

Introduction

Le phénomène de diffusion de particules que nous allons étudier dans ce chapitre est en connexion avec la thématique précédente de mécanique des fluides, dans la mesure où il s'agit également d'un déplacement de matière ; en revanche, nous verrons que la *diffusion* ne met pas en jeu un déplacement macroscopique de matière, mais que c'est un phénomène microscopique. De plus, la diffusion de particules naît d'un gradient de concentration.

Nous étudierons dans un premier le bilan de particules lié à la diffusion, avec l'apparition une nouvelle fois d'un vecteur densité de courant (de matière), puis la loi de Fick, pour en déduire l'équation de la diffusion.

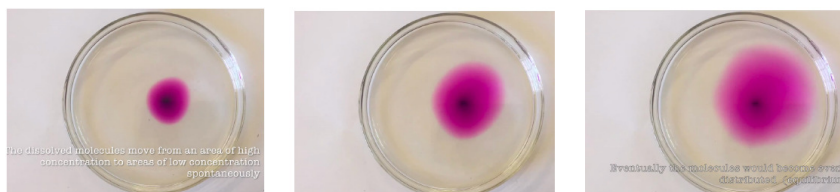
Table des matières

I - Description de la diffusion de particules	1
1) Constatations expérimentales	1
2) Vecteur densité de flux de particules	2
II - Bilan de particules	3
1) Principe	3
2) Bilan de particules unidimensionnel	3
3) Cas général	4
4) Conservation du flux en régime stationnaire (et en l'absence de sources)	4
III - Loi de Fick	6
1) Énoncé	6
2) Coefficient de diffusion	7
IV - Équation de diffusion en l'absence de sources internes	7

I - Description de la diffusion de particules

1) Constatations expérimentales

On dépose de l'encre dans une boîte de Pétri remplie d'eau (ou sur un papier buvard par exemple).



On constate :

- la diffusion de l'encre se fait **sans mouvement global** du milieu (l'eau ici). Cela distingue la diffusion de la convection (il peut d'ailleurs y avoir de la diffusion dans les solides !);
- la diffusion est **au début rapide, puis de plus en plus lente** ;
- la diffusion tend à **homogénéiser** la concentration d'encre ;
- la diffusion est **irréversible**, l'encre se diffuse toujours des zones de fortes concentrations vers les zones de faibles concentrations, et jamais l'inverse ;
- la diffusion est un phénomène général : elle est observée dans les liquides (sucre dans le café), dans les gaz (parfum dans une atmosphère inerte) et dans les solides.

Interprétation microscopique : individuellement, les molécules d'encre sont soumises à une agitation permanente (agitation thermique), gouvernée par des chocs successifs avec des molécules d'eau. À cette échelle microscopique, le mouvement des molécules est complètement isotrope ("elles vont autant à droite qu'à gauche"). À l'échelle macroscopique en revanche, on observe un "mouvement moyen", des zones de fortes concentrations vers les zones faibles concentrations, mais isotrope également (l'encre diffuse suivant un motif quasi-circulaire, symétrique).

2) Vecteur densité de flux de particules

Définition : densité de particules diffusantes n

Le nombre dN de particules présentes à l'instant t dans un volume mésoscopique $d\tau$ centré en \vec{r} est :

$$dN = n(\vec{r}, t) d\tau$$

La densité de particules $n(\vec{r}, t)$ est un champ scalaire (en m^{-3}). Le nombre de particules N dans un volume \mathcal{V} est

$$N = \iiint_{\mathcal{V}} n(\vec{r}, t) d\tau$$

On définit également le flux φ_S de particules diffusantes :

Définition : Le nombre de particules dN traversant une surface orientée (par la règle du pouce de la main droite) S pendant dt est

$$dN = \varphi_S(t) dt$$

Le flux de particules $\varphi_S(t)$ s'exprime en s^{-1}

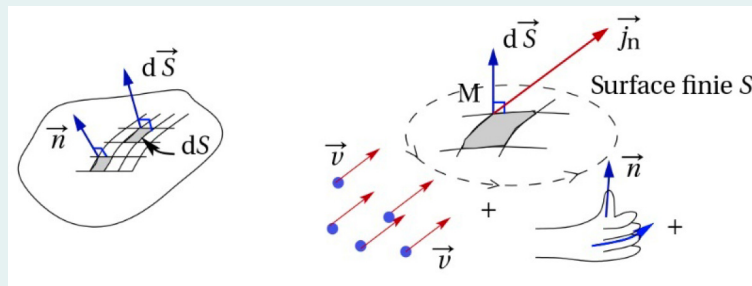
On définit alors un vecteur densité de flux de particules (de manière analogue à la méca flu, et au vecteur densité de courant de masse) :

Définition : Vecteur densité (surfaccique) de flux de particules \vec{j}_N

Le nombre de particules d^2N traversant une surface élémentaire orientée $d\vec{S}$ pendant dt est

$$d^2N = \vec{j}_N(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} dt$$

soit $d\varphi = \vec{j}_N(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$ est le flux élémentaire de particules à travers dS . $d\vec{S}$ est un vecteur normal (colinéaire à \vec{n}) à la surface dS . Le vecteur densité de flux de particules \vec{j}_N s'exprime en $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$



