

Diffusion de particules

Notions clés du chapitre. Vecteur densité de flux de particules \vec{j}_N . Équation de conservation. Loi phénoménologique de Fick. Équation de diffusion. Approche microscopique de la diffusion par un modèle probabiliste.

Table des matières

1 Description de la diffusion de particules	1
1.1 Constatations expérimentales	1
1.2 Cadre d'étude	2
1.3 Densité de particules diffusantes	2
1.4 Densité surfacique de flux de particules diffusantes	2
2 Bilan de particules	3
2.1 Cas unidimensionnel	3
2.2 Cas général	4
2.3 Conservation du flux en régime stationnaire	5
3 Loi de Fick	6
3.1 Énoncé	6
3.2 Coefficient de diffusion	6
4 Équation de diffusion	6
4.1 Remarque : méthode générale pour les exercices	6
4.2 Équation de diffusion	7
4.3 Cas unidimensionnel	8
5 Approche microscopique du phénomène de diffusion : marche aléatoire	9
5.1 Modélisation	9
5.2 Interprétation microscopique du coefficient de diffusion	10

1 Description de la diffusion de particules

1.1 Constatations expérimentales

On dépose de l'encre dans une boîte de Pétri remplie d'eau (ou sur un papier buvard par exemple).



On constate :

- la diffusion de l'encre se fait **sans mouvement global** du milieu (l'eau ici). Cela distingue la diffusion de la convection (il peut d'ailleurs y avoir de la diffusion dans les solides !);
- la diffusion est **au début rapide, puis de plus en plus lente**;
- la diffusion tend à **homogénéiser** la concentration d'encre;
- la diffusion est **irréversible**, l'encre se diffuse toujours des zones de fortes concentrations vers les zones de faibles concentrations, et jamais l'inverse;
- la diffusion est un phénomène général : elle est observée dans les liquides (sucre dans le café), dans les gaz (parfum dans une atmosphère inerte) et dans les solides.

Interprétation microscopique. Individuellement, les molécules d'encre sont soumises à une agitation permanente (**agitation thermique**), gouvernée par des chocs successifs avec des molécules d'eau. À cette échelle microscopique, le mouvement des molécules est complètement isotrope (« elles vont autant à droite qu'à gauche »). À l'échelle macroscopique par contre, on observe un « mouvement moyen », des zones de fortes concentrations vers les zones faibles concentrations, mais isotrope également (l'encre diffuse suivant un motif quasi-circulaire, symétrique).

1.2 Cadre d'étude

Définition : Libre parcours moyen. ℓ_{ipm} est la distance typique que parcourt une particule microscopique (atome, molécule ou ion) entre deux chocs successifs.

Exemples. En ordre de grandeur, on peut évoquer que $\ell_{\text{ipm}} \sim 10^{-7}$ m dans les gaz (dans les CNTP). Dans les liquides et les solides, on a plutôt $\ell_{\text{ipm}} \approx a \sim 10^{-10}$ m (l'ordre de grandeur de la taille a d'une molécule, qui sont en contact dans ces états condensés).

Définition : Échelle mésoscopique. L'échelle mésoscopique ℓ est très petite devant l'échelle macroscopique typique (taille du système L) mais très grande devant l'échelle microscopique typique (libre parcours moyen ℓ_{ipm}).

$$\ell_{\text{ipm}} \ll \ell \ll L$$

Exemples. Dans un gaz dans les CNTP on peut considérer $\ell \sim 10^{-4}$ m.

Remarque. Il n'est pas toujours possible de définir une échelle mésoscopique (par exemple dans les gaz très raréfiés pour lesquels $\ell_{\text{ipm}} \sim L$).

Idée du chapitre. On cherche à décrire la diffusion à l'échelle **mésoscopique**. On définit pour cela deux grandeurs : l'une traduisant la quantité de particules diffusantes à un endroit donné (n), et l'autre traduisant leur mouvement moyen (\vec{j}_N).

1.3 Densité de particules diffusantes

Cette grandeur nous permet de caractériser la quantité des particules diffusantes à l'échelle mésoscopique.

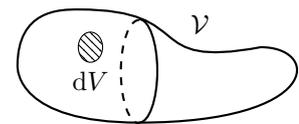
Définition. Densité de particules diffusantes n .

