

# Thermodynamique 8 : Diffusion de particules

École Centrale Pékin

2019-2020

Année 3

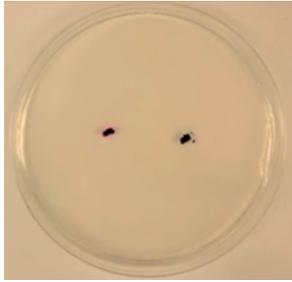
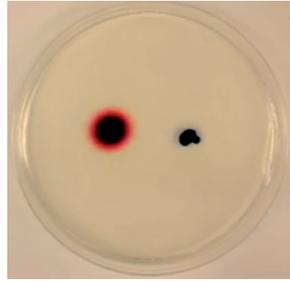
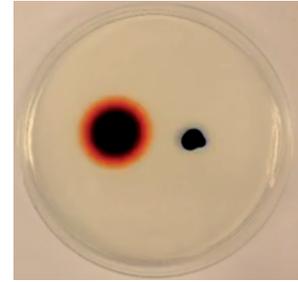
## Table des matières

<b>1</b>	<b>Phénoménologie</b>	<b>2</b>
1.1	Mise en évidence expérimentale . . . . .	2
1.2	Définition . . . . .	2
1.3	Pourquoi les particules bougent-elles ? . . . . .	2
1.4	Diffusion, Convection ou les deux ? . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Vecteur densité de courant de particules. Loi de Fick</b>	<b>5</b>
2.1	Vecteur densité de courant de particules . . . . .	5
2.2	Loi phénoménologique de FICK (1855) . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Bilan de particules</b>	<b>6</b>
3.1	Conservation de la matière en une dimension . . . . .	6
3.2	Conservation de la matière en trois dimensions . . . . .	8
3.3	Cas de sources ou de puits de particules . . . . .	9
3.4	Insuffisance de l'équation de conservation de la matière . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Équation(s) de diffusion</b>	<b>11</b>
4.1	Cas unidimensionnel (en géométrie cartésienne) . . . . .	11
4.2	Cas tridimensionnel . . . . .	12
4.3	Cas de sources et de puits de particules . . . . .	12
<b>5</b>	<b>Propriétés des phénomènes diffusifs</b>	<b>13</b>
5.1	Définition . . . . .	13
5.2	Exemple de la solution de l'équation de diffusion libre unidimensionnelle . . . . .	13
5.3	Propriétés . . . . .	15

# 1 Phénoménologie

## 1.1 Mise en évidence expérimentale

- On prend un gel (凝胶) dans lequel on place deux gouttes de colorants différents (l'un rouge, l'autre bleu). On observe que chaque colorant envahit le gel : cf. figures 1, 2 et 3. On dit que chaque colorant **diffuse** dans le gel car le transport des molécules de colorant a lieu dans un substrat (le gel) *macroscopiquement au repos*.<sup>1</sup>

FIGURE 1 –  $t = 0$ FIGURE 2 –  $t = t_1$ FIGURE 3 –  $t = t_2 > t_1$ 

Quantitativement, on constate que le rayon de chaque tache de colorant vérifie la loi suivante :

$$r(t) \propto \sqrt{t}$$

Ainsi le phénomène de diffusion est très rapide au départ (c'est-à-dire quand la tache est petite) et puis ralentit au cours du temps (lorsque la tache devient de plus en plus grande). On note d'autre part l'irréversibilité du phénomène (pas de retour en arrière).

## 1.2 Définition

On appelle diffusion de particules le transport de particules au sein d'un «milieu-support» (fluide ou solide), nommé *substrat*, **qui est sans mouvement macroscopique**.

Remarque : S'il y a mouvement macroscopique du substrat on parle de *transport par convection*.

Dans la vie de tous les jours, les phénomènes de diffusions dans les fluides sont souvent masqués par la convection.

## 1.3 Pourquoi les particules bougent-elles ?

Essayons de donner une interprétation qualitative au phénomène de diffusion.

Nous avons vu que la thermodynamique c'était l'étude des valeurs moyennes d'un système avec un grand nombre de degrés de liberté. On a donc défini la température à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules du système (gaz ou liquide).

