

J.COURTIN

PSI — LYCÉE V.HUGO

# Diffusion de particules

## Objectifs :

- Diffusion de particules (Loi de Fick)
- Eq° de conservation et bilans
- Applications

## Révision 1ère année :

- Calcul de débit et de flux
- Les échelles du fluide thermodynamique
- élément de surface vectoriel



# I - Diffusion de particules

## 1 - les mécanismes de transport de la matière

Différents mécanismes physiques permettent le transport de la matière :

- **Déplacement** d'un système ...
- **Convection** : la matière se déplace au sein d'un fluide. Cela se produit en raison de l'entraînement par le fluide en mouvement (advection) ou du fait d'une densité différente [poussée d'Archimède]. Les processus peuvent être très complexes et relèvent de la mécanique des fluides.
- **Diffusion** : les particules s'éparpillent en raison de mouvements erratiques c-à-d aléatoires comme l'agitation microscopique des molécules [Mouvement brownien → Einstein]  
Toutefois la diffusion peut avoir lieu dans tous les milieux comme les solides → réalisation de semi-conducteur par dopage [bore phosphore].

C'est ici la **diffusion de particules** que l'on veut modéliser c'est à dire le déplacement intrinsèque des particules au sein d'un milieu sans qu'aucun mouvement macroscopique du milieu n'y participe.

### **Phénoménologie de la diffusion :**

La phénoménologie de la diffusion est simple à comprendre. Les particules sont rendues mobiles en raison de leur agitation microscopique et échangent de place avec les particules propre au milieu de façon aléatoire. Elle diffusent ainsi statistiquement des zones où elles sont fortement concentrées vers les zones voisines où elles sont moins concentrées.

Si la concentration tend à devenir homogène, la diffusion s'arrête car les particules ne font que s'échanger.



## Exemple de Convection :

**L'encre est clairement transportée par le fluide.**  
Ce phénomène est ici bien plus rapide que la diffusion



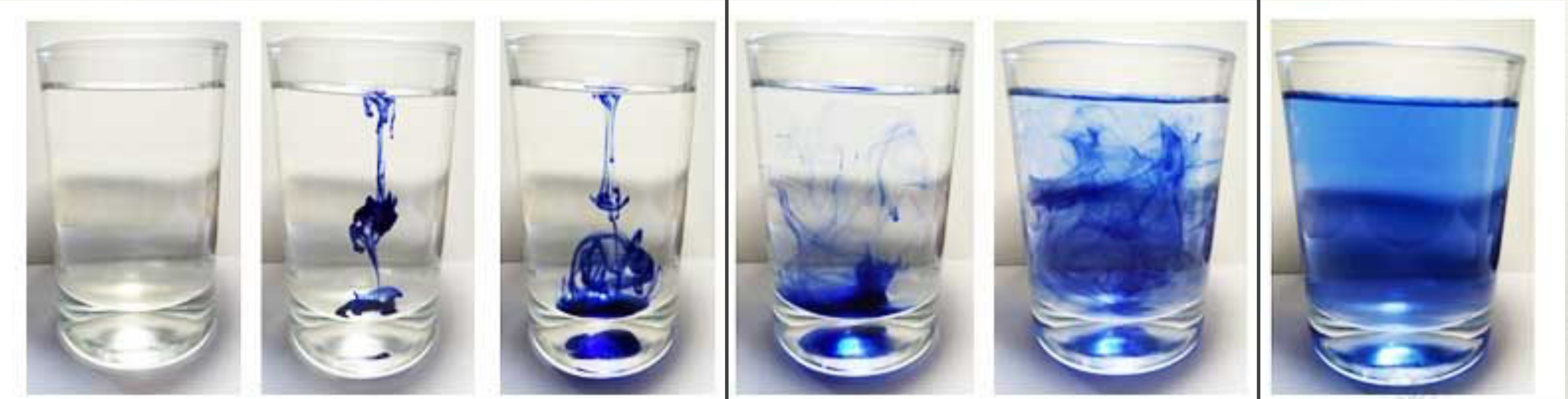


Transport de matière :

Convection pure

Convection & Diffusion

Diffusion pure



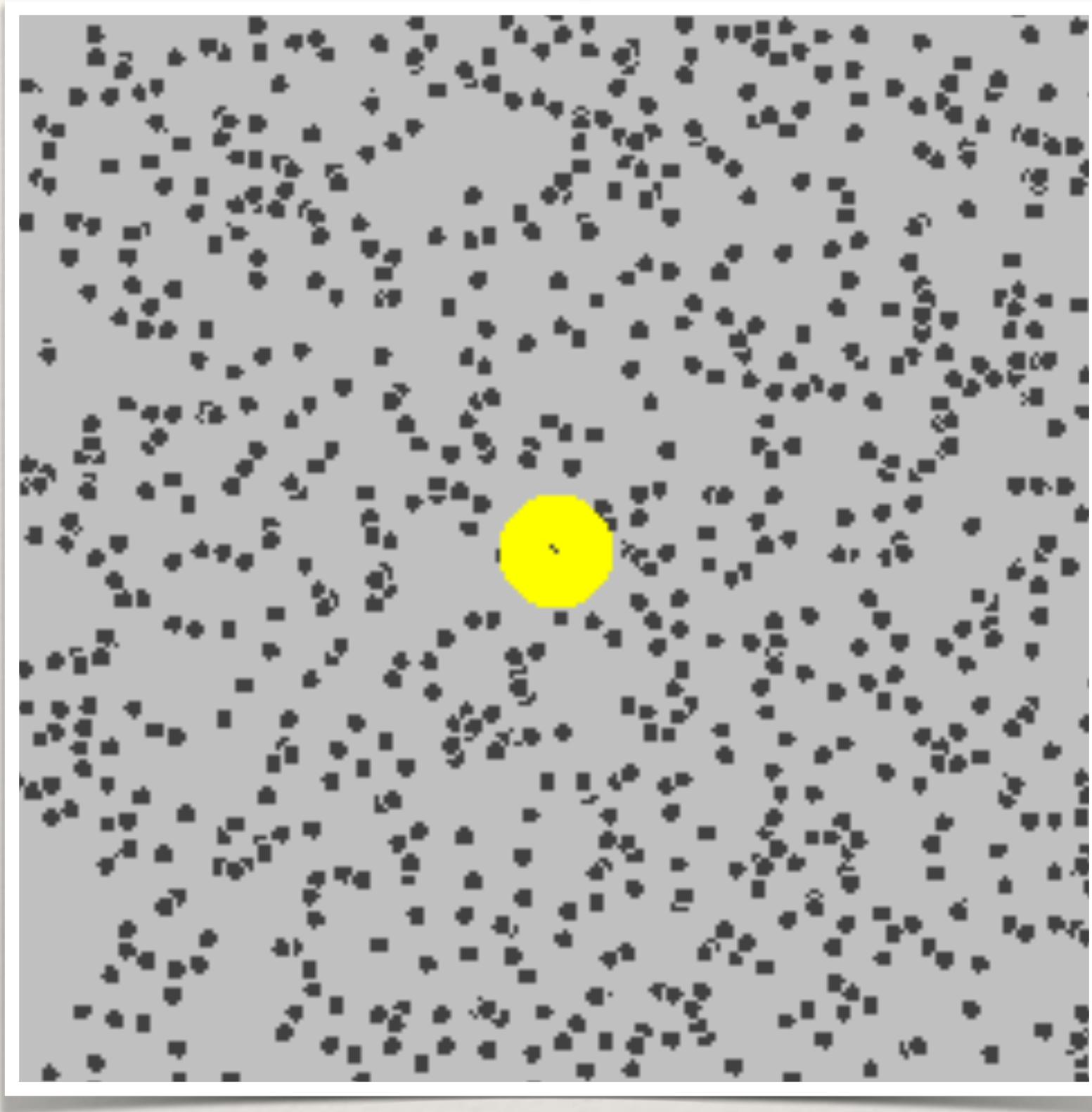
*An Ink Drop Gradually Dissolves into a Glass of Water by DIFFUSION*





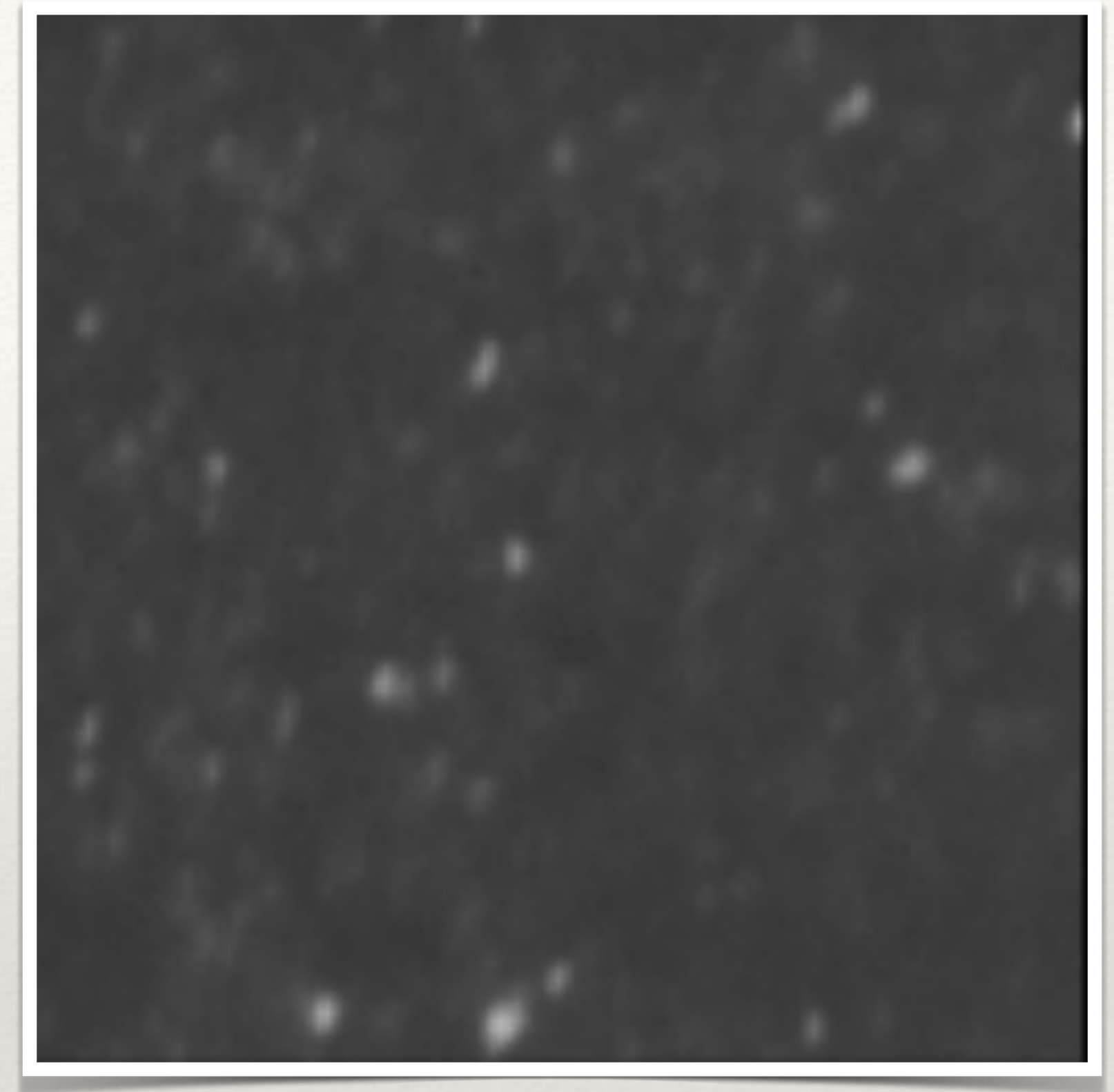
# Le mouvement brownien a été interprété par Einstein comme preuve indirecte de l'existence de l'atome

—> des « grains de matière » du courant atomiste par opposition au courant énergétiste qui pensait la matière comme un continuum (~ fluide)



Simulation des chocs produits par des molécules d'eau sur un grain de pollen microscopique

— Observation historique de Brown —



Mouvement de sphères (20 nm de diamètre) de latex fluorescentes dans de l'eau.

**Les deux points de vue se rejoignent à l'échelle mésoscopique**



## Exemple de diffusion :

Le dibrome est plus dense que l'air, mais l'agitation thermique le fait se diffuser vers le haut du tube (sans effet de transport advectif : tube fermé).