Le nombre dN de particules présentes à l'instant t dans un volume mésoscopique dV centré en \vec{r} est

$$dN = n(\vec{r}, t) dV$$

La densité de particules $n(\vec{r}, t)$ est un champ scalaire (en m^{-3}). Le nombre de particules N dans un volume \mathcal{V} est

$$N = \iiint_{\mathcal{V}} n(\vec{r}, t) dV$$



1.4 Densité surfacique de flux de particules diffusantes

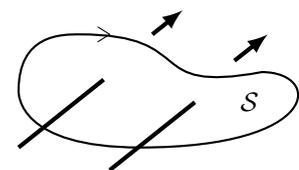
Cette grandeur nous permet de caractériser le mouvement mésoscopique des particules diffusantes.

Définition. Flux de particules diffusantes φ_S .

Le nombre de particules dN traversant une surface orientée (par la règle du pouce de la main droite) S pendant dt est

$$dN = \varphi_S(t) dt$$

Le flux de particules $\varphi_S(t)$ à travers S s'exprime en s^{-1} .

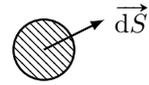


On définit alors une densité surfacique de flux (analogie avec la mécanique des fluides par exemple).

Définition. (Vecteur) densité (surfactive) de flux de particules diffusantes \vec{j}_N .

Le nombre de particules d^2N traversant une surface élémentaire orientée $d\vec{S}$ pendant dt est

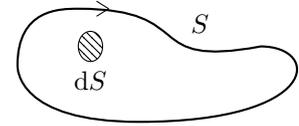
$$d^2N = \vec{j}_N(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} dt \quad \text{soit} \quad d\varphi = \vec{j}_N(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$$



avec $d\varphi$ le flux élémentaire (c'est-à-dire à travers une surface élémentaire). $d\vec{S}$ est un **vecteur normal** à la surface dS . La densité de flux de particules $\vec{j}_N(\vec{r}, t)$ s'exprime en $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le flux à travers une surface orientée S est donc

$$\varphi_S(t) = \iint_S d\varphi = \iint_S \vec{j}_N(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} \quad \text{et} \quad dN = \left(\iint_S \vec{j}_N(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} \right) dt$$



Remarque. Surface fermée. Conventionnellement, si la surface S est fermée on l'oriente sortante. Le **flux sortant** à travers une surface fermée est

$$\varphi_S(t) = \oiint_S \vec{j}_N(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$$

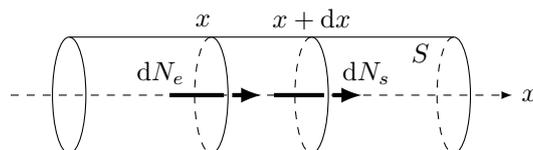
2 Bilan de particules

Pour étudier un phénomène de diffusion, nous avons donc deux inconnues : n et \vec{j}_N introduites précédemment. Sans surprise, nous avons donc besoin de deux équations pour espérer les déterminer dans une situation donnée.

La première équation qu'on souhaite écrire est une équation de conservation des particules. En effet, lors du phénomène de diffusion, il n'y a pas a priori de création ou d'annihilation de particules diffusantes. Les particules se déplacent mais ne disparaissent pas. En d'autres termes, le nombre de particules diffusantes est une grandeur conservative. Cette idée se traduit mathématiquement par l'existence d'une **équation de conservation des particules**. Démontrons cette équation en **réalisant un bilan de particules**, d'abord dans le cas unidimensionnel puis dans le cas général (tridimensionnel).

2.1 Cas unidimensionnel

Pour démontrer l'équation de conservation du nombre de particules, on considère déjà la situation unidimensionnelle suivante. On suppose qu'il n'y a aucune source de particules, ou aucune réaction chimique. Le nombre de particules diffusantes est alors conservé. La densité volumique de particules diffusantes est $n(x, t)$. Le vecteur densité surfactive de courant de particules diffusantes est $\vec{j}_N = j(x, t) \vec{e}_x$. On considère comme système le volume entre x et $x + dx$.



Calculons la variation du nombre de particules d^2N de ce système entre t et $t + dt$. On a d'une part, avec des notations explicites,

$$\begin{aligned} d^2N &= dN(t + dt) - dN(t) && \text{ (« à la fin » - « au début »)} \\ &= n(x, t + dt) dV - n(x, t) dV && \text{ (nombre = densité } \times \text{ volume)} \\ &= \frac{\partial n}{\partial t} dt dV && \text{ (développement à l'ordre 1 en } dt) \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial t} dt S dx && \text{ (car volume = section } \times \text{ longueur)} \end{aligned}$$

et d'autre part, on exprime dN_e le nombre de particules qui rentrent par diffusion dans le système à travers la section en x , entre t et $t + dt$:

$$\begin{aligned} dN_e &= \varphi(x, t) dt = \left(\iint_S \vec{j}_N(x, t) \cdot d\vec{S} \right) dt \\ &= \left(\iint_S j(x, t) dS \right) dt && \text{ (car les deux vecteurs sont selon } \vec{e}_x) \\ &= j(x, t) S dt && \text{ (car } j \text{ est constant sur } S) \end{aligned}$$