Quand un fluide est au repos, la vitesse moyenne du fluide est nul  $\langle \vec{v} \rangle = 0$ .

Mais chaque particule a une vitesse différente en direction<sup>2</sup>. Donc même pour un fluide qui semble au repos, les particules qui le composent bougent en permanence et se déplacent dans tous le fluide.

1. Par opposition au phénomène de *convection* (对流)

2. en norme également mais si on est à l'équilibre thermodynamique, on sait que plus  $N$  est grand, plus les fluctuations autour de la vitesse moyenne seront faibles.

■ Prenons un récipient de volume  $V$  constitué d'un fluide macroscopiquement au repos. On note :

- $n_g(t)$  la densité de particules dans la moitié gauche du volume, et  $n_d(t)$  la densité de particules dans la moitié droite du volume.
- $V_1$  et  $V_2$  deux volumes de même taille, situé de part et d'autre du centre du système.
- $n_1 = n_g(0)$  et  $n_2 = n_d(0)$  les densités de particules initiales dans les deux compartiments.

On suppose à l'instant initial qu'il y a plus de particules à gauche qu'à droite :  $n_1 > n_2$ .

■ Pendant un temps  $dt$ , les particules présentes dans le volume  $V_1$  vont se déplacer aléatoirement vers la gauche ou vers la droite.

■ Pendant ce temps, le volume  $V_1$  reçoit des particules du volume situé à sa gauche.

■ De même pour le volume  $V_2$

■ Après  $dt$  la densité de particules dans les deux compartiments ont évolués.

Finalement on voit qualitativement que le mouvement aléatoire des particules dans un fluide au repos se traduit par un mouvement macroscopique des zones fortement peuplées vers les zones faiblement peuplées.

La diffusion des particules est un phénomène qui tend à uniformiser la densité des particules, exactement comme la diffusion de la chaleur.  
La diffusion est donc un phénomène irréversible qui génère de l'entropie.

#### 1.4 Diffusion, Convection ou les deux ?

Dans le vocabulaire courant, de nombreux phénomènes sont associés à la diffusion, alors qu'ils n'en sont pas :

- Diffusion d'un colorant dans l'eau. Habituellement, on dit que le colorant diffuse dans l'eau, alors qu'en réalité lorsque l'on dépose la goutte dans l'eau, on crée des mouvements dans le fluide. Le substrat n'est plus au repos, il y a convection !
- Diffusion de l'odeur dans l'air. De la même manière que l'exemple précédent, le substrat n'est pas au repos, donc les mouvements dominants seront des mouvements de convections.
- Diffusion de la chaleur. Très souvent, avec les fluides, lorsqu'il y a des inhomogénéités de température, on a un phénomène de convection qui apparaît. La vraie diffusion de la chaleur ne peut alors facilement s'observer que pour les solides (voir chapitre suivant) !

On peut citer différents domaines de la physique et/ou de la technologie dans lesquels la diffusion joue un rôle crucial :

- *Diffusion des molécules dans un solvant* : celle-ci joue un rôle très important dans la cinétique des réactions chimiques.
- *Diffusion des impuretés dans un solide* : citons par exemple le dopage des semi-conducteurs par des impuretés pour obtenir des composants utiles à la micro-électronique.
- *Diffusion des neutrons* : C'est crucial dans les applications des réactions nucléaires où les neutrons créés au cours de la fission d'un noyau d'uranium peuvent entraîner une réaction en chaîne.
- *Diffusion des molécules d'un gaz dans lui-même (on parle alors d'auto-diffusion)* : celle-ci contrôle la cinétique du retour à l'équilibre thermodynamique après une situation initiale présentant une densité inhomogène.

