Chapitre th 3 : diffusion de particules

Il y a deux façons de transporter des particules d'un point à un autre:

• le transport par déplacement macroscopique de matière: c'est la convection.

• le transport à l'échelle microscopique, sans déplacement macroscopique de matière: c'est la diffusion. La diffusion se produit dans un système où la concentration d'un constituant n'est pas homogène, le constituant migre des zones de forte concentration vers les zones de basse concentration, le phénomène est très lent et cesse lorsque la concentration est uniforme. La diffusion est un phénomène microscopique dont le moteur est l'agitation thermique.

Exemples: { du sucre dans le café sans mélanger, les molécules de sucre diffusent dans le café, quand on mélange, on ajoute de la convection

{ on ouvre une bouteille de parfum : sans courant d'air, les molécules de parfum diffusent dans l'air, avec courant d'air, on ajoute la convection

I. **Bilan de particules**

Le nombre total de particules dans un système peut varier pour plusieurs raisons:

- Le système peut échanger des particules avec le milieu extérieur

- Il peut y avoir des particules créées ou des particules qui disparaissent du système (particules produites ou absorbées par des réactions chimiques ou des réactions nucléaires)

On note:

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

$N(t+dt)$ " " à l'instant $t+dt$

δN_s nbre de particules qui sortent du système entre t et $t+dt$

δN_e " " entrent dans le système " "

δN_c nbre de particules créées qui apparaissent dans le système entre t et $t+dt$

δN_a " absorbées qui disparaissent du système " "

En régime variable, la conservation du nombre de particules s'écrit:

$$N(t+dt) = N(t) + \underbrace{\delta N_e + \delta N_c}_{\text{les particules entrantes et créées sont comptées}} - \underbrace{\delta N_s - \delta N_a}_{\text{les particules sortantes ou absorbées sont comptées -}}$$

+

En régime stationnaire, la conservation du nombre de particules s'écrit:

En régime stationnaire le nbre de particules dans le système est constant, donc le nbre de particules reçues est égale au nbre de particules perdues :

$$\underbrace{\delta N_e + \delta N_c}_{\text{reçue}} = \underbrace{\delta N_s + \delta N_a}_{\text{perdue}}$$

Rq : on retrouve l'éq. précédente avec $N(t) = N(t+dt)$

II. Les grandeurs physiques

1. La densité particulaire

Sa notation $n(M,t)$: c'est le nombre de particules par unité de volume en M à l'instant t

▽ $[n] =$ particules $\cdot m^{-3}$

Remarque: relation entre concentration et densité particulaire: $[n] =$ particules $\cdot m^{-3}$ $[c] =$ moles $\cdot m^{-3}$

▽ $n = c\,\mathcal{N}_a$

Son utilité: la densité particulaire sert à calculer le nombre de particules présentes dans un volume. On distingue le cas où le volume est élémentaire (volume $d\tau$) ou fini (volume V).



$dN(t) = n(M,t)\,d\tau$



volume fini V (que l'on décompose en volume dτ)

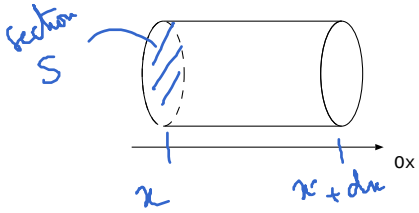
$N(t) = \iiint n(M,t)\,d\tau$

Cas particulier : n uniforme (indépendant de M)

$N(t) = n(t)\,V$

Exemples en coordonnées cartésiennes: on note $n = n(x,t)$

Le nombre de particules présentes à l'instant t_1 dans un cylindre de section S compris entre x et $x+dx$ s'écrit:

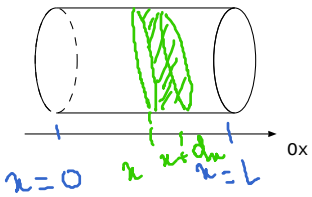


dx est petit donc entre x et x + dx, la densité de particules est uniforme : $dN(t_1) = n(x,t_1)\,S\,dx$ (volume du cylindre)

