

THERMODYNAMIQUE II

CHAPITRE 1 : Diffusion de particules

Introduction

le transfert de la matière à travers une surface S peut être fait par diffusion ou par convection:

La convection correspond à un déplacement globale de la matière.

La diffusion est un phénomène de transport de la matière, sans mouvement macroscopique.

Exemple: Diffusion du parfum dans une pièce sans courant d'air.

Ce mode de transfert se produit de régions où la concentration en particules est forte, vers celle où la concentration est faible.

La diffusion tend à uniformiser les particules qui diffusent.

Exemple : la détente de Joule Gay Lussac

Figure

Une particule après un choc, a la même probabilité de se retrouver à gauche ou à droite, or il y a plus de particules à gauche, donc plus de particules vont se déplacer vers la droite, d'où l'évolution tend vers un état où la répartition des particules est uniforme.

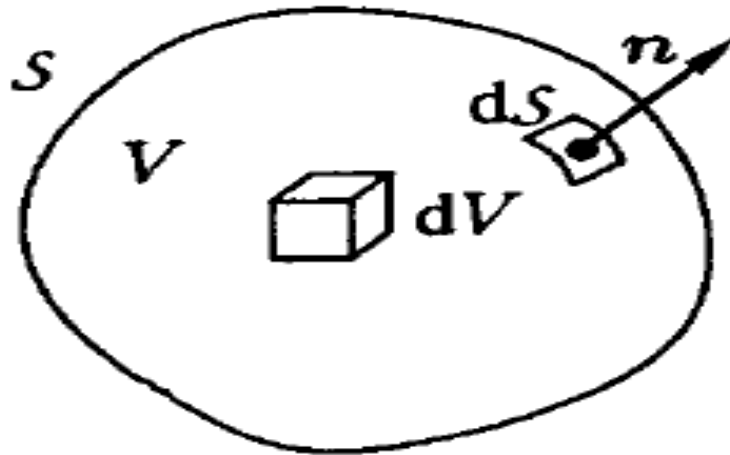
Le phénomène de diffusion est irréversible.

Dans le cas de l'expérience de Joule -Gay -Lussac, même si on attend indéfiniment, le système ne retourne jamais à l'état initial.

II- Loi de Fick

1- Le vecteur densité de courant de particules

Soit une surface fermée S , délimitant un volume V , à l'intérieur duquel des particules diffusent :



Notations :

- ✓ $n(M, t)$ est la densité particulaire.
- ✓ $dN(M, t)$ est le nombre de particules traversant l'élément de surface dS durant dt .
- ✓ $v(M, t)$ est la vitesse moyenne des particules.

Les particules ayant traversé dS se retrouvent dans un cylindre de section dS et de hauteur $v dt$, dont le volume $dV = dS \cdot v \cdot dt$

Figure 2

Le flux élémentaire de particules : nombre de particules qui diffusent à travers dS par unité de temps : $d\phi = \frac{dN}{dt} = \frac{dS \cdot dt \cdot v \cdot n}{dt}$

$$d\phi = nvdS$$

Par intégration sur la surface \mathbf{S} : $\phi = \oiint nvdS$

Posons $\vec{j} = n\vec{v}$ d'où

$$\phi = \oiint \vec{j} \cdot \vec{dS}$$

\vec{j} est le vecteur densité de courant de particules diffusées à travers la surface \mathbf{s} .

Le nombre de particules traversant s par unité de

temps : $dN = \vec{j} \cdot \vec{dS} dt$

$dN = j dS dt$ correspond au cas monodirectionnel.

2- Equation de conservation du nombre de particules à partir du bilan de particules.

Soit un cylindre élémentaire de section s compris entre les abscisses x et $x + dx$:

Figure

la variation du nombre total de particules contenues dans ce cylindre, durant dt est donnée par :

$$\begin{aligned}dN(x, t) &= j(x, t)Sdt - j(x + dx, t)sdt \\ &= -(j(x + dx, t) - j(x, t))sdt \\ &= -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} dxsdt\end{aligned}$$

Soit $\frac{dN}{sdx} = -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} dt$ (a)

Or
$$\frac{dN}{sdx} = \frac{N(x+dx,t)}{sdx} - \frac{N(x,t)}{sdx}$$
$$= n(x + dx, t) - n(x, t)$$
$$= dn(x, t)$$

$$\frac{dN}{sdx} = dn \quad (b)$$

Par identification des expressions a et b:

$$\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \mathbf{0}$$

C'est l'équation de conservation du nombre de particules.

Dans le cas général : $\frac{\partial \vec{j}(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = 0$

Dans le cas de la diffusion avec production de particules :

$$\frac{\partial \vec{j}(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \sigma$$

Expression dans laquelle σ est le taux de production des particules par unité de volume et de temps.

3) Equation de conservation à partir de l'analyse vectorielle.

La variation du nombre de particules contenues dans

$$dN(t) = -\phi(t)dt = -\left(\oiint_S \delta\phi(M, t)\right) dt = -\left(\oiint_S \vec{j}(M, t) \cdot d\vec{S}\right) dt$$
$$\Rightarrow \frac{dN(t)}{dt} = -\left(\oiint_S \vec{j}(M, t) \cdot d\vec{S}\right)$$

$$dN(t) = d \left(\iiint_V n(M, t) d\tau \right) \Rightarrow \frac{dN(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\iiint_V n(M, t) d\tau \right) = \iiint_V \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} d\tau$$

$$\Rightarrow \iiint_V \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} = - \left(\oint_S \vec{j}(M, t) \cdot d\vec{S} \right)$$

$$\Rightarrow \iiint_V \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} d\tau + \iiint_V \operatorname{div} \vec{j}(M, t) \cdot d\tau = 0$$

$$\Rightarrow \iiint_V \left(\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}(M, t) \right) \cdot d\tau = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}(M, t) = \mathbf{0}$$

4) Loi de Fick.

