseur
- diffusion d'une impureté (dopage) dans un semi-conducteur
- diffusion de neutrons dans un réacteur nucléaire, ...

Déf : La **diffusion** est un transport (lent) de matière d'origine microscopique.

Au contraire, la **convection** est un transport de matière lié à un mouvement macroscopique (cellule de convection dans les fluides), elle n'est pas possibles dans les solides.

II. Bilan de particules

1. Courant de particules

Déf : On appelle **flux de particule** $\Phi_S(t)$ à travers la surface S le débit de particule à travers la surface à l'instant t . Le nombre algébrique de particule traversant S pendant la durée dt est alors : $dN = \Phi_S(t)dt$ avec Φ en s^{-1} qui peut être négatif selon le sens de la traversée.

De même, on appelle **vecteur densité de courant** (de particules) $\vec{J}_N(M, t)$ le flux surfacique tel que :

$$dN = \Phi_S(t)dt = \iint_S \vec{J}_N(M, t) \cdot d\vec{S} dt \text{ avec } \vec{J}_N \text{ en } m^{-2} \cdot s^{-1}$$

Exemple de courant convectif

Considérons une densité de courant \vec{J}_N décrivant des particules de vitesse \vec{v} traversant une surface $d\vec{S}$. Pendant la durée dt , les particules parcourent vdt donc celles qui traversent $d\vec{S}$ entre t et $t + dt$ sont, à l'instant t dans un cylindre de volume :

$$d^2V = d\vec{S} \cdot \vec{v} dt = dS v \cos \theta dt$$

On note $n = \frac{d^2N}{d^2V}$ la densité moléculaire (en m^{-3}) alors d'une part : $d^2N = n d^2V = n d\vec{S} \cdot \vec{v} dt$

et d'autre part : $d^2N = \vec{J}_N \cdot d\vec{S} dt$ d'où $\boxed{\vec{J}_N(M, t) = n(M, t) \vec{v}(M, t)}$

2. Équation de conservation

Bilan à une dimension (*démo à savoir*)

On peut démontrer l'**équation de conservation** dans le cas unidimensionnel : $\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j_x}{\partial x} + p}$

Intermède Maths 2 (opérateurs différentiels)

Généralisation à trois dimensions

L'**équation de conservation** à trois dimensions s'écrit : $\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_N = p}$

en adaptant la divergence au système de coordonnées (cartésien, cylindrique, sphérique).

3. Bilan global

Et par intégration avec le théorème de Green-Ostrogradski, on déduit :

$$\underbrace{\frac{dN(t)}{dt}}_{\text{variation temporelle du nombre de particule}} = \underbrace{\Phi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}(t)}_{\text{Bilan de particule entrante/sortante}} + \underbrace{P_V(t)}_{\text{création/destruction de particule}}$$

III. Équation de diffusion

1. Loi de Fick

On observe expérimentalement que :

- la diffusion cesse lorsque la densité moléculaire $n(M, t)$ est homogène donc $\vec{j}_N = \vec{0}$ lorsque $\overrightarrow{\text{grad}} n = \vec{0}$
- le transport par diffusion appauvrit les zones riches en particules donc $\vec{j}_N(M, t)$ est dirigé dans le sens des $n(M, t)$ décroissant (i.e. $-\overrightarrow{\text{grad}} n$).

On en déduit la loi phénoménologique de **Fick** : $\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$ où D est le coefficient de diffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), il dépend de la nature des particules et du milieu.

On note que le coefficient $D_{\text{gaz}} \gg D_{\text{liquide}} \gg D_{\text{solide}}$

Limite de validité de la loi de Fick :

- si le gradient de la densité est trop important la relation n'est plus linéaire
- si le gradient de n varie trop vite dans le temps, la relation n'est plus instantanée (temps de retard)
- il existe des milieux anisotropes (solides) où la diffusion dépend de la direction

