Chap 13 : Diffusion de particules

I - Diffusion : déplacem^t de part ds un milieu immobile → les endroit les moins concentrée : déplacem^t irréversible

II - Bilan de particules

nb de particul traversant S pdt dt :

$$\boxed{\delta N = \Phi_N(t)\,dt}$$

$\hookrightarrow [T^{-1}]$

$$\boxed{\begin{aligned}\delta N &= n(M,t)\,d\tau \\ &= n\vec{v}\,dt\,d\vec{S}\end{aligned}}$$

$\hookrightarrow$ densité (volumiq) de particule $[L^{-3}]$

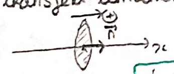
$$\boxed{\vec{j}_N = n\vec{v}}$$

$\hookrightarrow$ vecteur densité de flux de particule $L^{-2}.T^{-1}$

$$\boxed{\Phi_N = \iint_{M \in \mathcal{S}} j_N(M,t)\,d\vec{S}(M)}$$

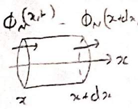
Si surface fermée, Ostrogradski utilisable

→ Pr un transfert unidirectionnel



$$\boxed{\Phi_N(x,t) = j_N(x,t).S}$$

$\Phi_N(x,t)$ $\Phi_N(x+dx,t)$



x $x+dx$

$\delta N = n(x,t)\,S.dx$.

$$\boxed{\delta N(t+dt) = \delta N(t) + \underbrace{\delta N}_{\text{entré pdt } dt} + \delta N_{\text{créé}}}$$

Si il y a création : $\delta N_{\text{créé}} = \sigma(x,t)\,S\,dx\,dt$

Equa° de conserva° des particules sans création : $\boxed{\dfrac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{j}_N) = 0}$

*) Coord cylind :

$\vec{j}_N(M,t) = j_N(R,t)\vec{u}_R$

$\operatorname{div}(\vec{j}_N) = \dfrac{1}{R}\dfrac{\partial}{\partial R}\left(R\,j_N(R,t)\right)$

*) Coord spheriq

$\vec{j}_N(M,t) = j_N(R,t)\vec{u}_R$

$\operatorname{div}(\vec{j}_N) = \dfrac{1}{R^2}\dfrac{\partial}{\partial R}\left(R^2 j_N(R,t)\right)$

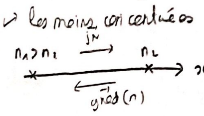
III - Loi de Fick

Loi phénoménologique :

× si $n(M,t)$ est uniforme, il n'y a pas de diffu°.

$\vec{\operatorname{grad}}(n) = \vec{0} \Rightarrow \vec{j}_N = \vec{0}$

× diffusion des zones concentrées → les moins concentrées



Loi de Fick :

$$\boxed{\vec{j}_N = -D\,\vec{\operatorname{grad}}(n)}$$

coef de diffusion des part $[D] = L^2.T^{-1}$

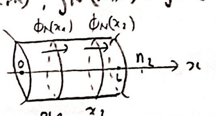
$D_{gaz} \gg D_{sol}, D_{liq}$

$= 10^{-5}\,m^2.s^{-1}$

V - Régime stationnaire sans source interne.

→ Modèle unidirectionnel :

$n(x,\cancel{t})$, $\vec{j}_N(M,\cancel{t}) = j_N(x,\cancel{t})\vec{u}_x$



en régime permanent : $\boxed{\Phi_N(x_1) = \Phi(x_2)}$

En régime permanent, unidirectionnel, $\Phi_N(x)$ est aussi indépdt de x (sans source)

*) Densité de particules

$\Phi_N = cst = j_N(x)S$

Loi de Fick : $\vec{j}_N = -D\,\vec{\operatorname{grad}}(n)$

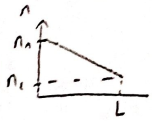
$j_N(x) = -D\dfrac{dn(x)}{dx}$

d'où : $\Phi_N = -DS\dfrac{dn(x)}{dx}$

$\dfrac{dn(x)}{dx} = -\dfrac{\Phi_N}{DS}$ $(= cst)$

$n(x) = -\dfrac{\Phi_N}{DS}x + cst$

$$\boxed{n(x) = -\frac{\Phi_N}{DS}x + n_1}$$



*) Résistance à la diffusion

$n(x=0) = n_1$ et $n(x=L) = n_2$

$n_2 = -\dfrac{\Phi}{DS}L + n_1$

$n_1 - n_2 = \Phi_N\dfrac{L}{DS}$

Analogie :

$V_1 - V_2 = R_{elec}.I$

$\boxed{R_{elec} = \dfrac{1}{\sigma_{el}}.\dfrac{L}{S}}$ ♡

$\boxed{n_1 - n_2 = \Phi_N.R_N}$

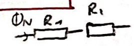
résistance à la diff des part

Ds le cas unidirectionnel :

$$\boxed{R_N = \frac{1}{D}.\frac{L}{S}}$$

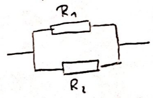
$[R_N] = L^{-3}.T$

◦ Association en serie :



$R = R_1 + R_2$

en //.



