

LP 17 : phénomènes de transport

Introduction :

- **Expérience :** Mise en évidence marche aléatoire via le mouvement Brownien

En 1827, le botaniste Robert Brown observa des grains de pollen en suspension dans l'eau. Le mouvement de ces particules était erratique. L'explication de ce "mouvement brownien" se trouve dans l'agitation thermique des molécules d'eau qui sont à l'origine de nombreuses collisions. Il faut remarquer que la conséquence des collisions ne sera pas la même en fonction de type de particules. Ainsi les particules de grande dimension subiront un nombre de collisions simultanées important ayant pour effet l'apparition d'une pression à leur surface, les particules de faible dimension subiront elles des collisions individuelles successives qui auront pour effet une modification brutale de leur vitesse et donc de leur direction de déplacement comme c'est représenté sur la figure ci-dessous.

I. Origines du phénomène de transport

1. Phénomènes microscopiques

a. Libre Parcours moyen

Définition: Le libre parcours moyen l est la distance moyenne séparant deux collisions successives.

Probabilité de non collision. En supposant que les événements sont indépendants et que la probabilité de collision (donc de non collision) est on obtient l'équation différentielle suivante : $P_0(x + dx) = P_0(x) \left(1 - \frac{dx}{l}\right) \Leftrightarrow \frac{dP_0}{P_0} = -\frac{dx}{l}$. D'où en intégrant et en prenant compte des conditions initiales $P_0(x) = \exp\left(-\frac{x}{l}\right)$.

b. Durée moyenne de collisions

- **Définition :** On définit la vitesse moyenne v_m des particules. On en déduit la durée moyenne entre deux collisions : $\tau = \frac{l}{v_m}$. D'où la fréquence de collision $\nu = \frac{1}{\tau}$.

c. Section efficace

On considère une particule de faible dimension se déplaçant dans le sens de la longueur d'un volume cylindrique de gaz de section S , d'épaisseur e et contenant n_v particules par unité de volume. Le nombre de collisions dépend du nombre de particules cibles par unité de volume et d'une autre grandeur physique appelée section efficace.

- **Définition :** La section efficace de choc σ est définie telle que la probabilité pour qu'une particule incidente ait un choc avec une particule cible soit égale à $\frac{\sigma}{S}$.

Le nombre de molécules cibles dans le cylindre vaut $dN_c = n_v(Se)$, d'où le nombre de chocs dN lorsque l'atome incident traverse une épaisseur e de cible : $dN = \frac{\sigma}{S} dN_c = n_v \sigma e$. Par définition le libre parcours moyen l est la valeur de e telle qu'en moyenne $dN = 1$, il vient donc : $n_v \sigma l = 1 \Leftrightarrow \sigma = \frac{1}{n_v l}$

Modèle des sphères dures (Approche géométrique) : il y a collision si le centre de masse de la particule incidente frappe la surface S sur le disque de rayon $(R_a + R_b)$. La probabilité de choc vaut donc $\frac{4\pi(R_a + R_b)^2}{S}$ de telle sorte que : $\sigma = 4\pi(R_a + R_b)^2$

d. Ordres de grandeur

	Libre parcours moyen (m)	Densité particules (particules.m ⁻³)	Section efficace (m ²)	Vitesse de particules (m.s ⁻¹)	Temps moyen des collisions (s)
Air	68 * 10 ⁻⁹	2.7 * 10 ²⁵	5.4 * 10 ⁻¹⁹	507	1.3 * 10 ⁻¹⁰
Eau	0.1 * 10 ⁻⁹	3.3 * 10 ²⁸	3.0 * 10 ⁻¹⁹	625	1.6 * 10 ⁻¹³
Electron dans un solide	0.8 * 10 ⁻⁹	8.5 * 10 ²⁸	0.1 * 10 ⁻¹⁹	1.6 * 10 ⁶	5 * 10 ⁻¹⁴

2. Conséquence mésoscopiques

a. Etats hors équilibre – équilibre local (état équilibre ≠ état stationnaire)

Si transport ⇒ hors équilibre macroscopique. Echelle mésoscopique (grande devant le libre parcours moyen mais petite devant la taille du système soit environ 1μm) de telle sorte que notre système soit constamment infiniment proche d'une état d'équilibre et que les paramètre d'états que sont $p(M), T(M), u(M), \rho(M), \dots$ soient constant dans la volume $d\tau$ de dimension mésoscopique.