Phase	Milieu	Fluide diffusant	D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
gaz	air	H ₂	$7,1 \cdot 10^{-5}$
gaz	air	O ₂	$2,1 \cdot 10^{-5}$
gaz	H ₂	D ₂ deutérium	$1,2 \cdot 10^{-4}$
liquide	H ₂ O	H ₂	$5,1 \cdot 10^{-9}$
liquide	H ₂ O	O ₂	$1,8 \cdot 10^{-9}$
solide	Cu	Al	$1,3 \cdot 10^{-30}$

Exemple de coefficients de diffusion

2. Équation pilote de la diffusion

On peut démontrer (à savoir établir) l'équation de diffusion : $\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n + p$

Phénomène diffusif

Ce type d'équation avec une dérivée première temporelle et une dérivée seconde spatiale est caractéristique d'un phénomène diffusif, elle apparaît aussi pour la conduction thermique, la mécanique des fluides, la conduction électrique (effet de peau). Cette équation n'est pas invariante par renversement du temps (transformation $t \rightarrow -t$) ce qui caractérise un **phénomène irréversible**, cela est lié au fait que les particules tendent à s'homogénéiser (en accord avec le second principe).

Conditions initiales et conditions aux limites

Pour résoudre cette équation, il faut d'une part connaître la condition initiale $n(M, t = 0)$ en tout point M du volume et d'autre part, connaître les conditions sur les bords du volume portant sur $n(M, t)$ et $j_N(M, t)$. Avec ces conditions, la solution obtenue est unique (analogue au problème de Cauchy des ODE).

Longueur et temps caractéristique

Notons n^* l'ordre de grandeur de n , T^* et L^* les ordres de grandeurs des durées et distances caractéristiques de diffusion. Alors, à une dimension, sans terme source, on a :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \rightarrow \frac{n^*}{T^*} = D \frac{n^*}{L^{*2}} \Rightarrow \begin{cases} L^* = \sqrt{DT^*} \\ T^* = \frac{L^{*2}}{D} \end{cases}$$

Pour la diffusion d'un parfum, $D \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ d'où pour $L^* \approx 10 \text{ cm} \Rightarrow T^*$ est de l'ordre de quelques minutes et pour $L^* \approx 1 \text{ m} \Rightarrow T^*$ est de quelques heures.

Pour du sucre dans l'eau (café, thé), $D \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ d'où pour $L^* \approx 3 \text{ cm} \Rightarrow T^*$ est de l'ordre de 3 semaines.

La convection forcée (agitation) est souvent nécessaire car les **phénomènes diffusifs ne sont efficaces qu'à petite échelle spatiale**.

IV. Approche microscopique : marche aléatoire

1. Approche probabiliste

Modélisation

On envisage un atome A se déplaçant selon Ox par saut de puce de longueur a . Il est situé au point d'abscisse $x_k = ka$ et saute régulièrement avec une période τ vers un de ses voisins de manière équiprobable (probabilité = 1/2).

Après \mathcal{N} sauts (q sauts à gauche et $\mathcal{N} - q$ sauts à droite), l'atome, à l'instant $t_{\mathcal{N}} = \mathcal{N}\tau$, est situé à la position :

$$x = -qa + (\mathcal{N} - q)a = (\mathcal{N} - 2q)a, \text{ on pose alors } k = \mathcal{N} - 2q \text{ et } \begin{cases} x_k = ka \\ q = \frac{(\mathcal{N} - k)}{2} \end{cases}$$

Pour \mathcal{N} sauts, il y a $2^{\mathcal{N}}$ possibilités et pour atteindre x_k , l'ordre des q sauts vers la gauche n'a pas d'importance, d'où une probabilité d'atteindre x_k (en supposant \mathcal{N} et k de même parité) :

$$p(x_k, t_{\mathcal{N}}) = \frac{1}{2^{\mathcal{N}}} \binom{\mathcal{N}}{q} = \frac{1}{2^{\mathcal{N}}} \binom{\mathcal{N}}{\frac{\mathcal{N} - k}{2}} = \frac{\mathcal{N}!}{2^{\mathcal{N}} \left(\frac{\mathcal{N} - k}{2}\right)! \left(\frac{\mathcal{N} + k}{2}\right)!}$$