On peut ainsi s'attendre à trouver une distribution de Boltzmann  
(cf atmosphère isotherme 1ère année)

Le dibrome ne sera ainsi jamais homogène sur toute la colonne  
mais on converge vers un équilibre thermodynamique local

La densité de dibrome  $n(z)$  est une fonction de l'altitude

Diffusion pure



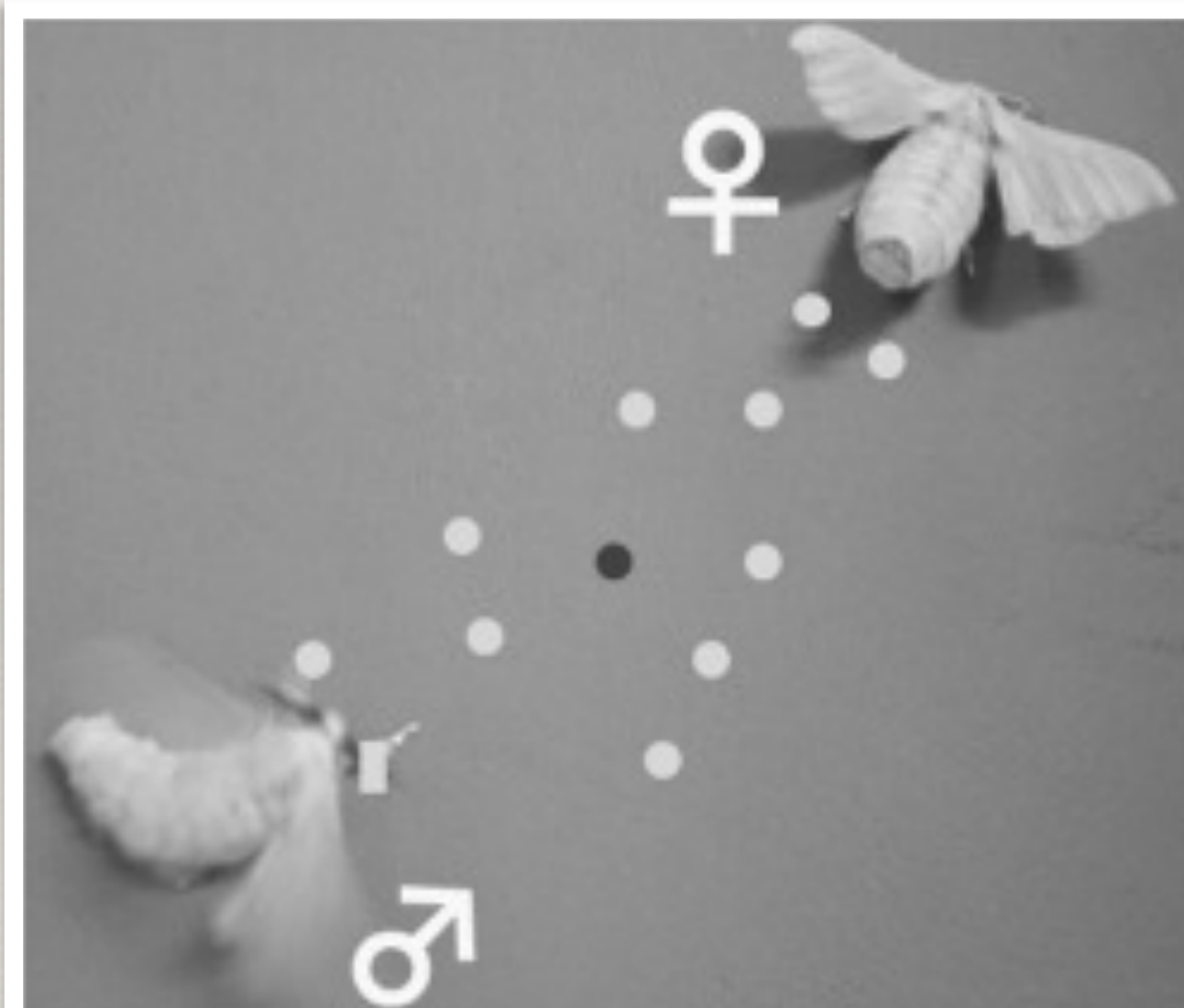
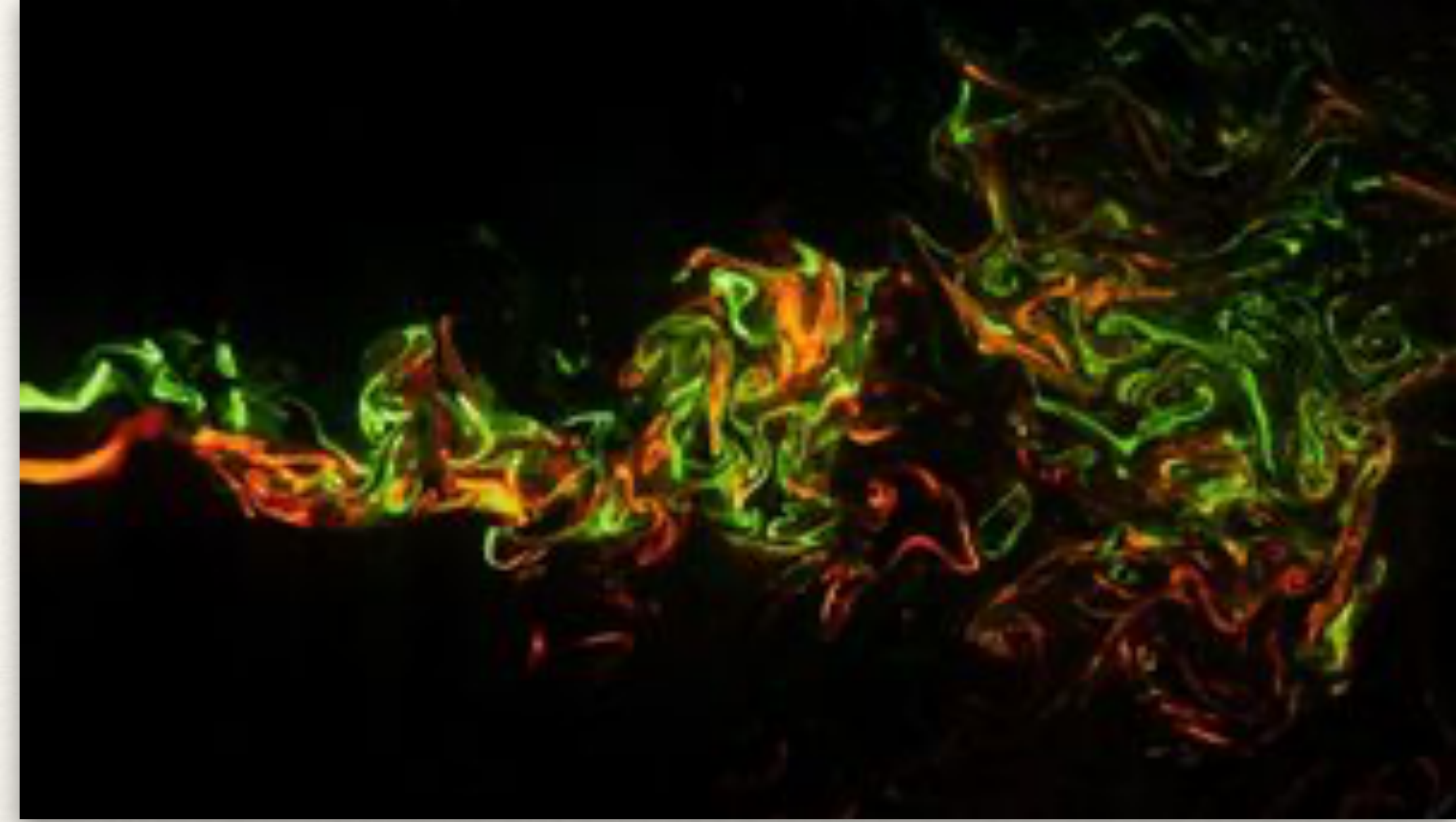
Diffusion du dibrome gazeux dans l'air



## Exemple de diffusion :

La femelle du BOMBYX (ver à soie) des phéromones sexuelles sur une dizaine de kilomètres.

Les vents accentuent par advection le transport de la phéromone.