Le nombre de particules présentes à l'instant t_2 dans un cylindre de section S compris entre x et $x+dx$ s'écrit:

$dN(t_2) = n(x,t_2)\,S\,dx$

Le nombre de particules présentes à l'instant t_1 dans un cylindre de section S compris entre $x=0$ et $x=L$ s'écrit:



la densité n'est pas uniforme dans tout le cylindre. On décompe le cylindre en petits tronçons de longueur dx ; sur un tronçon la densité est uniforme donc

$dN(t_1) = n(x,t_1)\,S\,dx$

le nbre total de particules dans le cylindre est la somme de tous les $dN(t_1)$ soit $N(t_1) = \int_{x=0}^{x=L} n(x,t_1)\,S\,dx$

2. Le flux particulaire et le vecteur densité de particules

Définition: le flux de particules est le nbre de particules qui traversent une surface S par unité de temps.

▷ $[\Phi] = \text{particules} \cdot s^{-1}$

Pour exprimer le flux de particules, on définit une grandeur vectorielle appelée vecteur densité de courant et notée $\overrightarrow{j_D}(x,t)$ dont:

le sens et la direction sont: le sens et la direction de déplacement des particules qui diffusent

dont la norme est en nbre de particules par unité de surface et de temps

▷ $[j_D] = \text{particules} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$

Remarque: relation entre $\overrightarrow{j_D}(x,t)$ et $\vec{v}$, vitesse des particules:

$[n] = \text{particules} \cdot m^{-3}$ $[v] = m \cdot s^{-1}$ $[j_D] = \text{particules} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$

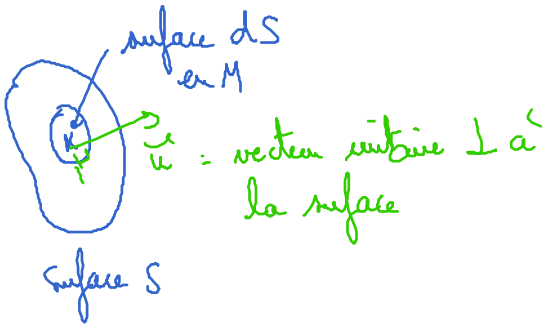
▷ $\vec{j}_D(x,t) = n(x,t)\,\vec{v}$

Le vecteur densité de courant de particules est d'autant plus grand que les particules qui diffusent sont nombreuses (n grand) et rapide (v grande)

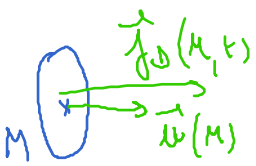
Expression du flux:

$$\Phi(t) = \iint \vec{j}_D(M,t) \cdot dS(M)\,\vec{u}(M)$$

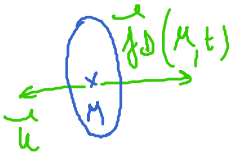
particules $\cdot s^{-1}$; particule $\cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$; m^2



Le flux est une grandeur algébrique dont le signe dépend du sens de $\vec{u}$.



$\Phi(t) > 0$



$\Phi(t) < 0$

Simplification de cette expression:

- $\vec{j}_D$ et $\vec{u}$ sont colinéaires de même sens : $\vec{j}_D \cdot \vec{u} = j_D$
- $\vec{j}_D$ est uniforme sur la surface (ne dépend pas de M)

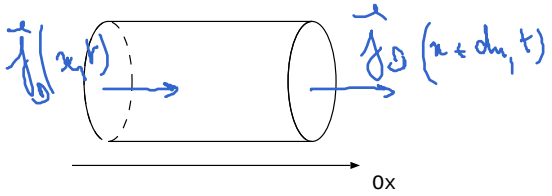
On obtient alors:

▷ $\Phi(t) = j_D(M,t) \times S$

Son utilité: le vecteur densité de courant de particules sert à calculer le nombre de particules qui traversent une surface S entre deux instants.

Exemple en coordonnées cartésiennes: on note $\overrightarrow{j_D} = j_D(x,t)\overrightarrow{e_x}$.

