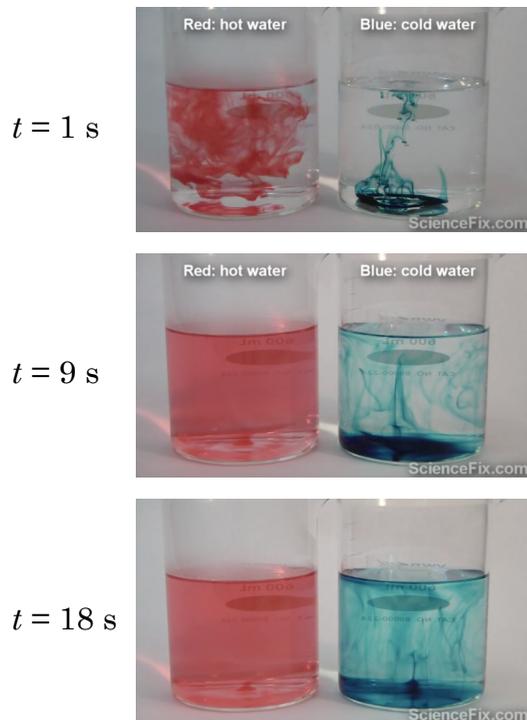


5 PHÉNOMÈNES DE DIFFUSION

5.1 Diffusion de particules

5.1.1 Mise en évidence expérimentale

On verse une goutte de colorant dans deux flacons remplis d'eau chaude et d'eau froide :



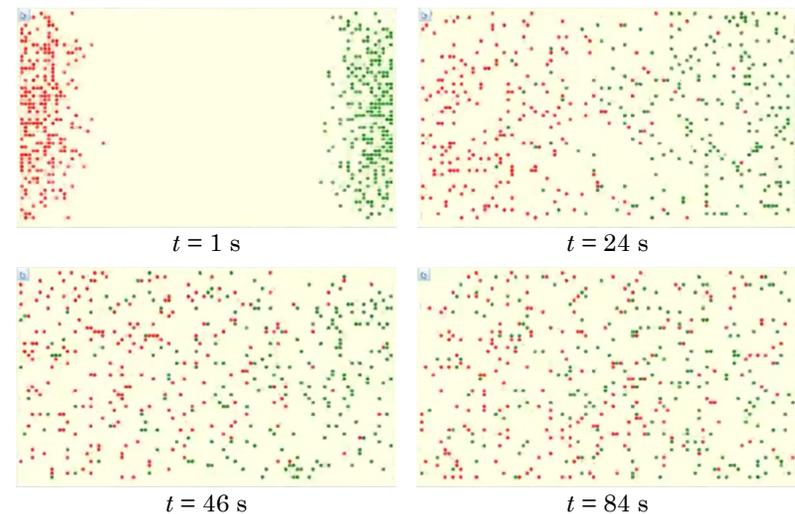
Autres expériences :

http://www.youtube.com/watch?v=sfCkUN_ca7I

- transport diffusif

La diffusion est un phénomène de transport de particules sans mouvement macroscopique.

Ce transport se produit dans un système initialement hors d'équilibre, des régions riches en particules vers les régions pauvres en particules : la diffusion tend à rendre homogènes les concentrations des particules.



On remarque par ailleurs que les processus de diffusion sont plus rapides quand la température est plus élevée. Le moteur de cette diffusion est d'origine microscopique et lié à l'agitation thermique

- transport convectif

La convection correspond à un mouvement en bloc de particules fluides qui ont une vitesse d'ensemble, macroscopique. Elle est due à des différences de densité dans les fluides et fait donc intervenir la poussée d'Archimède. La convection est plus efficace (rapide) que diffusion et implique des déplacements à grande échelle (par comparaison à la diffusion).



Les phénomènes de convection sont très courants dans la nature et sont observables à différentes échelles : casserole, atmosphère, océans, manteau terrestre (→ tectonique des plaques).

