

Thermodynamique Chap.1 – Diffusion de particules

0. Préliminaire mathématique : opérateur laplacien Δ

1. Description de la diffusion particulaire

- 1.1. La diffusion : un phénomène de transport à l'échelle microscopique
- 1.2. Débit de particules – Vecteur débit surfacique

2. Lois de la diffusion

- 2.1. Bilan de particules : équation de conservation
- 2.2. Cas avec production et disparition de particules
- 2.3. Loi phénoménologique de Fick
- 2.4. Conséquence : Equation de la diffusion

3. Exploitations de l'équation de diffusion

- 3.1. Les phénomènes diffusifs sont *irréversibles*
- 3.2. Longueur et temps caractéristiques de diffusion
- 3.3. Exemple de résolution de l'équation de diffusion
- 3.4. Cas stationnaire

4. Approche microscopique du phénomène de diffusion

Intro : L'odeur d'une bouteille de parfum ouverte peut se diffuser dans une pièce sans l'aide d'aucun mouvement macroscopique de fluide. C'est une manifestation courante du phénomène de *diffusion particulaire*.

Contrairement au transport de masse en mécanique des fluides, il n'y a *aucun mouvement macroscopique* de matière associé à ce phénomène : c'est un transport qui s'opère *exclusivement à l'échelle microscopique*. Le « moteur » de ce processus est *l'agitation thermique*.

0. Préliminaire mathématique : opérateur laplacien Δ

Définition du laplacien d'un champ scalaire

$$\Delta(f) \stackrel{\text{def}}{=} \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(f)) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

Contrairement au gradient et à la divergence, le laplacien fait apparaître les dérivées d'ordre deux.

1. Description de la diffusion particulaire

1.1. La diffusion : un phénomène de transport à l'échelle microscopique

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 macro de matière : c'est la *diffusion*.

L'agitation d'une cuillère pour mélanger le sucre d'un café est un exemple de transport de particules par convection.

Lorsqu'on observe un transport de particules sans action macroscopique extérieure, c'est que le « moteur » (la cause première) du phénomène est nécessairement microscopique : c'est le mouvement désordonné des constituants microscopiques de la matière (atomes, molécules, ions, électrons, etc.) qui génère ce transport de particules.

Voici un lien vers une vidéo illustrant le phénomène de diffusion particulaire :

<https://www.youtube.com/watch?v=H7QsDs8ZRMI>

Définition du transport diffusif

*Un transport est qualifié de **diffusif** s'il n'est associé à aucun mouvement macroscopique de matière.
L'agitation thermique est le moteur des phénomènes de diffusion.*

Remarque : Le mot « diffusion » existe dans d'autres domaines de la physique, en optique par exemple, où son sens n'est pas le même. En optique, la diffusion désigne une interaction entre la lumière et la matière. La lumière diffuse sur tel milieu signifie : la lumière « rebondit » sur tel milieu, en cédant de l'énergie (diffusion inélastique) ou non (diffusion élastique). La dénomination commune de ces deux phénomènes provient vraisemblablement de la racine « diffus » du mot diffusion. Dans les deux cas, elle désigne le fait que la grandeur observable est répartie de manière diffuse, i.e. dans toutes les directions (cf. tâche d'encre « diffuse » sur un buvard) (cf. lumière « diffuse » d'un nuage renvoyant la lumière du soleil).

Les particules peuvent diffuser dans un *gaz*, un *liquide* ou un *solide* (agitation thermique existe toujours).

Exemples de diffusions de particules :

- diffusion d'encre dans l'eau ou sur un buvard
- parfum dans une bouteille qui se répand dans la pièce (sans agitation)
- ions dans les piles et électrolyseurs
- constituants chimiques dans un bécher (souvent négligeable devant la convection, pas toujours, cf. cours d'électrochimie à venir)
- impuretés dopantes dans les semi-conducteurs

Cause et conséquence de la diffusion : loi de modération

*La cause de la diffusion est la **non-uniformité** de la densité volumique (ou concentration) de particules.
La diffusion **tend à uniformiser** la concentration en particules : la conséquence **modère** la cause.*

Définition densité volumique n de particules (ou « concentration »)

$$dN \stackrel{\text{def}}{=} n \, d\tau$$

Attention : cette « concentration » n'a pas la même unité qu'en chimie.

