

Phénomènes de transport – bloc 3 – Diffusion de particules

Rappel du programme : Objectifs généraux de la formation

Le bloc 3 est consacré à la diffusion de particules. Cette partie sera traitée par analogie avec les autres phénomènes de transport évoqués (transport de charge, conduction thermique). On pourra également utiliser la loi de Fick pour interpréter les paliers de diffusion en électrochimie.

Notions et contenus	Capacités exigibles
3. Diffusion de particules	
Les différents modes de transfert de masse : diffusion et convection.	Citer les deux modes de transfert.
Vecteur densité de courant de particules \vec{j}_N .	Exprimer le débit de particules comme le flux du vecteur \vec{j}_N à travers une surface orientée.
Loi phénoménologique de Fick.	Énoncer et utiliser la loi de Fick.
Bilan de particules.	Établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source.
Équation de diffusion.	Établir l'équation de diffusion. Relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité temporelle du phénomène.

1. Description qualitative du phénomène de diffusion

1.1 Mise en situation expérimentale : diffusion d'une goutte de colorant dans un liquide

→ Description du dispositif expérimental

On dépose délicatement une goutte de colorant, solution très concentrée en espèce colorante, dans (ou à la surface d') un liquide contenu dans une cuve (munie d'un fond blanc), sur laquelle on a repéré un étalon de longueur. L'expérience est filmée par acquisition vidéo, projetée dans la salle, et enregistrée.
Support: <https://www.youtube.com/watch?v=KivSz9gg2Bg>

→ Analyse qualitative

Le système est initialement **hors-équilibre** : la **concentration en espèce diffusante colorée** est fortement **localisée** au début de l'expérience -> on parlera d'une **densité particulaire élevée** au niveau du dépôt.
Le **gradient de densité de particules** est très **élevé** au début de l'expérience -> forte densité ponctuelle et densité quasi-nulle au voisinage immédiat du dépôt : le **moteur du flux de particules** est donc l'**inhomogénéité de densité particulaire** (ou concentration).

Naturellement, on observe alors un **flux radial de particules**, de la zone centrale à forte concentration, très peuplée en espèce colorante, vers l'extérieur, initialement pauvre en espèce colorante.

Cependant ce **transport** se réalise **sans mouvement global du support**, il se produit un phénomène de **diffusion particulaire**, de proche en proche. Ce phénomène dure **jusqu'à l'uniformisation de la densité particulaire**, autrement dit il y a dispersion des particules jusqu'à obtenir une densité uniforme (système à l'équilibre).

Remarque

Le liquide, utilisé dans cette expérience, est suffisamment visqueux pour limiter les effets convectifs du support (le solvant ici).

La diffusion de particules est une migration spontanée, qui s'effectue des zones de concentration élevée vers les zones les moins peuplées, sans transport macroscopique du support (support « immobile »).

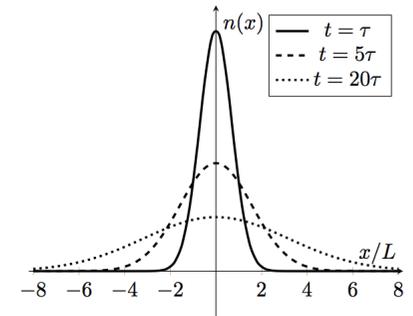
On retrouve un caractère commun avec la diffusion thermique, qui s'effectue des zones chaudes vers les zones froides.

→ Analyse semi-quantitative

Première mesure expérimentale de l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion des ions colorés

En classe, on mesure la durée typique de la diffusion nécessaire pour atteindre 0,5 cm, par exemple.

Au préalable, et à l'aide d'un logiciel de traitement d'images, on a enregistré, et traité, des vidéos de l'expérience pour mesurer l'étalement Δe du front de diffusion pour plusieurs durées de diffusion -> courbe expérimentale $\Delta e = f(\text{temps})$ (à partir de 0,5 cm par exemple).



Le graphe ci-contre illustre l'évolution du profil de densité particulaire, suite à un pic de densité centré en $x = 0$ (modèle unidimensionnel de diffusion selon x). Δe la taille du front de diffusion représente la largeur à mi-hauteur de ces courbes, obtenues pour différentes durées de diffusion (τ -> temps caractéristique de la diffusion).