## 2 Vecteur densité de courant de particules. Loi de Fick

### 2.1 Vecteur densité de courant de particules

#### 2.1.1 Définition

Soient :

- $n(M, t)$  : le nombre de particules diffusées par unité de volume au point M, à la date  $t$  (**unité** :  $\text{m}^{-3}$ );
- $\vec{v}(M, t)$  : la vitesse des particules diffusées au point M à la date  $t$  (**unité** :  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

On définit le vecteur densité de courant de particules par la relation :

$$\vec{j}_N(M, t) \triangleq n(M, t)\vec{v}(M, t) \quad (\text{unité} : \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

#### 2.1.2 Interprétation

Le nombre  $dN(M, t)$  de particules diffusées qui traversent la surface infinitésimale  $d\vec{S}(M)$  (centrée sur M), compté positivement dans le sens de  $d\vec{S}$  est :

$$dN(M, t) = \vec{j}_N(M, t) \cdot d\vec{S}(M) \cdot dt$$

## 2.2 Loi phénoménologique de Fick (1855)

### 2.2.1 Énoncé et conditions de validité

- **Énoncé** :

On constate **expérimentalement** que le *vecteur densité de courant de particules*  $\vec{j}_N(M, t)$  et la *densité volumique de particules*  $n(M, t)$  sont liés par une **relation phénoménologique** dite «loi de FICK» :

$$\vec{j}_N(M, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}} n(M, t)$$

$D$  est une constante positive appelée *coefficient de diffusion* ou *diffusivité* des particules dans le substrat (**unité** :  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Le signe - rend compte du fait que les particules se dirigent des régions les plus peuplées vers les régions les plus démunies : le phénomène de diffusion tend à homogénéiser la répartition des particules.

- La loi de Fick est linéaire.

- **La loi de Fick est une loi de modération.** Elle tend à uniformiser la densité de particule. Si une cause crée une inhomogénéité dans la densité des particules, la loi de Fick va s'opposer à cette inhomogénéité. On peut faire un parallèle avec la loi de Lenz en électromagnétisme : Si l'on fait varier le champ magnétique dans un conducteur, un champ induit apparaît pour s'opposer à cette variation.
- La loi de Fick est une loi phénoménologique. Pour qu'elle soit applicable, il faut entre autre que la répartition des particules  $n(M, t)$  soit continue et que  $\overrightarrow{\text{grad}}(n(M, t))$  ne soit pas trop grand (si on a des concentrations de particules trop importantes, des non linéarités apparaissent dans le phénomène de diffusion).
- Le coefficient de diffusion  $D$  :
  - est en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . On l'appelle parfois le coefficient des peintres, car il donne le temps que met le système (de la peinture) pour s'étaler sur une certaine distance (la toile).
  - dépend du type de particules et du substrat sur lequel les particules diffusent (dans l'exemple d'introduction, les colorants étaient des espèces chimiques différentes, et donc leur diffusion dans le substrat était différente).
  - dépend de la température. En effet, on a vu qualitativement que la diffusion venait du mouvement aléatoire des particules à l'échelle microscopique. Si la température augmente, la vitesse d'agitation augmente, et donc la diffusion sera plus rapide. On peut donc en déduire que généralement dans la plupart des fluides, le coefficient de diffusion est une fonction croissante de la température.

### 2.2.2 Ordres de grandeur

■ Le tableau ci-dessous regroupe quelques données (aux températures usuelles). On retiendra essentiellement que

$$D_{\text{gaz}} \gg D_{\text{liquide}} \gg D_{\text{solide}}$$

Espèce diffusante	Substrat	D (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
Dihydrogène	air (CNTP)	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Vapeur d'eau	air (CNTP)	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Dioxyde de carbone	eau (liquide)	$1,2 \cdot 10^{-9}$
Or	argent (liquide)	$6,3 \cdot 10^{-9}$
Aluminium	Cuivre (solide)	$1,3 \cdot 10^{-30}$

■  $D$  croît avec la température  $T$  : l'agitation des molécules du substrat et donc les collisions des molécules du substrat avec les particules diffusées augmentent avec la température. La dépendance du coefficient  $D$  avec la température dépend du couple particule diffusée/substrat. Dans la plupart des exercices cependant, on considère que le coefficient de diffusion est constant.

## 3 Bilan de particules

### 3.1 Conservation de la matière en une dimension

On a introduit le vecteur  $\overrightarrow{j}_N(M, t)$  qui permet de traduire le mouvement des particules. On doit donc faire le décompte, dans un volume donné, des particules qui s'en vont et de celles qui rentrent dans le

volume.