De manière identique, on exprime dN_s le nombre de particules qui sortent par diffusion du système à travers la section en $x + dx$, entre t et $t + dt$:

$$dN_s = j(x + dx, t) S dt$$

Ensuite, **puisque le nombre de particules diffusantes est conservé**, les particules ne peuvent pas apparaître de nulle part ou disparaître, de sorte que la variation du nombre de particules du système est uniquement due aux échanges en x et $x + dx$. On a donc

$$\begin{aligned} d^2N &= dN_e - dN_s && \text{(on compte les particules qui sortent avec un -)} \\ &= j(x, t) S dt - j(x + dx, t) S dt && \text{(calculés précédemment)} \\ &= -\frac{\partial j}{\partial x} dx S dt && \text{(développement à l'ordre 1 en } dx \text{)} \end{aligned}$$

La comparaison des deux expressions de d^2N conduit à

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

d'où finalement

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

qui est bien une équation de conservation à une dimension.

Bilan. Équation de conservation des particules diffusantes à une dimension.

Lorsque le nombre de particules diffusantes est conservé, l'équation de conservation s'écrit

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

Attention, nombreux sont les exercices où le nombre de particules n'est en fait pas conservé (par exemple du fait d'une réaction chimique). Dans ce cas il faut reprendre le bilan précédent et adapter le second calcul en écrivant

$$d^2N = \text{« ce qui rentre »} - \text{« ce qui sort »} + \text{« ce qui a été créé »} - \text{« ce qui a été détruit »}$$

2.2 Cas général

Démontrons l'équation de conservation également dans le cas général (à trois dimensions donc).

On considère comme système un volume \mathcal{V} , délimité par une surface S (fermée donc orientée sortante).

Le nombre de particules diffusantes $N(t)$ contenues dans ce volume à l'instant t est

$$N(t) = \iiint_{\mathcal{V}} n(M, t) dV$$

À $t + dt$, il vaut

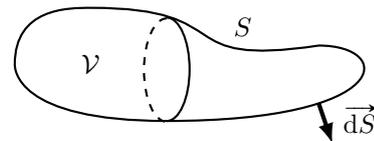
$$N(t + dt) = \iiint_{\mathcal{V}} n(M, t + dt) dV$$

La variation du nombre de particules diffusantes dans le système entre t et $t + dt$ est donc

$$dN = N(t + dt) - N(t) = \iiint_{\mathcal{V}} (n(M, t + dt) - n(M, t)) dV = \left(\iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial n}{\partial t} dV \right) dt$$

Par ailleurs, **puisque le nombre de particules diffusantes est conservé**, cette variation est uniquement due au flux de particules à travers S . On a en fait

$$\begin{aligned} dN &= - \left(\oint_S \vec{j}_N \cdot \vec{dS} \right) dt && \text{(avec un - car } N \text{ diminue si les particules sortent)} \\ &= - \left(\iiint_{\mathcal{V}} \operatorname{div} \vec{j}_N dV \right) dt && \text{(d'après le théorème de Green-Ostrogradski)} \end{aligned}$$



La comparaison des deux expressions conduit à

$$\left(\iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial n}{\partial t} dV \right) dt = - \left(\iiint_{\mathcal{V}} \operatorname{div} \vec{j}_N dV \right) dt$$

soit

$$\iiint_{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_N \right) dV = 0$$

Ayant considéré initialement un volume \mathcal{V} quelconque, on comprend que la fonction $\partial n / \partial t + \operatorname{div} \vec{j}_N$ a une intégrale nulle peu importe le volume sur lequel on l'intègre : c'est que la fonction est nulle elle-même. On conclut

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

qui est bien l'équation de conservation des particules à trois dimensions.

Bilan. Équation de conservation du nombre de particules diffusantes à trois dimensions.

En l'absence de terme d'apparition ou de disparition de particules, l'équation de conservation du nombre de particules à trois dimensions est

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

2.3 Conservation du flux en régime stationnaire

Conservation du flux de particules. En régime stationnaire et en l'absence de terme d'apparition ou de disparition de particules, l'équation de conservation s'écrit

$$\operatorname{div} \vec{j}_N = 0$$

ce qui traduit que \vec{j}_N est à **flux conservatif**. Cela signifie que le flux de \vec{j}_N est constant le long d'un tube de champ, ou de manière équivalente nulle à travers une surface fermée (à l'intérieur de laquelle il n'y a pas de source évidemment).