→ Les différents modes de transfert de masse : diffusion et convection

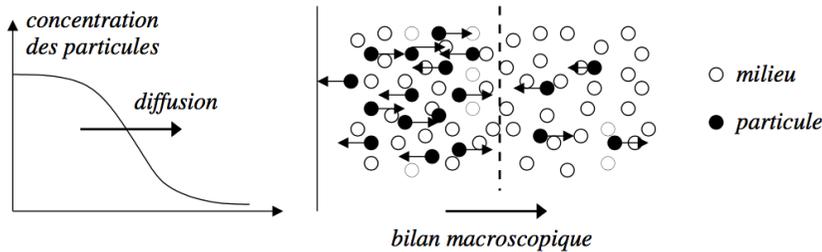
Compétence : citer les deux modes de transfert

On associe naturellement un transfert de masse au transport de particules « massiques ». On y distingue **transfert de masse par diffusion et convection**. Dans les **solides**, le support est immobile : les phénomènes de **transfert de masse par convection n'existent pas**, il n'existe aucune agitation macroscopique.

Dans les **fluides**, le **transfert par convection**, beaucoup **plus rapide**, domine souvent le **transfert diffusif**, et il faudra confronter théorie et expérience.

→ Première approche microscopique

A cette échelle, ce sont les **mouvements d'agitation microscopique** qui sont le **moteur du transport** de particules.



Prenons l'exemple d'un gradient de concentration de particules dans un milieu support, présenté ci-dessus (modèle unidirectionnel).

Les particules se déplacent aléatoirement dans toutes les directions sous l'effet de l'agitation thermique. Si la concentration de particules est plus élevée à gauche, il y aura plus de particules qui traversent la frontière en allant de la gauche vers la droite. Le différentiel de concentration suffit donc à faire migrer les particules vers les zones dépeuplées, et à produire un courant de particules.

1.2 Champ de l'étude

Le champ d'applications de la diffusion de particules est très vaste, citons quelques exemples :

- la **diffusion des ions dans l'eau/solvant** qui influence la cinétique des réactions électrochimiques dans une pile ou un électrolyseur (existence de paliers de diffusion en électrochimie)

- la **diffusion des molécules d'un gaz dans lui-même, autodiffusion**, qui guide l'évolution vers l'équilibre thermodynamique, pur un système non-homogène au départ

- la **diffusion d'impuretés dans les solides** : cas de l'acier dans un bain de zinc fondu (450 °C) pour obtenir une **couche mince d'alliage, protectrice contre la corrosion** (galvanisation), ou cas de de la **technologie des semi-conducteurs** (souvent dopés en phase gazeuse).

- la **diffusion d'un catalyseur dans un substrat solide**, qui joue un rôle essentiel dans la catalyse hétérogène

- la **diffusion de neutrons**, couplée à son absorption/création, qui intervient dans les réacteurs nucléaires

- **diffusion des molécules organiques** (bactéries, protéines...) en **milieu physiologique**, et à travers les **membranes cellulaires**, qui joue un rôle déterminant en biophysique

2. Flux de particules et vecteur densité de courant

2.1 Densité volumique de particules

Comme dans les autres chapitres sur les phénomènes de transport, **l'approximation des milieux continus** est valable pour un **échantillon mésoscopique**, de **taille supérieure à la distance moyenne entre deux molécules**, et **au libre parcours moyen (lpm)**, notamment pour les **fluides** (ce qui assure un nombre élevé de chocs). Le **nombre moyen de particules N**, contenu dans ce volume élémentaire, est alors **suffisamment élevé** pour avoir des **fluctuations relatives faibles** : fluctuations relatives en $1/\sqrt{N}$. L'équilibre local est alors validé.