Remarque : On observe facilement que la diffusion est un phénomène *d'autant plus lent que l'échelle spatiale considérée est grande*, comparé à la convection (et inversement : *d'autant plus rapide que l'échelle spatiale est petite*). Lorsque l'on souhaite homogénéiser l'odeur d'un parfum dans une pièce, on préfère agiter l'air pour que ça aille plus vite.

1.2. Débit de particules – Vecteur débit surfacique

Lorsqu'une tâche d'encre diffuse sur un buvard, on peut observer la migration des particules d'encre. Il y a transport, et si l'on repère une tranche de buvard on peut définir un **débit** de particules. Pour ce type de transport, on confond souvent les mots « débits » et « flux » (pour une définition rigoureuse, cf. chapitre d'introduction).

Définition du flux de particules à travers une surface

$$\delta N_{trav} \stackrel{\text{def}}{=} \Phi dt$$

Définition du vecteur densité de courant \vec{j}

$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \iint_S \vec{j} \cdot \vec{dS}$$

- ❖ Donner les unités de chaque grandeur, et expliquer leur signification sur un schéma.

2. Lois de la diffusion

L'objectif est ici de déterminer l'équation différentielle d'évolution de la concentration $n(\vec{r}, t)$ en particules. Sa résolution permet alors de prédire/décrire/comprendre le processus de diffusion.

Pour cela, on va se doter de deux lois :

- la première est **fondamentale** car elle est (assez) générale, son utilité n'est pas limitée à ce chapitre (cf. chimie) : c'est la loi de **conservation de la matière**
- la seconde est **phénoménologique** car issue d'observations expérimentales. Son domaine de validité est plus restreint, et limité à ce chapitre : c'est la **loi de Fick**

2.1. Bilan de particules : équation de conservation

Dans un premier temps, on considère la diffusion unidimensionnelle et unidirectionnelle de particules le long d'un cylindre rectiligne (section S) reliant deux réservoirs. Le type de particules et le type de support matériel (fluide ou solide) à l'intérieur duquel les particules diffusent ne sont pas précisés. Le réservoir de gauche est plus concentré en particules que celui de droite.

- ❖ Les particules diffusent entre les deux réservoirs du fait de la différence de concentration. Dans quel sens est orienté le flux de particules ?
- ❖ En considérant une tranche élémentaire du cylindre, faire un bilan de particules, i.e. écrire que le nombre de particules se conserve : « l'augmentation algébrique du stock est égale à ce qui entre moins ce qui sort ».
- ❖ Dans ce bilan, faire apparaître la densité volumique $n(x, t)$ et le vecteur densité de flux $\vec{j}(x, t)$, et en déduire l'équation locale de conservation.

Equation locale de conservation des particules

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

- ❖ Avez-vous déjà rencontré ce type de formules dans d'autres domaines de physique ?

Remarque : Cette loi de conservation du nombre de particules n'est valable qu'en l'absence de réactions chimiques. Lorsque de l'encre diffuse sur un buvard, si une partie du buvard a été imbibée par du « liquide effaceur », alors le nombre de particules d'encre ne sera pas conservé au cours du temps dans la zone imbibée à cause de la réaction chimique. Dans ce cas, il est alors possible d'ajouter un terme de création / destruction de particules dans l'équation locale de conservation.

2.2. Cas avec production et disparition de particules

Le nombre d'un certain type de molécules, d'atomes ou d'ions peut ne pas se conserver s'il y a réaction chimique ou nucléaire (si étude de la diffusion de nucléons par exemple). En présence de réactions chimiques, c'est l'élément chimique (et la masse) qui se conserve. En présence de réactions nucléaires, c'est l'énergie seule qui se conserve.