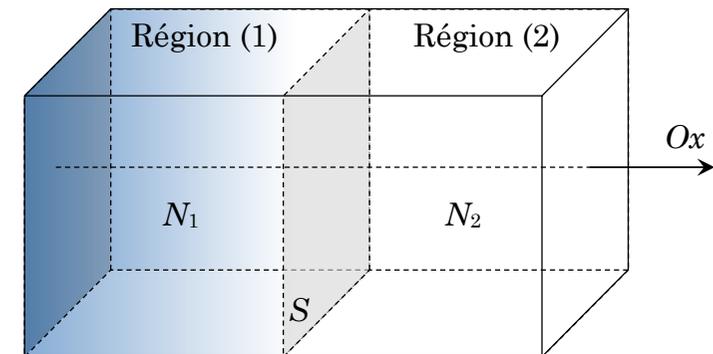
Dans ce chapitre, nous nous limiterons aux mécanismes de diffusion des particules (on suppose que le système est sans mouvement macroscopique).

5.2 Description microscopique de la diffusion

On considère un volume fermé contenant N particules. On suppose, pour simplifier, que les particules (atomes, molécules, ions) ont toutes leurs vitesses dirigées parallèlement à un axe Ox .

5.2.1 Flux et densité de courant de particules

On considère l'axe des x séparé en deux régions 1 et 2 et on va supposer que la région 1 est plus concentrée en particules que la région 2 : $N_1(t=0) > N_2(t=0)$



À chaque instant, on a conservation du nombre total de particules : $N_1(t) + N_2(t) = N$

Que va-t-on observer ?

La diffusion va entraîner une migration des particules diffusantes de la région (1) vers la région (2) à travers la surface médiane d'aire S .

Soit $N_2(t)$ le nombre de particules dans la région (2) à l'instant t . Entre les instants t et $t + dt$, il y a diffusion de particules de la région (1) vers la région (2) :

$$N_2(t + dt) = N_2(t) + dN_2$$

dN_2 représente le nombre de particules échangées pendant l'intervalle de temps dt . Il est aisé d'admettre que dN_2 sera proportionnelle à l'aire de la surface d'échange S et à l'intervalle de temps dt .

On peut alors écrire :

$$dN_2 = J_N S dt > 0$$

J_N est appelé **densité de courant de particules**. En général, J_N dépend de la position et du temps :

$$dN_2 = J_N(x,t) S dt$$

$$[J_N] = L^{-2} T^{-1} \text{ en } m^{-2} s^{-1}$$

Avec la conservation du nombre total de particules :

$$dN_1 = - dN_2 = - J_N(x,t) S dt$$

Remarque :

Les signes + et - sont purement conventionnels et dépendent du choix du sens positif du déplacement.

On peut généraliser ces résultats en introduisant :

- la densité de courant (vectorielle) $\vec{J}_N(x,t)$
- la notion de surface orientée $\vec{S} = S \vec{n}$

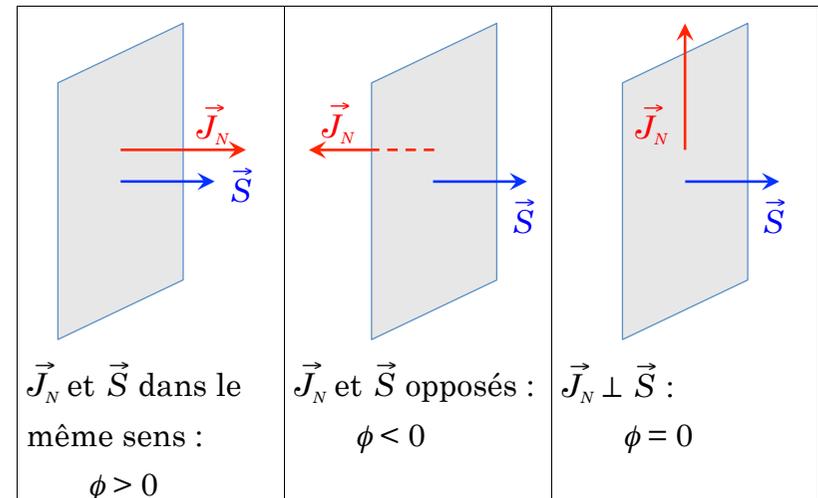
On définit alors le flux de particules ϕ_N diffusées à travers la surface S par unité de temps :

$$\phi_N = \iint_S \vec{J}_N \cdot d\vec{S}$$

ϕ_N : grandeur scalaire exprimée en s^{-1}

Quand \vec{J}_N et $d\vec{S}$ sont constants sur toute la surface S , le calcul de ϕ_N se résume à :

$$\phi_N = \vec{J}_N \cdot \vec{S}$$



5.2.2 Flux massique et densité de courant de masse

Les considérations précédentes sont transposables en considérant les flux et densités de courant massique.