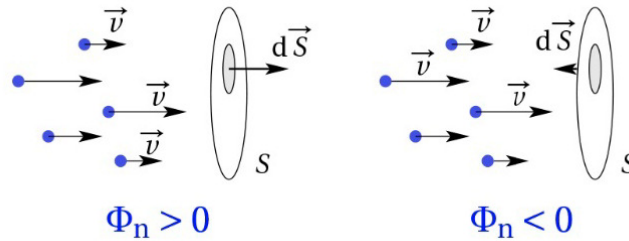
Le flux à travers une surface orientée S est donc

$$\varphi_S = \iint_S d\varphi = \iint_S \vec{j}_N(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} \quad \text{et} \quad dN = \left(\iint_S \vec{j}_N(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} \right) dt$$

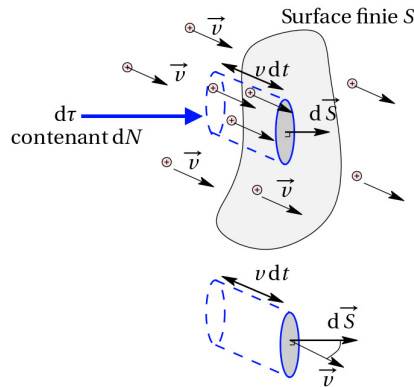
Physiquement, le vecteur \vec{j}_N indique la direction et le sens du courant de particules, et sa norme désigne le nombre de particules par unité de surface et de temps ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) traversant la surface S délimitant le système étudié du milieu extérieur.

Orientation de la surface

Attention, l'orientation de la surface, liée au sens du courant de particules, va donner un **signe** au flux :



Si le courant de particules et la surface ne sont pas colinéaires, il faudra prendre en compte l'angle entre les deux dans le produit scalaire



Remarque :

Surface fermée. Conventionnellement, si la surface S est fermée on l'oriente sortante. Le flux sortant à travers une surface fermée est

$$\varphi_S = \oiint_S \vec{j}_N(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$$

II - Bilan de particules

1) Principe

L'idée est de faire un bilan de particules en utilisant la notion de flux de particules diffusantes qui a été défini avant.

On va rajouter, pour complexifier la situations (mais la rendre plus réaliste et complète) la possibilité de créer et de détruire des particules. Quand il existe au sein du système étudié une source de particules (par exemple, consécutivement à des transformations chimiques ou nucléaires), il est d'usage d'ajouter un terme de source de particules dans le bilan de particules.

On note p_N ce taux de production de particules par unité de temps et de volume (ainsi p_N s'exprime en $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$). Si $p_N > 0$, des particules sont apportées au système par la source ; si $p_N < 0$, des particules sont prélevées au système par la "source".

2) Bilan de particules unidimensionnel

On se restreint ici à une description de la diffusion à une dimension uniquement. On va étudier le bilan de particules dans les trois systèmes de coordonnées.

3) Cas général

Démontrons l'équation de conservation également dans le cas général (à trois dimensions donc).

On considère comme système un volume \mathcal{V} , délimité par une surface S (fermée donc orientée sortante).

Le nombre de particules diffusantes $N(t)$ contenues dans ce volume à l'instant t est

$$N(t) = \iiint_{\mathcal{V}} n(M, t) d\tau$$

À $t+dt$, il vaut

$$N(t+dt) = \iiint_{\mathcal{V}} n(M, t+dt) d\tau$$

La variation du nombre de particules dans le système entre ces deux instants est donc

$$dN = N(t+dt) - N(t) = \left(\iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial n}{\partial t} d\tau \right) dt$$

Par ailleurs, le nombre de particules **sortant du système** pendant dt est

$$\oint \vec{j}_N \cdot \vec{dS} dt$$

par définition du flux. S'il y a une source de particules, en plus, le nombre total de particules **entrant** dans le système sera

$$dN = - \oint \vec{j}_N \cdot \vec{dS} dt + \iiint_{\mathcal{V}} p_N d\tau dt$$

soit, en utilisant le théorème de Green-Ostrogradski :

$$dN = \iiint_{\mathcal{V}} \left([-\operatorname{div} \vec{j}_N + p_N] d\tau \right) dt$$

On égalise les deux expressions pour dN et on obtient le bilan de particules à 3D avec source :

$$\operatorname{div} \vec{j}_N + \frac{\partial n}{\partial t} = p_N$$

Remarque :

Cette expression généralise bien les trois bilans vus au-dessus, en reprenant l'expression de l'opérateur divergence dans les trois systèmes de coordonnées.

Cartésiennes	Cylindriques	Sphériques
$\operatorname{div} \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$	$\operatorname{div} \vec{A} = \frac{1}{r} \frac{\partial(rA_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$	$\operatorname{div} \vec{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial(\sin(\theta) A_\theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi}$

4) Conservation du flux en régime stationnaire (et en l'absence de sources)

Conservation du flux de particules. En régime stationnaire et en l'absence de terme d'apparition ou de disparition de particules, l'équation de conservation s'écrit

$$\operatorname{div} \vec{j}_N = 0$$

ce qui traduit que \vec{j}_N est à flux conservatif. Cela signifie que le flux de \vec{j}_N est constant le long d'un tube de courant, ou de manière équivalente, nul à travers une surface fermée (à l'intérieur de laquelle il n'y a pas de source évidemment).

Exemple ; On considère une cheminée d'usine, qui rejette des particules à son sommet au niveau du point O. On suppose qu'il n'y a pas de vent ni de courant thermique, de sorte que les particules diffusent ensuite dans l'air de manière isotrope

$\vec{j}_N = j(r)\vec{u}_r$ en coordonnées sphériques. On considère le régime stationnaire. On note ϕ le débit de particules au niveau de la cheminée. En déduire l'expression de $j(r)$.

III - Loi de Fick

On rencontre deux inconnues dans l'étude de la diffusion de particules : n et \vec{j}_N . Nous venons d'obtenir une équation (de conservation). Il nous en faut désormais une deuxième (vectorielle) entre n et \vec{j}_N pour résoudre le système.

Cette seconde loi que nous considérons a un statut **phénoménologique**. Comme évoqué dans la première partie, la diffusion se fait des zones de fortes concentrations (n grand) vers les zones de faibles concentrations (n faible), et elle est d'autant plus importante que le gradient de n est fort. Constatant cela, on cherche à donner la loi la plus simple possible pour rendre compte de ces observations.

1) Énoncé

Loi (phénoménologique) de Fick. Pour rendre compte des observations, Fick a proposé (1855)

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

où la constante D est appelé le **coefficient de diffusion** (exprimé en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Quelques commentaires sur cette loi :

1. c'est une loi phénoménologique : elle n'a pas de justification théorique. Elle est ainsi valable "lorsqu'elle est valable". En d'autres termes, c'est une loi qu'on écrit à condition qu'elle suffise à rendre compte du phénomène observé. Sinon, il faut proposer une autre loi. Commentons que la loi de Fick est notamment mise facilement en défaut par exemple lorsque les inhomogénéités deviennent trop fortes (norme de $\overrightarrow{\text{grad}} n$ trop importante) ;
2. \vec{j}_N est proportionnel à $\overrightarrow{\text{grad}} n$: ce sont les inhomogénéités qui causent la diffusion, et notamment il n'y a pas de courant mésoscopique de diffusion si la densité particulaire est constante (milieu homogène, soit $\overrightarrow{\text{grad}} n = \vec{0}$)
3. \vec{j}_N est de sens contraire à $\overrightarrow{\text{grad}} n$: les particules diffusent des fortes concentrations vers les faibles (irréversibilité de la diffusion, voir IV...)

Remarque : Cause/conséquence. En fait, les causes de la diffusion de particules sont les inhomogénéités de n (décrites par $\overrightarrow{\text{grad}} n$). Les conséquences sont un courant de particules (décrit par \vec{j}_N). La loi de Fick apparaît donc comme la plus simple possible car elle relie par une simple proportionnalité les conséquences aux causes.

APPLICATION

On cherche à déterminer, en régime permanent et en l'absence de sources internes, la densité de courant j_N de particules et son flux φ_S à travers un tuyau de section S constante et de longueur $AB = L$. On suppose que la diffusion est unidirectionnelle d'axe Ox et on note D le coefficient de diffusion particulaire.

On considère que les deux extrémités A et B du tuyau sont chacune en contact respectivement en A, avec un réservoir de densité de particules constante n_1 (abscisse $x = 0$), et en B, avec un réservoir de densité de particules constante n_2 (abscisse $x = L$), avec $n_1 > n_2$.

1. Établir les variations de la concentration des particules n en fonction de x , L , n_1 et n_2 . Représenter les variations de n en fonction de x .
2. En déduire j_N et φ_S en fonction des données du problème.

Solution :

2) Coefficient de diffusion

Quelques propriétés. On a toujours $D > 0$. A priori D dépend de la température, et peut dépendre d'autres paramètres. Sinon, il dépend en fait essentiellement des espèces en jeu. On retiendra qu'en ordre

$$D_{\text{gaz}} \gg D_{\text{liq}} \gg D_{\text{solide}}$$

puisque évidemment la diffusion des molécules dans un gaz est beaucoup plus facile que dans un liquide, et celle dans un liquide est aussi en comparaison beaucoup plus facile que dans un solide.

Valeurs numériques. Ci-dessous quelques valeurs de D . Vous pouvez retenir les ODG pour les trois phases (et les exemples dans un deuxième temps si vous voulez)

Type de diffusion	Molécules dans les gaz	Molécules dans un liquide	Atomes dans un solide
D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	10^{-6} à 10^{-4}	10^{-12} à 10^{-8}	10^{-30} à 10^{-16}
Type de diffusion	Vapeur d'eau dans l'air	Sucre dans l'eau	Al dans le cuivre
D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$22 \cdot 10^{-6}$	$0,52 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-30}$

IV - Équation de diffusion en l'absence de sources internes