Diffusion de particules

Les grandeurs physiques sont:

n en m^{-3} : densité de particules ou nombre de particules par unité de volume

$\overrightarrow{j_D}$ en $m^{-2}.s^{-1}$: vecteur densité de courant, il est colinéaire et de même sens que le vecteur vitesse des particules. Ce que l'on traduit par $\overrightarrow{j_D} = n\overrightarrow{v}$ où $\overrightarrow{v}$ est la vitesse des particules.

A savoir: Pour un GP : la densité particulaire $n = \dfrac{N_{particules}}{V} = \dfrac{n_{moles}\mathcal{N}_a}{V} = \dfrac{P\mathcal{N}_a}{RT}$ et $v = \sqrt{\dfrac{3RT}{M}} = \sqrt{\dfrac{3k_BT}{m}}$ (vitesse quadratique moyenne) où T est la température, P la pression, R la constante des GP, k_B la constante de Boltzman, m la masse d'un atome et M la masse molaire.

Relation entre $\overrightarrow{j_D}$ et n:

C'est la *Loi de Fick:* $\overrightarrow{j_D} = -D\ \overrightarrow{\text{grad}}\ n$ où D est le coefficient de diffusion en $m^2.s^{-1}$

Support de diffusion	solide	liquide	gaz
Ordre de grandeur de D ($m^2.s^{-1}$)	10^{-15}	10^{-10}	10^{-5}

Cette loi traduit que la diffusion se fait des fortes vers les basses concentrations. La diffusion cesse lorsque la concentration est uniforme. La diffusion est d'autant plus efficace que les inhomogénéités sont importantes.

Utilisation de n et $\overrightarrow{j_D}$:

n sert à calculer un nombre de particules dans un volume: pour un système pour lequel n est uniforme (le même en tout point), le nombre total de particules est égal à n multiplié par le volume du système.

$\overrightarrow{j_D}$ sert à calculer le nombre de particules qui traversent une surface S sur un intervalle de temps dt: ce nombre est égal à j_D multiplié par la surface traversée par $\overrightarrow{j_D}$ multiplié par l'intervalle de temps dt.

Application au nombre de particules dans un volume:

Nombre de particules dans le cylindre élémentaire de section S compris entre x et $x + dx$: $n(x,t)Sdx$

(dans ce petit cylindre, dx est petit donc on suppose que $n(x,t)$ a la même valeur en tout point).

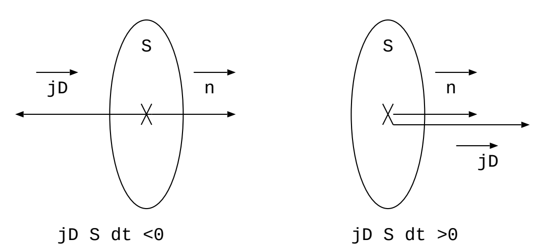
Nombre de particules dans le cylindre de section S compris entre $x = 0$ et $x = L$: $\int_0^L n(x,t)Sdx$

(on ne peut pas écrire que le nombre de particules dans le cylindre de longueur L est $n(x,t)SL$ car n n'est pas uniforme, c'est pour cela que l'on découpe le cylindre de longueur L en petits cylindres de longueur dx dans lesquels $n(x,t)$ est uniforme, on calcule donc le nombre de particules dans le cylindre de longueur dx: c'est $n(x,t)Sdx$ et on fait la somme, soit l'intégrale, des nombres de particules dans chacun de ces petits cylindres pour x compris entre 0 et L).

Application au calcul du nombre de particules qui traversent une surface:

En toute rigueur, le nombre de particules qui traversent la surface S orientée par le vecteur unitaire normal $\overrightarrow{n}$ (attention c'est la même notation mais ce n'est pas la densité de particules!) entre t et $t + dt$ s'écrit: $\delta N = \overrightarrow{j_D}S\overrightarrow{n}dt$.