Exercice. Exemple de conservation du flux en coordonnées sphériques. On considère une cheminée d'usine, qui rejette des particules à son sommet au niveau du point O . On suppose qu'il n'y a pas de vent ni de courant thermique, de sorte que les particules diffusent ensuite dans l'air de manière isotrope $\vec{j}_N = j(r) \vec{e}_r$ en coordonnées sphériques. On considère le régime stationnaire. On note ϕ le débit de particules au niveau de la cheminée. En déduire l'expression de $j(r)$.

3 Loi de Fick

Pour rappel, on rencontre deux inconnues dans l'étude de la diffusion de particules : n et \vec{j}_N . Nous venons d'obtenir une équation (de conservation). Il nous en faut désormais une deuxième (vectorielle) entre n et \vec{j}_N pour résoudre le système.

Cette seconde loi que nous considérons a un statut **phénoménologique**. Comme évoqué dans la première partie, la diffusion se fait des zones de fortes concentrations (n grand) vers les zones de faibles concentrations (n faible), et elle est d'autant plus importante que le gradient de n est fort. Constatant cela, on cherche à donner la **loi la plus simple possible** pour rendre compte de ces observations.

3.1 Énoncé

Loi (phénoménologique) de Fick. Pour rendre compte des observations, Fick a proposé (1855)

$$\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$$

où la constante D est appelée le **coefficient de diffusion** (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Quelques commentaires sur cette loi :

1. c'est une loi phénoménologique : elle n'a pas de justification théorique. Elle est ainsi valable « lorsqu'elle est valable ». En d'autres termes, c'est une loi qu'on écrit à condition qu'elle suffise à rendre compte du phénomène observé. Sinon, il faut proposer une autre loi. Commentons que la loi de Fick est notamment mise facilement en défaut par exemple lorsque les inhomogénéités deviennent trop fortes (norme de $\overrightarrow{\text{grad}} n$ trop importante) ;
2. \vec{j}_N est proportionnel à $\overrightarrow{\text{grad}} n$: ce sont les inhomogénéités qui causent la diffusion, et notamment il n'y a pas de courant mésoscopique de diffusion si la densité est homogène (c'est-à-dire si $\overrightarrow{\text{grad}} n = \vec{0}$) ;
3. \vec{j}_N est de sens contraire à $\overrightarrow{\text{grad}} n$, puisqu'il est proportionnel à $-\overrightarrow{\text{grad}} n$: les particules diffusent des fortes concentrations vers les faibles (irréversibilité de la diffusion).

Remarque. Cause/conséquence. En fait, les causes de la diffusion de particules sont les inhomogénéités de n (décrites par $\overrightarrow{\text{grad}} n$). Les conséquences sont un courant de particules (décrit par \vec{j}_N). La loi de Fick apparaît donc comme la plus simple possible car elle relie **par une simple proportionnalité** les conséquences aux causes

$$\vec{j}_N \propto \overrightarrow{\text{grad}} n$$

3.2 Coefficient de diffusion

Quelques propriétés. On a toujours $D > 0$. A priori D dépend de la température, et peut dépendre d'autres paramètres. Sinon, il dépend en fait essentiellement des espèces en jeu. On retiendra qu'en ordre

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

puisque évidemment la diffusion des molécules dans un gaz est beaucoup plus facile que dans un liquide, et celle dans un liquide est aussi en comparaison beaucoup plus facile que dans un solide.

Valeurs numériques. Ci-dessous quelques valeurs de D . On retiendra $D_{\text{gaz}} \sim 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{\text{liq}} \sim 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans les solides, les valeurs s'étendent sur des ordres de grandeurs très différents.

	O ₂ dans l'air (CNTP)	sucres dans l'eau	bore dans silicium	aluminium dans cuivre
D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,1 \times 10^{-5}$	$0,5 \times 10^{-9}$	$0,5 \times 10^{-16}$	$1,3 \times 10^{-30}$

4 Équation de diffusion

4.1 Remarque : méthode générale pour les exercices

Méthode pour les exercices. Nous avons écrit les **deux seules lois** qui décrivent la diffusion de particules. En d'autres termes, face à un exercice de diffusion, vous n'avez que deux équations à écrire :

$$\text{(Équation de conservation)} \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_N = 0 \quad \text{et} \quad \vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n \quad \text{(Loi de Fick)}$$

Pour s'éloigner un peu du cours, un exercice vous fera travailler :

1. dans un système à géométrie cylindrique ou sphérique plutôt que cartésien : il faut alors utiliser les expressions des opérateurs dans ces systèmes de coordonnées ;
2. dans un système avec création ou annihilation de particules : il faut alors reprendre la démonstration de l'équation de conservation en ajoutant des termes au bilan ;
3. dans un système où la loi de Fick n'est pas vérifiée : il faut alors utiliser la nouvelle loi fournie par l'énoncé.