Limite des temps long

Dans la limite $\mathcal{N} \gg 1$, on trouve, par approximation avec la formule de Stirling :

$$p(x_k, t_{\mathcal{N}}) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\mathcal{N}}} \exp\left(-\frac{k^2}{2\mathcal{N}}\right)$$

En passant d'une description discrète à continue avec $k = \frac{x}{a}$ et $\mathcal{N} = \frac{t}{\tau}$, on peut écrire : $\frac{k^2}{2\mathcal{N}} = \frac{\tau}{2t} \left(\frac{x}{a}\right)^2$ alors :

$$p(x, t) \approx \sqrt{\frac{\tau}{2\pi t}} \exp\left(-\frac{\tau x^2}{2a^2 t}\right)$$

où il apparait la distance caractéristique $\sigma = \sqrt{\frac{a^2 t}{\tau}} = a \sqrt{\frac{t}{\tau}} = a\sqrt{\mathcal{N}} \gg a$

2. Approche analytique

Reprenons le modèle précédent, si A est à la position $x_k = ka$ à l'instant $t_{\mathcal{N}+1} = (\mathcal{N} + 1)\tau$ alors, à l'instant précédent $t_{\mathcal{N}}$, il était :

- soit en x_{k-1} à $t_{\mathcal{N}}$ et a sauté vers la droite (probabilité 1/2)
- soit en x_{k+1} à $t_{\mathcal{N}}$ et a sauté vers la gauche (probabilité 1/2)

On peut en déduire avec l'approximation des milieux continus :

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

En définissant la constante de diffusion comme $D = \frac{a^2}{2\tau}$ et la densité de probabilité $n_{\ell}(x, t) = \frac{1}{a} p(x, t)$ (probabilité par unité de longueur donc densité linéique de particule), on retrouve l'équation de diffusion en n_{ℓ} :

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

3. Marche au hasard

Pour un système comportant N molécules dans le volume $\mathcal{V} = \mathcal{S}a$, la densité de particules est donnée par (en reprenant l'expression de l'approche probabiliste qui est aussi solution de l'équation différentielle) :

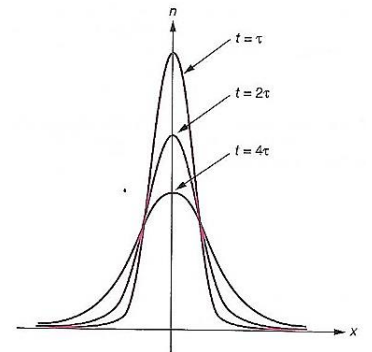
$$n(x, t) = \frac{N}{\mathcal{S}a} p(x, t) \Rightarrow n(x, t) = \frac{N}{\mathcal{S}} \sqrt{\frac{\tau}{2\pi a^2 t}} \exp\left(-\frac{\tau x^2}{2a^2 t}\right) = \frac{N}{\mathcal{S}} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Ce résultat au temps long n'est pas valable pour le cas $t \rightarrow 0$.

La courbe $n(x, t)$ s'élargit avec le temps, sa demi-largeur à mi-hauteur δ est donnée par :

$$n(\pm\delta, t) = \frac{n(x=0, t)}{2} \Rightarrow \exp\left(-\frac{\delta^2}{4Dt}\right) = \frac{1}{2} e^0 \Rightarrow -\frac{\delta^2}{4Dt} = -\ln 2 \Rightarrow \delta = \sqrt{4Dt \ln 2}$$

$\delta \approx \sqrt{Dt}$ la vitesse de diffusion diminue avec le temps.