Rappel : dans les conditions usuelles (T, P)

-> **lpm (gaz) ≈ 0,1 à 1 μm**

-> **lpm (liquide) ≈ 0,1 à 1 nm** (de l'ordre de la taille d'une molécule)

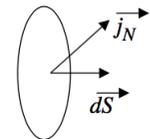
-> **lpm (« gaz parfait d'électrons » de conduction) ≈ 2 nm**

On définit alors la **densité volumique de particules n(M,T)**, associée à un volume élémentaire dV : $n(M, t) = \frac{\delta N}{dV}$ -> unité en m⁻³

2.2 Vecteur densité de courant et flux

Soit une surface élémentaire de vecteur surface $d\vec{S}$, et δN le nombre de particules qui traverse cette surface pendant dt. On appelle, vecteur densité volumique de courant de particules, noté \vec{J}_N , défini par :

$$\delta^2 N = \vec{J}_N \cdot d\vec{S} dt$$



Le vecteur densité de courant de particules s'exprime donc en $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Notion : exprimer le débit de particules comme le flux du vecteur à travers une surface orientée

Le flux de particules ϕ , ou débit de particules, est donc défini par :

$$d\phi = \frac{\delta^2 N}{dt} = \vec{J}_N \cdot d\vec{S} \quad \rightarrow \quad \phi = \iint_S \vec{J}_N \cdot d\vec{S}$$

3. Loi phénoménologique de Fick

Compétence : énoncer et utiliser la loi de Fick

Analogue de la loi d'Ohm locale, et de la loi de Fourier, la **loi phénoménologique de Fick** relie **linéairement** l'effet : le **vecteur densité de courant** particulaire à sa cause : le **gradient de densité particulaire** $n(\mathbf{M}, t)$:

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

Le vecteur densité de courant est bien orienté dans le sens des concentrations décroissantes. Cette loi phénoménologique est applicable dans un cadre limité.

D est un **scalaire** (en milieu homogène) **positif**, appelé **coefficient de diffusion**. On retiendra que le coefficient de diffusion est **le plus élevé dans les gaz**, puis **les liquides**, et **le plus faible dans les solides** :

- gaz : $D \approx 0,1$ à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ - liquides : $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- gaz dans les solides $D \approx 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ -> diffusion d'hélium ou d'hydrogène dans SiO_2
- solide dans solide $D \approx 10^{-30} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ -> Al dans Cu.

Remarque : interprétation microscopique dans le cas des gaz et de l'autodiffusion

Dans les gaz notamment, des modèles statistiques permettent de confirmer que **D augmente** naturellement **avec la température**, et l'agitation thermique. Pour l'autodiffusion, D est proportionnel au lpm l et à la vitesse quadratique v_q

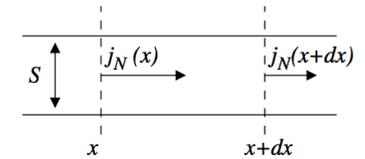
-> $D \propto l v_q$. En effet avec $v_q \approx 5 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, et $l_{\text{pm}} \approx 10^{-7} \text{ m}$ -> $D \approx 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces hypothèses conduisent à une dépendance de D en $T^{3/2}$.

4. Bilan de particules

La **conservation du nombre de particules**, dans un volume donné, **n'est pas une propriété générale** : des particules peuvent être créées ou scindées en 2 au sein d'un réacteur nucléaire, absorbées par le milieu support, ou encore se combiner avec d'autres. Dans les semi-conducteurs par exemple, il existe une probabilité non-négligeable pour un électron de conduction diffusant de se

combiner avec un trou de la bande de valence. La paire électron/trou disparaît alors en attente d'une création ultérieure...

Compétence : établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source



4.1 Problème unidirectionnel en géométrie cartésienne

On envisage ici un modèle unidirectionnel pour simplifier l'interprétation physique. On note σ le **nombre de particules créées/disparues par unité de temps et de volume**.

-> Réaliser le bilan de particule sur le volume élémentaire dV, compris entre x et x+dx, en exploitant le vecteur densité de courant unidirectionnel.

4.2 Généralisation au cas tridimensionnel

Dans le cas tridimensionnel, il faut prendre en compte les autres dérivées spatiales du vecteur densité de courant :

$$\text{div} \vec{J}_N + \frac{\partial n}{\partial t} = \sigma$$

L'analogie avec l'équation de conservation de la charge est immédiate.