Soit le cylindre de section S compris entre x_1 et x_2:



Le nombre de particules qui entrent dans le cylindre entre t et $t+dt$ est:

$$\delta N_e = j_D(x,t)\, S\, dt$$

Le nombre de particules qui sortent du cylindre entre t et $t+dt$ est:

$$\delta N_s = j_D(x+dx,t)\, S\, dt$$

Exemple en coordonnées sphériques: on note $\overrightarrow{j_D} = j_D(r,t)\overrightarrow{e_r}$.

Nombre de particules qui sortent de la sphère de rayon r entre t et $t+dt$:

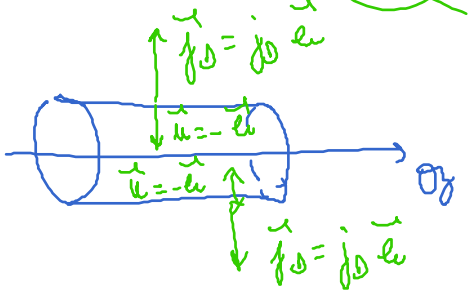


$$\Phi_{sortant} = \iint j_D(r,t)\, dS\, \vec{u} = + j_D(r,t)\, 4\pi r^2$$

$$\delta N_s = \Phi_{sortant} \times dt$$

Exemple en coordonnées cylindriques: on note $\overrightarrow{j_D} = j_D(r,t)\overrightarrow{e_r}$.

Nombre de particules qui entrent dans le cylindre de hauteur h et de rayon r entre t et $t+dt$:



$$\Phi_{entrant}(t) = \iint j_D(r,t)\, dS\, \vec{u} = - j_D(r,t)\, 2\pi r h$$

$$\delta N_{entrant} = - j_D(r,t)\, 2\pi r h$$

III. **Loi de Fick**

La loi de Fick est une loi phénoménologique (c'est une loi qui décrit le phénomène sans chercher à l'expliquer), elle s'écrit $\overrightarrow{j_D} = -D\ \overrightarrow{\text{grad}}\ n$

où D est un coefficient positif appelé coefficient de diffusion ou diffusivité, il dépend des particules qui diffusent et du support dans lequel elles diffusent.

Unité de D:

$$[D] = \left[\frac{\|j_D\|}{\|\text{grad } n\|}\right] = \left[\frac{j_D}{\frac{n}{m}}\right] = \frac{\text{particules}\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}}{\frac{\text{particules}\cdot m^{-3}}{m}} = m^2\cdot s^{-1}$$

Ordres de grandeur de D:

diffusion de particules dans un gaz : $D \approx 10^{-5}\ m^2.s^{-1}$

diffusion de particules dans un liquide : $D \approx 10^{-10}\ m^2.s^{-1}$

diffusion de particules dans un solide : $D \approx 10^{-15}\ m^2.s^{-1}$ à $10^{-30}\ m^2.s^{-1}$

Plus le milieu dans lequel les particules diffusent est dense et plus elles ont du mal à se déplacer donc plus le coefficient de diffusion est faible.

A une dimension, lorsque la diffusion se produit selon l'axe Ox, la loi de Fick s'écrit: $n = n(x,t)$

$$\vec{j_D} = -D \frac{\partial n}{\partial x} \vec{e_x} \quad \text{et} \quad j_D = -D \frac{\partial n}{\partial x}$$

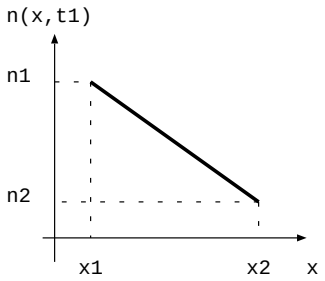
A une dimension, lorsque la diffusion se produit selon l'axe Ox, la loi de Fick s'écrit: $n = n(x,t)$

$$\vec{j_D} = -D \frac{\partial n}{\partial x} \vec{e_x} \quad \text{et} \quad j_D = -D \frac{\partial n}{\partial x}$$

Quel est le sens physique de cette loi?