S'il y a réaction, des particules peuvent donc apparaître ou disparaître. Il faut alors adapter l'équation de conservation en faisant apparaître ces termes (NB : l'expression math de ces termes vous sera donnée par l'énoncé le cas échéant).

- ❖ On note les taux de production et de disparition de particules τ_p et τ_d (définis positifs). Les faire apparaître dans l'équation locale avec les bons signes. Préciser leur unité.

2.3. Loi phénoménologique de Fick

On dispose d'une équation scalaire et de 4 inconnues scalaires (n et \vec{j}). Il nous manque 3 équations scalaires reliant nos 4 inconnues. En traduisant mathématiquement les observations expérimentales ci-dessous, et en supposant la relation linéaire (« DL 1^{er} ordre »), on obtient la loi de Fick.

Les observations expérimentales montrent que :

- le flux de particules croît avec la non-uniformité de la concentration
- le flux de particules va des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées

Loi de Fick

(relation entre la cause et l'effet de la diffusion)

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

Remarque : La loi de Fick est dite *phénoménologique* car elle ne fait que décrire un phénomène, sans chercher à l'expliquer. Elle n'a pas de signification plus profonde que cela.

- ❖ Donner les unités de chaque terme.

$D > 0$ est le *coefficient de diffusion* ou *diffusivité*. Il dépend du matériau support et du type de particules. Dans les solides, l'ordre de grandeur est $D = 10^{-30}$ à $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Dans l'air (T = 273 K ; P = 1 bar)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
CO ₂	0,138.10 ⁻⁴
O ₂	0,178.10 ⁻⁴
CH ₄	0,196.10 ⁻⁴
H ₂ O	0,219.10 ⁻⁴
H ₂	0,611.10 ⁻⁴

Dans l'eau (T = 25°C)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
NaCl	1,9.10 ⁻⁹
Eau	3,0.10 ⁻⁹
Sucre	0,52.10 ⁻⁹

CO ₂ dans l'air (t = 15°C) P (mmHg)	D
751	0,163.10 ⁻⁴
364	0,337.10 ⁻⁴
309	0,413.10 ⁻⁴

Argon dans Argon (P = 1 bar) T (K)	D
327	0,212.10 ⁻⁴
295	0,180.10 ⁻⁴
273	0,158.10 ⁻⁴
195	0,083.10 ⁻⁴

Si le gradient de concentration est trop important, ou si le milieu est anisotrope, ou encore si le gradient varie trop rapidement dans le temps, alors la loi de Fick peut ne pas être valable.

2.4. Conséquence : Equation de la diffusion

Equation de diffusion

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

- ❖ Dans le cas unidimensionnel, utiliser Fick pour établir ce résultat
- ❖ Démontrer cette loi dans le cas général

3. Exploitations de l'équation de diffusion

3.1. Les phénomènes diffusifs sont irréversibles

Inverser le sens du temps ($t \rightarrow -t'$) ne laisse pas l'équation de diffusion invariante : *la diffusion est irréversible*.

3.2. Longueur et temps caractéristiques de diffusion

- ❖ Via un « raisonnement par ordre de grandeur » (ou par « analyse dimensionnelle »), établir le lien entre *longueur caractéristique* L_c et *temps caractéristique* τ_c de diffusion :

La diffusion est un processus lent à grande distance :

$$L_c^2 = D \tau_c$$

Remarque : A SAVOIR REFAIRE parfaitement

Il faut donc 4 fois plus de temps pour diffuser deux fois plus loin. Du sucre au fond d'une tasse à café met environ 3 semaines pour diffuser sur une distance de 3 cm à température ambiante... il vaut donc mieux agiter !

Notons qu'il met dix fois moins de temps pour diffuser sur 1 cm et mille fois moins de temps (30 min) pour diffuser sur 1mm : on voit donc que le phénomène de diffusion peut être un moyen de transport efficace sur de courtes distances, mais est inefficace sur de longues distances.