Faisons un bilan de particules en une dimension

Or, le nombre de particules est conservé (il n'y a pas de création ou de destruction de particules).

On obtient alors **l'équation de conservation de la matière en une dimension** :

- En l'absence de source de production ou d'absorption des particules diffusées, la densité volumique de particules diffusées  $n(x, t)$  est reliée avec le vecteur densité de courant de particules :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial j_N}{\partial x}(x, t) = 0$$

### 3.2 Conservation de la matière en trois dimensions

- En l'absence de source de production ou d'absorption des particules diffusées, la densité volumique de particules diffusées  $n(M, t)$  est reliée avec le vecteur densité de courant de particules :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(M, t) + \operatorname{div} \vec{j}_N(M, t) = 0$$

**Remarque : Autres équations de conservation en physique**

### 3.3 Cas de sources ou de puits de particules

On rencontre des cas en physique (et en chimie) où les particules diffusées sont produites ou détruites. Citons :

- Un colorant que l'on injecte dans un fluide, avec un débit continu
- Une espèce chimique qui est consommée par le milieu (par exemple le dioxygène dans l'eau consommée par des bactéries).
- Une réaction nucléaire, par exemple :  ${}^6_3\text{Li} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^4_2\text{He}$  au cours de laquelle les espèces  ${}^6_3\text{Li}$  et  ${}^2_1\text{H}$  disparaissent tandis que  ${}^4_2\text{He}$  apparaît.
- Une absorption de neutrons par un noyau (dans les centrales nucléaires par exemple).

On introduit alors le **taux de création volumique de particules** au point  $M$ , à la date  $t$ , noté  $\sigma(M, t)$  défini comme suit :

Le taux de création volumique de particules au point  $M$ , à la date  $t$  noté  $\sigma(M, t)$  représente le nombre de particules diffusées produites par unité de volume et de temps au point  $M$  et à la date  $t$  (unité :  $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$\sigma(M, t) > 0$  lorsque les particules sont créées à la date  $t$  et au point  $M$ .

$\sigma(M, t) < 0$  lorsque les particules sont détruites à la date  $t$  et au point  $M$ .

Si il y a création (sources) ou destruction (puits) de particules, l'équation de conservation de la matière est modifiée :

- Dans le cas où il existe une densité volumique de création ou de destruction de particules  $\sigma(M, t)$

$$\frac{\partial n}{\partial t}(M, t) + \text{div} \vec{j}_N(M, t) = \sigma(M, t)$$

**Exercice : Déterminer un flux de particules avec une source**

On considère un cylindre infini d'axe  $\vec{e}_x$ , de rayon  $R$  suffisamment petit pour qu'on puisse considérer le problème unidimensionnel. Le cylindre est rempli d'eau et on considère qu'il existe une source  $\sigma(x, t)$  d'ions  $Cu^{2+}$  défini comme :

$$\sigma(x, t) = \sigma_0 \text{ pour } x \in [-d_0; d_0] \quad \sigma(x, t) = 0 \text{ sinon}$$

On mesure le débit  $\Phi(L)$  et  $\Phi(-L)$  de particules de  $Cu^{2+}$  à une distance  $x = L$ . On suppose le régime stationnaire atteint.

1. Déterminer  $j_n(x)$  en tout point du cylindre.
2. Exprimer  $\sigma_0$  sachant que  $\Phi(-L) = -\Phi(L)$ .

### 3.4 Insuffisance de l'équation de conservation de la matière

L'équation de conservation de la matière traduit seulement le fait que les particules n'apparaissent pas ou ne disparaissent pas au cours du temps (sauf si il y a des sources ou des puits de particules).

Seulement avec cette équation, une densité de particules qui augmente en un point et qui appauvrit les particules autour semble possible.

Ce qu'il manque ici, c'est comme pour le second principe de la thermodynamique, une équation qui donne le sens de propagation. Elle est ici donnée par **la loi de Fick**, qui nous dit dans quel sens doivent se déplacer les particules. Comme pour la fonction entropie, on doit admettre une relation expérimentale qui nous donne le sens de variation des grandeurs.