5. Equation de la diffusion particulaire

Compétences :

- établir l'équation de diffusion
- relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité du phénomène

En exploitant la loi de Fick :

$$\text{div } \vec{j}_N = \text{div} (-D \text{grad } n) = -D \Delta n$$

L'équation de diffusion particulaire s'exprime donc :

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \Delta n = \sigma \quad \rightarrow \text{ soit en coordonnée cartésienne 1D } \frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \sigma$$

On retrouve les mêmes propriétés d'évolution que pour la diffusion thermique :

- **irréversibilité** de la diffusion (équation d'ordre 1 en dérivée temporelle donc changement par retournement temporel $t \rightarrow -t$)
- **linéarité** de l'équation
- couplage des variables spatio-temporelle : $\tau_{diff} = L^2/D$. La diffusion de particules est donc **efficace aux petites échelles spatiales**, et **s'essouffle rapidement** (si elle n'est pas entretenue).

Evaluer des ordres de grandeur

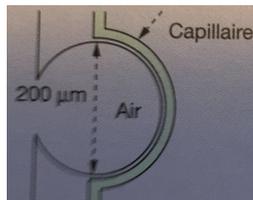
Prenons le cas d'une macromolécule diffusant dans un milieu cellulaire avec $D = 7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Estimer la durée nécessaire pour que cette macromolécule traverse une cellule vivante assimilée à une sphère de diamètre $20 \mu\text{m}$. Quelle serait cette même durée si la dimension à traverser était de 1 cm ?

Prenons maintenant le cas d'une molécule de dioxygène de coefficient de diffusion dans un milieu aqueux : $D \approx 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

→ Peut-on envisager un approvisionnement en dioxygène du corps humain par diffusion à travers la peau ?

→ Quelle est la nature du transport du dioxygène vers les organes ?

Le sang se charge en dioxygène lorsque les vaisseaux capillaires sont au contact immédiat des alvéoles pulmonaires (figure ci-contre). Les globules rouges fixent ensuite le dioxygène pour son transport. Le rayon d'une alvéole est $R_a \approx 100 \mu\text{m}$ et celui d'un capillaire $R_c \approx 10 \mu\text{m}$. La vitesse du sang dans un capillaire est de l'ordre de $v \approx 1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.



→ Evaluer la durée Δt pendant laquelle un globule rouge reste à proximité d'une alvéole.

→ Evaluer la durée Δt_1 nécessaire au dioxygène pour diffuser à travers l'alvéole, et conclure.

En pratique, l'alvéole se dégonfle partiellement, ce qui rajoute un transport convectif. La distance de diffusion est donc aussi nettement moindre. Il reste à s'assurer que le dioxygène peut diffuser à travers le capillaire afin de pouvoir atteindre tous les globules rouges.

→ Evaluer cette deuxième durée caractéristique Δt_2 , et commenter.

La taille des poumons est de l'ordre de la dizaine de cm.

→ L'approvisionnement en oxygène des alvéoles se fait-il par diffusion ?

6. Exemples classiques de résolution de l'équation de diffusion

La résolution de l'équation de diffusion est en général délicate.

Elle nécessite de fournir une condition initiale à l'instant $t = 0$, c'est à dire la donnée de $n(x, 0)$ dans tout le domaine et des conditions aux limites pour $n(x, t)$ et $\frac{\partial n}{\partial x}(x, t)$ aux limites du domaine à tout instant (à 1D).

Aucune méthode de résolution ne peut être supposée connue, on se contente de présenter deux exemples pour terminer ce chapitre.

6.1 Régime stationnaire de déséquilibre

Envisageons un **problème unidirectionnel**, en géométrie cartésienne, et en **régime stationnaire**.

Le système est constitué par un cylindre de section S , de longueur L , où il se produit un phénomène de diffusion particulière, avec un **nombre constant de particules** dans ce canal. La **densité volumique de particules** est maintenue **constante aux extrémités** : $n_0 = n(x = 0, t)$ et $n_1 = n(x = L, t)$

Il s'agit d'une situation qui demeure **hors-équilibre** même en **régime stationnaire** !