$\overrightarrow{j_D}S\overrightarrow{n}$ s'appelle le flux de particules, c'est le nombre de particules qui traversent S par unité de temps.

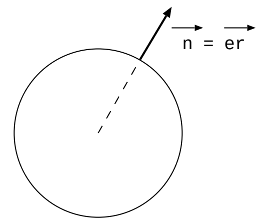


Quand ce nombre est positif, cela veut dire que les particules traversent S dans le sens de $\overrightarrow{n}$.

Quand ce nombre est négatif, cela veut dire que les particules traversent S dans le sens contraire de $\overrightarrow{n}$.

Exemple: soit une situation où le vecteur densité de courant s'écrit $\overrightarrow{j_D} = j_D\overrightarrow{e_r}$ en coordonnées sphériques.

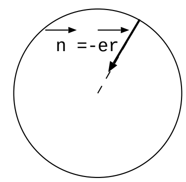
Si l'énoncé demande de calculer δN_s le nombre de particules qui sortent de la sphère de rayon R, il faut orienter la surface S par le vecteur normal sortant de la sphère soit ici $\overrightarrow{n} = \overrightarrow{e_r}$ d'où $\delta N_s = \overrightarrow{j_D} S\overrightarrow{n} dt = j_D\overrightarrow{e_r} S\overrightarrow{e_r} dt = j_D S dt$.



Pour $j_D > 0$: le nombre $j_D Sdt$ de particules qui sortent est positif, cela veut dire que les particules sortent vraiment

Pour $j_D < 0$: le nombre $j_D Sdt$ de particules qui sortent est négatif, cela veut dire que les particules rentrent

Si l'énoncé demande de calculer δN_e le nombre de particules qui entrent dans la sphère de rayon R, il faut orienter la surface S par le vecteur normal entrant dans la sphère soit ici $\overrightarrow{n} = -\overrightarrow{e_r}$ d'où $\delta N_e = \overrightarrow{j_D} S\overrightarrow{n} dt = j_D\overrightarrow{e_r} S(-\overrightarrow{e_r})dt = -j_D S dt$.



Pour $j_D > 0$: le nombre $-j_D Sdt$ de particules qui entrent est négatif, cela veut dire que les particules sortent

Pour $j_D < 0$: le nombre $j_D Sdt$ de particules qui entrent est positif, cela veut dire que les particules entrent

Remarque importante: dans le cours, j'ai calculé des nombres de particules qui traversent des surfaces sans utiliser les vecteurs $\overrightarrow{j_D}$ et $\overrightarrow{n}$. En effet on peut travailler avec des grandeurs scalaires à condition de faire toutes les démonstrations avec $j_D > 0$. Les schémas permettent de visualiser si les particules entrent ou sortent. Et le résultat de la démonstration faite avec $j_D > 0$ est aussi valable dans le cas où $j_D < 0$.

L'équation de diffusion de particules (en absence de tout phénomène autre que la diffusion) :

On appelle équation de diffusion, l'équation différentielle vérifiée par n, elle se déduit de la loi de Fick et de l'équation de conservation de la matière.

$$\heartsuit\ \frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n$$

En coordonnées cartésiennes : $\Delta n = \dfrac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2 n}{\partial z^2}$

En coordonnées cylindriques et sphériques, Δ est donné par l'énoncé.

L'équation de diffusion sert à:

• Montrer que la diffusion est un phénomène irréversible.

Quand on change t en $-t$ (cela revient à inverser le sens du temps), l'équation est modifiée, cela traduit l'irréversibilité du phénomène. En effet, la diffusion est un phénomène irréversible puisqu'elle ne se produit que dans un sens: des fortes vers les faibles concentrations.

• Déterminer un ordre de grandeur d'un temps de diffusion τ sur une distance L.