$\dfrac{1}{R} = \dfrac{1}{R_1} + \dfrac{1}{R_2}$

*) Avec des sources (hors prog)

Bilan de particules pr le sys ouvert situé entre x et $x+dx$

$0 = \delta N = N(x+dx) - N(x)$

stationnaire

$= \delta N_{\text{entrée}} + \delta N_{\text{créé}}$

$= \Phi_N(x)dt - \Phi_N(x+dx)dt + \sigma_{\text{créé}}\,dt\,S\,dx$

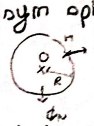
↑ nb de part créées par unité de tps et unité de volume.

$0 = -\dfrac{d\Phi_N}{dx}\cancel{dx} + \sigma_{\text{créé}}S\cancel{dx}$

$0 = -\dfrac{d(\cancel{S}j_N(x))}{dx} + \sigma_{\text{créé}}\cancel{S}$

$0 = +\dfrac{d}{dx}\left(+D\dfrac{dn}{dx}\right) - \sigma_{\text{créé}}(x)$

→ Modèle unidimensionnel à sym sphérique : (R, θ, φ)



$n(M,t) = n(R)$

$\vec{j}_N(M,t) = j_N(R)\vec{u}_R$

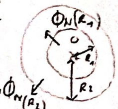
*) Flux de part sortant de la sphère de rayon R

$\Phi_N^{(R)} = \iint_{\mathcal{S}} j_N(R)\vec{u}_R.dS.\vec{u}_R$

$= j_N(R)\iint_{\mathcal{S}} dS$

$\Phi_N(R) = j_N(R)\,4\pi R^2$

*)



En régime stationnaire,

$\Phi_N(R_1) = \Phi_N(R_2) = cst = \Phi_N$

$\Phi_N = 4\pi R^2 j_N = -4\pi R^2 D\dfrac{dn}{dR}$

↑ loi de Fick

On a donc :

$\dfrac{dn}{dR} = -\dfrac{\Phi_N}{4\pi D}\dfrac{1}{R^2}$

Soit $n(R) = \frac{\phi_N}{4\pi D} \cdot \frac{1}{R} + cst$

$\boxed{\begin{array}{l}\text{En sym sphériq : } n \text{ varie en } \frac{1}{R} \\ \text{Selon un axe } x \text{ : } n \text{ varie en } x \\ \text{En sym cylindriq : } n \text{ varie en } \ln(x)\end{array}}$

On peut retrouver la Résistance R_N en faisant $n_1 - n_2$ et en supposant $a_2 \approx a_1$ soit $a_2 = a_1 + e$.

Rq : si il y a des sources :

Bilan : $0 = \delta N = N(t+dt) - N(t)$
stationnaire

$= \delta N_{entré} + \delta N_{créé}$

$0 = \phi_N(R)\cancel{dt} - \phi_N(R+dR)\cancel{dt} + \sigma_{créé}\cancel{dt}\, d\tau$

$d\tau$ ← $4\pi R^2 dR$

Car on peut faire un DL de $d\tau$

$d\tau = \frac{4}{3}\pi(R+dR)^3 - \frac{4}{3}\pi R^3)$

$0 = -\frac{d\phi_N}{dR}\cancel{dR} + \sigma_{créé}\, 4\pi R^2 \cancel{dR}$

$= -\frac{d}{dR}\left(\cancel{4\pi} R^2 j_N(R)\right) + \sigma_{créé}\, \cancel{4\pi} R^2$

$= -\frac{d}{dR}\left(-DR^2 \frac{dn}{dR}\right) + \sigma_{créé}\, R^2$

$= D\underbrace{\frac{1}{R^2}\frac{d}{dR}\left(R^2 \frac{dn}{dR}\right)}_{\Delta n(R)} + \sigma_{créé}$

D'où, si $\sigma_{créé} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dR}\left(R^2 \frac{dn}{dR}\right) = 0$.

$\Rightarrow R^2 \frac{dn}{dR} = A$ (cst)

$\frac{dn}{dR} = \frac{A}{R^2}$

$n(R) = -\frac{A}{R} + B$ (cst)

V - Équa° de la diffusion

(sans source)

→ Transfert unidirectionnel et unidimensionnel

$n(M,t) = n(x,t)$

$\vec{j_N}(M,t) = j_N(x,t)\,\vec{u_x}$

Loi de Fick : $j_N(x,t) = -D\frac{\partial n(x,t)}{\partial x}$

OR d'après l'équa° de conserva° des part : $\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial j_N}{\partial x} = 0$

$\Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j_N}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(-D\frac{\partial n}{\partial x}\right)$

$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ ← si D indpdt de x

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

→ Cas général (admis)

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

équa° de la diffusion des part.