Dans ce cas, le flux massique est défini par :

$$\phi_m = \iint_S \vec{J}_m \cdot d\vec{S}$$

Φ_N : grandeur scalaire exprimée en kg s^{-1}

J_m : grandeur exprimée en $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$

La perte de masse de la région (1) s'exprime alors de la manière suivante :

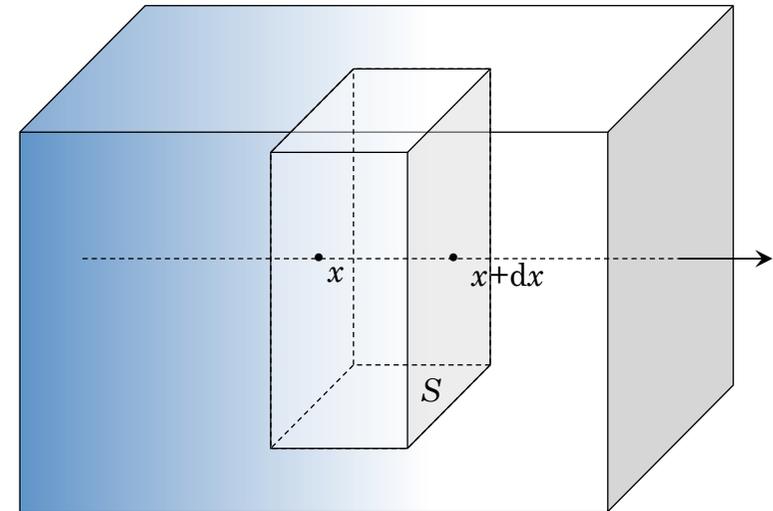
$$dm_1 = -\phi_m \cdot dt$$

Le signe "-" est important car il a un sens physique essentiel : il indique que la masse présente dans le compartiment #1 diminue au cours du temps, le flux massique ϕ_m étant positif compte tenu du choix arbitraire du sens positif de parcours.

5.2.3 Bilan de matière

Soit une région de l'espace dans laquelle des particules sont en mouvement.

On considère le système **ouvert** de volume dV constitué d'un parallélépipède compris entre deux surfaces parallèles d'aire S et situées aux abscisses x et $x + dx$:



Soit $N(t)$ le nombre de particules contenues dans dV à l'instant t .

La densité particulaire $n(x,t)$ ou nombre de particules par unité de volume est définie par :

$$n(x,t) = \frac{N(t)}{dV} = \frac{N(t)}{S dx}$$

Le système contient :

- $N(t) = n(x,t) S dx$ particules à l'instant t
- $N(t + dt) = n(x,t + dt) S dx$ particules à l'instant $t + dt$.

Entre ces deux instants, le nombre de particules a varié de la quantité :

$$dN = N(t + dt) - N(t) = [n(x,t + dt) - n(x,t)] \cdot S dx$$

En effectuant un développement limité à l'ordre 1, on peut écrire :

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

d'où :

$$dN = \frac{\partial n}{\partial t} S dx dt$$

Cette variation du nombre de particules dans le volume dV est égale à la différence entre le nombre de particules entrées (E) et le nombre de particules sorties (S) :

- en x : $J_N(x,t) S dt$
 - > 0 (E) si les particules vont de gauche \rightarrow droite
 - < 0 (S) si les particules vont de droite \rightarrow gauche
- en $x + dx$: $-J_N(x + dx,t) S dt$
 - > 0 (E) si les particules vont de droite \rightarrow gauche
 - < 0 (S) si les particules vont de gauche \rightarrow droite

Au total, en ajoutant les deux contributions :

$$dN = J_N(x,t) S dt - J_N(x + dx,t) S dt = -\frac{\partial J_N}{\partial x} dx S dt$$

En effectuant un développement limité à l'ordre 1, on peut écrire :

$$J_N(x + dx,t) = J_N(x,t) + dx \frac{\partial J_N}{\partial x}$$

d'où :

$$dN = -\frac{\partial J_N}{\partial x} dx S dt$$

donc, en comparant les deux expressions de dN :

$$dN = \frac{\partial n}{\partial t} S dx dt = -\frac{\partial J_N}{\partial x} dx S dt$$

d'où, finalement :

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

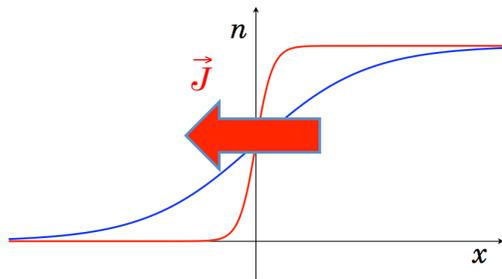
Cette équation de conservation, également appelée équation bilan locale, relie la variation spatiale de densité de courant de particules à la variation temporelle de la densité particulaire.