Et c'est à peu près tout ! Pensez néanmoins aussi à la propriété, souvent utile, de **conservation du flux en régime stationnaire** (s'il n'y a pas de terme de création ou d'annihilation de particules).

Cela étant dit, il nous faut poursuivre l'étude de la diffusion à l'aide de ces deux lois. Commençons dans le cas général.

4.2 Équation de diffusion

L'obtention de l'équation de diffusion consiste simplement à rappeler que $\operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad}} f) = \Delta f$. Alors

Équation de diffusion 3D sans source. Les deux lois de Fick et de conservation couplent les grandeurs n et \overrightarrow{j}_N . En combinant ces équations pour les découpler, on montre que

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

On appelle cette équation aux dérivées partielles une **équation de diffusion**. C'est une EDP qu'on rencontre très souvent en physique, dans des domaines très variés. Elle a un statut similaire à l'équation de d'Alembert : elle régit tous les phénomènes de diffusion simple au même titre que l'équation de d'Alembert régit ceux de propagation.

Donnons les propriétés remarquables d'une équation de diffusion :

Propriétés d'une équation de diffusion.

1. déjà, l'équation de diffusion est linéaire, on a donc le **théorème de superposition** : la somme de solutions est solution ;
2. ensuite, l'équation de diffusion est **irréversible** : ses solutions ne sont pas invariantes par renversement du temps (si $n(x, t)$ solution, $n(x, -t)$ ne l'est pas). En cela, elle est diamétralement opposée à l'équation de d'Alembert qui au contraire rend compte d'un phénomène de propagation réversible ;
3. c'est une équation aux dérivées partielles : elle admet toute une zoologie de solutions selon les conditions aux limites et de la condition initiale du système (*donc pas de solution unique type cosinus comme pour l'oscillateur harmonique...*) ;
4. en ordre de grandeur, on a

$$L \propto \sqrt{Dt}$$

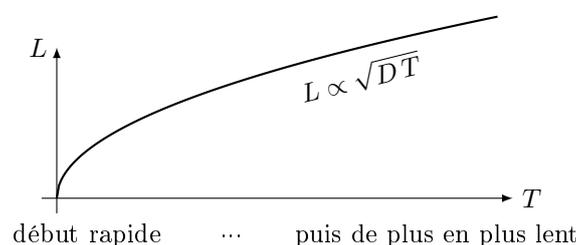
Démonstration de la propriété 4. Étude en ordre de grandeur de l'équation de diffusion. Analysons l'équation de diffusion en ordre de grandeur. Notons pour cela \mathcal{N} la densité n typique du problème, L la distance typique sur laquelle se fait la diffusion et T le temps typique de diffusion. Alors

$$\Delta n \sim \frac{\mathcal{N}}{L^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial n}{\partial t} \sim \frac{\mathcal{N}}{T}$$

L'équation de diffusion impose ensuite

$$D \frac{\mathcal{N}}{L^2} \sim \frac{\mathcal{N}}{T} \quad \text{soit} \quad L \sim \sqrt{DT}$$

On peut tracer



Sur la courbe, on observe clairement que la diffusion est très rapide au début (tangente verticale à l'origine) puis de plus en plus lente (comportement en racine carrée). Dans l'autre sens, on a $T \propto L^2 / D$ donc si la taille double $L \rightarrow 2L$, alors le temps quadruple $T \rightarrow 4T$.

Un exercice classique. Il faut 1h20 pour cuire au four une dinde de 2 kg. Combien de temps faut-il pour cuire une dinde de 3 kg ?

4.3 Cas unidimensionnel

À une dimension, c'est-à-dire dans un système unidimensionnel pour lequel $n(x, t)$ et $\vec{j}_N = j(x, t) \vec{e}_x$, les deux lois de la diffusion s'écrivent

$$\text{(Équation de conservation 1D)} \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0 \quad \text{et} \quad j = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad \text{(Loi de Fick 1D)}$$

La combinaison des deux donne l'équation de diffusion à une dimension

$$\boxed{D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t}} \quad \text{(Équation de diffusion 1D)}$$

qui a bien sûr les mêmes propriétés que celle du cas général tridimensionnel.

Exercice. Diffusion en régime stationnaire entre deux réservoirs.

5 Approche microscopique du phénomène de diffusion : marche aléatoire

5.1 Modélisation

5.2 Interprétation microscopique du coefficient de diffusion