→ Propriétés :

* phénomène irréversible

si $n(M,t)$ est solu°, posons $n^* = n(M,-t)$

$\Rightarrow \begin{cases}\frac{\partial n^*}{\partial t} = -\frac{\partial n}{\partial t} \Rightarrow n^* \text{ pas solu°} \\ \Delta n^* = \Delta n\end{cases}$

* Linéarité : l'équa° est linéaire

* Échelles caractéristiq.

- durée caract : τ
- long^R caract : L

$\Rightarrow \frac{n}{\tau} \approx D\frac{n}{L^2}$

Soit $\boxed{\tau = \frac{L^2}{D}}$ ou $\boxed{L = \sqrt{D\tau}}$

PS : si pl^{rs} dimension interviennent ds l'opérateur, on prend la plus petite.

$\tau \propto L^2$: "La diffusion s'essouffle avec la distance"

* Condi° initiales et limites

CL : en tt pts M_0 de la limite du sys, on peut connaître : $n(M_0,t)$ ou $\vec{j_N}(M_0,t)$, $\forall t$.

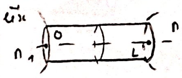
CI : à une date t_0 fixe, on connaît $n(M,t_0)$ ou $\vec{j_N}(M,t_0)$, $\forall M$.

→ Cas du régime stationnaire

$\frac{\partial n}{\partial t} = 0 \Rightarrow \Delta n(M^*) = 0$ (équa° de Laplace)

transfert unidirectionnel

$n(x)$, $\vec{j_N} = j_N(x)\vec{u_x}$



$\Delta n(x) = 0$

⇓

$n(x) = Ax + B$ OR $n(0) = n_1$, $n(L) = n_2$

$\Rightarrow n(x) = n_1 + \frac{(n_2 - n_1)}{L}x$

On a : $\vec{j_N} = -D\,\vec{grad}(n)$

$= -D\frac{dn}{dx}\vec{u_x}$

$= -D\frac{(n_2-n_1)}{L}\vec{u_x}$ $\forall x$

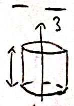
Donc : $\phi_N = \iint \vec{j_N}\, d\vec{S} = j_N . S$

$\phi_N = -D\frac{(n_2 - n_1)}{L} . S$ (indpdt de x, cohérent avec l'hypo stationnaire)

On a donc : $n_2 - n_1 = \underbrace{\frac{1}{D}\frac{L}{S}}_{R_N}\phi_N$

Transfert radial p/r à un axe

$0 = \Delta n(R) = \frac{1}{R}\frac{d}{dR}\left(R\frac{dn}{dR}\right)$



$\frac{d}{dR}\left(R\frac{dn}{dR}\right) = 0$

$R\frac{dn}{dR} = A$ (cst)

$\frac{dn}{dR} = \frac{A}{R} \Rightarrow n(R) = A\ln(R) + B$

Si on pose : $\begin{cases} n_1 = A\ln(a_1) + B \\ n_2 = A\ln(a_2) + B\end{cases}$

On peut trouver $R_N = \frac{\ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right)}{D 2\pi h}$

—— p/r à un pts

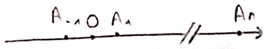
Analogue

VI - Étude microscopique de la diffusion

→ La marche au hasard (1 dimension).

Principe :

Un atome A se déplace sur l'axe Ox en faisant des sauts de long^R $\underline{a}$.
Entre chaq saut il y a la durée $\underline{\tau}$.



m̂ propa d'aller à dte ou à gch

$p_d = p_g = \frac{1}{2}$

$x(t)$: posi° de A , à $t=0$: $x=0$

$\langle x(t) \rangle = 0$, $p(x_n,t) \searrow$ si $x_n \nearrow$

$p(x_n,t) \nearrow$ si $t \nearrow$

Posi° possible : $x_n = a.n$

dates : $t_N = N.\tau$.