5.2.4 Loi de Fick, coefficient de diffusion

- Le phénomène de diffusion cesse aux échelles mésoscopique et macroscopique quand la concentration est homogène.

L'agitation brownienne des particules persiste : on a un équilibre dynamique. Aux échelles d'observation méso- et macroscopique, les fluctuations de concentration sont négligeables (cf. § 4.1).

- De plus, on peut raisonnablement supposer que plus le gradient de concentration est élevé, plus le phénomène de diffusion sera important.
- La densité de courant de particules est opposée au gradient de concentration.



Sur la figure ci-dessus, les courbes représentent deux gradients de concentration : un fort (en rouge) et un faible (en bleu)

La 1^{ère} loi de Fick s'exprime donc ainsi :

$$J_N(x,t) = -D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}$$

Le coefficient D est appelé coefficient de diffusion ; par définition, il est positif.

- Dimension, ordres de grandeur

$$[D] = L^2 T^{-1} \quad \text{en } m^2 s^{-1}$$

Phase	gaz	liquide	solide	solide	solide
Support	gaz	liquide	Fe	Fe	Fe
Phase diffusante	gaz	liquide	C	C	C
T (°C)			25	500	800
D (cm ² s ⁻¹)	1 à 10 ⁻¹	10 ⁻⁵	4 10 ⁻¹⁷	3 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁶

5.2.5 Équation de la diffusion

- En combinant la loi de Fick et l'équation bilan locale, on obtient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \right) = 0$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} = 0$$

Cette équation, obtenue en supposant que D est indépendant de la concentration (et donc *a priori* de x) est appelée équation pilote de la diffusion.

Remarque :

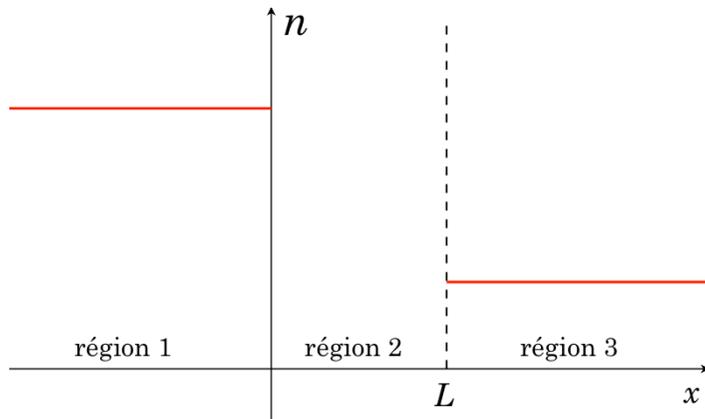
L'équation de diffusion n'est pas invariante par renversement du temps : si on change t par $-t$, on n'obtient pas la même équation.

→ Les phénomènes diffusifs sont intrinsèquement irréversibles

Applications

- régime stationnaire

On considère une situation stationnaire – pour laquelle n et J_N sont indépendantes du temps – décrite par la figure ci-dessous :



- Les concentrations respectives dans les régions #1 et #3 sont maintenues constantes de telle sorte que :

$$n(x \leq 0, t) = n_1 ; n(x \geq L, t) = n_3$$

- La condition de situation stationnaire dans les 3 régions s'exprime sous la forme :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0 \quad \text{avec } i = 1, 2, 3$$

- On suppose que dans la région #2, la densité de courant de particules est constante et uniforme.