C'est le cas, par exemple, d'un transport entre deux « réservoirs infinis » de particules. Cette hypothèse est réaliste, et bien adaptée à un faible flux entre les deux extrémités, comparé aux quantités totales de particules contenues dans les deux réservoirs, qui y demeurent quasiment constantes pour une durée raisonnable.

En **régime stationnaire sans terme source** :

- l'équation de conservation du nombre de particules :

$$\text{div } \vec{j}_N = \frac{\partial j}{\partial x} = 0$$

impose un **vecteur densité de courant à flux conservatif**. Le flux est constant dans toute la section, comme le vecteur courant indépendant de x .

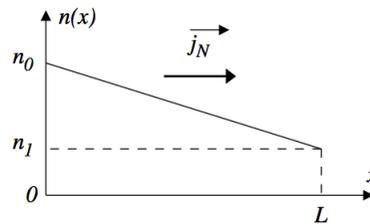
- l'équation de diffusion : $\Delta n = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0$

impose un **profil de densité particulaire $n(x)$ affine** en fonction de x

-> $n(x) = n_0 + (n_1 - n_0) x/L$

Le flux de particules traversant toute section S

est : $\phi = \frac{DS}{L}(n_0 - n_1)$



En régime stationnaire, pour tous les phénomènes de transport, électrique, thermique et particulaire, il y a **proportionnalité entre le flux** : intensité électrique, flux thermique, débit de particules, et **la différence de grandeurs intensives aux extrémités** : potentiel électrique, température, concentration.

6.2 Diffusion unidirectionnelle en régime variable

→ Présentation du problème

On considère un cylindre de section S infiniment long allant de $x = -\infty$ à $x = +\infty$.

À l'instant initial, on introduit N_0 particules au voisinage immédiat de l'origine, cette condition peut être modélisée par un **pic de densité infiniment fin, localisé en $x = 0$ à $t = 0$** .

On s'intéresse à la manière dont les particules vont diffuser au sein du cylindre en l'absence de terme source.

La **condition initiale** s'écrit : $n(x, 0) = 0$ pour $x \neq 0$ (densité localisée en $x = 0$)

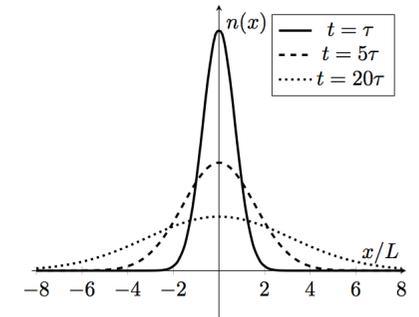
Les **conditions aux limites** :

$$\forall t \geq 0, \lim_{x \rightarrow -\infty} n(x, t) = \lim_{x \rightarrow +\infty} n(x, t) = 0.$$

→ Résolution

On admet ici la forme gaussienne de la solution :

$$n(x, t) = \frac{N_0}{S\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$



A défaut de trouver la solution, nous allons montrer qu'elle satisfait l'équation de diffusion et les conditions d'évolution du système.

→ Vérifier que cette expression de la densité particulaire $n(x,t)$ satisfait l'équation de diffusion.

→ Vérifier la conformité de la condition initiale, et des conditions aux limites.

→ Vérifier que cette expression satisfait la condition de conservation du nombre de particules (quelque soit le temps) :

$$\delta N = n(x, t) dV \rightarrow \text{ici } \delta N = n(x, t) S dx \rightarrow N_0 = \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \delta^2 N$$

Intégrale à utiliser : $\int_0^{\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}/2$

On retrouve en ordre de grandeur la relation $L \approx \sqrt{Dt}$ établie par analyse de l'équation de diffusion.

Ce résultat confirme que L varie fortement avec le temps aux temps courts : lorsque \sqrt{t} varie plus vite que t (dérivée de $\sqrt{t} \rightarrow +\infty$ pour t = 0), et plus doucement avec le temps aux temps longs : \sqrt{t} varie alors plus doucement que t (dérivée de \sqrt{t} quasi-nulle pour t $\rightarrow +\infty$).