● **Bombykol**  
(*E, Z*)-10, 12-hexadécadien-1-ol



● **Bombykal**  
(*E, Z*)-10, 12-hexadécadienal

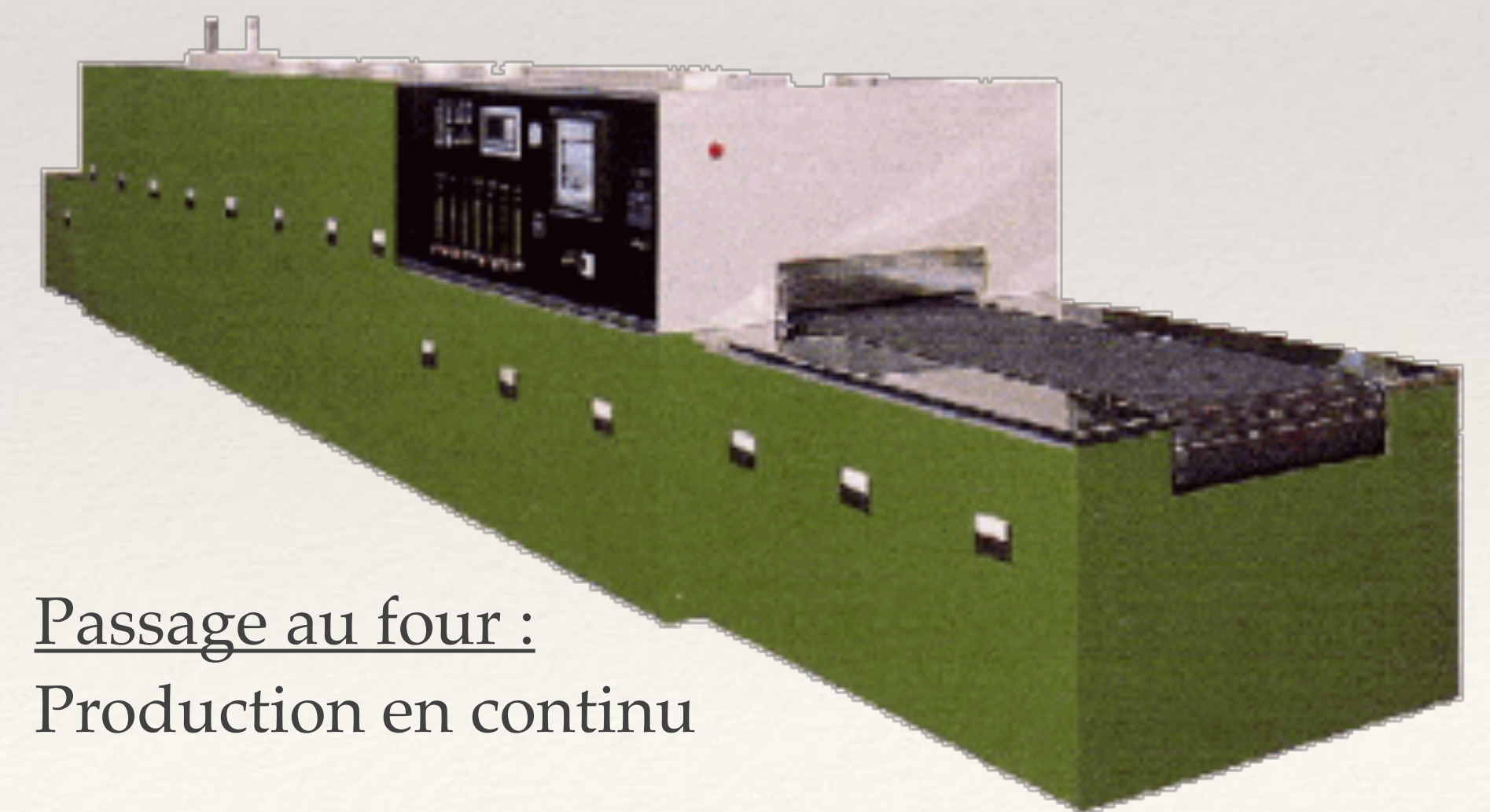
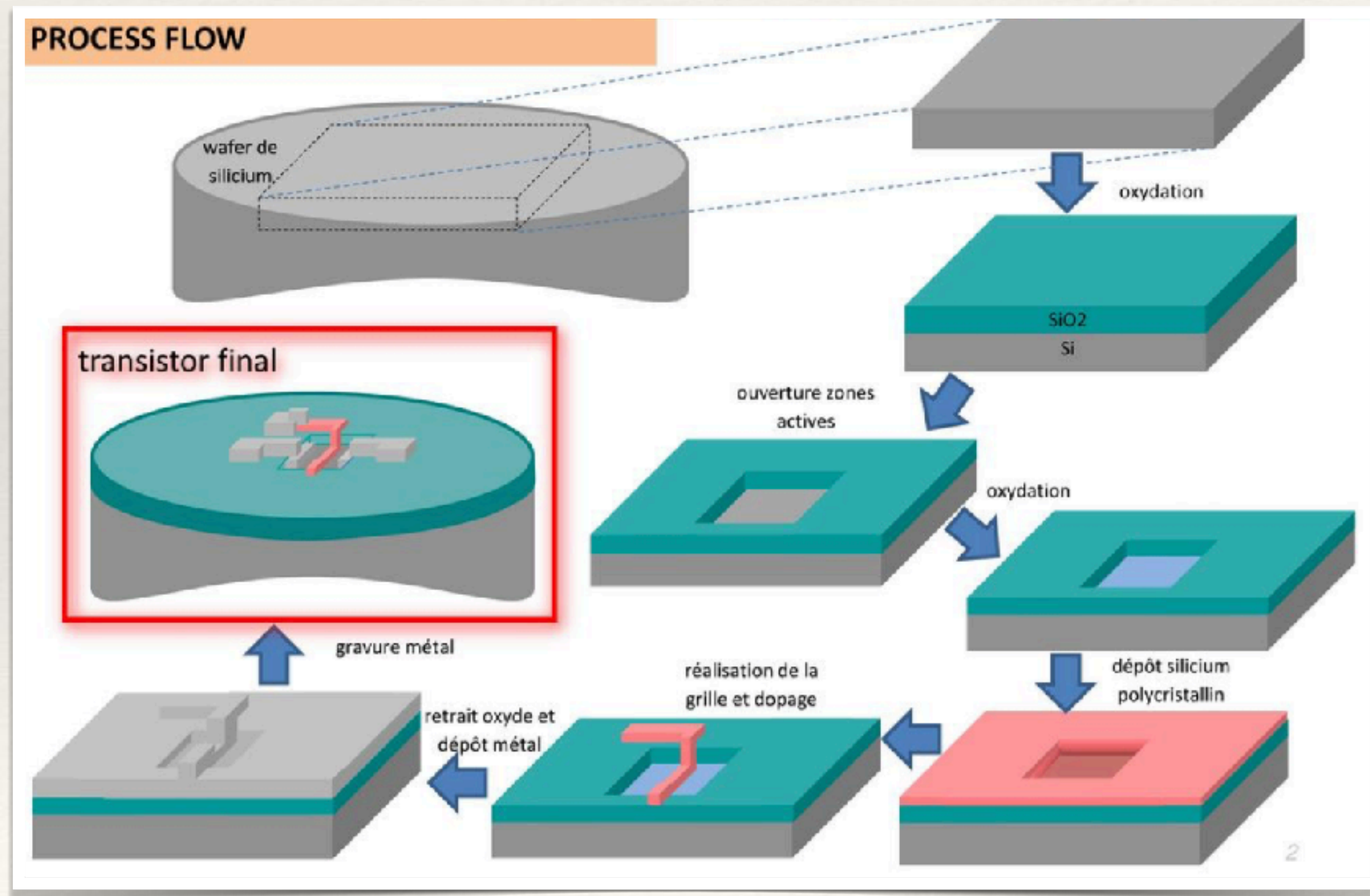
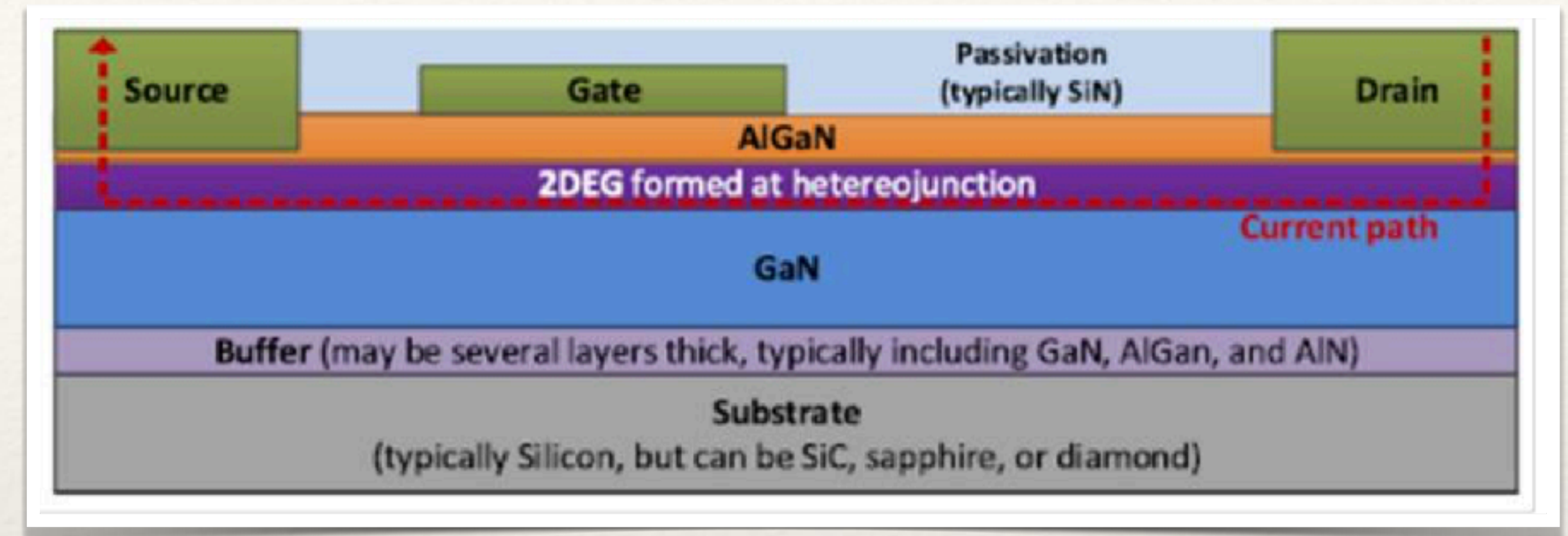