## 4 Équation(s) de diffusion

### 4.1 Cas unidimensionnel (en géométrie cartésienne)

- On se place dans le cas *unidimensionnel en géométrie cartésienne* : les grandeurs ne sont fonction que d'un seul paramètre d'espace noté  $x$  ( $n(M, t) = n(x, t)$  et  $\vec{j}_N(M, t) = \vec{j}(x, t)$ ).
- En l'absence de source de production ou d'absorption des particules diffusées, la densité volumique de particules diffusées  $n(x, t)$  est solution de l'équation de diffusion scalaire à une dimension :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x, t)$$

En effet,

## 4.2 Cas tridimensionnel

- En l'absence de source de production ou d'absorption des particules diffusées, la densité volumique de particules diffusées  $n(M, t)$  est solution de l'équation de diffusion scalaire à trois dimensions :

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

En effet,

## 4.3 Cas de sources et de puits de particules

### 4.3.1 Équation de diffusion modifiée : cas tridimensionnel

- En présence d'une «source» ou d'un «puits» de particules diffusées modélisés par un taux de création volumique  $\sigma(M, t)$ , la relation suivante exprime un bilan local du nombre de particules diffusées :

$$\operatorname{div} \vec{j}_N(M, t) + \frac{\partial n}{\partial t}(M, t) = \sigma(M, t)$$

- Sous ces hypothèses, la densité volumique de particules diffusées  $n(M, t)$  est solution de l'équation de diffusion scalaire à trois dimensions :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(M, t) = D\Delta n(M, t) + \sigma(M, t)$$

## 5 Propriétés des phénomènes diffusifs

### 5.1 Définition

Toute équation aux dérivées partielles de la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t}(M, t) = D\Delta f(M, t)$$

est dite équation de diffusion (même s'il ne s'agit pas de diffusion de particules!).

Nous avons rencontré  $\vec{\Delta} \vec{j} - \gamma\mu_0 \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \vec{0}$  (effet de peau) en électromagnétisme par exemple.

### 5.2 Exemple de la solution de l'équation de diffusion libre unidimensionnelle

• Reprenons l'exemple du point de colorant placé dans le gel au début du chapitre : la tache de colorant s'élargit progressivement sous l'effet de la diffusion. Pour modéliser cette expérience, adoptons un modèle unidimensionnel : la densité en particules colorées  $n$  ne dépend que  $x$  et du temps  $t$ . La densité  $n(x, t)$  vérifie l'équation de diffusion unidimensionnelle :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x, t)$$

- On se donne les conditions :
  - $n(x, 0) = 0$  si  $x \neq 0$  ;
  - $n(0, 0)$  est "très grand"<sup>3</sup>
  - aux limites :  $n(+\infty, t) = n(-\infty, t) = 0$  car le colorant progresse à vitesse finie.
- Dans ces conditions, on peut montrer que la solution de l'équation de diffusion est :

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

où  $A$  est une constante dépendant du nombre de particules de colorant déposées dans le gel.

Idée de la démonstration (hors programme) :

3. On peut en fait modéliser mathématiquement la condition initiale par une distribution de Dirac  $\delta(x, t)$ .

- La représentation graphique de la solution est donnée sur la figure 4.