→ Analyse de l'évolution de la densité n(x,t)

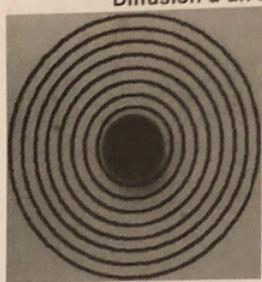
Le graphe précédent montre cette évolution pour différents temps $t_k = k \tau_{diff}$
temps caractéristique de la diffusion.

- **aux temps longs**, on observe un **étalement de la distribution des particules** provoqué par la diffusion : le **gradient local de densité diminue** donc **au cours du temps**, autrement dit localement (en un point d'observation donné) le vecteur densité de courant et le flux diminue au cours du temps : **la diffusion s'essouffle.**

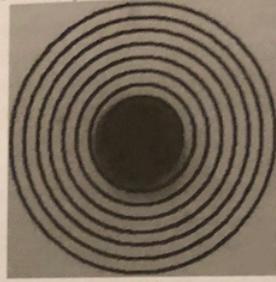
- pour **déterminer la distance caractéristique de la diffusion L**, on peut considérer qu'à un instant t le point M est atteint par la diffusion lorsque sa densité vaut la moitié de la densité maximale en x = 0. Ainsi on relie simplement cette distance caractéristique à la demi-largeur à mi-hauteur de la gaussienne n(x,t).

→ Monter que la demi-largeur à mi-hauteur de n(x,t) vaut $L = \sqrt{4 \ln 2 Dt}$

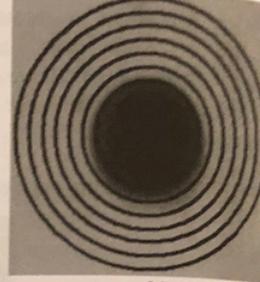
Diffusion d'un cristal de permanganate de potassium dans l'eau