# Exemple de diffusion :

# Application aux circuits intégrés

Dépôts successifs

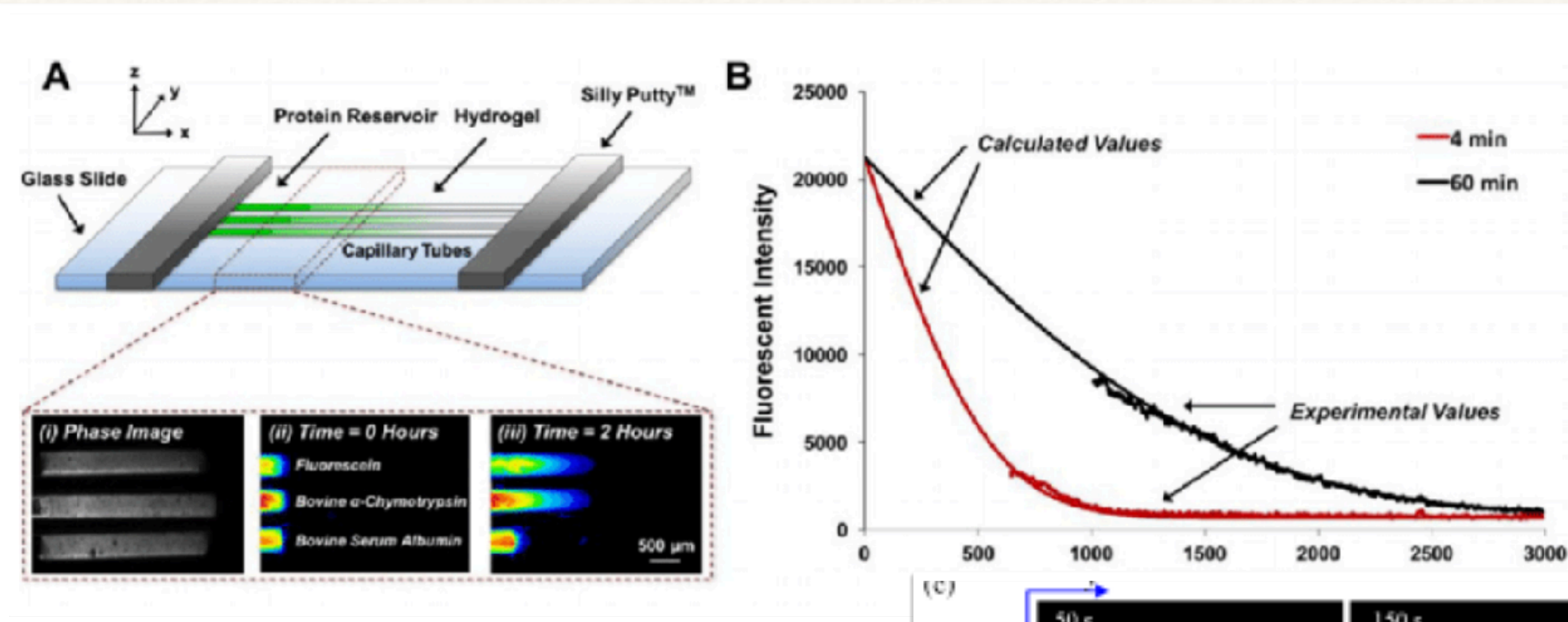


Passage au four :  
Production en continu

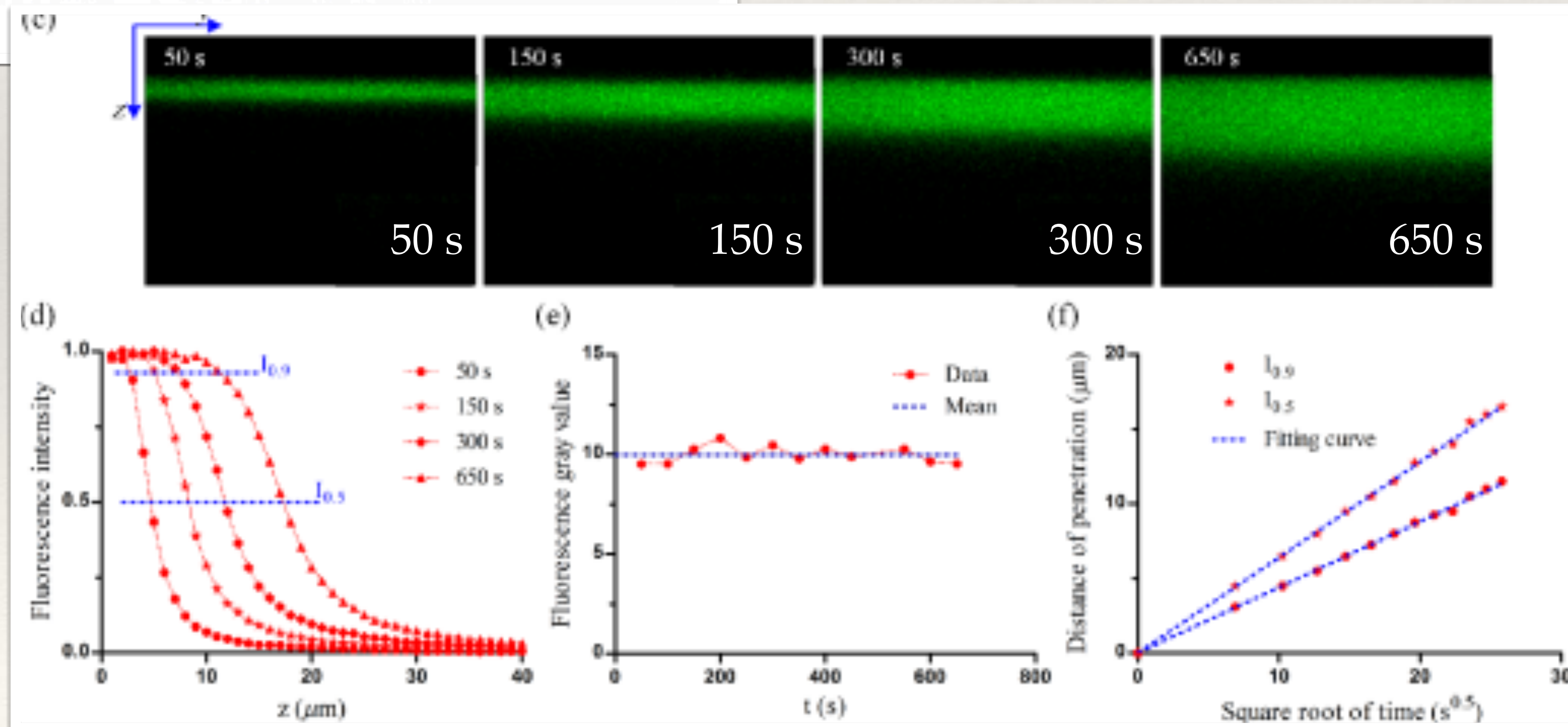


# Exemple de diffusion :

# Diffusion d'une protéine dans un gel



Nous verrons que la diffusion se fait de façon à ce que :  $z \propto \sqrt{t}$





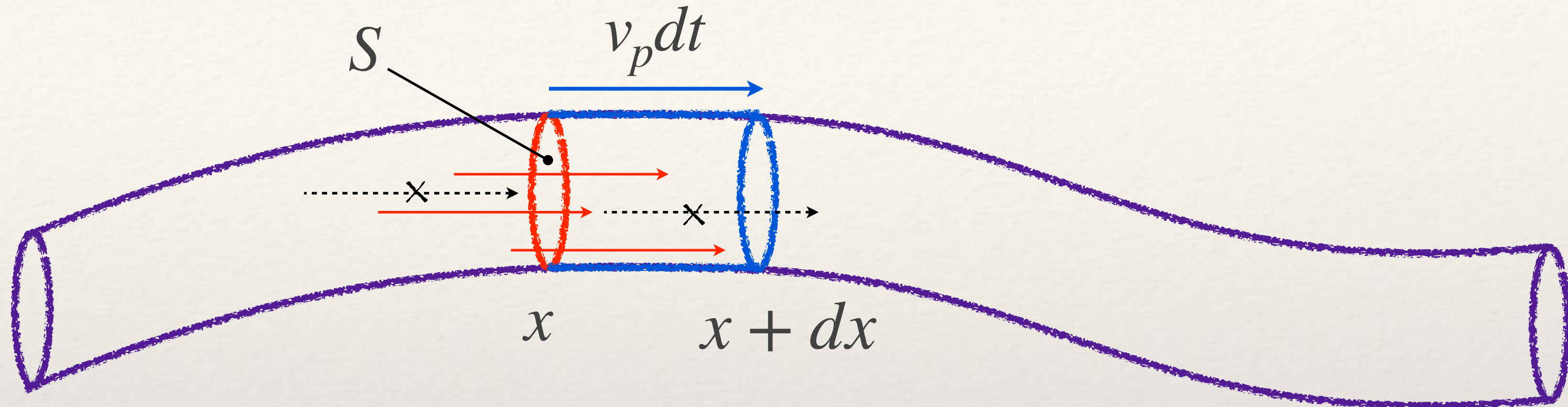
## 2 - Quantification du débit $\mathcal{D}$ des particules

On considère un échantillon unidirectionnel filiforme de section  $S$ , tel qu'en  $x$  :

- il y ait une densité microscopique de particules  $n_p$
- les particules soient animées d'une vitesse  $v_p$

Le débit  $\mathcal{D}$  quantifie la quantité algébrique de particules qui traversent  $S$  en  $x$  par unité de temps. ( $\mathcal{D}$  est donc en  $s^{-1}$ )

- $n_p$  Nb. de particules /unité vol.
- $v_p$  vitesse des particules
- $S$  section de la tuyère



Le nombre de particules traversant  $S$  pendant  $dt$  est égal au nombre de particules à l'intérieur du cylindre de base  $S$  hauteur  $v_p dt$  en  $t + dt$

Idée de base pour calculer un flux :  
—> construire un volume de contrôle

### Calcul du débit $\mathcal{D}$ :

$$\mathcal{D} = S n_p v_p$$

**Définition :** on posera  $j_p \equiv n_p v_p$  la densité volumique de courant, de sorte que le débit est égal au flux de la densité de courant :  $\mathcal{D} = j_p S$

Rq : Garder en tête que le débit se fait à travers une surface soit ici en  $x$ . De fait on a pas a priori le même débit en  $x$  qu'en  $x+dx$  !

- Cf
- Conservation de la matière
  - Éq° de diffusion



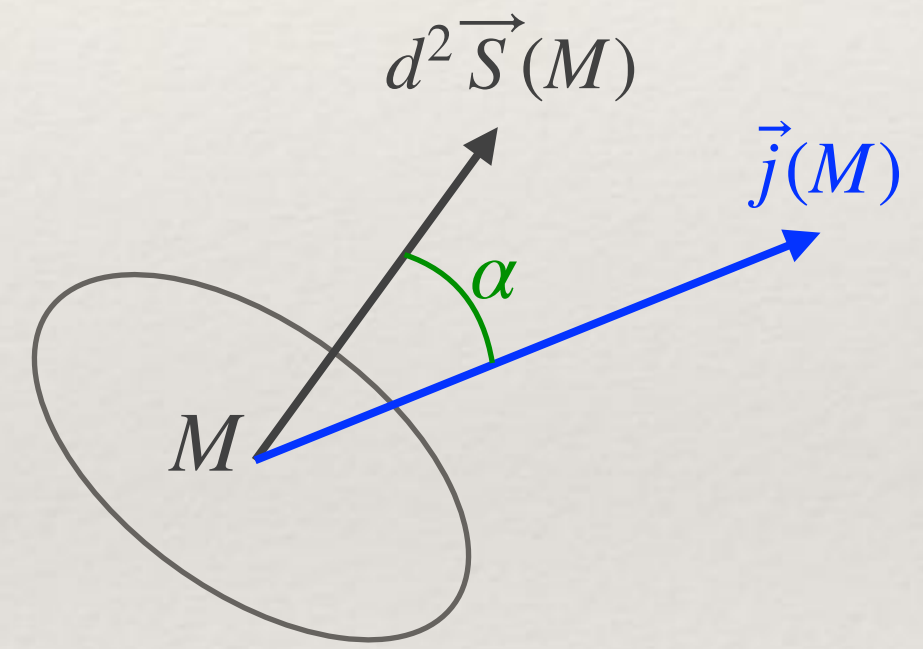
### 3 - Vecteur densité de courant de particule : $\vec{j}_p = n \vec{v}$

Afin de calculer le débit en toute généralité on introduit le **vecteur densité de courant de particule**  $\vec{j}_p$  qui indique au point M, la direction, le sens et l'intensité du l'écoulement des particules. On peut ainsi reprendre exactement le cas précédent mais en utilisant la composante  $\vec{j}_{//}$  normale à la surface  $d\vec{S}_M$ .

En effet la composante tangentielle  $\vec{j}_{\perp}$  ne permet pas de faire traverser la surface ou pour le dire autrement le volume de contrôle n'est augmenté que par la composante de vitesse orthogonale à la surface (cf-schémas).

Ainsi, « en norme » le nombre élémentaire de particules  $d^3N_p$  traversant une surface  $d\vec{S}_M$  vaut à nouveau :  $d^3N_p = \|\vec{j}_{//}\| \|\vec{dS}_M\| dt$

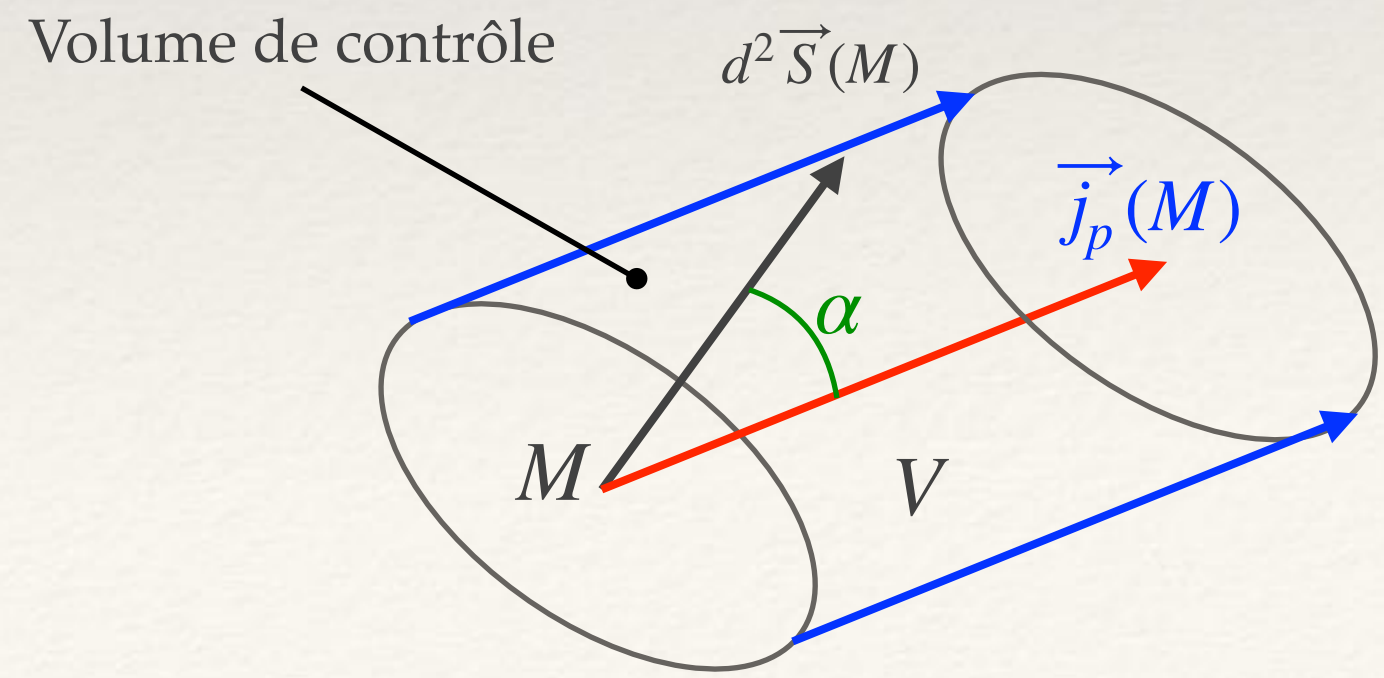
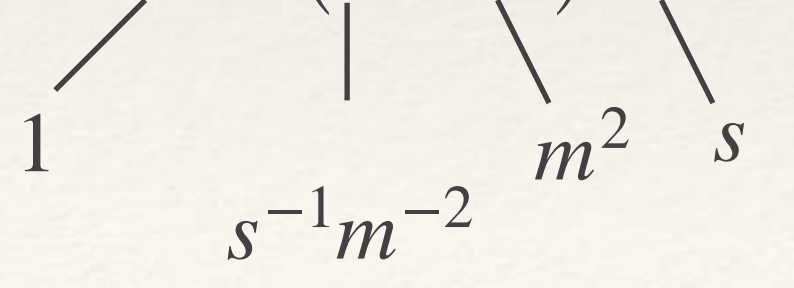
Or  $\|\vec{j}_{//}\| = \|\vec{j}_p\| \cos(\alpha)$  on reconnait ainsi la projection par le produit scalaire avec le vecteur surface.



On peut donc quantifier localement la diffusion de particules par un débit, c-à-d le nombre de particules qui traversent une surface élémentaire en M par unité de temps : **c'est donc un flux ! Le flux de  $\vec{j}_p$  à travers  $d\vec{S}_M$ .**

Finalemment :  $d^3N_p = (\vec{j}_p \cdot d^2\vec{S}_M) dt$

On notera souvent :  $dN = (\vec{j} \cdot d\vec{S}) dt$ . Le nombre  $dN$  de particules est sans dimension.



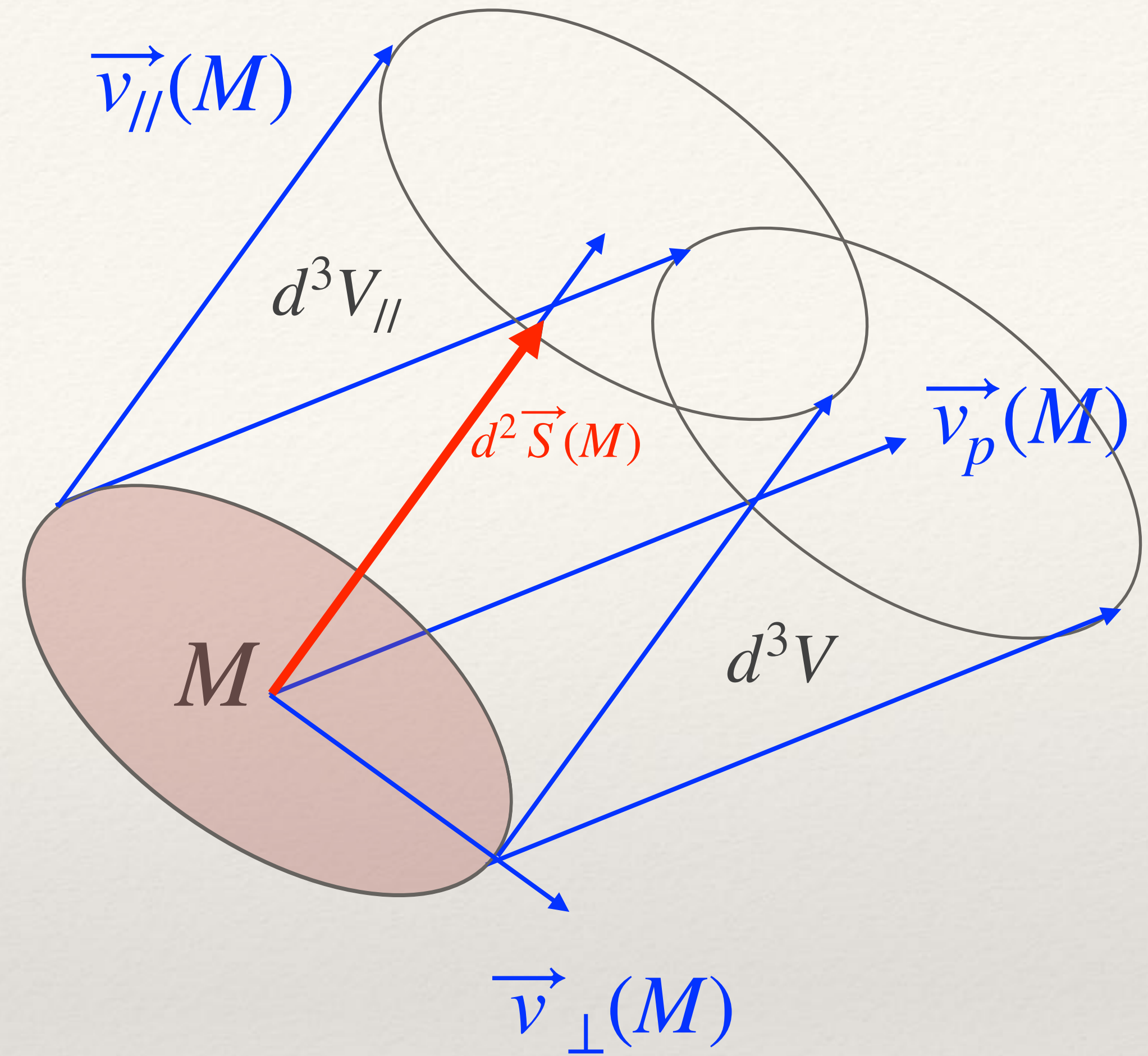


### 3' - Calcul du volume de contrôle :

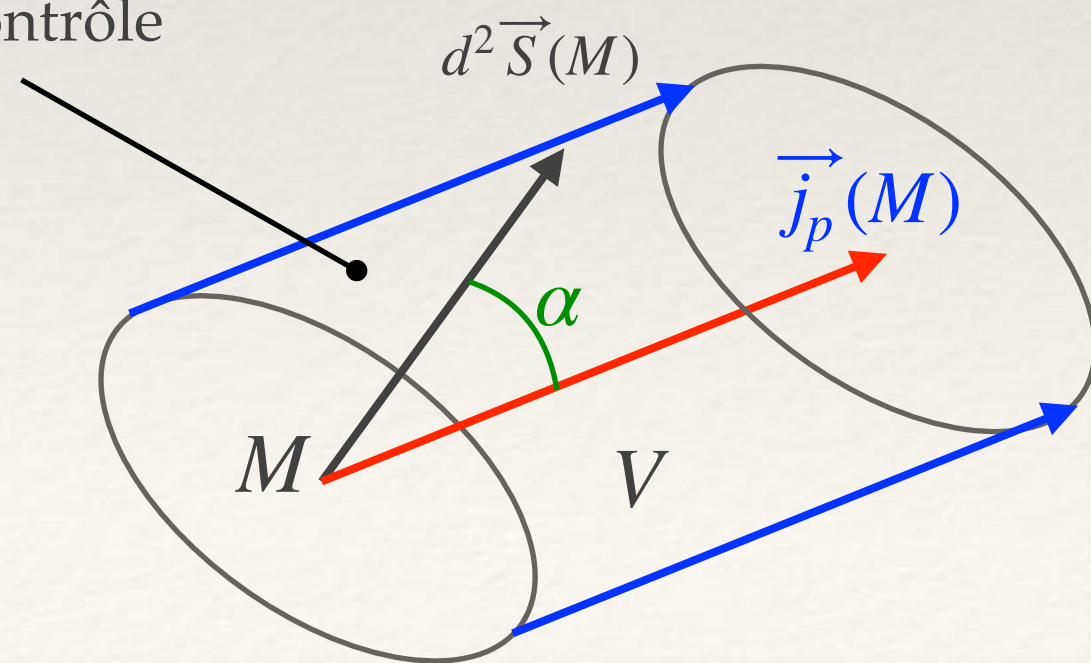
Toute particule qui traverse la surface pendant  $dt$ , se retrouve nécessairement dans  $d^3V$

Or on voit ici que  $d^3V_{||} = d^3V$  [ Volume = base x hauteur ]

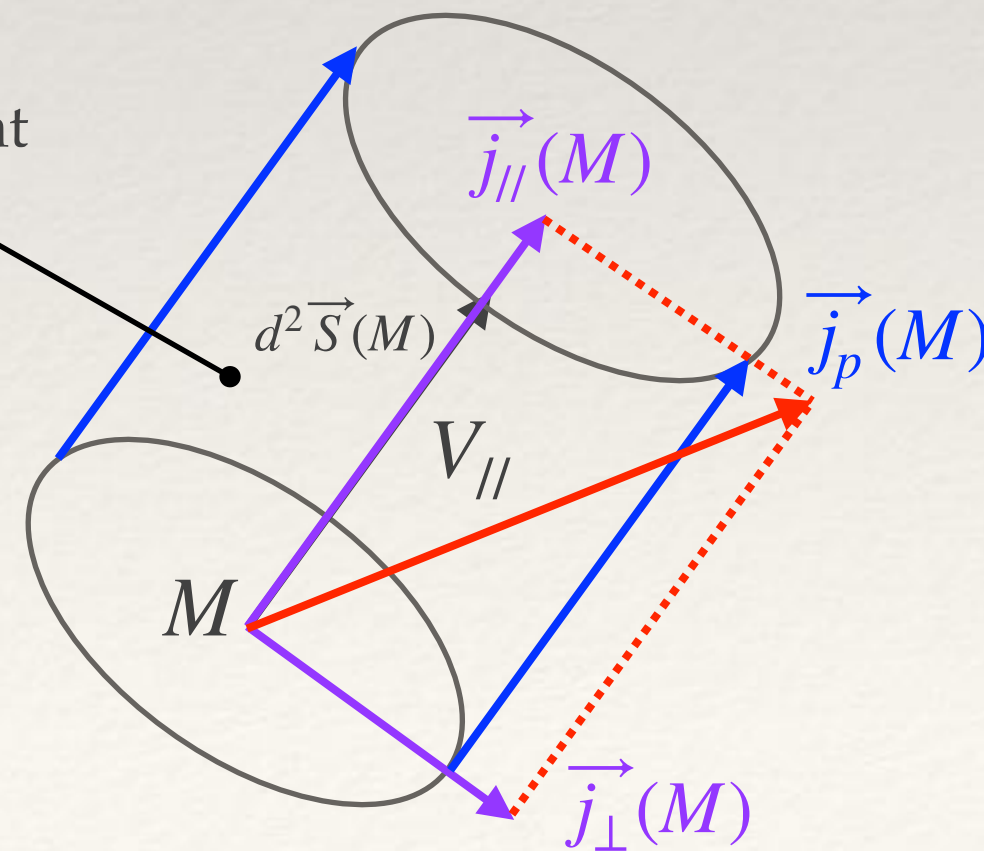
$$d^3V = \left\| d\vec{S}_M \right\| \left\| \vec{v}_{||} \right\| dt \quad \text{soit :} \quad d^3V = \vec{v}_p \cdot d\vec{S}_M dt$$



Vrai Volume de contrôle



Volume équivalent





#### 4 - Débit de particules :

$$d^2\mathcal{D}_M = \vec{j}_p(M) \cdot d\vec{S}_M^2 \quad \vec{j}_p(M) \text{ est donc en } m^{-2}s^{-1} : \text{comprendre « particules traversant par mètre carré et par seconde »}$$

Soit  $dN$  le nombre de particules qui traversent une surface  $\Sigma$  pendant une durée  $dt$ .

On note le débit de particules :  $\mathcal{D} = \frac{dN}{dt}$

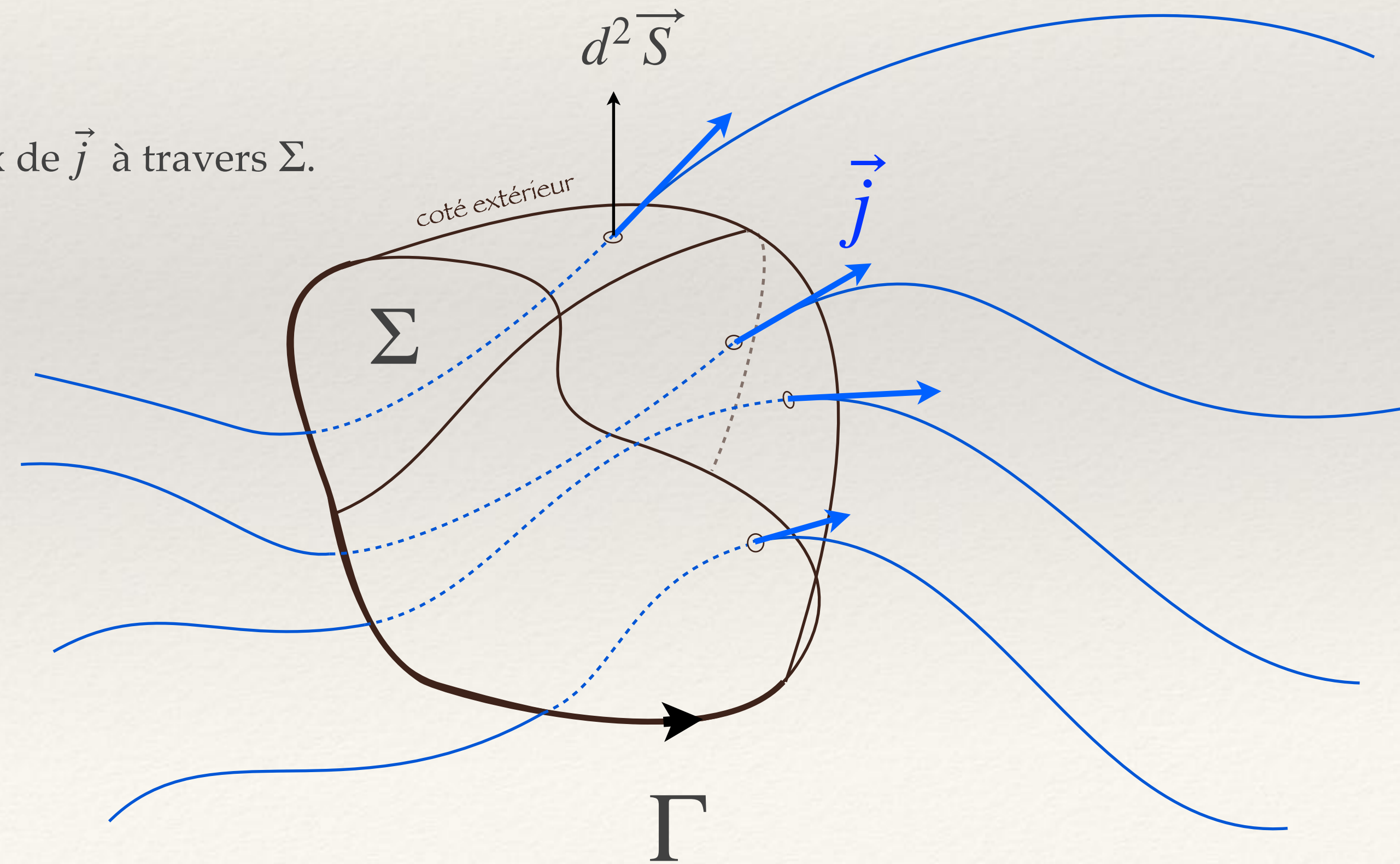
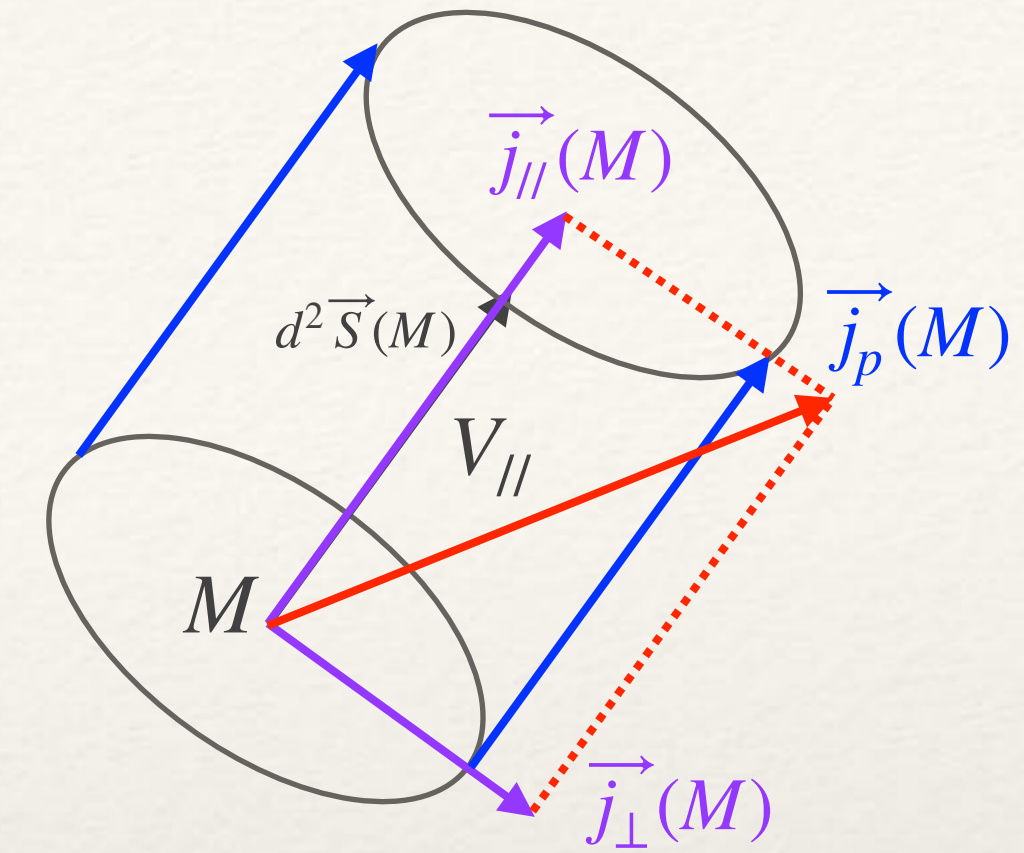
Soit le Débit totale à travers une surface  $\Sigma$  :