Après N sauts donc q à dte et N-q à gch, on est en : $x = q.a - (N-q)a$

$x = (2q-N)a$

On a donc $x_n = n.a$ avec $\boxed{n = 2q - N}$

Proba $p(x_N, t_N)$: A soit en x_N à la date t_N :

nb de cas possible : 2^N

nb de cas favorabl : parmi N saut, il faut q sauts à dte : $\binom{N}{q} = \frac{N!}{q!(N-q)!}$

$$p(x_n, t_N) = \frac{\binom{N}{q}}{2^N}$$

※ Limite des tps "longs" N "gd"

Pr $N \gg 1$, on montre q $p(x_n,t_N) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} e^{\left(-\frac{n^2}{2N}\right)}$

avec $t_N = N\tau$ et $x_n = n.a$

en remplaçant :

$$p(x_n, t_N) = \sqrt{\frac{\tau}{2\pi t_N}} \underbrace{\exp\left(-\frac{x_n^2 \tau}{2a^2 t_N}\right)}_{\exp\left(-\frac{x_n^2}{\delta^2}\right)}$$

distance caractéristiq :

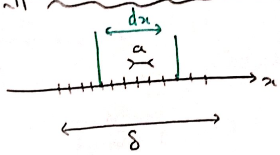
$$\delta = a\sqrt{\frac{2t_N}{\tau}}$$

※ Approxima° des tps continus : τ "petit"

$t = N.\tau$ donc

$$p(x_n, t) = \sqrt{\frac{\tau}{2\pi t}} \exp\left(-\frac{x_n^2 \tau}{2a^2 t}\right)$$

※ Approxima° des milieux continus



$a \ll dx \ll \delta$

proba d'ê entre x et $x+dx$ à la date t :

$$dp(x,t) = \underbrace{\frac{dx}{a}}_{\text{nb de sites}} p(x,t)$$

$$= \frac{dx}{a}\sqrt{\frac{\tau}{2\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2\tau}{2a^2 t}\right)$$

On pose $dp(x,t) = \underbrace{f(x,t)}_{\text{densité linéiq de proba}} dx$

→ La marche au hasard, modèle de proba :

※ proba :

Pr q A soit en x_n à la date $t_{N+1} = (N+1)\tau$, il faut q :

- A en A_{n-1} à t_N puisqu'elle aille ↪ dte
- A en A_{n+1} à t_N ———— ↪ gch

donc $p(x_N, t_{N+1}) = \frac{1}{2} p(x_{n-1}, t_N) + \frac{1}{2} p(x_{n+1}, t_N)$

※ Approxima° des tps et milieux continus

On pose $x = x_n$, $x_{n+1} = x + a$

$x_{n-1} = x - a$

$t = t_N$, $t_{N+1} = t + \tau$

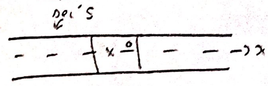
$$\underbrace{p(x,t+\tau)} = \underbrace{\frac{1}{2}p(x-a,t) + \frac{1}{2}p(x+a,t)}$$

$$\cancel{p(x,t)} + \tau\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{2}\left(\cancel{p(x,t)} - \cancel{a\frac{\partial p}{\partial x}} + \frac{a^2}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\right) + \frac{1}{2}\left(\cancel{p(x,t)} + \cancel{a\frac{\partial p}{\partial x}} + \frac{a^2}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\right)$$

$$\Rightarrow \tau\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{a^2}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

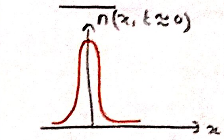
$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{a^2}{2\tau}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$: équa° de la diffusion $\boxed{D = \frac{a^2}{2\tau}}$

→ Diffusion (1D) de part ds un tube

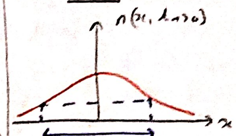


A $t=0$, on met N_0 part entre $x = -\frac{\varepsilon}{2}$ et $x = \frac{\varepsilon}{2}$ très proche de 0 :

à $t=0$



à t_1

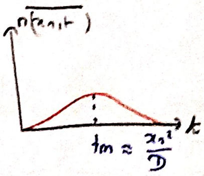


largeur Δx

$\Delta x \approx \sqrt{D t_1}$

car $D \approx \frac{L^2}{\tau}$

En x_1



$t_m \approx \frac{x_1^2}{D}$

※ Evolu° :

$dp(x,t) = f(x,t)dx$

$f(x,t) = \sqrt{\frac{\tau}{2\pi a^2 t}} \exp\left(-\frac{x^2\tau}{2a^2 t}\right)$

pr un gaz :

a : libre parcourt moyen : ℓ^*

vitesse quadratique moyenne : v^*

$$\tau \approx \frac{a}{v^*} = \frac{\ell^*}{v^*}$$

Alors $D = \dfrac{a^2}{2\tau} = \dfrac{\ell^{*\cancel{2}}}{2\cancel{\ell^*}} v^*$

$$\boxed{D = \ell^* v^* \ \frac{1}{2}}$$

$\ell^* \sim 0{,}1 \mu m$

$v^* \sim 500 m.s^{-1}$

$\Rightarrow D \approx 10^{-5} m^2.s^{-1}$

Rq : cf cours . . .