Chap.1 – Diffusion de particules

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*. Le 'moteur' de ce processus est l'agitation thermique, et le transport des particules s'opère à l'échelle *microscopique*.

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***.

Les particules peuvent diffuser dans un gaz, un liquide ou un solide (agitation thermique existe toujours).
Exemples de diffusion de particules :
- diffusion d'encre dans l'eau ou sur un buvard
- parfum dans une pièce
- ions dans les piles et électrolyseurs
- impuretés dans les semi-conducteurs

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

Définition densité volumique n de particules

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

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

1.2. Flux de particules – Vecteur densité de courant

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 ***flux*** (ou ***débit***, ou ***courant***) de particules.

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.

Rappel : A tout débit on peut associer un ***vecteur densité de courant***

Définition du vecteur densité de courant

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

Lien avec l'échelle microscopique :

A l'échelle microscopique, on peut définir une « vitesse de dérive » des particules qui diffusent : ce n'est rien d'autre que la vitesse moyenne des particules en mouvement.

- Rappeler les expressions des vecteurs densité de courant suivants en fonction de cette vitesse d'ensemble :
  - courant de masse (méca flu)
  - courant électrique (électrocinétique)
  - courant de volume (méca flu)
- Par analogie avec les expressions précédentes, en déduire celle valable pour la diffusion particulaire.

1.3. Analogies avec d'autres phénomènes de transport

cf. ci-dessus. On verra aussi la diffusion thermique dans le prochain chapitre.

2. Lois de la diffusion

L'objectif est ici de déterminer l'équation différentielle d'évolution de la concentration $\boldsymbol{n}(\vec{\boldsymbol{r}}, \boldsymbol{t})$ 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* (issue d'observations expérimentales), son domaine de validité est 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
$$\frac{\partial \boldsymbol{n}}{\partial \boldsymbol{t}} + \boldsymbol{div}(\vec{\boldsymbol{j}}) = \mathbf{0}$$

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

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. 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 1er 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)
$$\vec{j} = -D\ \overrightarrow{grad}(n)$$

$D > 0$ est le *coefficient de diffusion* (en $m^2.s^{-1}$) 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}

Dans l'air (T = 273 K ; P = 1 bar)	D
CO_2	$0{,}138.10^{-4}$
O_2	$0{,}178.10^{-4}$
CH_4	$0{,}196.10^{-4}$
H_2O	$0{,}219.10^{-4}$
H_2	$0{,}611.10^{-4}$

Dans l'eau (T = 25°C)	D
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.

- Faire l'analogie avec la loi d'ohm locale.

2.4. Conséquence : Equation de la diffusion

- Dans le cas unidimensionnel précédent, utiliser la loi de Fick pour établir l'équation différentielle vérifiée par la concentration $n(x,t)$.

Equation de diffusion

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

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* et *temps caractéristique* de diffusion :

La diffusion est un processus lent à grande distance :

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

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 !

3.3. Exemple de résolution de l'équation de diffusion

L'équation de diffusion contient une dérivée du 1er ordre en temps et du 2^{e} ordre en position. Pour déterminer la solution, il faut se doter de :
- ***1 condition initiale*** *(temps)*
- ***2 conditions aux limites*** *(espace)*

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.

Notions clefs

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