$$\mathcal{D} = \frac{dN}{dt} = \iint_{\Sigma} \vec{j}_p \cdot d^2\vec{S}_M$$

On notera :

$$\mathcal{D} = \iint_{\Sigma} \vec{j} \cdot d^2\vec{S}$$

Le débit de particule est donc simplement le flux de  $\vec{j}$  à travers  $\Sigma$ .



Rq : En régime permanent, ce dernier ne dépend que du contour  $\Gamma$



# Les différentes échelles d'un système thermodynamique

## Révisions — SUP

### Echelle Microscopique

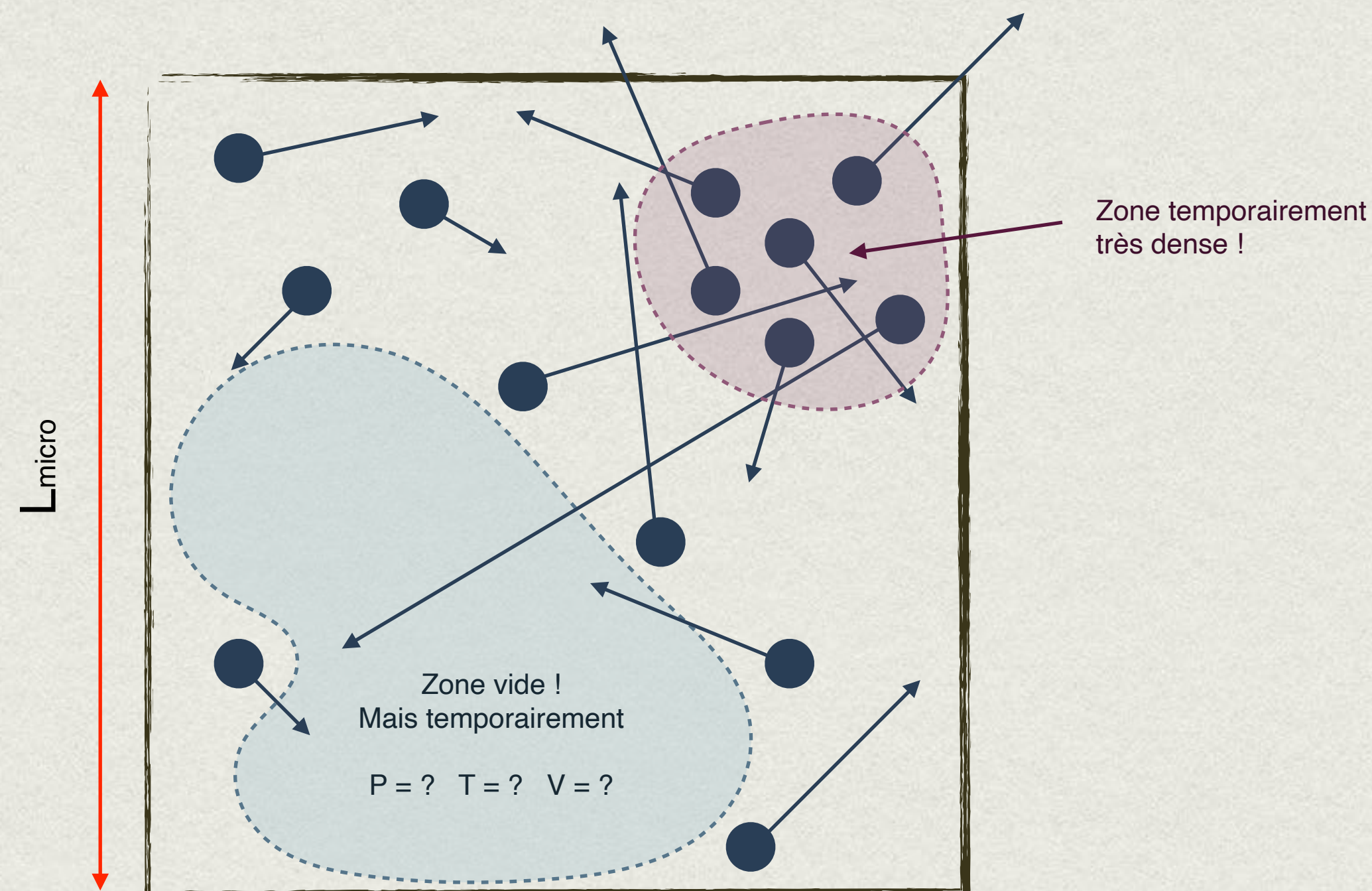
$$L_{\text{micro}} \sim 10^{-9} \text{ m}$$

Elle est de l'ordre de la distance inter-particule  $d_{pp}$  :

$$d_{pp} \sim 10^{-9} \text{ m} \quad \text{Solides (phase dense)}$$

$$d_{pp} \sim 10^{-10} \text{ m} \quad \text{gaz}$$

A ces échelles le mouvement des atomes est qualifié de mouvement « erratique » c-à-d aléatoire au sens spatial du terme. La pression et la température ne peuvent pas être définies d'une façon qui soit viable d'un point de vue statistique : il n'y a pas assez de particules et le système n'est pas assez homogène pour parler d'équilibre.



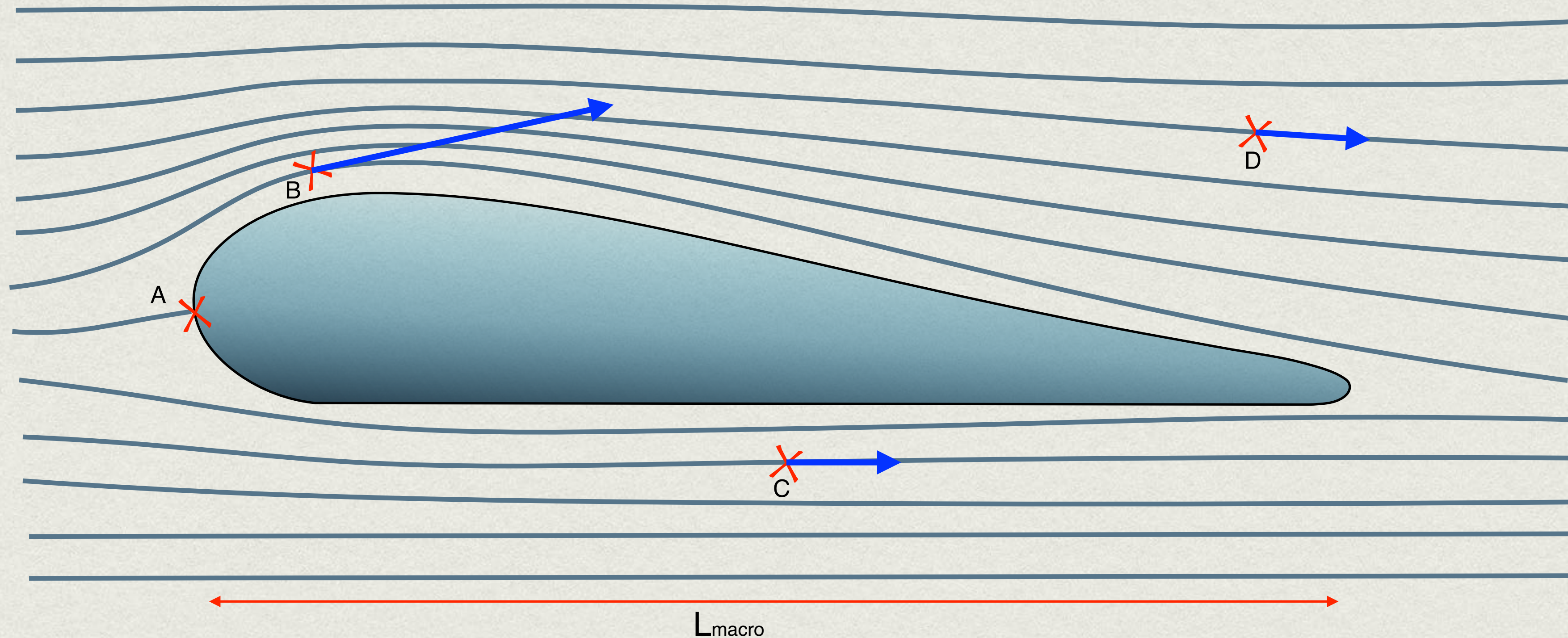


# Echelle Macroscopique

$L_{\text{macro}} \sim 1\text{m}$

Les grandeurs sont des fonctions continues de la position :  $P(x, y, z)$  et  $T(x, y, z)$

Et éventuellement vectorielles :  $\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x(x, y, z) \\ v_y(x, y, z) \\ v_z(x, y, z) \end{pmatrix}$



## **Problème :**

Il n'y a pas une pression, une température ou une vitesse unique et bien définie pour l'ensemble du système.



# Echelle mésoscopique

C'est l'échelle de la particule fluide !

