Diffusion de particules

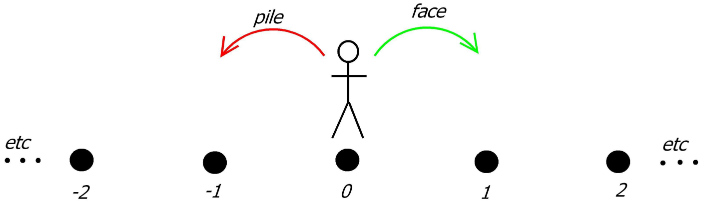
Thermodynamique

Saint Louis PC*1

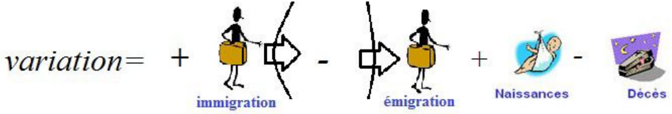
année scolaire 2018-2019

Comment se dispersent les polluants qui sortent d'une cheminée ?

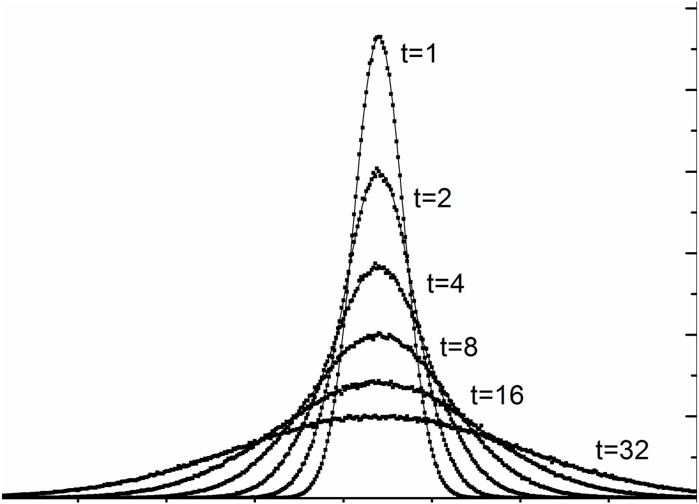
1) suivre un premier modèle : la marche au hasard



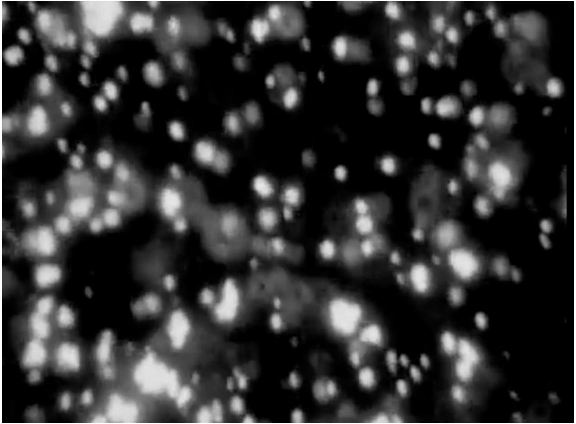
2) faire un bilan de particules et démontrer l'équation de diffusion



3) trouver des solutions à l'équation de diffusion

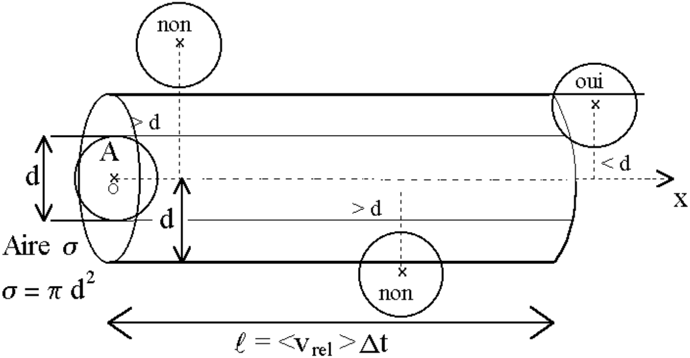


Mouvement brownien

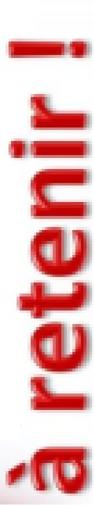


Brown a étudié le mouvement de pollens dans l'eau, soumis aux chocs aléatoires des molécules d'eau.

Libre parcours moyen



une particule assimilée à une boule se déplace de ℓ avant d'entrer en collision avec une autre particule.