La diffusion se fait des fortes vers les faibles densités (sens de $-\overrightarrow{\text{grad}}\, n$)
La diffusion cesse quand la densité est uniforme.
La diffusion est d'autant + efficace que D est grand et que les inhomogénéités de densités sont importantes ($\|\overrightarrow{\text{grad}}\, n\|$ grand)

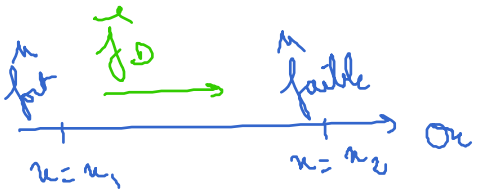
Illustration graphique: $j_D(x,t) = -D\frac{\partial n}{\partial x}(x,t)$ où $\frac{\partial n}{\partial x}(x,t)$ représente la pente de la tangente à la courbe $n(x)$ à l'instant t

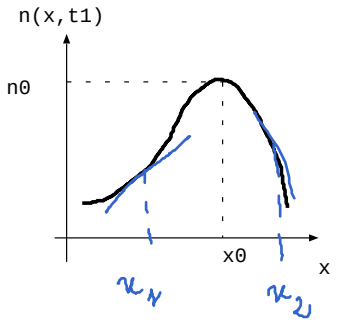


ici $\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{n_1 - n_2}{x_1 - x_2}$ cette

$j_D = -D \underbrace{\frac{n_1 - n_2}{x_2 - x_1}}_{<0}$ cette

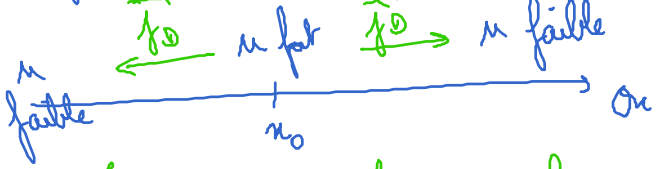
$j_D > 0$





$\frac{\partial n}{\partial x}(x_1) > 0 \qquad \frac{\partial n}{\partial x}(x_2) < 0$

$j_D(x_1) < 0 \qquad j_D(x_2) > 0$



j_D dirigé des fortes vers les faibles densités

IV. **Bilan local de particules**

L'objectif de ce paragraphe est d'apprendre à établir l'équation locale traduisant la conservation du nombre de particules en présence de diffusion et éventuellement en présence de sources internes de productions de particules, pour des situations où la densité particulaire ne dépend que d'une coordonnée d'espace.

1. *Cas où la diffusion se produit selon Ox*

La diffusion se produit selon Ox dans un système de section S (surface perpendiculaire à la direction Ox). On note $n(x,t)$ la densité particulaire en x à l'instant t et $\overrightarrow{j_D}(x,t) = j_D(x,t)\overrightarrow{e_x}$. On note p le nombre de particules produites par unité de volume et de temps.

On considère le système élémentaire

Le nombre de particules présentes dans le système à l'instant t s'écrit:

Le nombre de particules présentes dans le système à l'instant $t + dt$ s'écrit:

Le nombre de particules qui entrent dans le système entre t et $t + dt$ s'écrit:

Le nombre de particules qui sortent du système entre t et $t + dt$ s'écrit:

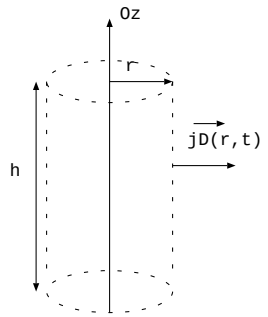
Le nombre de particules produites dans le système entre t et $t + dt$ s'écrit:

La conservation du nombre de particules s'écrit:

Remarque: dans le cas où la diffusion se produit selon Ox, Oy et Oz soit $n = n(x,y,z,t)$ et $\overrightarrow{j_D}(x,y,z,t) = j_{Dx}\overrightarrow{e_x} + j_{Dy}\overrightarrow{e_y} + j_{Dz}\overrightarrow{e_z}$, l'équation de conservation du nombre de particules devient:

2. *Cas où la diffusion est radiale dans un cylindre*

On note $n(r,t)$ la densité particulaire en r à l'instant t et $\overrightarrow{j_D}(r,t) = j_D(r,t)\overrightarrow{e_r}$. On note p le nombre de particules produites par unité de volume et de temps.