Remarque : Pour la convection, L_c et τ_c sont proportionnels. Aussi la convection est plus efficace que la diffusion à grande échelle spatiale, mais peut-être moins efficace à courte échelle spatiale.

3.3. Exemple de résolution de l'équation de diffusion

L'équation de diffusion contient une dérivée du 1^{er} ordre en temps et du 2^e ordre en position. Pour déterminer la solution d'une diffusion unidimensionnelle, il faut se doter de :

- **1 condition initiale** (relative à la dépendance temporelle)
- **2 conditions aux limites** (relatives à la coordonnée spatiale)

Il faut 6 conditions à la limite dans le cas tridimensionnel.

La solution générale dépendante du temps est généralement très difficile à établir. Dans le cas d'une goutte d'encre déposée sur un buvard, avec les conditions suivantes :

- $n(x, 0) = 0$ si $x \neq 0$ (C.I.)
- $n(\infty, t) = n(-\infty, t) = 0$ (C.L.)

la solution générale est une gaussienne de la position, de largeur croissante du temps :

$$n(x, t) = \frac{A}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

- ❖ Déterminer l'évolution avec le temps de la largeur à mi-hauteur $L(t)$ de la tâche de diffusion.

3.4. Cas stationnaire

- ❖ Résoudre l'équation de diffusion dans le cas unidimensionnel (traité depuis le début du cours) dans le cas *stationnaire*.

Conservation du flux

(« loi des nœuds »)

$$\text{div}(\vec{j}) = 0$$

$$\Phi(x) = \Phi(x + dx)$$

(en cartésien rectiligne unidim, à adapter dans les autres syst coordonnées)

4. Approche microscopique du phénomène de diffusion

A l'échelle microscopique, les particules sont animées d'un mouvement d'agitation thermique. A cause des chocs contre les particules voisines, une particule donnée suit une marche erratique. Son **libre parcours moyen** $\bar{\ell}$ est la distance moyenne qu'elle parcourt entre deux chocs. Soit v^* sa vitesse quadratique moyenne.

On peut donc écrire que la durée moyenne entre deux chocs est :

$$\tau = \frac{\bar{\ell}}{v^*}$$

Afin d'exprimer le coefficient de diffusion (déf à l'échelle macro) en fonction des paramètres v^* et $\bar{\ell}$ définis à l'échelle microscopique, on propose ci-dessous un modèle simplifié de marche au hasard 1D.

On considère un milieu dans lequel des particules ne peuvent se déplacer que sur un seul axe (Ox) en effectuant des sauts de longueur $\bar{\ell}$. Elles ne peuvent donc occuper que des sites situés aux abscisses $n\bar{\ell}$ ($n \in \mathbb{Z}$).

A l'instant $t = 0$, on place N_0 particules en $x=0$.

A chaque itération, une particule peut aller vers la droite ou vers la gauche avec la même probabilité $1/2$.

Entre $t=0$ et un instant t quelconque, une particule effectue un nombre de pas égal à $m = t/\tau$.

La probabilité pour s'être déplacée de p pas vers la droite après avoir fait m pas est :

$$\text{Pr}(p) = \frac{C_m^p}{2^m}$$

Pour $m \gg 1$, on a :

$$\text{Pr}(p) = \frac{C_m^p}{2^m} \approx \sqrt{\frac{2}{\pi m}} \exp\left(-\frac{1}{2m}(m-2p)^2\right)$$

La distance x correspondant à ces p pas est :

$$x = p \cdot \bar{\ell} - (m - p) \cdot \bar{\ell} = (2p - m) \cdot \bar{\ell}$$