Adolphe Fick proposa en 1856 la loi :

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

- D est le coefficient de diffusion ou diffusivité en $m^2 \cdot s^{-1}$
- D dépend de la nature des particules et du milieu où elles diffusent.
- La diffusion cesse lorsque la répartition des particules est homogène.
- La diffusion se fait toujours des régions riches en particules vers les régions les moins riches.
- D est toujours positif.

Remarque :

Dans le cas général à trois dimensions la loi de Fick :

$$\vec{j}(M, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}} n(M, t)$$

Le tableau Ci-dessous donne quelques valeurs de D à 25 °C :

| Phase | Gaz | Gaz | Gaz | Liquide | Liquide | Solide |
|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Support | <i>Air</i> | <i>Air</i> | <i>H₂</i> | <i>H₂O</i> | <i>H₂O</i> | <i>Cu</i> |
| Particules diffusantes | <i>H₂</i> | <i>O₂</i> | <i>D₂</i> | <i>H₂</i> | <i>O₂</i> | <i>Al</i> |
| <i>D en m².s⁻¹</i> | <i>7,12.10⁻⁵</i> | <i>2,06.10⁻⁵</i> | <i>1,24.10⁻⁴</i> | <i>5,13.10⁻⁹</i> | <i>1,80.10⁻⁹</i> | <i>1,30.10⁻³⁰</i> |

5) Application : Exercice 1.

5) Application : Exercice 1.

III) Equation de la diffusion des particules

1) Sans création de particules

(a)

La loi de Fick :
$$j(x, t) = -D \left(\frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \right)$$

Equation de conservation :
$$\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \mathbf{0} \quad (\text{b})$$

On remplace a dans b, sachant que $D = \text{constante}$:

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

C'est l'équation de diffusion sans création de particules

Le phénomène de diffusion est irréversible, car si on remplace t par $-t$ dans l'équation de diffusion, celle-ci n'est pas invariante.

Cas général : $D \cdot \Delta n(M, t) = \frac{\partial n(x, t)}{\partial t}$

2) Equation de la diffusion des particules, avec création de particules :

Soit σ le taux de création de particules dans le milieu étudié (par unité de temps et de volume).

L'équation de Fick $\Rightarrow \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \cdot \Delta n(M, t) + \sigma$

- Cette équation s'appelle équation de Poisson.
- Si $\sigma = 0$ on retrouve l'équation de Laplace.

IV-Résolution de l'équation de diffusion

1. Cas à une dimension, en régime permanent :

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

Par intégration par rapport à x : $\frac{\partial n}{\partial x} = \text{Constante} = \alpha$

D'où : $n(x, t) = \alpha x + \beta$

Loi de Fick : $j(x, t) = -D \frac{\partial n}{\partial x} = -\alpha D$ j Est uniforme.

Remarque:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \alpha \quad \text{d'où} \quad c(x, t) = \alpha x + \beta$$

2-Cas général:

Posons $x^* = \frac{x}{L}$ et $t^* = \frac{t}{\tau}$

- L est la longueur caractéristique de diffusion.
- τ est le temps caractéristique de diffusion.
- L'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial n}{\partial t^*} = \frac{D\tau}{L^2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^{*2}}$$

V- Analogie électrique.

Dans un conducteur parcouru par un courant électrique, de vecteur densité de courant \vec{j} , la loi d'Ohm locale s'écrit:

$$\vec{j} = \gamma \vec{E}, \quad \text{avec} \quad \vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}V$$

$$I = \phi(\vec{j}, \vec{S}) = \iint \vec{j} d\vec{S}$$

| Loin d'Ohm | Loi de Fick |
|--|--|
| \vec{j} : Vecteur densité de courant électrique. | \vec{j} : Vecteur densité de particules. |
| Potentiel électrique: V | Densité particulaire: n |
| γ : Conductivité électrique. | D: Coefficient de diffusion. |
| $\vec{j} = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}}V$ | $\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}}n$ |

VI-Interprétation microscopique de la diffusion des particules.

1. Section efficace de diffusion:

1. Définition.

Figure

- Le faisceau de particules incident bombarde la cible.
- Après le choc, les particules du faisceau incident diffusent dans toutes les directions.

- Le nombre de particules diffusées par unité de temps dans un angle solide élémentaire $d\Omega$ est :

$$\frac{dN_d}{dt} = \phi_i \sigma d\Omega$$

σ est la section efficace différentielle de collision.

$$\sigma_T = \iint \sigma(\theta, \beta) d\Omega, \quad d\Omega = \sin\theta d\theta d\beta$$

$$\sigma_T = \frac{N_d}{\phi_i}$$

Unité de : $[\sigma] = [L]^2$

On utilise aussi le barn: $1 \text{ barn} = 10^{-28} m^2$

- Si la cible est constituée de N_C cibles diffuseurs

$$N_d = N_C \phi_i \sigma$$

- Si la cible comporte n_C centres diffuseurs par unite de volume: $N_d = N_C \phi_i \sigma = n_C V \phi_i \sigma$ $V=SL$, V est le volume de la cible.

- La probabilité p pour que une particule ait une collision avec une particule cible :

$$p = \frac{N_d}{\phi_i S} = n_C L \sigma$$

