

## T.VII\* - PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

### 1. Systèmes hors d'équilibre

- Soumis à des actions extérieures, un système peut être hors d'équilibre ; or, un certain nombre de grandeurs physiques sont des moyennes, “débarrassées” des fluctuations aléatoires liées à l'agitation thermique.

Pour un déséquilibre violent, certaines grandeurs peuvent ne plus être définies. On se limite ici aux déséquilibres modérés, tels que les grandeurs conservent une signification “locale” ; par exemple, on suppose qu'on peut tout de même définir une température en chaque point.

### 2. Conduction électrique : loi d'Ohm

- Un “déséquilibre” du potentiel électrique  $V$  cause un courant électrique qu'on peut décrire par un vecteur “densité de courant” :  $\vec{j} = \sum (\rho_i < \vec{v}_i >)$ , somme des contributions des différents types de particules chargées.

Pour un déséquilibre modéré, le courant est proportionnel à l'effet qui le provoque :  $\vec{j} = \gamma \vec{E} = -\gamma \vec{\nabla} V$  (loi d'Ohm locale) ; le coefficient  $\gamma$  est nommé “conductivité”.

- Le courant total dans une portion de conducteur peut s'écrire :  $I = \iint \vec{j} \cdot d\vec{S}$ , ce qui aboutit à une relation analogue :  $I = G U = -G \Delta V$  (loi d'Ohm globale).

- Pour toute région de l'espace, la conservation de la charge électrique s'exprime par ailleurs sous la forme :  $I_{\text{sortant}} = -\frac{dQ_{\text{int}}}{dt}$ . En particulier en régime permanent :  $I_{\text{sortant}} = 0$  (au total algébrique).

- Ces propriétés ne sont pas exclusivement spécifiques au courant électrique : on peut définir d'autres “courants” pour décrire des phénomènes similaires correspondant à d'autres déséquilibres.

### 3. Diffusion de particules

#### 3.1. Courant de particules ; loi de Fick

- On considère un milieu contenant une ou plusieurs sortes de particules, plus ou moins mobiles (solution, mélange de gaz...).

Lorsqu'il existe un déséquilibre de concentration, ou de densité volumique  $n$ , pour l'un des types de particules, il apparaît un courant de particules de ce type, tendant à rétablir l'équilibre : on dit qu'il y a "diffusion" des particules.

♦ remarque : la densité volumique  $n$  (unité de base :  $\text{m}^{-3}$ ) doit ne pas être confondue avec un nombre de moles de constituants.

♦ remarque : il ne s'agit pas d'un déséquilibre de la densité volumique totale, qui correspondrait à un déséquilibre de pression et à un courant "global" ; dans un gaz, par exemple, il s'agit d'un déséquilibre de pression partielle sans déséquilibre de la pression totale.

- On peut définir un vecteur "densité de courant de particules" :  $\vec{j}_n = n \langle \vec{v} \rangle$  (pour le type de particules considéré).

Pour un déséquilibre modéré :  $\vec{j}_n = -D \vec{\nabla} n$  (loi de Fick locale) où le coefficient de proportionnalité  $D$  est nommé "coefficient de diffusion".

On peut définir globalement un "flux de particules" ou "courant de particules" à travers une surface  $S$  :  $I_n = \iint \vec{j}_n \cdot d\vec{S}$ .

- On mesure par exemple pour la diffusion des isotopes dans un mélange gazeux (dans les conditions usuelles) :

pour  $^2\text{H}_2$  dans  $^1\text{H}_2$  :  $D = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;

pour  $^{20}\text{Ne}$  dans  $^{22}\text{Ne}$  :  $D = 0,452 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

De même par exemple pour la diffusion des solutés dans l'eau :

pour  $\text{NaCl}$  :  $D = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;

pour le saccharose :  $D = 0,52 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

♦ remarque : ces coefficients dépendent de la température ; ils dépendent aussi de la pression dans le cas des gaz.

♦ remarque : la diffusion existe aussi dans les solides (cristallisés ou non) mais elle est extrêmement lente ; dans un cristal métallique en cours d'oxydation, par exemple, il y a diffusion des ions oxyde à partir de la surface au contact de l'air ; le cas des parois poreuses est aussi analogue.

### 3.2. Conservation des particules ; équation de la diffusion

• Pour un système dans lequel il n'y a ni formation, ni disparition de particules, la conservation peut s'exprimer globalement en considérant le nombre  $N = nV$  de particules dans un volume donné :  $I_{n\text{sortant}} = - \frac{dN_{\text{int}}}{dt}$ .

