

Transport de matière : 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 densité de courant associé

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

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 et de charge, 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

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

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**.

Le transport de masse par un fluide, ou le transport de charge par un au mouvement ordonné des électrons dans un fil de cuivre sont des phénomènes de type convectif. L'agitation d'une cuillère pour mélanger le sucre d'un café est un exemple de transport de particules par convection. Dans ces trois cas, il existe une cause macroscopique qui a pour conséquence un mouvement macroscopique des porteurs.

➤ Sur ces trois exemples, identifier les causes macroscopiques responsables du transport

Lorsqu'on observe un transport de particules sans action macroscopique extérieure, c'est que le « moteur » 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 pièce
- ions dans les piles et électrolyseurs
- constituants chimiques dans un bécher
- impuretés dopantes dans les semi-conducteurs

Cause et conséquence de la diffusion

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

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 : Lorsque l'on souhaite homogénéiser l'odeur d'un parfum dans une pièce, on préfère agiter l'air pour que ça aille plus vite, car on sait intuitivement que **le phénomène de diffusion est un phénomène plutôt lent à grande échelle**.

1.2. Débit de particules – Vecteur densité de courant associé

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

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

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

Définition du vecteur densité de courant \vec{j}

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

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 : c'est la loi de **conservation de la matière**. La seconde est **phénoménologique** car issue d'observations expérimentales. Son domaine de validité est beaucoup plus restreint : 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 à l'intérieur 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.

- Faire apparaître les taux de production et de disparition de particules τ_p et τ_d dans l'équation locale (définis positifs). 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

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 ce résultat

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, on établit le lien entre *longueur caractéristique* L_c et *temps caractéristique* τ_c de diffusion :

La diffusion est un processus lent à grande distance :

$$L_c = \sqrt{D \tau_c}$$

Remarque : Il faut être capable de retrouver cette relation à partir de l'équation de diffusion très rapidement.

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.

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*.
- Faire une analogie avec la loi d'ohm, en repérant les grandeurs jouant le rôle de potentiel électrique et du courant électrique.

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 \mathbf{j}_N .	Exprimer le débit de particules comme le flux du vecteur \mathbf{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.

Notions clefs (= détails du programme)

Savoirs :

- Définition densité volumique, flux, vecteur densité de flux
- Equation locale conservation des particules + termes création et disparition
- Loi Fick + signification physique
- Ordres de grandeur coefficient de diffusion (hiérarchie gaz, liquide, solide)
- Equation diffusion (irréversibilité, relation entre L_c et τ_c)

Savoirs faire :

- Effectuer bilan de particules (géométrie unidimensionnelle, cartésien, cylindrique, sphérique)
- En déduire équation locale de conservation
- Via Fick, en déduire l'équation de diffusion
- Retrouver la relation entre L_c et τ_c

Animations + manip :

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