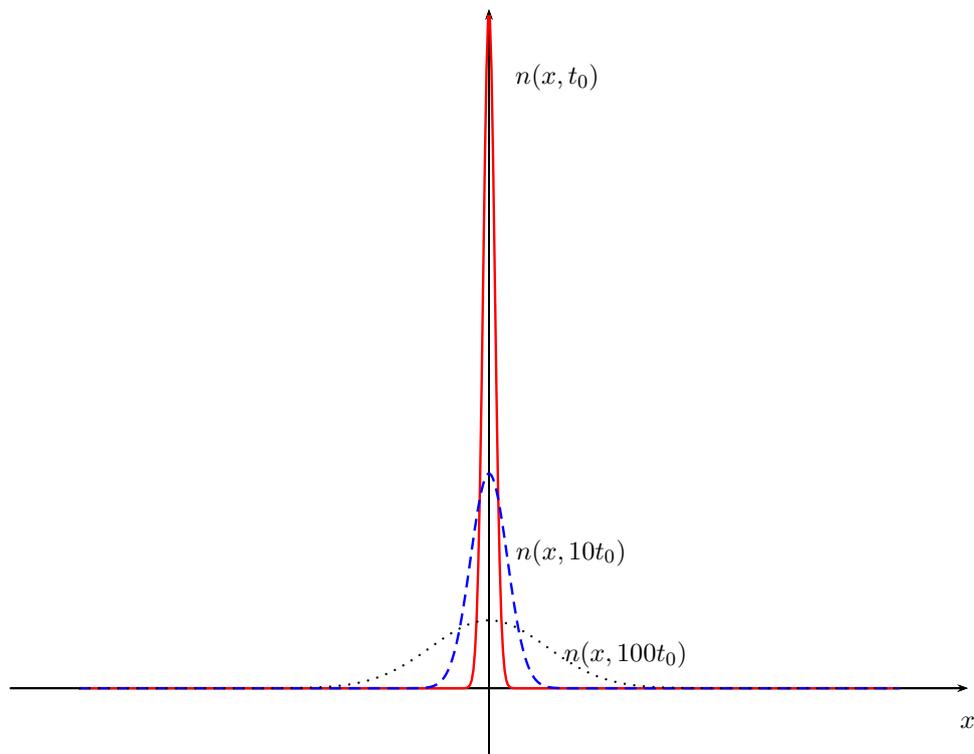


FIGURE 4 – Courbes  $x \rightarrow n(x, t)$  pour différentes valeurs de  $t$

- Nous pouvons définir la largeur  $L(t)$  de la tache à l'instant  $t$  par :

$$n\left(\frac{L}{2}, t\right) = \frac{n(0, t)}{2} \text{ qui mène à } L(t) = 4\sqrt{\ln(2)}\sqrt{Dt}$$

Cette largeur croît comme la racine carrée du temps comme annoncé au début de ce chapitre.

### 5.3 Propriétés

#### ■ Linéarité

**Si la loi de Fick est valable, l'équation de diffusion est une équation linéaire.**

#### ■ Irréversibilité du phénomène de diffusion

La diffusion est une transformation spontanée du système, qui ne peut pas s'inverser : on n'observe jamais d'appauvrissement des zones déjà pauvres en particules. L'équation de diffusion doit donc être en accord avec cette irréversibilité. Considérons  $\tilde{n}(x, t') \triangleq n(x, -t)$ . On a alors :

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t}(x, t) = -D \frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial x^2}(x, t)$$

Cette dernière équation ne correspond plus à l'équation de diffusion. On dit que l'équation de diffusion n'est pas laissée invariante par le changement  $t \rightarrow -t$  ce qui est la marque de l'irréversibilité.

#### ■ Unicité de la solution

La solution de l'équation de diffusion est unique mais il faut connaître :

- une condition initiale :  $n(M, t_0)$  en tout point M d'un volume  $\mathcal{V}$  défini comme l'intérieur d'une surface fermée  $\Sigma$  ;
- des conditions aux limites : on doit connaître  $n(M, t)$  (ou des dérivées spatiales) en tout point M de la surface  $\Sigma$  et pour toute date  $t$ .

#### ■ Longueur et temps caractéristiques associés au phénomène

- Si  $T$  désigne le temps caractéristique du phénomène de diffusion et  $L$  son extension spatiale caractéristique alors :

$$L \sim \sqrt{DT}$$

- La diffusion n'est efficace qu'aux petites échelles.

En effet,



Exemple :

Combien de temps faut-il en ordre de grandeur, pour qu'un morceau de sucre diffuse dans une tasse à café sur une hauteur caractéristique  $L = 3 \text{ cm}$  ? Et pour  $L = 3 \mu\text{m}$  ?

On donne  $D_{\text{sucre dans le café}} = 0,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .