IV La loi de Fick

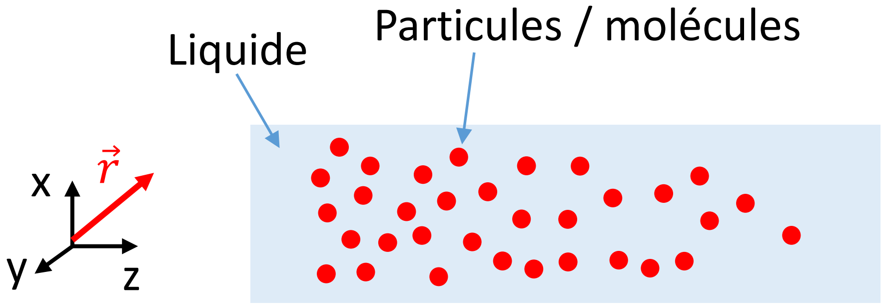
A. Enoncé:

La loi de Fick traduit la diffusion de la matière dans un milieu binaire, par exemple des particules dans un solvant. A l'approximation linéaire, elle décrit la proportionnalité entre le courant volumique de particules $\overrightarrow{J_n}(\vec{r},t)$ et le gradient de concentration des particules $n_v(\vec{r},t)$:

$$\overrightarrow{J_n}(\vec{r},t) = -D\,\overrightarrow{grad}\big(n_v(\vec{r},t)\big)$$

$[\#\, m^{-2}\, s^{-1}]$ $[\,m^2\, s^{-1}]$ $[m^{-1}]$ $[\#\, m^{-3}]$

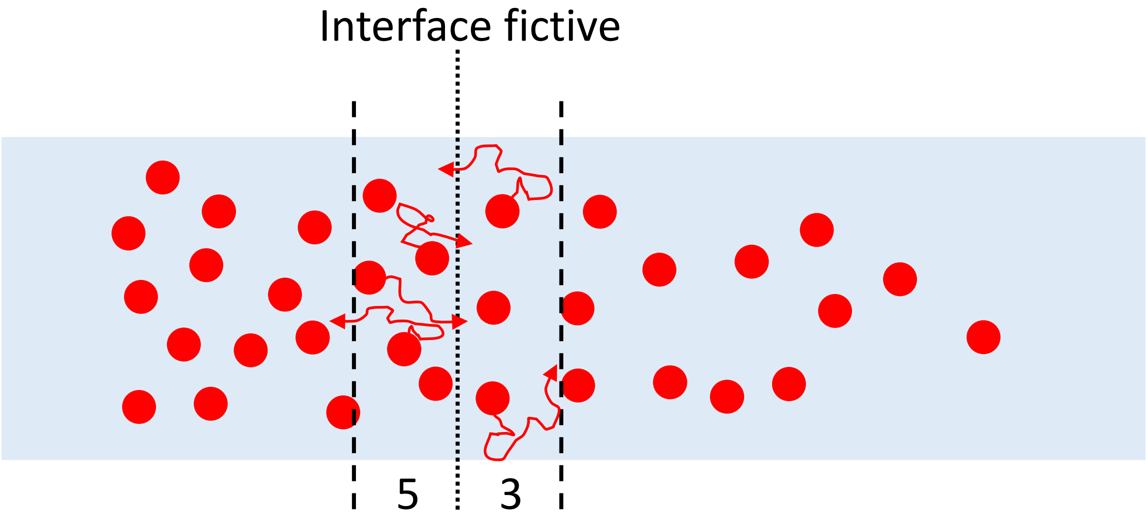
D : coefficient de diffusion (> 0)
Sucre dans l'eau, $D = 0{,}52\ e^{-9}$ m²/s
Vapeur d'eau dans l'air (@273 K), $D = 22\ e^{-6}$ m²/s



n_v augmente

Sens du gradient $\overrightarrow{grad}\big(n_v(\vec{r},t)\big)$

Sens du courant $\overrightarrow{J_n}(\vec{r},t)$

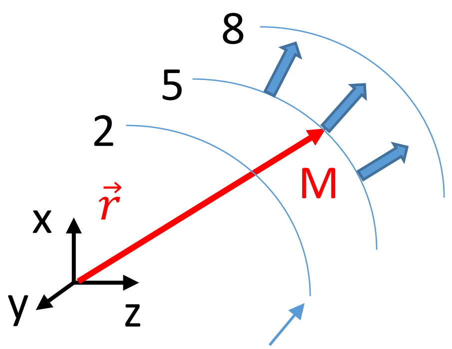


IV La loi de Fick

B. Vocabulaire:

1.) Gradient

$$\overrightarrow{grad}\big(n_v(\vec{r},t)\big) = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial n_v}{\partial x} \\ \dfrac{\partial n_v}{\partial y} \\ \dfrac{\partial n_v}{\partial z} \end{pmatrix}$$



Surface de niveau (n_v $constant$)

Le gradient est une grandeur locale (sa valeur est calculée en chaque point M). On parle d'un champ vectoriel pour $\overrightarrow{grad}\big(n_v(\vec{r},t)\big)$.

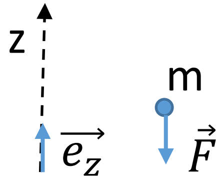
$\overrightarrow{grad}(n_v)$ est perpendiculaire aux surfaces de niveau, il pointe dans la direction de la plus forte augmentation de n_v.

<u>Remarque:</u> un grand nombre de forces $\vec{F}(\vec{r})$ dérivent d'une énergie potentielle $V(\vec{r})$

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\overrightarrow{grad}\big(V(\vec{r})\big)$$

Ces forces entrainent l'objet sur une trajectoire permettant de diminuer l'énergie potentielle $V(\vec{r})$ de l'objet de la manière la plus « rapide ».

Energie potentielle de pesanteur $V = mgz$ $\rightarrow$ Force de pesanteur $\vec{F} = -mg\,\overrightarrow{e_z}$



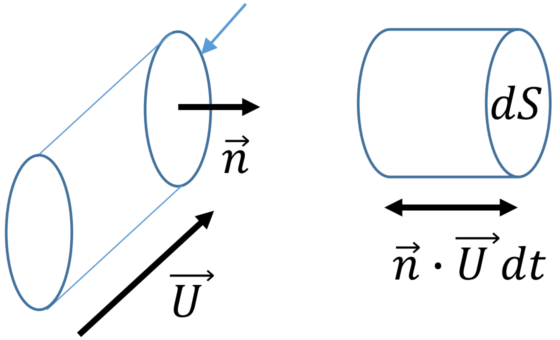
Energie potentielle électrostatique $V = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{q_1 q_2}{r}$ $\rightarrow$ Force de coulomb $\vec{F} = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{q_1 q_2}{r^2}\overrightarrow{e_r}$

IV La loi de Fick

B. Vocabulaire:

2.) Flux et courant

$\overrightarrow{dS} = dS\,\vec{n}$: Surface élémentaire



$n_v(\vec{r},t)$: nombre de particules par unité de volume à un instant donné

$\vec{U}$: vitesse moyenne des particules/molécules

$\vec{n}$: vecteur unitaire perpendiculaire à dS

dN : nombre de particules de vitesse $\vec{U}$ passant au travers de dS durant dt

$$dN = \underbrace{\vec{n}\cdot\vec{U}\,dt\,dS}_{volume} \times n_v(\vec{r},t)$$

Quantité par unité de temps (flux de chaleur, de puissance, de particule, de photons…)

Elément de flux: $d\phi = \frac{dN}{dt} = \vec{n}\cdot\vec{U}\,dS \times n_v(\vec{r},t)$ [#.s^{-1}]

On peut écrire $d\phi = \vec{j}\cdot\overrightarrow{dS}$, avec $\vec{j} = n_v(\vec{r},t)\vec{U}$ le courant de particules. Unité [#.m^{-2}.s^{-1}]

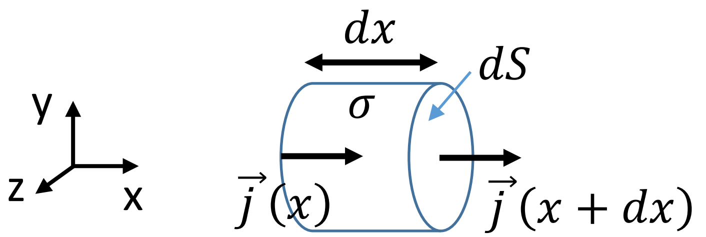
Flux d'un champ de vecteur $\vec{j}$: $\phi = \iint_S \vec{j}\cdot\overrightarrow{dS}$

C. Retour à l'équation de diffusion:

1.) Cas à une dimension

Comment sentir la variation de la densité volumique de particules/molécules en fonction du temps ?

➔ On considère un petit volume $dV = dx \times dS$



- $\vec{j}(x)$ et $\vec{j}(x+dx)$ courants de particules en x et $x+dx$ respectivement.
- σ taux de création/disparition spontané. C'est une densité volumique par unité de temps [#. m^{-3}.s^{-1}]

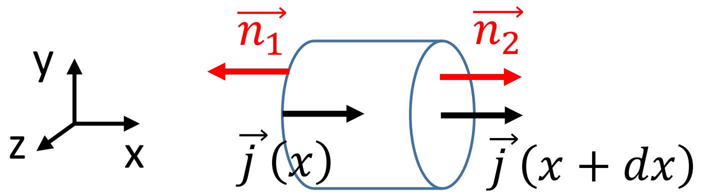
Variation du nombre de particules/molécules dN [#] dans l'élément de volume $dV = dx \times dS$ durant une durée de temps dt:

$$dN = dn_v\, dxdS = +\, j(x)dSdt - j(x+dx)dSdt + \sigma dxdSdt$$

$$\frac{dn_v}{dt} = -\frac{j(x+dx) - j(x)}{dx} + \sigma$$

$$\frac{dn_v}{dt} = -\frac{\partial j(x)}{\partial x} + \sigma$$

Remarque: n_v, j et σ sont des fonctions du temps et de l'espace



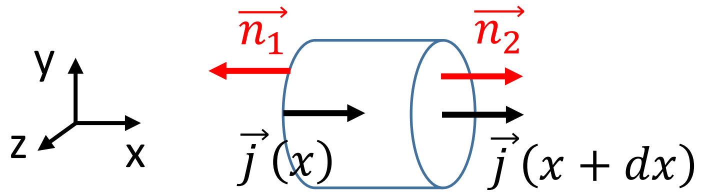
Par convention, $\vec{dS} = dS\,\vec{n}$ avec $\vec{n}$ orienté vers l'extérieur du volume

$+\, j(x)dS - j(x+dx)dS = -\vec{j}(x)dS\,\vec{n_1} - \vec{j}(x+dx)dS\,\vec{n_2}$

Somme sur les surfaces entourant le volume (ici à 1D) de l'élément de flux $-\vec{j} \cdot \vec{dS}$ (positif si $\vec{j}$ et $\vec{dS}$ de sens opposé, négatif si de même sens).

C. Retour à l'équation de diffusion:

2.) Cas à trois dimensions

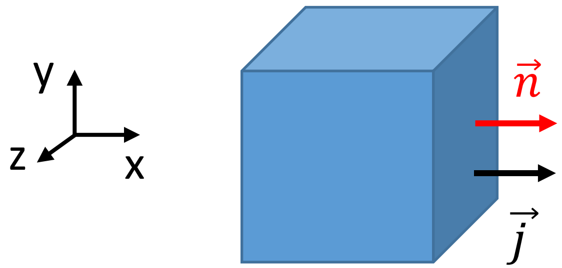


Par convention, $\vec{dS} = dS\,\vec{n}$ avec $\vec{n}$ orienté vers l'extérieur du volume

$+\, j(x)dS - j(x+dx)dS = -\vec{j}(x)dS\,\vec{n_1} - \vec{j}(x+dx)dS\,\vec{n_2}$

Somme sur les surfaces entourant le volume (ici à 1D) de l'élément de flux $-\vec{j}\cdot\vec{dS}$ (positif si $\vec{j}$ et $\vec{dS}$ de sens opposé, négatif si de même sens).

Passage à 3 dimensions



Volume V
Surface Σ

Variation durant une durée dt

$$dN = dN_{flux} + dN_{spontanée}$$

$$d\int_V n_v dV = dt \oint_\Sigma -\vec{j}\cdot\vec{dS} + dt\int_V \sigma dV$$

$$\frac{d}{dt}\int_V n_v dV = -\oint_\Sigma \vec{j}\cdot\vec{dS} + \int_V \sigma dV$$

C. Retour à l'équation de diffusion:
2.) Cas à trois dimensions

$$\frac{d}{dt}\int_V n_v dV = -\oint_\Sigma \vec{j}\cdot\overrightarrow{dS} + \int_V \sigma dV$$

Théorème de flux-divergence (aussi appelé théorème de Green-Ostrogradski)

$$div(\vec{j}) = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \quad \text{avec} \quad \vec{j} = \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix}$$

$$\frac{d}{dt}\int_V n_v dV = -\int_V div(\vec{j})dV + \int_V \sigma dV$$

$$\int_V \left(\underbrace{\frac{dn_v}{dt} + div(\vec{j}) - \sigma}_{=0}\right) dV = 0$$

Pas d'hypothèse sur le volume V (il doit juste être fermé), on peut donc en déduire la forme locale, appelée équation de continuité:

$$\frac{dn_v}{dt} = -div(\vec{j}) + \sigma$$

C. Retour à l'équation de diffusion:

3.) Equation de diffusion

Opérateur Laplacien

On constate tout d'abord que $div\left(\overrightarrow{grad}(n_v)\right) = \Delta n_v$

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial n_v}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial n_v}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial n_v}{\partial z} \qquad \begin{pmatrix} \frac{\partial n_v}{\partial x} \\ \frac{\partial n_v}{\partial y} \\ \frac{\partial n_v}{\partial z} \end{pmatrix} \qquad \frac{\partial^2 n_v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n_v}{\partial z^2}$$

On vient de montrer l'équation de continuité $\frac{dn_v}{dt} = -div(\vec{j}) + \sigma$, on va y injecter la loi de Fick $\vec{j} = -D\,\overrightarrow{grad}(n_v)$

$$\frac{dn_v}{dt} = -div\left(-D\,\overrightarrow{grad}(n_v)\right) + \sigma = D\,\Delta n_v + \sigma$$

C'est bien l'équation de diffusion avec un terme de création/destruction !

IV La loi de Fick

D. **Illustration:**

Prenons le cas stationnaire à une dimension et sans terme de création

$$\frac{dn_v}{dt} = 0 \qquad\qquad \sigma = 0$$

On a donc $\dfrac{\partial^2 n_v}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow \dfrac{\partial n_v}{\partial x} = constant \equiv -\dfrac{j}{D}$

Stationnaire signifie donc avec un courant constant

Loi de Fick (1D): $j = -D\dfrac{\partial n_v}{\partial x}$

$$\Rightarrow n_v = -\frac{j}{D}x + n_v(x = 0)$$