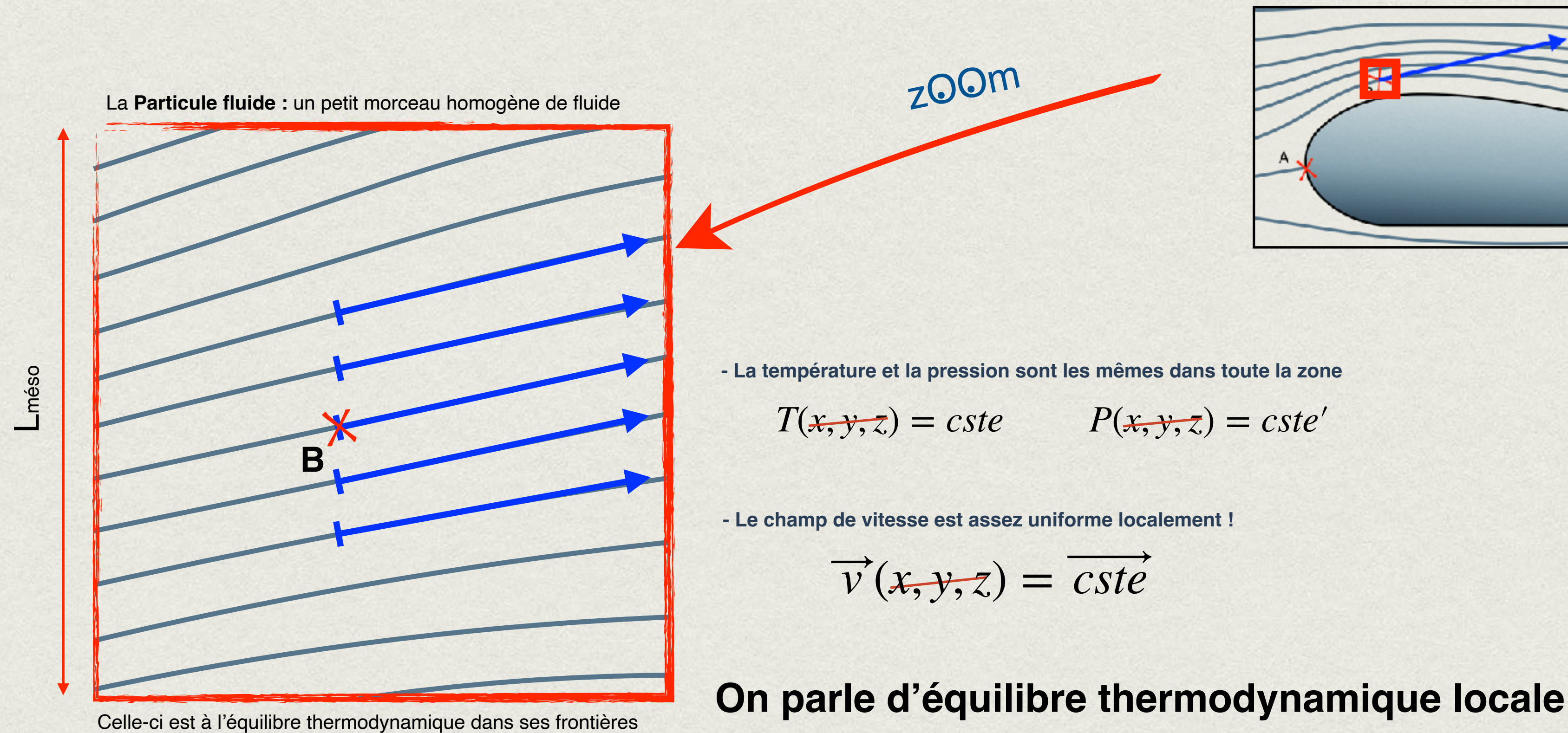
$$L_{\text{més}} \sim 10^{-6} \text{ m}$$

C'est très variable

Mésoscopique signifie « Mezzo » entre deux :

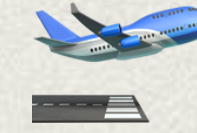
$$L_{\text{micro}} \ll L_{\text{més}} \ll L_{\text{macro}}$$

- Elle est grande devant l'échelle microscopique, donc **une statistique viable est possible.**
- Elle est petite devant l'échelle macroscopique, donc **les grandeurs sont homogènes et leur valeur unique.**





# COMMENT VOLE UN AVION ?



Au niveau microscopique la pression est plus forte en A où la vitesse est nulle (point d'arrêt) à cause de l'obstacle, cette forte pression pousse le gaz vers B de sorte que la vitesse en B sera plus forte mais la pression aura diminuée.

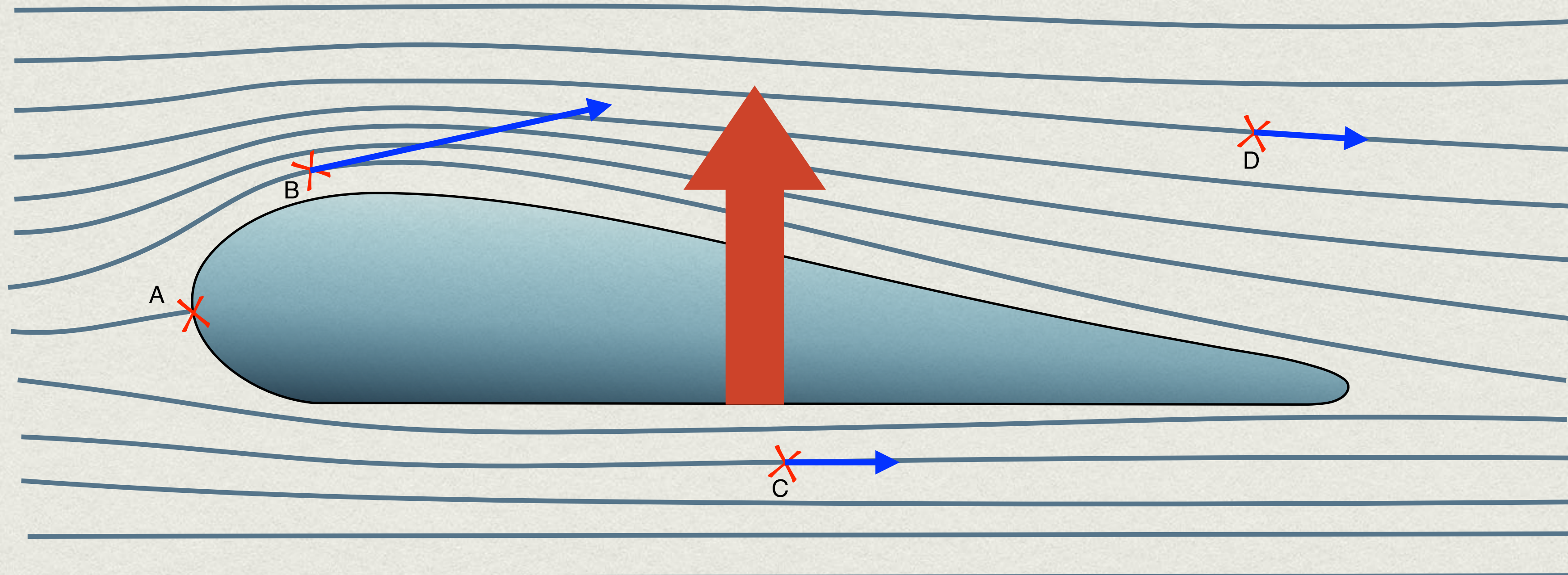
C'est la conservation de l'énergie au niveau microscopique :

La pression en A est de l'énergie cinétique interne (agitation microscopique), le profil de l'aile canalise cette agitation microscopique pour établir un mouvement d'ensemble (champ de vitesse localement uniforme en B) donc de l'énergie cinétique macroscopique.

La formule de Bernoulli résume cette transformation micro-macro :

$$P_A + \frac{1}{2} \rho v_A^2 + \cancel{\rho g z_A} = P_B + \frac{1}{2} \rho v_B^2 + \cancel{\rho g z_B}$$

On a échangée de la pression en A pour de la vitesse en B où la pression sera d'autant plus faible que sa vitesse sera importante.  
Comme la vitesse et donc la pression en C sont relativement inchangées, la pression est plus forte sous l'aile ce qui va soulever l'avion !





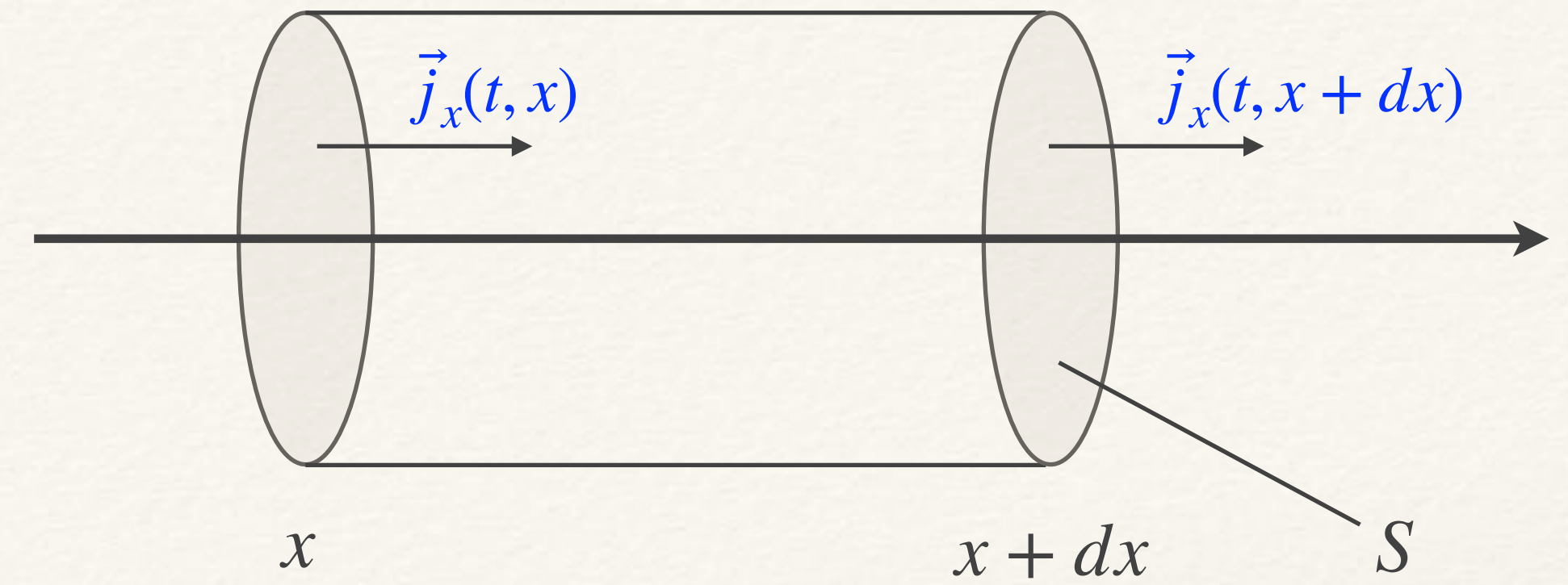
## II - Équation de la conservation de la matière

### 1 - Bilan unidirectionnel de conservation des particules

Nous allons calculer l'augmentation  $dN$  du nombre de particules au sein du volume élémentaire de 2 façons :

- Augmentation intrinsèque de la densité microscopique  $n(t, x)$  au cours du temps.
- Bilan des entrée / sortie de particules à travers ses frontières.

L'identification de ces 2 expressions est la traduction même de la conservation de la matière.





## 2 - Création et annihilation de particules

Certains phénomènes peuvent nous amener à envisager des termes dits de « source » qui créent ou font disparaître des particules :

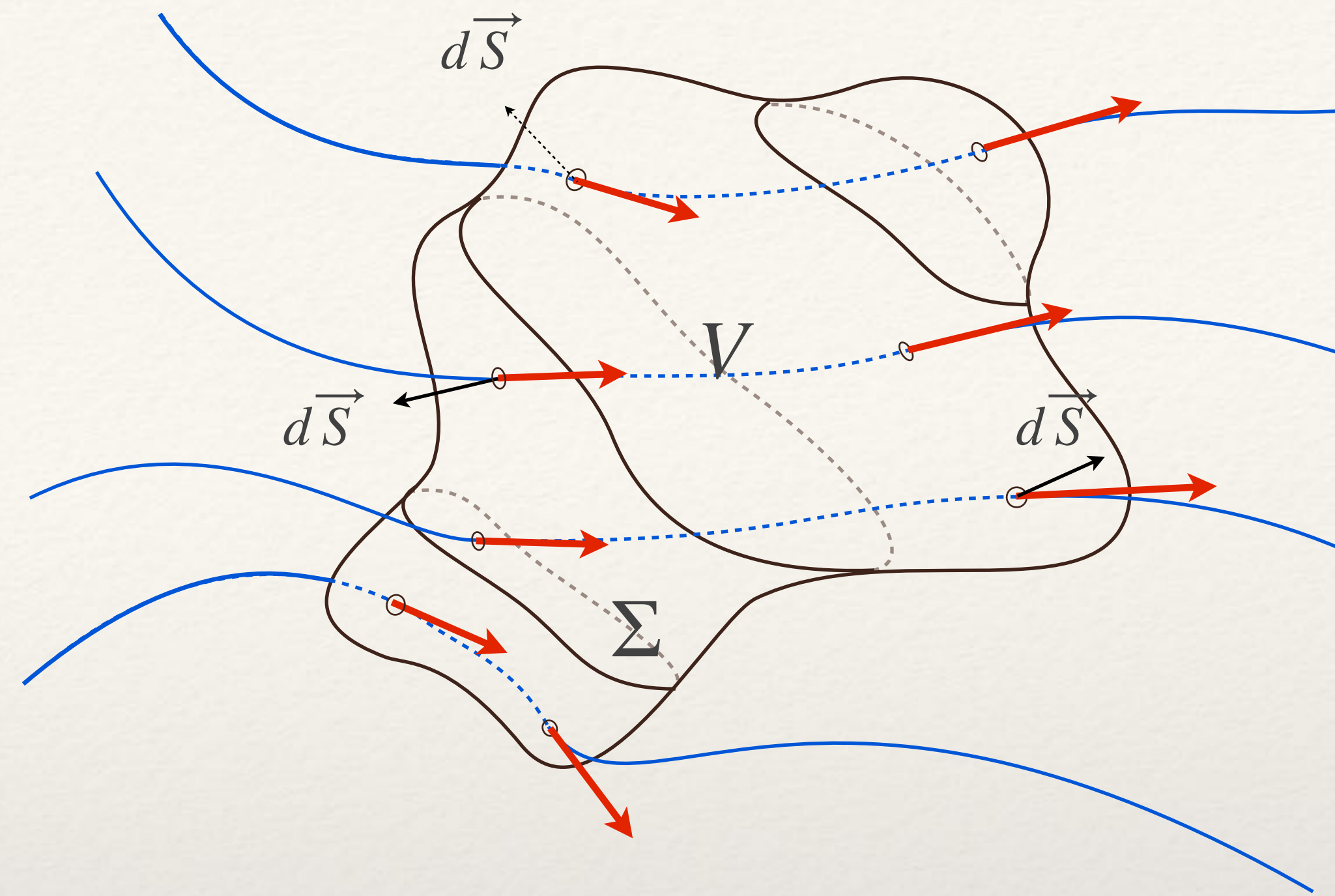
**réactions chimiques** ou **radioactivité** principalement mais aussi des échanges de particules à travers une membrane ( $\Rightarrow$  autre système)