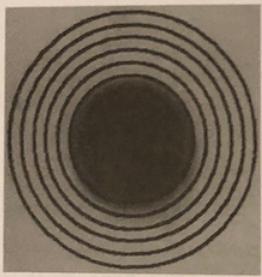
$t = 10 \text{ s}$



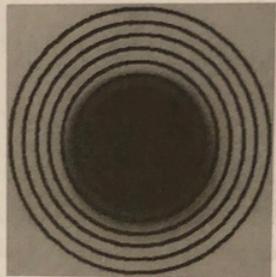
$t = 18 \text{ s}$



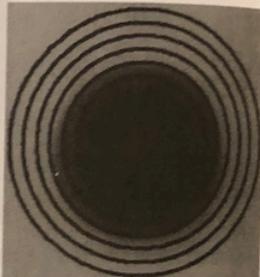
$t = 30 \text{ s}$



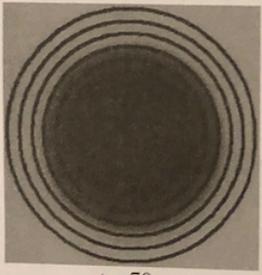
$t = 39 \text{ s}$



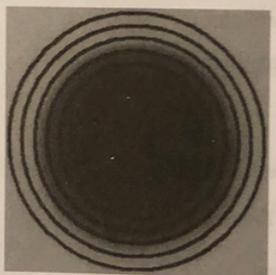
$t = 48 \text{ s}$



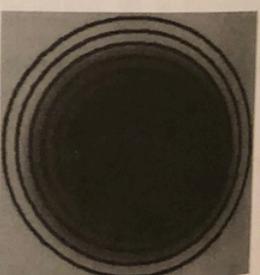
$t = 59 \text{ s}$



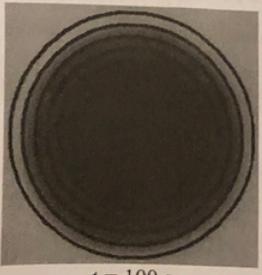
$t = 70 \text{ s}$



$t = 79 \text{ s}$



$t = 89 \text{ s}$



$t = 100 \text{ s}$



$t = 109 \text{ s}$



$t = 120 \text{ s}$

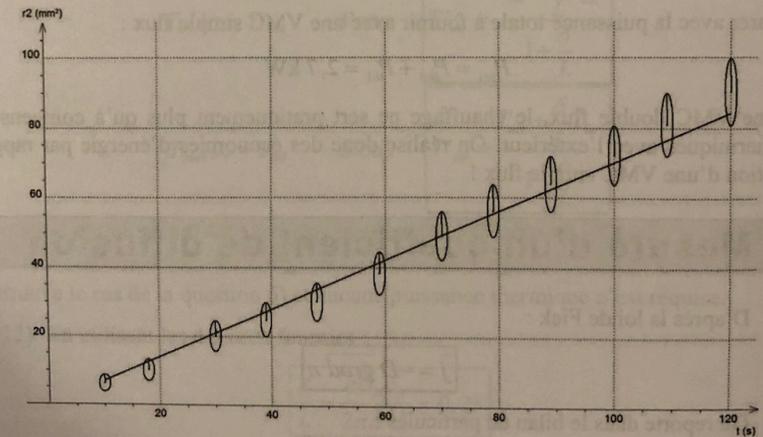
4) On mesure graphiquement le rayon de la tâche colorée au cours du temps :

$t \text{ (s)}$	10	18	30	39	48	59
$R \text{ (mm)}$	2,5	3,2	4,5	5,0	5,5	6,2

$t \text{ (s)}$	70	79	89	100	109	120
$R \text{ (mm)}$	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5

Les incertitudes sont de l'ordre de $\Delta t = 1 \text{ s}$ et $\Delta R = 0,5 \text{ mm}$.

On trace R^2 en fonction de t :



On modélise alors le graphe par la relation linéaire : $R^2 = D t$

La régression linéaire donne alors : $D = (7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

On retrouve bien l'ordre de grandeur attendu pour une diffusion dans un liquide.

Ce qu'il faut retenir

DIFFUSION DE PARTICULES

• Phénomène

La diffusion de particules correspond à une migration sans déplacement macroscopique du support. Ce phénomène s'observe dans les gaz, les liquides ou les solides ; mais avec des mécanismes très variables. Ce sont les mouvements d'agitation à l'échelle microscopique qui contribuent au transport des particules.

Quantitativement, on définit un vecteur densité de courant de particules \vec{j}_N tel que le débit de particules à travers une surface soit le flux de \vec{j}_N :

$$D_N = \frac{\delta N}{dt} = \iint_{\Sigma} \vec{j}_N \cdot \vec{dS}.$$

• Loi de Fick

La diffusion de particules s'effectue des zones où la concentration est la plus élevée vers les zones les moins peuplées. On propose alors la loi phénoménologique de Fick :

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

Les propriétés de D peuvent être déduites de modèles microscopiques.

• Loi de conservation

La conservation du nombre de particules n'est pas une propriété générale, car des particules peuvent apparaître ou disparaître dans le milieu, par le jeu de réactions.

Toutefois, lorsqu'il y a conservation du nombre de particules, il est possible d'obtenir une équation locale de conservation en effectuant un bilan dans un volume élémentaire. On obtient ainsi l'équation locale de conservation unidimensionnelle

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_N}{\partial x} = 0.$$

L'équation de conservation en dimension 3 s'écrit :

$$\text{div}(\vec{j}_N) + \frac{\partial n}{\partial t} = 0.$$

On note l'analogie avec l'équation locale de conservation de la charge.

• Équation de la diffusion

Dans le modèle unidimensionnel, en combinant la loi de Fick $\vec{j}_N = -D \frac{\partial n}{\partial x} \vec{u}_x$ et l'équation de conservation, on établit l'équation de diffusion :

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial n}{\partial t} = 0.$$

La dimension du coefficient de diffusion, $L^2 \cdot T^{-1}$, apparaît simplement.

Dans le cas tridimensionnel, l'équation de diffusion prend la forme :

$$D \Delta n - \frac{\partial n}{\partial t} = 0.$$

• Cas de non-conservation

Par le jeu de réactions chimiques, nucléaires... des particules peuvent apparaître ou disparaître dans le milieu. On définit alors un terme de source ; l'équation de la diffusion doit être complétée.