Dans le cas d'un système ne dépendant que d'une coordonnée cartésienne  $x$ , avec  $n = n(x, t)$ , la densité de courant peut s'écrire :  $\vec{j}_n = j_n(x, t) \vec{u}_x$  ; la conservation des particules peut alors s'exprimer localement :  $\frac{\partial j_n}{\partial x} = - \frac{\partial n}{\partial t}$ .

• En combinant avec la loi de Fick locale, dans le cas (fréquent) où  $D$  est uniforme, on peut aussi écrire :  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$  (équation de la diffusion).

♦ remarque : s'il y a création (ou disparition) de particules, il faut ajouter un terme de création (algébrique) :  $\frac{\partial j_n}{\partial x} = - \left[ \frac{\partial n}{\partial t} \right]_{\text{diff}} - \left[ \frac{\partial n}{\partial t} \right]_{\text{créé}}$ .

### 3.3. Exemples d'application

#### 3.3.1. Fuite à travers un tuyau poreux

• Soit une situation où une action extérieure entretient un déséquilibre de  $n(x)$  stationnaire entre deux limites  $x_1$  et  $x_2$  ; la densité de courant est de la forme :  $\vec{j}_n = j_n(x) \vec{u}_x$ .

Mais puisque  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ , on obtient de plus :  $\frac{\partial j_n}{\partial x} = 0$  et  $\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0$  ; le courant uniforme est :  $j_n = -D \frac{n(x_2) - n(x_1)}{x_2 - x_1}$ .

- En intégrant sur la section  $S$  à travers laquelle circule le courant de particules :  $I_n = G_n \cdot [n(x_1) - n(x_2)]$  où le coefficient  $G_n = \frac{DS}{L}$  (avec  $L = x_2 - x_1$ ) peut être nommé “conductance particulaire” (loi de Fick globale).

- Soit un tube de longueur  $\ell$ , de rayon  $r$  et d'épaisseur  $e \ll r$ , utilisé pour transporter du gaz méthane à une pression voisine de la pression extérieure. Si le tube est légèrement poreux, en négligeant la concentration du méthane à l'extérieur, le courant de fuite est :  $I_n = \frac{D \cdot 2\pi r \ell}{e} n$  avec  $n = \mathcal{N}_A \frac{p}{RT} = \mathcal{N}_A \frac{p}{RT}$ .

On en déduit le débit massique de fuite :  $\Phi = m I_n = \frac{D \cdot 2\pi r \ell}{e} \frac{M p}{RT}$ .

♦ remarque : la fuite est semblable, mais plus importante, s'il y a une surpression intérieure (le problème est de nature différente avec un déséquilibre de pression globale).

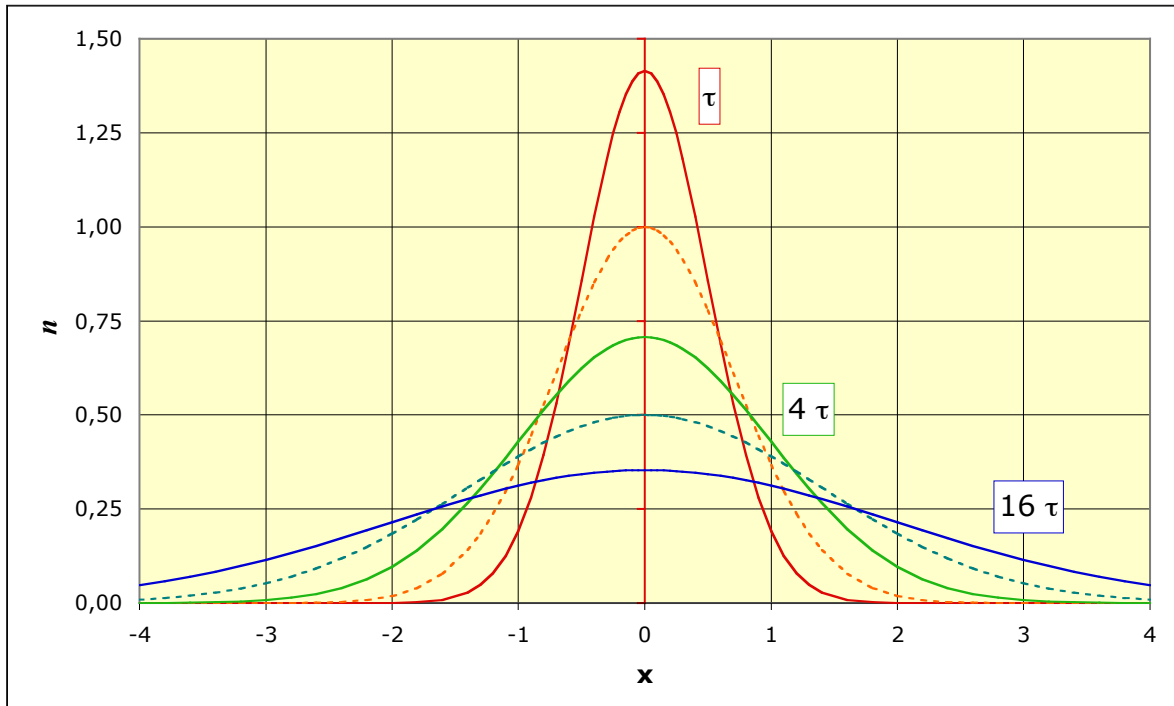
### 3.3.2. Étalement d'un soluté dans une solution