b. Marche au hasard (transparent)

Estimation de la distance quadratique moyenne $\langle OA_n^2 \rangle$ parcourue par la particule après n collisions. On a $\vec{OA}_n = \vec{OA}_{n-1} + l\vec{e}$ avec l libre parcours moyen et \vec{e} un vecteur unitaire dont la direction est aléatoire. En élevant au carré et en prenant la valeur moyenne on obtient : $\langle OA_n^2 \rangle = \langle OA_{n-1}^2 \rangle + l^2 + 2l \langle \vec{OA}_{n-1} \cdot \vec{e} \rangle = \langle OA_{n-1}^2 \rangle + l^2$. Or $\langle OA_0^2 \rangle = l^2$ donc $\delta = \sqrt{n}l = l \sqrt{\frac{t}{\tau}}$

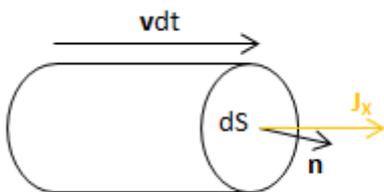
Ordre de grandeur : Pour des particules d'air on a, δ qui vaut 5cm, 35cm et 1,7m au bout de respectivement 1minute, 1 heure et un jour. Alors qu'elles se déplacent à 570m/s.

Un raisonnement plus rigoureux reposant sur une analyse statistique nous permet d'aboutir à la

distribution de probabilité de présence de la particule étudiée: $p(x, t) = \sqrt{\frac{\tau}{2\pi t l^2}} e^{-\frac{x^2 \tau}{2t l^2}}$

c. Flux et courant volumique

On va supposer qu'une grandeur X est transportée selon l'axe x. Les particules sont donc dans un état hors équilibre (qui peut-être stationnaire) et vont se mouvoir d'une vitesse de dérive.



$\vec{dS} = \vec{n}dS$ avec \vec{n} vecteur sortant normal à la surface dS

n_v : nombre d'éléments par unité de volume

ρ_x : densité volumique de la propriété X

Le nombre d'éléments δN qui traversent la surface dS pendant dt s'écrit $\delta N = n_v \vec{dS} \cdot \vec{v} dt$. Ainsi, la quantité δX transportée pendant dt vaut (ρ_x est proportionnel à n_v) $\delta X = \rho_x \vec{dS} \cdot \vec{v} dt$. On introduit alors le vecteur courant volumique de la grandeur X : $\vec{j}_X = \rho_x \vec{v}$.

II. Passage au macroscopique

1. Lois des phénomènes de diffusion (transport sans déplacement global de matières)

- Expérience: diffusion de HCl avec NH₃ mais il est nécessaire d'utiliser des concentrations molaire donc pas réalisable sans hotte.

a. Viscosité (diffusion de la quantité de mouvement = transport de la quantité de mouvement)

Considérons un fluide soumis à un écoulement laminaire, entre deux plateaux horizontaux, l'un immobile en $z = z_0$, l'autre, parallèle au précédent en $z = 0$, animé d'une vitesse constante \vec{v}_0 horizontale. On considère que le fluide au contact d'un plateau lui est solidaire. Entre les deux plateaux, la vitesse du fluide est donc comprise entre $\vec{v} = \vec{0}$ en $z = z_0$ et $\vec{v} = \vec{v}_0$ en $z = 0$. Deux tranches de fluide voisines sont animées de vitesses différentes : la quantité de mouvement des particules n'est donc pas une grandeur uniforme dans notre fluide (ceci va entraîner des forces de frottement ; le fluide en mouvement va essayer de mouvoir celui qui est fixe). Effectuons un bilan sur les particules qui traversent la surface S d'altitude $Z=0$. Pendant la durée δt , ... démo cf cours sur internet partie 3 « phénomènes de transport » chapitre 9 « la diffusion »

Et si l'on considère la masse volumique $\rho = n_v m$ uniforme et si l'on étend notre raisonnement à 3 dimensions: $\vec{F} = \frac{1}{S} \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = -\eta \left(\frac{dv}{dz} \right) \vec{e}_z$, avec η la viscosité qui s'exprime : $\eta = \frac{mn_v l}{\tau} = \dots =$