On passe alors à une description continue. On suppose que les particules situées en x_n avec le modèle précédent sont en fait distribuées entre x_n et $x_n + \bar{\ell}$. On a donc une densité de particules par unité de longueur :

$$\frac{dN}{dx} = \frac{N_0 \cdot \text{Pr}(p)}{\bar{\ell}} \approx \frac{N_0}{\bar{\ell}} \sqrt{\frac{2\tau}{\pi t}} \exp\left(-\frac{\tau x^2}{2t\bar{\ell}^2}\right)$$

La comparaison avec l'expression du paragraphe 3.3 permet d'identifier :

$$D = \frac{\bar{\ell}^2}{2\tau} = \frac{1}{2} \bar{\ell} \cdot v^*$$

Remarque : Un calcul moins simplifié donne un facteur numérique exact de $1/3$ et non $1/2$.

En ordre de grandeur :

Expression de D en fonction des paramètres microscopiques

$$D \simeq \bar{\ell} v^*$$

AN : à la pression atmosphérique dans de l'air : $\bar{\ell} \simeq 10^{-7} m$; $v^* \simeq 500 m \cdot s^{-1}$.

Animations + manip :

- *Vidéo sur le phénomène de diffusion (illustrations gaz et liquide + animation agitation thermique)*
- *Manip diffusion encre dans agar-agar*

3. Thermodynamique

Le programme de thermodynamique de la classe de PC s'inscrit dans le prolongement de celui de la classe de PCSI : les principes de la thermodynamique peuvent être désormais écrits sous forme infinitésimale pour un système évoluant entre deux instants infiniment proches, d'une part dans le cadre de l'étude des machines thermiques avec écoulement en régime stationnaire et d'autre part dans le cadre de l'étude de la diffusion thermique. Les expressions des variations infinitésimales des fonctions d'état en fonction des variables d'état doivent être fournies pour les systèmes envisagés.

Ce thème contribue également à asseoir la maîtrise des opérateurs d'analyse vectorielle (gradient, divergence, laplacien) mais le formalisme doit rester au deuxième plan. Les mises en équations locales sont réalisées dans le cas de problèmes ne dépendant que d'une seule coordonnée d'espace en coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques. On admet ensuite les formes générales des équations en utilisant les opérateurs d'analyse vectorielle, ce qui permet d'aborder des situations plus variées en fournissant les expressions de la divergence et du laplacien.

Au travers des illustrations et des exemples traités, le professeur est invité à sensibiliser les étudiants à certains enjeux sociétaux liés par exemple aux questions d'économies d'énergie et de réchauffement climatique ; ceci est aussi l'occasion d'insister sur la notion de modèle en physique et plus généralement en sciences.

Dans la partie « **Diffusion de particules** », l'accent est mis sur le notion de bilan dans le cas où le phénomène de convection est négligé. Cette partie se termine par un modèle microscopique.

Notions et contenus	Capacités exigibles
3.2. Diffusion de particules	
Vecteur densité de flux de particules \mathbf{j}_N .	Exprimer le flux de particules traversant une surface orientée en utilisant le vecteur \mathbf{j}_N .
Bilans de particules.	Utiliser la notion de flux pour traduire un bilan global de particules. Établir l'équation locale traduisant un bilan de particules dans le cas d'un problème ne dépendant qu'une d'une seule coordonnée d'espace en coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques, éventuellement en présence de sources internes. Utiliser l'opérateur divergence et son expression fournie pour exprimer le bilan local de particules dans le cas d'une géométrie quelconque.
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, en régime stationnaire, la conservation du flux sous forme locale ou globale en l'absence de sources internes.
Équation de diffusion en l'absence de sources internes.	Établir l'équation de la diffusion en l'absence de sources internes. Utiliser l'opérateur laplacien et son expression fournie pour écrire l'équation de diffusion dans le cas d'une géométrie quelconque. Analyser une équation de diffusion en ordres 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. <u>Capacité numérique</u> : à l'aide d'un langage de programmation, simuler la marche au hasard d'un grand nombre de particules à partir d'un centre et caractériser l'étalement spatial de cet ensemble de particules au cours du temps.