On ajoute alors au bilan un terme  $P_a$  ou  $P_d$  dit de production (par unité de temps et de volume) qui ajoute ou retranche  $P_\alpha d\tau dt$  au bilan.



### 3 - Généralisation [HP]

On considère un système de volume  $V$  limité par une frontière de surface fixe  $\Sigma$  :



Interprétation :

$Div(\vec{j})$  est le flux **sortant** par unité de volume

Cf - fiche opérateurs vectoriels

Équation locale de conservation de la matière :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + Div(\vec{j}_p) = 0$$



# III - Équation de la diffusion

## 1 - Loi de Fick

On sait que les particules vont migrer des zones à fortes concentration vers les zones de faible concentration.

L'objet pertinent pour quantifier la diffusion sera ainsi le gradient de concentration.

### Densité particulaire :

On note  $n(t, M) = n(t, x, y, z)$  le champ scalaire de densité particulaire à l'instant t. Soit  $n(t, M) = \frac{dN}{d\tau}$  en  $m^{-3}$ .

### Loi Fick :

La diffusion de particules sera quantifiée par son vecteur densité de courant de particules :  $\vec{j}_p = -D \vec{\nabla}(n)$  **Loi de Fick**

- Gradient  $\vec{\nabla}(n)$  : c'est la dérivée en 3D de la densité particulaire. C'est un **vecteur qui pointe dans la direction où  $n(x, y, z)$  augmente le plus fortement**. Sa norme indique son taux d'accroissement.
- Signe « moins » : Signifie que **la diffusion s'opère des régions les plus concentrées vers les moins concentrées**.
- Coefficient D : Coefficient de Diffusion. **D quantifie la rapidité de la diffusion** selon la substance et le milieu. D dépend également des variables thermodynamiques (T, P). Unité en  $m^2s^{-1}$ .

Rq : **La loi de Fick suppose des concentrations** qui ne soient pas excessivement faibles/ fortes, et pas trop de variabilité de la concentration dans le temps et l'espace. C-à-d comme toujours **relativement proches de l'équilibre thermodynamique local**.



**RQ : la loi de Fick est associée au 2nd principe de la thermodynamique :**

- La dispersion des particules du plus concentré vers le moins concentré tend à rechercher l'équilibre homogène
- L'existence même d'un gradient de concentration implique qu'il y ait création d'entropie.



# Valeurs tabulées pour $D$

( en  $cm^2s^{-1}$  )

## Valeurs de coefficients de diffusion (gaz)

Paire d'espèces (soluté – solvant) ⇄	Température (°C) ⇄	$D$ (cm <sup>2</sup> /s) ⇄	Référence ⇄
Eau (g) – air (g)	25	0,282	5
Oxygène (g) – air (g)	25	0,176	5

## Valeurs de coefficients de diffusion (solides)

Paire d'espèces (soluté – solvant) ⇄	Température (°C) ⇄	$D$ (cm <sup>2</sup> /s) ⇄	Référence ⇄
Hydrogène – fer (s)	10	$1,66 \times 10^{-9}$	5
Hydrogène – fer (s)	100	$124 \times 10^{-9}$	5
Aluminium – cuivre (s)	20	$1,3 \times 10^{-30}$	5



**WIKIPÉDIA**  
L'encyclopédie libre

π εὐελκισθεσσιε πηλε

## Valeurs de coefficients de diffusion (liquides)

Paire d'espèces (soluté – solvant) ⇄	Température (°C) ⇄	$D$ (cm <sup>2</sup> /s) ⇄	Référence ⇄
Acétone (dis) – eau (l)	25	$1,16 \times 10^{-5}$	5
Air (dis) – eau (l)	25	$2,00 \times 10^{-5}$	5
Ammoniac (dis) – eau (l)	25	$1,64 \times 10^{-5}$	5
Argon (dis) – eau (l)	25	$2,00 \times 10^{-5}$	5
Benzène (dis) – eau (l)	25	$1,02 \times 10^{-5}$	5
Brome (dis) – eau (l)	25	$1,18 \times 10^{-5}$	5
Monoxyde de carbone (dis) – eau (l)	25	$2,03 \times 10^{-5}$	5
Dioxyde de carbone (dis) – eau (l)	25	$1,92 \times 10^{-5}$	5
Chlore (dis) – eau (l)	25	$1,25 \times 10^{-5}$	5
Éthane (dis) – eau (l)	25	$1,20 \times 10^{-5}$	5
Éthanol (dis) – eau (l)	25	$0,84 \times 10^{-5}$	5
Éthylène (dis) – eau (l)	25	$1,87 \times 10^{-5}$	5
Hélium (dis) – eau (l)	25	$6,28 \times 10^{-5}$	5
Hydrogène (dis) – eau (l)	25	$4,50 \times 10^{-5}$	5
Sulfure d'hydrogène (dis) – eau (l)	25	$1,41 \times 10^{-5}$	5
Méthane (dis) – eau (l)	25	$1,49 \times 10^{-5}$	5
Méthanol (dis) – eau (l)	25	$0,84 \times 10^{-5}$	5
Azote (dis) – eau (l)	25	$1,88 \times 10^{-5}$	5
Monoxyde d'azote (dis) – eau (l)	25	$2,60 \times 10^{-5}$	5
Oxygène (dis) – eau (l)	25	$2,10 \times 10^{-5}$	5
Propane (dis) – eau (l)	25	$0,97 \times 10^{-5}$	5
Eau (l) – acétone (l)	25	$4,56 \times 10^{-5}$	5
Eau (l) – éthanol (l)	25	$1,24 \times 10^{-5}$	5
Eau (l) – acétate d'éthyle (l)	25	$3,20 \times 10^{-5}$	5



## 2 - Équation de la diffusion

Relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité temporelle du phénomène.

ODG et analyse dimensionnelle



### 3 - Régime Permanent

— A noter après la loi de Fick —



# IV - Applications

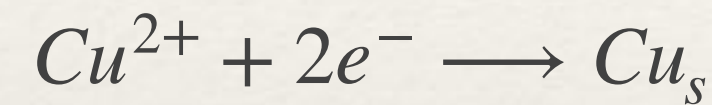
## 1 - Convecto-Conductive :

Conducto-Convective

→ Modélisation de l'interface électrode-solution

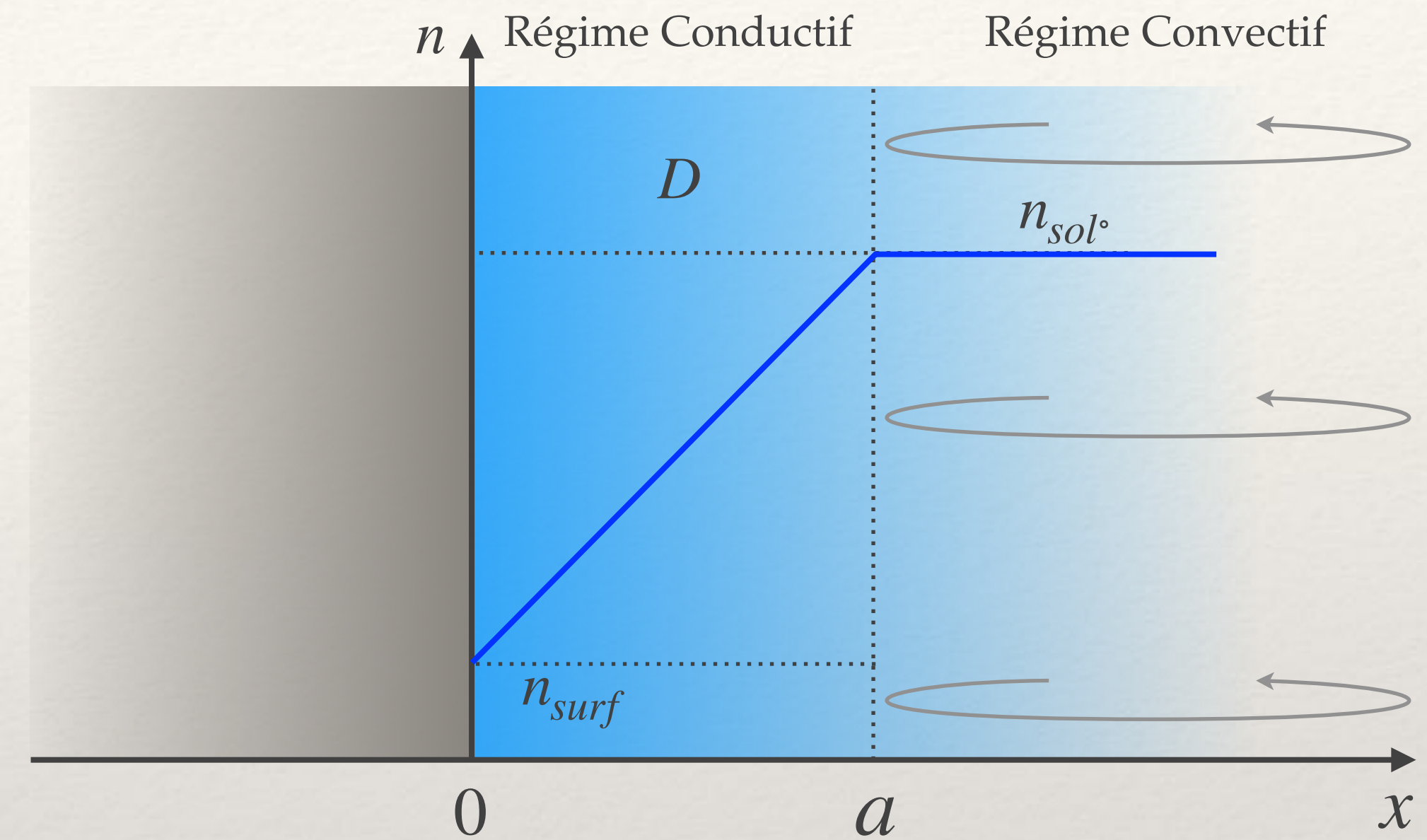
### Galvanoplastie :

On considère une électrode plongée dans une solution contenant des ions  $Cu^{2+}$  et qui réalise par adsorption à la surface S de cette cathode la réaction :



Soit S la surface de l'électrode  $n = 2$ , le nombre d' $e^{-}$  échangés,  $n_{surf}$  et  $n_{sol^{\circ}}$  les concentrations en  $Cu^{2+}$  resp. sur la surface de dépôt et au coeur de solution, et D le coefficient de diffusion des ions  $Cu^{2+}$  en solution.

- On suppose le régime permanent atteint : déterminer la densité de particules en fonction de x. En déduire les concentrations en cuivre.
- Calculer le vecteur densité de courant de particules.
- En déduire le vecteur densité de courant électrique et le courant i, ainsi que son sens de circulation.
- Quel est le courant maximum et pourquoi cela peut-il poser un « problème » ?



Gradient constant  
⇒ profil linéaire  
de  $n(x)$

Agitation barreau  
magnétique  
⇒  $n$  homogène