$\frac{1}{2\sigma} \left(\frac{8mk_B T}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \frac{0.18(mk_B T)^{\frac{1}{2}}}{d^2}$ (en $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$). On peut ensuite déterminer l'équation diffusion, de manière générale on obtient cette équation en utilisant l'équation précédente et l'équation de

conservation de la masse $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0$, obtient : $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \nu \Delta \vec{v}$, avec $\nu = \eta / \rho$. Cette résolution est relativement difficile, cependant par simple analyse dimensionnelle on peut facilement déterminer le temps caractéristique du phénomène. Ici cela peut se compliquer si le nombre de Reynolds devient trop grand (indique rapport entre temps caractéristique de diffusion et temps caractéristique de convection).

b. Conduction thermique (diffusion thermique = transport de l'énergie)

C'est la même chose que la diffusion de la quantité de mouvement qui peut se séparer en deux thermique : $\vec{p} = m\vec{v} + m\vec{v}_{th}$

c. [Diffusion particulaire (diffusion de matière = transport des particules par unité de volume)]

d. [Diffusion de porteurs de charge (transport des porteurs de charge dans le semi-conducteurs par exemple)]

2. Phénomène de convection (transport avec déplacement global de matière)

Le nombre de PRANDTL permet de connaître l'importance relative des phénomènes de diffusion on convection thermique.

a. Convection de matière

- [Mouvement de convection : particules transportées par un courant]
- Courant de conduction électrique : transport entraîné par une différence de potentiel

• **Modèle de Drude (1900) :**

On suppose que les électrons se comportent comme un gaz parfait. Une rupture d'équilibre (gradient de température ou de potentiel électrique V) va créer un mouvement

global de charge d'un fait de l'apparition d'un champ électrique \vec{E} . En moyenne les collisions avec les ions entraîne une force de frottement fluide de coefficient α . En faisant un bilan des forces sur un volume dV électrons on obtient : $n_v dV m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = n_v dV q \vec{E} - dV \alpha \vec{v} \Leftrightarrow \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{m_e} \vec{E} - \frac{\alpha}{n_v m_e} \vec{v}$; on pose $\tau = \frac{n_v m_e}{\alpha}$. Or $\vec{j} = n_v q \vec{v}$ et σ est défini tel que $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ (loi d'Ohm

locale), on obtient alors en régime permanent: $\sigma = \frac{\|\vec{j}\|}{\|\vec{E}\|} = \frac{n_v \tau q}{m_e}$ (en $S.m^{-1}$)

La loi d'ohm peut être réécrite à l'aide du potentiel scalaire $\vec{j} = -\sigma \overrightarrow{\text{grad}}(V)$

Ordre de grandeur :

Matériaux	Ag	Cu	Au	Al	Verre
γ ($S.m^{-1}$)	$6,2 * 10^7$	$5,8 * 10^7$	$4,6 * 10^7$	$3,7 * 10^7$	$\approx 10^{-11}$

- **Loi d'Ohm intégrale (1826) :** Loi d'Ohm intégrale : $U=RI$ avec $R = \frac{l}{\gamma S}$

b. [Convection thermique]

- désigne la tendance naturelle d'un système à rendre homogène la température avec déplacement de matière, la matière doit donc être fluide et non solide.

3. [Phénomène de rayonnement (transport sans matière)]

4. Analogies entre les différents types de transport

Insister sur le signe dans la loi de Fick (diffusion vers les zones de plus faible concentration)