Vitesse quadratique moyenne, temps de vol et libre parcours moyen (définition)

En moyenne, une particule de masse m se déplace de façon rectiligne uniforme sur une longueur ℓ (le libre parcours moyen) entre deux chocs éloignés dans le temps de Δt (le temps de vol).

Sa vitesse quadratique moyenne $v_q = \frac{\ell}{\Delta t}$ est telle que l'énergie cinétique moyenne de la particule est $E_c = \frac{1}{2} m \, v_q^2$.

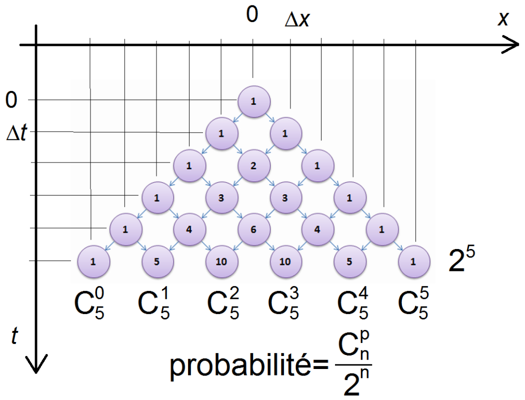
Probabilité dans la marche au hasard à une dimension

La particule part en $t = 0$ de $x = 0$.

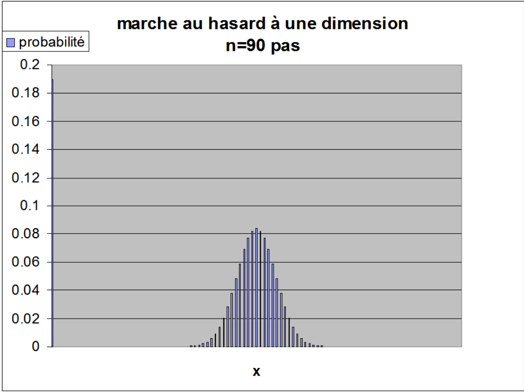
Tous les Δt, elle subit une collision. Lors d'une collision, la particule a une probabilité

- 1/2 de se déplacer de Δx vers la droite
- 1/2 de se déplacer de Δx vers la gauche

Marche au hasard à une dimension



Probabilité d'une position dans le cas de la marche au hasard à une dimension



Passage d'un probabilité discrète à une densité de probabilité

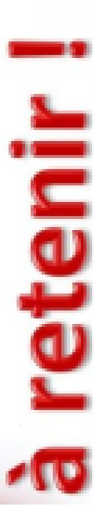
La probabilité $p(x_n, t_n)$ pour la particule d'être à l'abscisse x_n à la date t_n, où $x_n = n\,\Delta x$ et $t_n = n\,\Delta t$ est

$$p(x_n, t_n) = \frac{1}{2}p(x_{n-1}, t_{n-1}) + \frac{1}{2}p(x_{n+1}, t_{n-1})$$

En passant à une probabilité continue

$$\left\{\begin{array}{c} p(x_n, t_n) \approx p(x_n, t_{n-1}) + \frac{\partial p}{\partial t}\Delta t \\ p(x_{n-1}, t_{n-1}) \approx p(x_n, t_{n-1}) - \frac{\partial p}{\partial x}\Delta x + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\Delta x^2 \\ p(x_{n+1}, t_{n-1}) \approx p(x_n, t_{n-1}) + \frac{\partial p}{\partial x}\Delta x + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\Delta x^2 \end{array}\right.$$

On trouve donc $\frac{\partial p}{\partial t}\Delta t \approx \frac{1}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\Delta x^2$ soit ...



Passage d'un probabilité discrète à une densité de probabilité

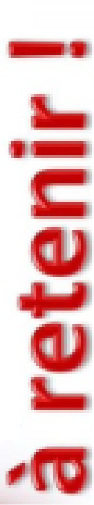
La probabilité de trouver la particule dans le modèle de la marche au hasard est

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

avec

$$D \approx \frac{\Delta x^2}{\Delta t} = v_q\,\Delta x$$

où ℓ est le libre parcours moyen,
Δt le temps de vol.
et v_q, la vitesse quadratique moyenne.



Densité de particules (définition)
Le nombre N_0 de particules du système (ouvert) défini par le volume V, délimité par la surface fermée Σ est :

$$N_0 = \iiint n_0 \ \mathrm{d}^3\tau$$

où n_0 est la densité volumique de ces particules (en m^{-3}).

Effet de la diffusion sur la densité volumique de particules

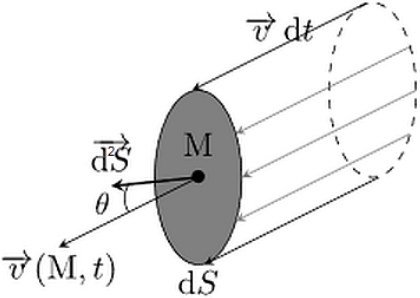
On peut admettre que la densité volumique de particules n_0 est proportionnelle à la densité de probabilité p de trouver une particule. Aussi

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n_0}{\partial x^2}$$

Convection

On s'intéresse à des particules qui se déplacent à la vitesse $\vec{v}$ du fait d'un déplacement macroscopique du fluide.

Bilan de particules qui passent à travers une surface



Les particules de vitesse $\vec{v}$ qui passent à travers la surface d^2S sont celles présentes dans le cylindre de longueur $v\,\mathrm{d}t$.

Enoncé

Expression du vecteur densité de courant dans le cas de la convection (exercice)

$\triangleright$ Calculer le volume du cylindre précédent.

$\triangleright$ En déduire le nombre $\mathrm{d}N_0$ de particules qui passent à travers $\mathrm{d}S$ pendant $\mathrm{d}t$.

$\triangleright$ Montrer que $\frac{\mathrm{d}N_0}{\mathrm{d}t} = \vec{j}_N \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}^2 S}$. Exprimer alors $\vec{j}_N$.

Expression du vecteur densité de courant dans le cas de la convection (exercice)

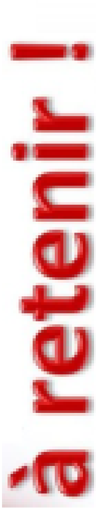
▷ **Le volume est** $\mathrm{d}^2 S\, v\ \mathrm{d}t\ \cos\theta$.

▷ $\mathrm{d}N_0 = n_0\ \mathrm{d}^2 S\, v\ \mathrm{d}t\ \cos\theta$.

▷ **Comme** $\vec{v} \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}^2 S} = v\ \mathrm{d}^2 S\ \cos\theta$

$$\frac{\mathrm{d}N_0}{\mathrm{d}t} = n_0\, \vec{v} \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}^2 S} = \vec{j}_N \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}^2 S}$$

avec $\vec{j}_N = n_0\, \vec{v}$.



Flux de particules à travers une surface orientée (définition)

Le nombre $\mathrm{d}N_0$ de particules qui traversent une surface orientée S pendant $\mathrm{d}t$ est :

$$\mathrm{d}N_0 = \phi_N \; \mathrm{d}t \text{ avec : } \phi_N = \iint_S \vec{j}_N \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}^2 S}$$

Le flux de particules ϕ_N s'exprime en s^{-1}.
et la densité volumique de courant de particules $\vec{j}_N$ s'exprime en $\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$.

Diffusion

On s'intéresse à des particules qui se déplacent sans déplacement macroscopique du fluide.
Le physiologiste allemand Fick a étudié, le premier, la diffusion vers 1850.
La diffusion intervient dans de nombreux champs, en particulier :

- en biologie ;
- en chimie (chromatographie) ;
- en physique nucléaire (séparation isotopique de l'uranium, neutrons dans un réacteur nucléaire) ;
- en physique des matériaux (jonction $p - n$ pour les diodes, diodes électroluminescentes et diodes lasers).

à retenir !

Loi de Fick (définition)

On admet la loi phénoménologique suivante (loi de Fick) :

$$\vec{j}_N = -D\,\overrightarrow{grad}\,(n_0)$$

où D est le coefficient de diffusion (en $\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$).

Interprétation de la loi de Fick

A une dimension x, la loi de Fick devient

$$\vec{j}_N = -D\frac{\partial n_0}{\partial x}\vec{u}_x$$

La loi de Fick revient à supposer une réponse ($\vec{j}_N$) proportionnelle aux causes (les inhomogénéités de n_0).

Le signe – est là car les particules vont vers les zones peu denses.

Exemples de coefficients de diffusion dans l'eau

molécule	D en $\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$
$NaCl$	19×10^{-10}
sucre	$5,2 \times 10^{-10}$

Table – Quelques coefficients de diffusion moléculaire dans l'eau à $25^\circ C$

Exemples de coefficients de diffusion de gaz

gaz	D en $\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$
H_2	611×10^{-7}
CH_4	196×10^{-7}
O_2	178×10^{-7}
CO_2	138×10^{-7}

Table – Quelques coefficients de diffusion de gaz dans l'air à $0^\circ C$ et $P = 1 atm$

Utilisation de la diffusion pour l'enrichissement de l'uranium.

La quasi-totalité des centrales nucléaires utilise un combustible enrichi' à environ 4% en uranium 235 alors que cet élément n'est présent qu'à $0,7\%$ dans l'uranium naturel essentiellement composé d'uranium 238.

Utilisation de la diffusion pour l'enrichissement de l'uranium. (exercice)

L'uranium est injecté sous forme d'hexafluorure d'uranium UF_6 gazeux. Les molécules d'hexafluorure doivent traverser des membranes très fines percées de milliards de pores au cm^2. Les molécules plus légères contenant l'isotope ^{235}U franchissent un tout petit peu plus rapidement ces barrières que l'isotope ^{238}U. Au bout de 1400 barrières à l'usine Georges-Besse, on obtient le taux d'enrichissement d'environ 4%.

On donne la masse molaire du fluor :
$M(F) = 19\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

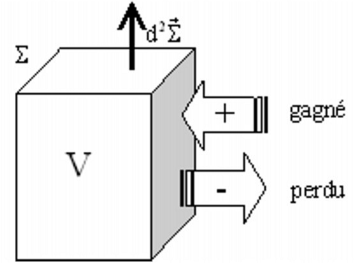
$\triangleright$ Calculer la variation relative des coefficients de diffusion des deux isotopes de l'uranium dans UF_6 gazeux.

Correction

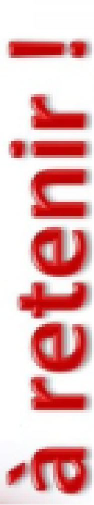
Utilisation de la diffusion pour l'enrichissement de l'uranium. (exercice)

▷ $\frac{D\left({}^{235}UF_6\right)-D\left({}^{238}UF_6\right)}{D({}^{238}UF_6)}=\sqrt{\frac{M({}^{238}UF_6)}{M({}^{235}UF_6)}}-1=4,3\times10^{-3}$.

Conventions thermodynamiques



une surface fermée. On introduit un signe moins dans les bilans car les conventions de l'analyse vectorielle et de la thermodynamique sont différentes.



Flux de particules à travers une surface fermée (définition)

Un bilan pour le système délimité par la surface fermée Σ donne (s'il n'y a ni création, ni annihilation de ces particules par une réaction) :

$$\frac{\mathrm{d}N_0}{\mathrm{d}t} = -\oiint_{\Sigma} \vec{j}_N \, \overrightarrow{\mathrm{d}^2\Sigma}$$

Equation de continuité à une dimension

Considérons un milieu unidimensionnel dont la densité de particules varie avec x.
Appelons $N_0(t)$ le nombre de particules situées dans le volume cylindrique d'aire S compris entre x et $x + \mathrm{d}x$ et faisons un bilan :

$N_0(t) = n_0(x,t)\, S\, \mathrm{d}x$ et $N_0(t+\mathrm{d}t) = n_0(x, t+\mathrm{d}t)\, S\, \mathrm{d}x$, d'où $\frac{\mathrm{d}N_0}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial n_0}{\partial t} S\, \mathrm{d}x$.
Or, si l'on suppose qu'il n'y a aucun processus de création ou d'annihilation de particules,

$$\frac{\mathrm{d}N_0}{\mathrm{d}t} = S\, j_x\,(x,t) - S\, j_x\,(x+\mathrm{d}x, t) = -\frac{\partial j_x}{\partial x} S\, \mathrm{d}x$$

Ainsi...

Equation de continuité à une dimension

à une dimension (x), sans création ni annihilation, la densité de particule $n_0\left(x,t\right))$ suit :

$$\frac{\partial n_0}{\partial t}+\frac{\partial j_x}{\partial x}=0$$

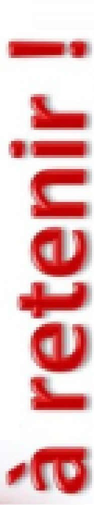
Equation de diffusion sans création ni annihilation à une dimension
Si on utilise la loi de Fick à une dimension :

$$j_x = -D\frac{\partial n_0}{\partial x}$$

dans l'équation de continuité

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} = 0$$

on trouve...



Equation de diffusion sans création ni annihilation à une dimension

L'équation de diffusion à une dimension (x) dans un milieu homogène de coefficient de diffusion D, sans création ni annihilation, est (si la densité de particule est $n_0(x,t)$) :

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n_0}{\partial x^2}$$

Cas où il y aurait création ou annihilation de particules

S'il y a création et/ou annihilation, il faut rajouter (et/ou soustraire) des termes dans l'équation de diffusion.

Généralisation de l'équation de diffusion sans création ni annihilation

L'équation de diffusion à trois dimensions dans un milieu homogène de coefficient de diffusion D, sans création ni annihilation, est

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = D\,\Delta n_0$$

On peut utiliser le laplacien en coordonnées cylindriques si $n_0\,(r,t)$:

$$\Delta n_0 = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial n_0}{\partial r}\right)$$

On peut utiliser le laplacien en coordonnées sphériques si $n_0\,(r,t)$:

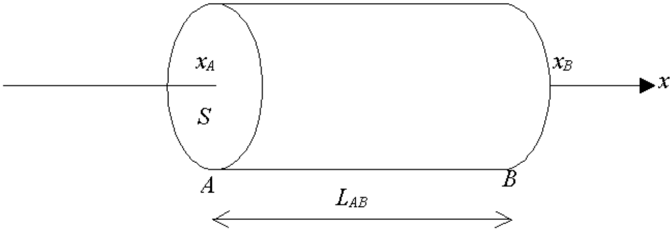
$$\Delta n_0 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial n_0}{\partial r}\right)$$

Cas où il y aurait création ou annihilation de particules

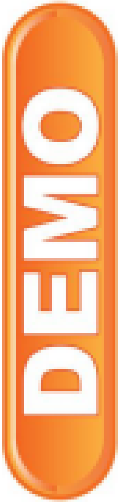
S'il y a création (C) et/ou annihilation (A), il faut rajouter (et/ou soustraire) des termes dans l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = D\,\Delta n_0 + C - A$$

Position du problème à une dimension



une tige homogène, de section constante S, de longueur L_{AB}, fermée sur ses surfaces latérales, mise en contact avec deux milieux en x_A et en x_B, en régime permanent ($\frac{\partial}{\partial t} = 0$).



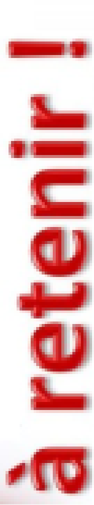
Solution de l'équation de diffusion en régime permanent

En régime permanent, l'équation de diffusion devient :

$$\frac{\mathrm{d}^2 n_0}{\mathrm{d}x^2} = 0$$

soit $n_0(x) = a\,x + b$ et $j_x = -D\,\frac{\partial n_0}{\partial x} = -D\,a$,
où a et b sont des constantes fixées par les conditions aux limites.

On se souviendra donc que...



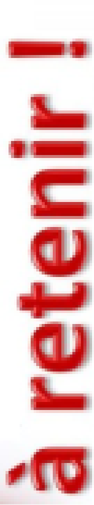
Solution de l'équation de diffusion en régime permanent

En régime permanent, dans un milieu homogène :

- la grandeur qui diffuse ($n_0(x)$) suit une loi affine,
- le flux (ϕ_N) est constant.

Résistance pour la diffusion des particules

$\overrightarrow{grad}\,(n_0) = \frac{\mathrm{d}n_0}{\mathrm{d}x}\,\vec{u}_x = \frac{n_B - n_A}{x_B - x_A}\,\vec{u}_x$ et $\phi_N = \iint_S \vec{j}_N\,\mathrm{d}^2 S\,\vec{u}_x = D\,\frac{n_A - n_B}{L_{AB}}\,S$. Ainsi, on a



Résistance pour la diffusion des particules

La différence de densité particulaire aux bornes d'un cylindre de coefficient de diffusion D, de section S et de longueur L_{AB} est (en convention récepteur) :

$$n_A - n_B = R_N \, \phi_N \quad \text{avec} \quad R_N = \frac{L_{AB}}{D\, S}$$

R_N s'exprime en $\mathrm{s} \cdot \mathrm{m}^{-3}$.

Propriétés de l'équation de diffusion

Cette équation étant non invariante par transformation du sens d'écoulement du temps ($t \rightarrow -t$), la diffusion est irréversible.
Il y a unicité de la solution. Il existe des solutions analytiques dans des cas particuliers, mais souvent il faut faire appel à une résolution numérique.
Les constantes d'intégration sont déterminées par les conditions aux limites (spatiales et temporelles).

Solution numérique

Il se peut que l'on ne trouve pas de solution analytique à l'équation de diffusion. On fait alors appel à une solution numérique, trouvée par ordinateur.

à retenir !

Obtention d'ordres de grandeurs de diffusion

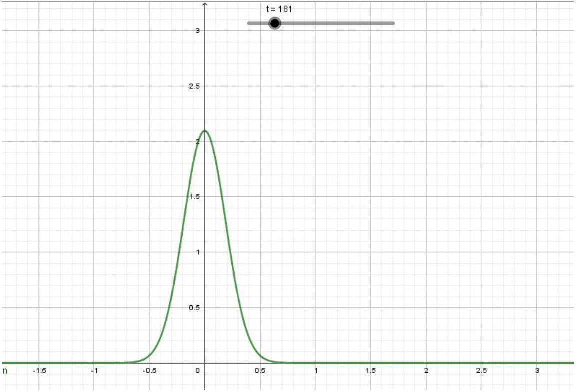
L'équation de diffusion fait apparaître un temps caractéristique τ pour un système de taille caractéristique L :

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{D}{L^2}$$

Lenteur des phénomènes de diffusion

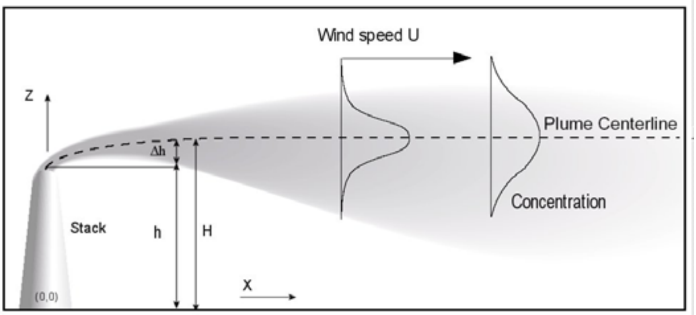
On voit donc que L varie comme $\sqrt{\tau}$: la diffusion est un phénomène lent, dans la mesure où, pour des tailles macroscopiques, les temps de diffusion sont souvent très grands.

Solution gaussienne de l'équation de diffusion



La distribution de particules initialement disposées en $x = 0$ est une gaussienne dont la largeur augmente au cours du temps.

retour sur la problématique



1) Montrer que $n_0\left(x,t\right)=\frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$ vérifie l'équation de diffusion à une dimension $\frac{\partial n_0}{\partial t}=D\frac{\partial^2 n_0}{\partial x^2}$.

2) Etude de la fonction.

2.a) Montrer que $n_0\left(x,t\right)$ à t fixée est paire.

2.b) Calculer $\Delta x(t)$ la largeur à mi-hauteur, telle que $n_0\left(\pm\frac{\Delta x(t)}{2},t\right)=\frac{n_0(0,t)}{2}$.

2.c) Tracer l'allure de $n_0\left(x,t\right)$ en fonction de x à plusieurs dates t.

3) Interprétation :

3.a) comment varie la largeur à mi-hauteur $\Delta x(t)$ avec t ?

3.b) Retrouver un équivalent de $\Delta x(t)$ en utilisant l'équation de diffusion.

On dérive par rapport à l'espace une fois :

$$\frac{\partial n_0}{\partial x} = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \frac{-2x}{4Dt}$$

puis une deuxième fois :

$$\frac{\partial^2 n_0}{\partial x^2} = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \frac{-2}{4Dt} \left[e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + x \frac{-2x}{4Dt} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \right] = \frac{N}{4Dt} \times e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \times \frac{-2}{\sqrt{4\pi Dt}} \times \left(1 - \frac{x^2}{2Dt} \right)$$

La dérivée par rapport au temps donne :

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = \frac{N}{4\pi Dt} \left(e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \frac{-x^2}{4D} \frac{-1}{t^2} \sqrt{4\pi Dt} - e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \frac{4\pi D}{2\sqrt{4\pi Dt}} \right) = \frac{N}{4\pi Dt} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \left(\frac{-x^2}{2Dt} \frac{-\sqrt{4\pi}}{2t} \right.$$

soit

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = \frac{N}{4\pi Dt} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \frac{\sqrt{4\pi Dt}}{2t} \left(-1 - \frac{-x^2}{2Dt} \right) = \frac{N}{4\pi Dt} \times e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \times \frac{-\pi D}{\sqrt{4\pi Dt}} \left(1 - \frac{x^2}{2Dt} \right)$$

On a bien

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_0}{\partial x^2}$$

0.c) $n_0(x,t)$ est bien paire car $n_0(x,t) = n_0(-x,t)$.