On considère le système élémentaire

Le nombre de particules présentes dans le système à l'instant t s'écrit:

Le nombre de particules présentes dans le système à l'instant $t + dt$ s'écrit:

Le nombre de particules qui entrent dans le système entre t et $t + dt$ s'écrit:

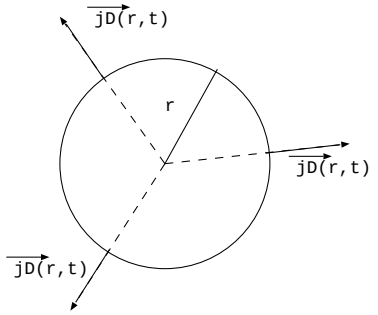
Le nombre de particules qui sortent du système entre t et $t + dt$ s'écrit:

Le nombre de particules produites dans le système entre t et $t + dt$ s'écrit:

La conservation du nombre de particules s'écrit:

3. *Cas où la diffusion est radiale dans une sphère*

On note $n(r,t)$ la densité particulaire en r à l'instant t et $\overrightarrow{j_D}(r,t) = j_D(r,t)\overrightarrow{e_r}$. On note p le nombre de particules produites par unité de volume et de temps.



On considère le système élémentaire

Le nombre de particules présentes dans le système à l'instant t s'écrit:

Le nombre de particules présentes dans le système à l'instant $t + dt$ s'écrit:

Le nombre de particules qui entrent dans le système entre t et $t + dt$ s'écrit:

Le nombre de particules qui sortent du système entre t et $t + dt$ s'écrit:

Le nombre de particules produites dans le système entre t et $t + dt$ s'écrit:

La conservation du nombre de particules s'écrit:

V. **Equation de diffusion en régime variable sans production de particules**

L'équation de diffusion est l'équation différentielle aux dérivées partielles vérifiées par la densité particulaire. On la trouve en combinant la loi de Fick et l'équation de conservation du nombre de particules (dite équation bilan local de particules).

1. *Cas de la diffusion à 1D selon Ox.*

La loi de Fick s'écrit:

Le bilan local de particules s'écrit (en absence de production de particules):

On a donc:

2. *Cas général à 3D*

La loi de Fick s'écrit:

Le bilan local de particules s'écrit (en absence de production de particules):

On a donc:

Le Laplacien en coordonnées cartésiennes:

Le Laplacien en coordonnées cylindriques ou sphériques:

3. *Commentaires sur l'équation de diffusion*

Que devient cette équation lorsqu'on change t en $-t$? Commenter.

Calculer un ordre de grandeur du temps de diffusion: on note L la distance de diffusion des particules pendant un temps τ:

AN: temps de diffusion d'un parfum dans l'air sur une distance $d = 1\ m$

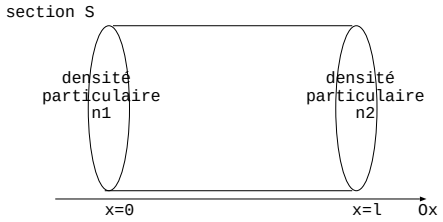
AN: temps de diffusion d'une solution de permanganate de potassium dans l'eau sur une distance $d = 10\ cm$:

Que devient cette équation en régime stationnaire?

VI. **Cas du régime stationnaire**

1. *Sans production de particules* :

Soit un cylindre d'axe Ox de section S compris entre $x = 0$ et $x = l$. On note $n(x)$ la densité particulaire dans ce cylindre avec $n(x = 0) = n_1$ et $n(x = l) = n_2$, ces densités particulaires sont maintenues constantes au cours du temps aux extrémités du cylindre.