- On considère  $N$  molécules d'un soluté introduites dans une solution, à l'instant  $t = 0$ , dans le plan  $x = 0$  (le problème ne dépend ainsi que de la coordonnée  $x$ ). Le régime est alors non stationnaire : soluté s'étale par diffusion.

On peut vérifier (la recherche directe n'est pas simple) que la solution s'exprime sous la forme :  $n(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$ .

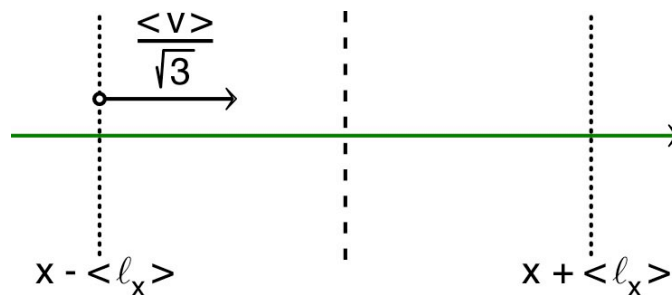
♦ remarque : dans l'approximation où  $N$  molécules sont initialement dans un intervalle de largeur “nulle”, la densité volumique est alors “infinie” en  $x = 0$ .

L'évolution en fonction du temps correspond au graphique suivant (avec des échelles arbitraires).



### 3.4. Calcul cinétique du coefficient d'auto-diffusion

- On considère la diffusion, dans un gaz, de molécules semblables ayant pratiquement les mêmes propriétés (par exemple marquées par un isotope radioactif). On suppose que la densité volumique  $n$  ne dépend que de  $x$ .
- Pour trouver l'ordre de grandeur du flux de particules traversant  $dS$ , on peut considérer que les particules qui traversent vers la droite proviennent en moyenne de  $x_+ = x - \langle \ell_x \rangle$ , où  $\langle \ell_x \rangle$  est le libre parcours moyen selon l'axe  $Ox$ .



Leur densité volumique est  $n_+ \approx \frac{1}{2}n(x_+)$  puisque les autres vont dans l'autre sens. Par ailleurs l'isotropie implique  $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$  donc leur vitesse est  $\langle |v_x| \rangle \approx \frac{\langle v \rangle}{\sqrt{3}}$  et de même  $\langle \ell_x \rangle \approx \frac{\langle \ell \rangle}{\sqrt{3}}$ .

Le courant de particules est donc :

$$j_n = j_{n_+} + j_{n_-} \approx [n(x_+) - n(x_-)] \frac{\langle v \rangle}{2\sqrt{3}} \approx -\frac{\partial n}{\partial x} \frac{\langle \ell \rangle \langle v \rangle}{3}.$$

Ceci conduit au coefficient de diffusion :  $D \approx \frac{\langle \ell \rangle \langle v \rangle}{3}$  ; un calcul complet donne le même résultat avec un coefficient un peu différent, dépendant de la forme des molécules.

• Pour un gaz parfait :  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$  et  $\langle \ell \rangle = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}}$  avec  $n = \mathcal{N}_A \frac{p}{RT}$  et où  $\sigma$  est la "section efficace" de collision ; ainsi :  $D \approx \frac{3}{16} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{(RT)^{3/2}}{\mathcal{N}_A \sigma p \sqrt{M}}$ .