$$J_2 \text{ uniforme} \rightarrow \frac{\partial J_2(x, t)}{\partial x} = 0$$

D'après l'équation de conservation, on en déduit que :

$$\frac{\partial n_2(x, t)}{\partial t} = 0 \quad \text{pour } 0 < x < L$$

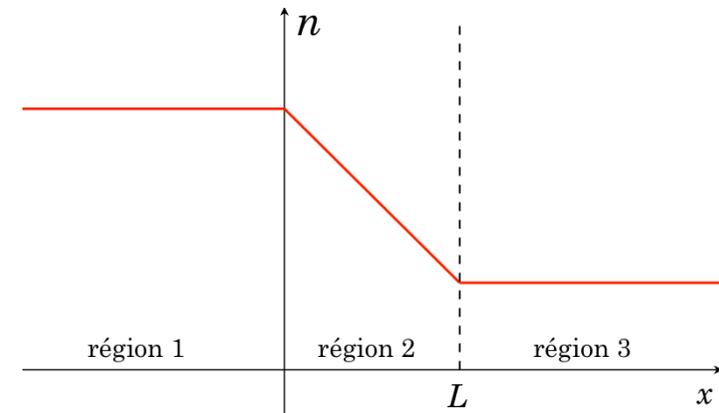
$$J_2 \text{ constant} \rightarrow \frac{\partial n_2(x, t)}{\partial x} = C^{te}$$

→ $n_2(x, t)$ est une fonction affine de x .

D'après les conditions aux limites en $x = 0$ et $x = L$, on en déduit :

- $n_2(x, t) = n_1 + (n_3 - n_1)x/L$ pour $0 \leq x \leq L$

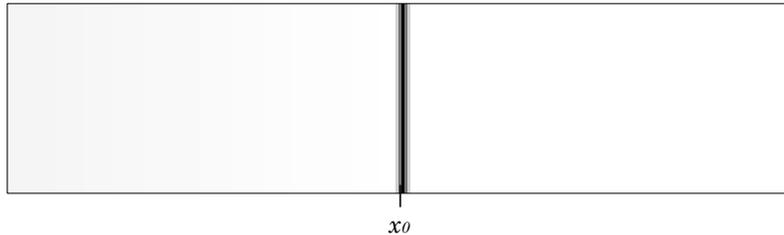
- $J_2 = -D \frac{\partial n_2(x, t)}{\partial x} = D(n_1 - n_3)/L$



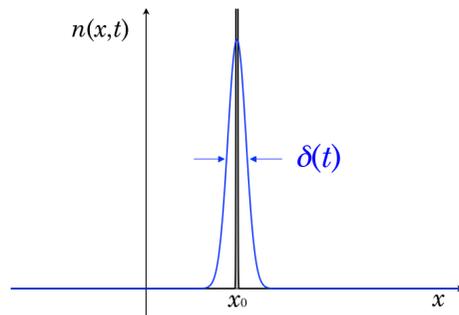
La concentration varie linéairement avec la longueur.

• **Étalement du zone de forte concentration au cours du temps**

On suppose qu'à l'instant $t = 0$, toutes les particules (quantité Q) sont concentrées à l'abscisse x_0 .



Sous l'effet des phénomènes de diffusion, cette région de forte concentration va s'étaler. À l'instant t , les particules sont localisées dans une région de largeur $\delta(t)$:



L'élargissement $\delta(t)$ dépend a priori :

- du temps (T)
- du coefficient de diffusion ($L^2 T^{-1}$)

Par analyse dimensionnelle, on peut montrer que :

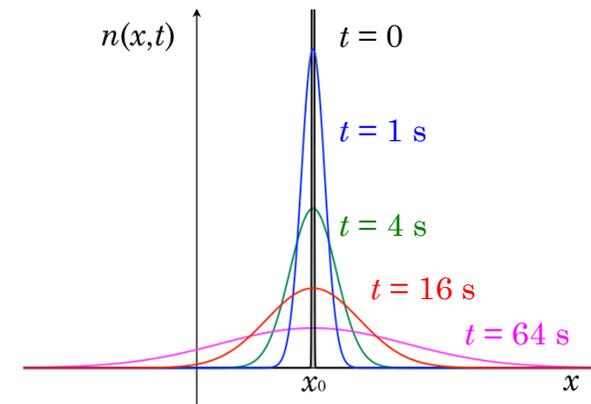
$$\delta(t) = f(D,t) = \sqrt{Dt}$$

Cette expression permet d'évaluer l'évolution de la dispersion d'une substance dans une autre (de même nature : solide-solide, ...) en fonction du temps.

La résolution (*hors programme*) de l'équation de la diffusion (§ 5.2.5) a pour solution analytique :

$$n(x,t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right)$$

Un tel étalement est schématiquement représenté sur la figure suivante :



Un bel exemple de ce type de diffusion est visible à l'adresse suivante :

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d5/Diffusion_v2_20101120.ogv