V. Exemples

1. Régimes stationnaires en géométrie unidirectionnelle

Considérons une diffusion à une dimension, sans terme source, alors : $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ et en régime stationnaire, $\frac{d^2 n}{dx^2} = 0$

$$\Rightarrow n(x) = Ax + B \text{ et } \vec{J}_N = -D \frac{\partial n}{\partial x} \vec{u}_x = -AD \vec{u}_x = \text{cte.}$$

Pour une diffusion dans un tube de longueur L , de section S :

- si le tube est fermé en $x = L$, les particules ne peuvent sortir donc $j_N(x = L) = 0$ d'où $A = 0$ et $n(x) = B = \mathcal{N}/SL$ avec \mathcal{N} le nombre de particule dans le tube. La **densité est donc uniforme**.
- si on maintient $n(x = 0) = n_0 = B$ par injection de particule (ou évaporation) et $n(x = L) = n_L = AL + B$ alors :

$$n(x) = n_0 + \frac{n_L - n_0}{L}x \text{ et } \vec{j} = -D \frac{\partial n}{\partial x} \vec{u}_x = \frac{D(n_0 - n_L)}{L} \vec{u}_x \Rightarrow \Phi = jS = \frac{DS}{L}(n_0 - n_L) \text{ le flux est uniforme.}$$

On observe que le flux se conserve le long d'un **tube de courant**.

2. Conservation du flux

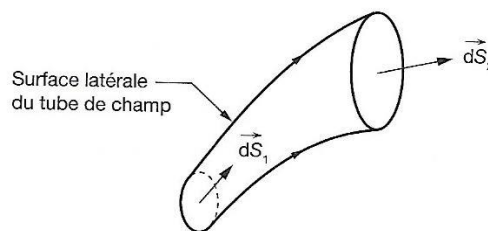
Tube de champ

Déf : Généralisons le cas précédent : on appelle **ligne de champs** les courbes tangentes au courant \vec{j}_N de particule (trajectoire)

On appelle **tube de champ**, le volume engendré par des lignes de champ fermé par deux surfaces S_1 et S_2 . En régime stationnaire, ce volume est constant.

Aucune particule ne sort par la surface latérale (car perpendiculaire à \vec{j}_N), il rentre $dN_1 = \Phi_1 dt$ en S_1 et sort $dN_2 = \Phi_2 dt$ en S_2 d'où le bilan dans le volume :

$$dN = dN_1 - dN_2 = \Phi_1 dt - \Phi_2 dt \Rightarrow \frac{dN}{dt} = \Phi_1 - \Phi_2 = 0 \Rightarrow \Phi_1 = \Phi_2$$



En régime stationnaire, le flux des particules se conserve dans un tube de champ.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Vecteur densité de flux de particules \vec{j}_N .	Exprimer le nombre de particules traversant une surface en utilisant le vecteur \vec{j}_N .
Bilans de particules.	Utiliser la notion de flux pour traduire un bilan global de particules. Établir une équation traduisant un bilan local dans le seul cas d'un problème unidimensionnel en géométrie cartésienne, éventuellement en présence de sources internes. Admettre et utiliser une généralisation en géométrie quelconque utilisant l'opérateur divergence et son expression fournie.
Loi de Fick.	Utiliser la loi de Fick. Citer l'ordre de grandeur d'un coefficient de diffusion dans un gaz dans les conditions usuelles.
Régimes stationnaires.	Utiliser la conservation du flux sous forme locale ou globale en l'absence de source interne.
Équation de diffusion en l'absence de sources internes.	Établir une équation de la diffusion dans le seul cas d'un problème unidimensionnel en géométrie cartésienne. Utiliser une généralisation en géométrie quelconque en utilisant l'opérateur laplacien et son expression fournie. Analyser une équation de diffusion en ordre de grandeur pour relier des échelles caractéristiques spatiale et temporelle.
Approche microscopique du phénomène de diffusion.	Mettre en place un modèle probabiliste discret à une dimension de la diffusion (marche au hasard) et évaluer le coefficient de diffusion associé en fonction du libre parcours moyen et de la vitesse quadratique moyenne.

Démonstrations et notions à maîtriser :

- Opérateurs d'analyse vectorielle en coordonnées cartésiennes
- Densité de courant de particules en fonction de leur vitesse : $\vec{j}_N(M, t) = n(M, t) \cdot \vec{v}(M, t)$
- Démonstration de l'équation de conservation puis de diffusion à une dimension :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} = p \text{ et } \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + p$$

- Généralisation de l'équation de conservation puis de diffusion à trois dimensions :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = p \text{ et } \frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n + p$$