La dépendance en  $\frac{1}{\sqrt{M}}$  est bien vérifiée (loi de Graham), ainsi que la dépendance en  $\frac{1}{p}$ . Par contre, la dépendance en  $T^{3/2}$ , plus sensible aux interactions entre molécules, n'est qu'approximative pour les gaz réels (on trouve par exemple un exposant  $1,65 \pm 0,05$  pour la diffusion de  $^{36}\text{A}$  dans  $^{40}\text{A}$ ).

👉 remarque : ceci montre que  $D$  n'est généralement pas uniforme, bien que cette simplification soit souvent utilisée (en première approximation).

📖 exercices n° I, II et III.

## 4. Conduction de la chaleur

### 4.1. Courant d'énergie thermique ; loi de Fourier

- On considère un système en déséquilibre thermique modéré, dans lequel on peut définir localement une température  $T$  correspondant à une distribution de Maxwell (quasi-équilibre thermique local).

• Pour un déséquilibre modéré, on peut définir un vecteur “densité de courant de chaleur” :  $\vec{j}_Q = -K \vec{\nabla} T$  (loi de Fourier locale) où le coefficient de proportionnalité  $K$  est nommé “conductivité thermique”.

On peut définir globalement un “flux thermique” ou “courant de chaleur” à travers une surface  $S$  :  $I_Q = \iint \vec{j}_Q \cdot d\vec{S}$ .

👉 remarque : ce type de courant n'est pas un effet de convection ; il ne peut pas être défini à partir de la vitesse moyenne de déplacement des particules, car  $\langle \vec{v} \rangle = 0$  dans ce cas : c'est ici uniquement de l'énergie d'agitation thermique des particules qui est transférée de proche en proche.

- On mesure par exemple pour des gaz (dans les conditions usuelles) :

$$K(\text{H}_2) = 18,2 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; K(\text{N}_2) = 2,61 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

De même pour l'eau liquide et divers solides :

$$K(\text{H}_2\text{O}) = 0,60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; K(\text{Cu}) = 390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ;$$

$$K(\text{bois}) = 0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; K(\text{polystyrène}) = 0,01 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

♦ remarque : ces coefficients dépendent de la température (ils dépendent peu de la pression).

### 4.2. Conservation de l'énergie ; “équation de la chaleur”

• Pour un système dans lequel il y a uniquement transfert thermique, la conservation de l'énergie peut s'exprimer globalement pour l'énergie interne dans un volume donné :  $I_{Q_{\text{sortant}}} = -\frac{dU_{\text{int}}}{dt} = -\frac{\delta Q}{dt} = -C_v \frac{\partial T}{\partial t}$ .

Dans un cas dépendant d'une seule coordonnée  $x$ , la densité de courant s'écrit :  $\vec{j}_Q = j_Q(x, t) \vec{u}_x$  ; avec l'énergie interne volumique  $u$  et la masse volumique  $\mu$ , la conservation de l'énergie peut aussi s'exprimer localement :

$$-\frac{du}{dt} = -\mu c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial j_Q}{\partial x}.$$

• En combinant avec la loi de Fourier locale, dans le cas (fréquent) où  $K$  est uniforme, on peut aussi écrire :  $\mu c_v \frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$  (équation de la chaleur).

♦ remarque : on obtient de même à pression constante :  $\mu c_p \frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ .

♦ remarque : s'il y a en plus transfert d'énergie sous forme de travail, il faut ajouter un terme :  $\frac{\partial j_Q}{\partial x} = -\mu c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\delta w}{dt}$ .

### 4.3. Exemples d'applications

#### 4.3.1. Fuite à travers une vitre

• Soit une situation où une action extérieure entretient un déséquilibre de  $T(x)$  stationnaire entre deux limites  $x_1$  et  $x_2$  (sans travail dans cette zone) ; la densité de courant est de la forme :  $\vec{j}_Q = j_Q(x) \vec{u}_x$ .

Mais puisque  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ , on obtient de plus :  $\frac{\partial j_Q}{\partial x} = 0$  et  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$  ; le courant uniforme est :  $j_Q = -K \frac{T(x_2) - T(x_1)}{x_2 - x_1}$  et la température varie de façon affine.

• En intégrant sur la section  $S$  à travers laquelle circule le courant de chaleur :  $I_Q = G_Q \cdot [T(x_1) - T(x_2)]$  où le coefficient  $G_Q = \frac{KS}{L}$  (avec  $L = x_2 - x_1$ ) peut être nommé "conductance thermique" (loi de Fourier globale).



