

# Thermodynamique

## I — Diffusion de particules

### La diffusion de particules

La diffusion de particules est un déplacement de particules dans un milieu, sans déplacement macroscopique de matière (contrairement à la convection). Ce phénomène **irréversible** tend à uniformiser la densité de particules diffusantes.

Le déplacement observé des particules diffusantes n'est dû à aucune « force » ; c'est un simple effet statistique, dû aux chocs aléatoires des particules diffusées avec les molécules du milieu de diffusion. On observe la marche aléatoire d'un ensemble de particules des régions de concentration élevée vers les régions de plus faible concentration.

### Vecteur densité de flux de particules

Le nombre de particules traversant la surface élémentaire orientée  $d\vec{S}_M$  située en  $M$  pendant le temps  $dt$  s'écrit :

$$\delta N = \vec{j}(M, t) \cdot d\vec{S}_M dt,$$

où  $\vec{j}(M, t)$  est le **vecteur densité de flux de particules**, dont la norme s'exprime en  $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- ▶ Le nombre  $\delta N$  est algébrique, son signe étant déterminé par l'orientation arbitraire<sup>1</sup> de  $d\vec{S}_M = dS\vec{n}$ , où  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire normal à la surface. Si les particules traversent  $d\vec{S}_M$  dans le sens de  $\vec{n}$ , on a  $\delta N > 0$ .
- ▶ Le terme  $\vec{j}(M, t) \cdot d\vec{S}$  représente le flux élémentaire de  $\vec{j}(M, t)$  à travers  $d\vec{S}$ .
- ▶ La surface élémentaire étant un infiniment petit d'ordre 2, le nombre de particules diffusantes pendant une durée élémentaire  $dt$  est un infiniment petit d'ordre 3 ce que l'on peut préciser par la notation  $\delta^3 N$ . Si la surface est un infiniment petit d'ordre 1, on notera  $\delta^2 N$ . Le plus souvent, on peut se contenter de noter  $\delta N$ , quel que soit l'ordre de l'infiniment petit.

### Bilan de particules

On considère un phénomène diffusif unidimensionnel, selon la direction  $Ox$  :  $\vec{j}(M, t) = j(x, t)\vec{e}_x$ .

On note  $n(x, t)$  la densité volumique de particules diffusantes.

Dans le cas où il n'y a pas de production ou d'absorption de particules diffusantes au sein du milieu, le bilan de particules s'écrit :

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

### Loi de Fick

Elle relie le courant de diffusion au gradient de la densité particulaire :

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x},$$

où  $D$  est le **coefficient de diffusion** ( en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Il dépend des particules diffusantes et du milieu de diffusion.

- ▶ C'est une loi phénoménologique, qui n'est donc pas universelle. Le courant de diffusion  $\vec{j}$  peut être considéré comme la réponse du système à la perturbation  $\frac{\partial n}{\partial x} \neq 0$  : la loi de Fick suppose une réponse linéaire du système.
- ▶ Le signe  $-$  traduit le sens de la diffusion : les particules vont des régions denses aux régions moins denses. C'est une conséquence du second principe (la diffusion est un phénomène irréversible).

1. Si la surface est fermée, elle est conventionnellement orientée vers l'extérieur.

- ▶ Dans le cas général, la loi de Fick s'écrit

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

### Équation de la diffusion

#### Propriétés générales

Dans le cas où  $D$  est indépendant de  $x$ , en l'absence de production ou d'absorption de particules diffusantes,  $n(x, t)$  vérifie l'équation de la diffusion<sup>2</sup> :

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

- ▶ Si  $L$  est l'échelle de longueur caractéristique du problème et  $\tau$  l'échelle de temps caractéristique, on a  $L \approx \sqrt{D\tau}$ . La diffusion est un phénomène lent :  $L \propto \sqrt{\tau}$ .
- ▶ L'équation de la diffusion n'est pas invariante par renversement du temps (c'est-à-dire en effectuant le changement de variable  $t' = -t$ ). Cela traduit le *caractère irréversible* du phénomène de diffusion.
- ▶ L'équation de la diffusion est une équation aux dérivées partielles. Elle n'a pas de solution générale : la forme de la solution dépend du domaine de définition de  $n(x, t)$ , des conditions initiales (pour  $t = 0$ ) et des conditions aux frontières (pour certaines valeurs de  $x$ ).

#### Cas du régime stationnaire

En régime stationnaire, les grandeurs ne dépendent plus du temps :  $n(x)$ . L'équation de la diffusion se ramène alors à  $\frac{d^2 n}{dx^2} = 0$ . Le profil de densité est affine :  $n(x) = \alpha x + \beta$ , et  $\vec{j} = -\alpha D \vec{e}_x$  est uniforme.

- ▶ Le coefficient de diffusion  $D$  ne figure plus dans l'équation de la diffusion. Le profil de concentration  $n(x)$  est indépendant de  $D$ .
- ▶ Les caractères affine de  $n$  et constant de  $j$  en régime stationnaire sont caractéristiques du phénomène unidimensionnel. Pour une diffusion radiale à symétrie cylindrique ou sphérique, les résultats sont différents.

#### Ordres de grandeur à connaître

molécules dans un gaz	$D \approx 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
molécules dans un liquide	$D \approx 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
atomes dans un solide	$D \approx 10^{-30} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

#### Mais qui était-il ?

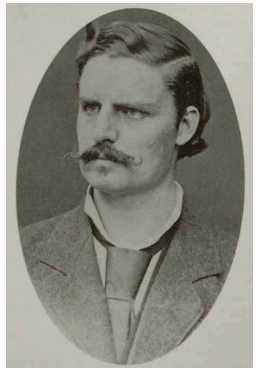
Adolf Fick, 1829-1901, physiologiste<sup>3</sup> allemand.

Il établit sa loi de la diffusion en 1855 en étudiant la diffusion du sel dans l'eau.

Il est l'auteur du premier traité de physique pour la médecine, où sont étudiés divers champs de la biophysique : mélange de l'air dans les poumons, contractions musculaires, hydrodynamique de la circulation sanguine, fonctionnement du cœur, etc.

En 1870, il met au point une méthode de mesure du débit cardiaque (principe de Fick).

En 1887, il réalise les premières lentilles de contact.



2. L'équation de la diffusion est parfois appelée « seconde loi de Fick ».

3. La physiologie est la partie de la médecine qui traite des fonctions des organes chez les êtres vivants.