Par analyse dimensionnelle: $[\dfrac{\partial n}{\partial t}] = \dfrac{n}{\tau}$ et $[D\Delta n] = [D\dfrac{d^2 n}{dx^2}]) = D\dfrac{n}{L^2}$ d'où $\tau = \dfrac{L^2}{D}$: le phénomène n'est pas linéaire (quand on multiplie la distance L par 2, le temps τ est multiplié par 4).

• A déterminer $n(x,t)$ en régime variable ou $n(x)$ en régime stationnaire ou permanent: $\dfrac{\partial n}{\partial t} = 0$, en résolvant $\Delta n = 0$.

Comment écrit-on un bilan de particules en régime variable?

On considère un système élémentaire dans lequel la densité particulaire est uniforme, on exprime:

$N(t)$: le nombre de particules dans le système à l'instant t

$N(t+dt)$: le nombre de particules dans le système à l'instant $t+dt$

δN_{recues} : le nombre de particules reçues par le système entre t et $t+dt$ (particules qui entrent et particules produites)

$\delta N_{perdues}$: le nombre de particules perdues par le système entre t et $t+dt$ (particules qui sortent et particules absorbées)

La conservation de la matière s'écrit: $N(t+dt) = N(t) + \delta N_{recues} - \delta N_{perdues}$.

A savoir faire: il faut savoir faire un bilan de matière sur un système où la diffusion se produit selon Ox, sur un système où la diffusion se produit selon $\overrightarrow{e_r}$ en cylindriques et en sphériques (pages 4,5 et 6 du cours).

Comment écrit-on un bilan de particules en régime stationnaire?

On considère un système élémentaire dans lequel la densité particulaire est uniforme et on écrit: en régime stationnaire, le nombre de particules reçues est égale au nombre de particules perdues entre t et $t+dt$. Soit $\delta N_{recues} = \delta N_{perdues}$.

Equations à résoudre:

Exemple 1: n vérifie l'équation différentielle de la forme $\dfrac{d^2n}{dx^2} - \dfrac{n}{\delta^2} = -\dfrac{n_e}{\delta^2}$

La solution particulière est constante donc elle vérifie $-\dfrac{n_p}{\delta^2} = -\dfrac{n_e}{\delta^2}$ soit $n_p = n_e$

La solution générale se trouve en écrivant l'équation caractéristique: $r^2 - \dfrac{1}{\delta^2} = 0$ soit $r = \pm\dfrac{1}{\delta}$. On a donc $n_g = Ae^{-x/\delta} + Be^{+x/\delta}$.

La solution est $n(x) = Ae^{-x/\delta} + Be^{+x/\delta} + n_e$. On trouve A et B avec les conditions aux limites.

Exemple 2: n vérifie l'équation $\dfrac{1}{r}\dfrac{d^2(rn)}{dr^2} = -\dfrac{p}{D}$. Attention: on ne développe pas la dérivée seconde!!!

On a $\dfrac{d^2(rn)}{dr^2} = -\dfrac{pr}{D}$ et on intègre deux fois par rapport à r: $\dfrac{d(rn)}{dr} = -\dfrac{pr^2}{2D} + A$ et $rn = -\dfrac{pr^3}{6D} + Ar + B$ soit $n = -\dfrac{pr^2}{6D} + A + \dfrac{B}{r}$. On trouve A et B avec les conditions aux limites.

Au sujet des constantes d'intégration: certaines constantes d'intégration sont nulles car le terme diverge:

Exemple 1: soit $n(r) = \dfrac{A}{r} + B$ défini pour $r < R$: n diverge pour $r = 0$ donc $A = 0$

Exemple 2: $n(x) = Ae^{x/d} + Be^{-x/d}$ défini pour $x > 0$: $Ae^{x/d}$ diverge pour $x \to \infty$ donc $A = 0$

Exemple 3: $n(x) = Ae^{x/d} + Be^{-x/d}$ défini pour $x < 0$: $Be^{-x/d}$ diverge pour $x \to -\infty$ donc $B = 0$