• Ainsi, à travers une vitre de surface  $S = 1 \text{ m}^2$  et d'épaisseur  $e = 4 \text{ mm}$ , pour  $\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $K \approx 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , le débit de chaleur est :  $I_Q = \frac{KS}{e} \Delta T \approx 5000 \text{ W}$ .

• De même pour un double vitrage, séparé par une épaisseur d'air  $e' = 6 \text{ mm}$ , avec  $K' \approx 26 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , on obtient une continuité du courant :

$$I_Q = \frac{KS}{e} \Delta T_{(1)} = \frac{K'S}{e'} \Delta T_{(2)} = \frac{KS}{e} \Delta T_{(3)}.$$

Ainsi les résistances thermiques s'ajoutent en série :

$$\Delta T = \Delta T_{(1)} + \Delta T_{(2)} + \Delta T_{(3)} = \left( \frac{e}{KS} + \frac{e'}{K'S} + \frac{e}{KS} \right) I_Q = R_Q I_Q.$$

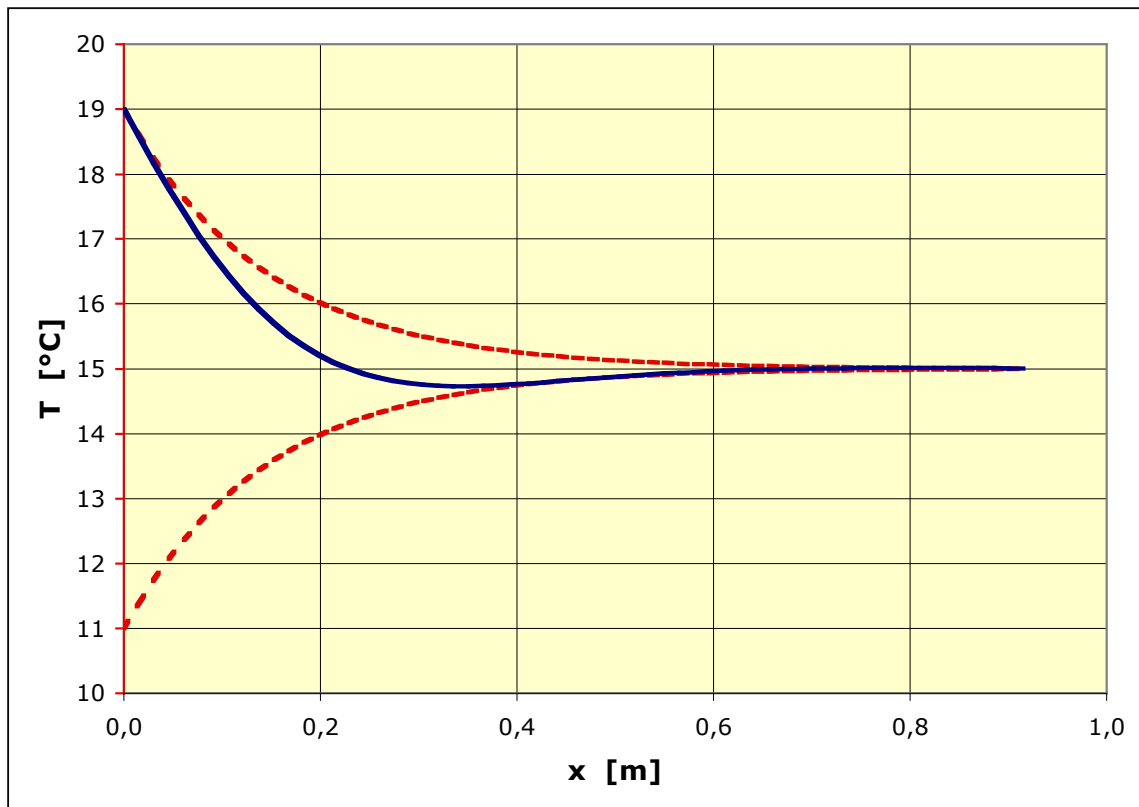
On en tire entre autres  $\Delta T_{(1)} = \Delta T \frac{\frac{e}{KS}}{\frac{e}{KS} + \frac{e'}{K'S} + \frac{e}{KS}} = 0,34 \text{ }^\circ\text{C}$  et le débit de chaleur est :  $I_Q = \frac{\Delta T}{\frac{e}{KS} + \frac{e'}{K'S} + \frac{e}{KS}} \approx 84 \text{ W}$  (très bonne isolation).