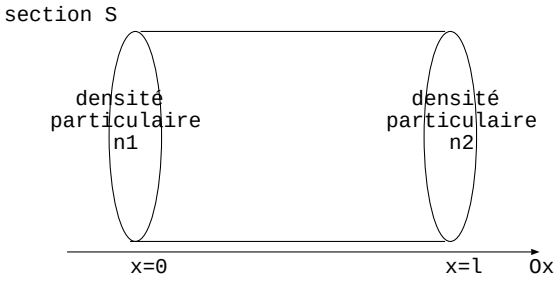


Commentaires préliminaires sur ce dispositif:

Recherche de $j(x)$ et $n(x)$.

2. *Avec production de particules* :

Soit un cylindre d'axe Ox de section S compris entre $x = 0$ et $x = l$. On note $n(x)$ la densité particulaire dans ce cylindre avec $n(x = 0) = n_1$ et $n(x = l) = n_2$, ces densités particulaires sont maintenues constantes au cours du temps aux extrémités du cylindre. Il y a dans ce dispositif production de particules par une réaction chimique, on note p le nombre de particules produites par unité de temps et de volume (p constante positive).



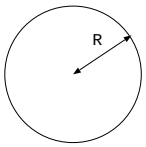
Recherche de $j(x)$ et $n(x)$

.

VII. **Outils mathématiques indispensables**

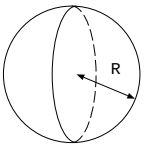
Surfaces:

d'un disque



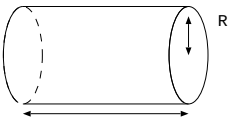
$S = \pi R^2$

d'une sphère

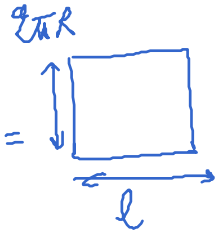


$S = 4\pi R^2$

latérale d'un cylindre



$S = 2\pi R \times l$

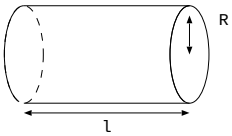


.

Volumes:

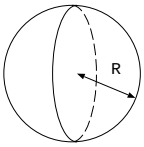
d'un cylindre

$V = \pi R^2 \times l$

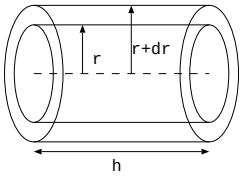


d'une sphère

$V = \frac{4}{3}\pi R^3$



entre 2 cylindres de rayons r et $r + dr$

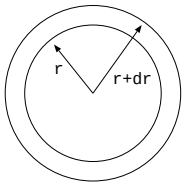


$dV = \underbrace{\pi (r+dr)^2 h}_{\text{grand cylindre}} - \underbrace{\pi r^2 h}_{\text{petit cylindre}}$

$= \pi r^2 h \left[\left(1 + \frac{dr}{r}\right)^2 - 1 \right] = \pi r^2 h \left(1 + \frac{2dr}{r} - 1\right)$ D.L.

$= \underbrace{2\pi r h}_{\text{surface}} \underbrace{dr}_{\text{épaisseur}}$

entre 2 sphères de rayons r et $r + dr$



$dV = \frac{4}{3}\pi (r+dr)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3$

$= \frac{4}{3}\pi r^3 \left[\left(1 + \frac{dr}{r}\right)^3 - 1 \right]$

$= \frac{4}{3}\pi r^3 \left[1 + \frac{3dr}{r} - 1 \right]$

$= \underbrace{4\pi r^2}_{\text{surface}} \underbrace{dr}_{\text{épaisseur}}$

Développements limités:

On rappelle que $f(x+\epsilon) \approx f(x) + \epsilon f'(x)$ pour ϵ petit ou encore $f(x+\epsilon) - f(x) \approx \epsilon f'(x)$.

pour dx petit : $f(x+dx) - f(x) \approx \frac{df}{dx} \times dx$

pour dt petit : $g(t+dt) - g(t) \approx \frac{dg}{dt} \times dt$

pour dx petit : $f(x+dx,t) - f(x,t) \approx \frac{\partial f}{\partial x} \times dx$

pour dt petit : $g(x,t+dt) - g(x,t) \approx \frac{\partial g}{\partial t} \times dt$