#### 4.3.2. Chauffage sinusoïdal

• Considérons le régime sinusoïdal permanent  $T(x, t)$  obtenu par chauffage dans le plan  $x = 0$  selon la loi :  $T(0, t) = T_0 + \theta_m \cos(\omega t)$ .

On peut montrer que le régime permanent (après un régime transitoire) peut s'écrire :  $T(x, t) = T_0 + \theta_m e^{-\alpha x} \cos(\omega t - \alpha x)$  avec  $\alpha = \sqrt{\frac{\omega \mu C_v}{2K}}$ .

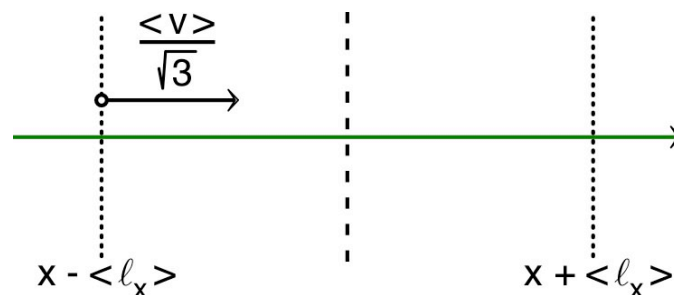
Ce type d'expression décrit la propagation d'une onde thermique (très) amortie. Dans le cas du chauffage de la surface de la Terre par le rayonnement solaire, la première opposition de phase se produit à  $\approx 0,5 \text{ m}$  de profondeur pour les variations journalières et à  $\approx 8,5 \text{ m}$  de profondeur pour les variations annuelles. Ceci est représenté par le graphique suivant.



#### 4.4. Exemple de calcul cinétique

• On suppose que la température ne dépend que de  $x$ . Pour trouver l'ordre de grandeur du flux thermique traversant  $dS$ , on peut considérer que les particules qui traversent vers la droite proviennent en moyenne de  $x_+ = x - \langle \ell_x \rangle$ , où  $\langle \ell_x \rangle$  est le libre parcours moyen selon l'axe  $Ox$ .

Leur température est  $T_+ \approx T(x_+)$  ce qui correspond à une densité volumique d'énergie interne :  $u_+ = \mu c_v T(x_+)$ .



Par ailleurs l'isotropie implique  $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$  donc leur vitesse est  $\langle |v_x| \rangle \approx \frac{\langle v \rangle}{\sqrt{3}}$  et de même  $\langle \ell_x \rangle \approx \frac{\langle \ell \rangle}{\sqrt{3}}$ .

Le courant de particules est donc (puisque la moitié seulement des particules se déplace dans le bon sens) :

$$j_Q = j_{Q+} + j_{Q-} \approx \mu c_v [T(x_+) - T(x_-)] \frac{\langle v \rangle}{2\sqrt{3}} \approx -\mu c_v \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\langle \ell \rangle \langle v \rangle}{3}.$$

Ceci conduit à la conductivité thermique :  $K \approx \mu c_v \frac{\langle \ell \rangle \langle v \rangle}{3}$  ; un calcul complet donne le même résultat avec un coefficient un peu différent, dépendant de la forme des molécules.

• Pour un gaz parfait :  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$  et  $\langle \ell \rangle = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}}$  avec  $n = \mathcal{N}_A \frac{p}{RT}$

et où  $\sigma$  est la “section efficace” de collision ; ainsi :  $K \approx \frac{25}{32} \sqrt{\pi} \frac{c_v \sqrt{RT}}{\mathcal{N}_A \sigma \sqrt{M}}$ .

La dépendance en  $\frac{1}{\sqrt{M}}$  est bien vérifiée, ainsi que l'indépendance par rapport à  $p$  (à faible concentration il y a moins de molécules, mais elles se déplacent plus en moyenne).

Par contre, la dépendance en  $\sqrt{T}$ , plus sensible aux interactions entre molécules, n'est qu'approximative pour les gaz réels (on trouve un exposant  $\approx 0,6$  à  $1,0$  ; par exemple  $0,85$  pour  $N_2$  dans les conditions usuelles).

👉 remarque : ceci montre que  $D$  n'est généralement pas uniforme, bien que cette simplification soit souvent utilisée (en première approximation).

📖 exercices n° IV, V, VI, VII et VIII.