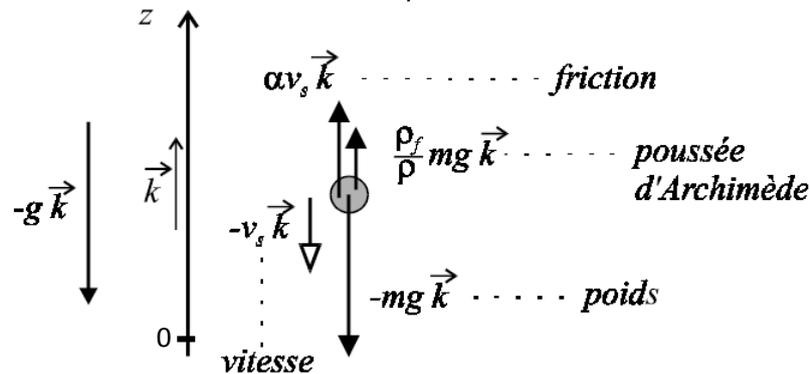
Phénomène macroscopique	Viscosité	Diffusion particulaire	Diffusion thermique	Conduction électrique
Transport de X	Quantité de mouvement p	Nombre de particules par unité de volume n_p	Energie E (sous forme de chaleur)	Charge électrique Q
Cause (gradient)	Quantité de mouvement $p(x)$	Concentration moléculaire $n(x)$	Température $T(x)$	Potentiel électrique $V(x)$
Coefficient Λ	Coefficient de viscosité η	Coefficient de diffusion D	Conductivité thermique λ	Conductivité électrique $\sigma = 1/\rho$
Vecteur densité de courant de la grandeur transportée	Vecteur densité de flux de masse $\vec{J}_p = \rho \vec{v}$ (en $kg.m^{-2}.s^{-1}$)	Vecteur densité de flux de particules $\vec{J}_n = n \vec{v}$ (en $m^{-2}.s^{-1}$)	Vecteur densité de flux de chaleur $\vec{J}_{th} = \rho u \vec{v}$ (en $J.m^{-2}.s^{-1}$) (ρu énergie volumique)	Vecteur densité de flux de charge $\vec{J}_{el} = n_v q \vec{v}$ (en $C.m^{-2}.s^{-1}$)
Equation à 1D (axe Ox)	$\frac{1}{S} \frac{\partial p}{\partial t} = -\eta \frac{\partial v}{\partial x}$	$J_n = \frac{1}{S} \frac{\partial n_v}{\partial t} = -D \frac{\partial n}{\partial x}$	$J_{th} = \frac{1}{S} \frac{\partial E}{\partial t} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$	$J_{el} = \frac{1}{S} \frac{\partial Q}{\partial t} = -\sigma \frac{\partial V}{\partial x}$
Equation en 3D	Si écoulement irrotationnel il existe un potentiel de vitesse tel que $\text{rot} \vec{v} = \vec{0}$ d'où $\vec{v} = -\overrightarrow{\text{grad}}(\Phi)$ et $\vec{J}_p = -\rho \overrightarrow{\text{grad}} \Phi$	$\vec{J}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}}(n_v)$ Loi de Fick	$\vec{J}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)$ Loi de Fourier	$\vec{J}_{el} = -\sigma \overrightarrow{\text{grad}}(V)$
Equation locale de conservation (continuité ?) (forme locale conservative ?)	Conservation de la masse $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}_p) = 0$ avec ρ masse volumique du fluide	Conservation du nombre de particules $\frac{\partial n_v}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}_n) = \sigma_n$ avec σ_n terme de création	Conservation de l'énergie $\mu c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}_{th}) = \epsilon$ ϵ énergie de création ;	Conservation de la charge $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}_{el}) = 0$ avec ρ charge volumique totale

III. Applications

1. La sédimentation / diffusion quantité de mouvement

Une particule de masse m et de masse volumique ρ est immergée dans un fluide de masse volumique ρ_f . Elle est soumise à son poids mg et à la poussée d'Archimède $\frac{\rho_f}{\rho}mg$. En mouvement dans le fluide, cette particule atteint la vitesse limite v_s , que l'on appelle "vitesse de sédimentation" dans ce cas elle est alors soumise à une force de viscosité supplémentaire αv_s telle que la somme des forces qui s'exercent sur elle est nulle. On en déduit :

$$v_s = \frac{m}{\alpha} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho} \right) g = \frac{m_{app}}{\alpha} g$$



Apparition d'un vecteur densité de particules $J = n_v v_s$. Le système va s'opposer à l'apparition d'une non homogénéité de concentration de particule. Cela se traduit par la loi de Fick qui va nous permettre de calculer la répartition des particules en régime permanent: $J = n_v v_s = -D \frac{dn_v}{dz} \Rightarrow$

$$\frac{1}{n_v} \frac{dn_v}{dz} = \frac{d}{dz} (\ln(n_v)) = -\frac{v_s}{D} = -\frac{m_{app} g}{D \alpha}$$

Après résolution on obtient : $n(z) = n_0 e^{-\frac{m_{app} g z}{k_B T}}$. Pour une macromolécule $v_s \approx 5.10^{-12} m \cdot s^{-1}$. On utilise donc une centrifugeuse afin d'augmenter $g_{apparent}$. Méthode utilisée pour séparer des phases de coefficient de diffusion différents ou extraction de macromolécules.

2. Effet Seebeck / conduction thermique et conductivité électrique

L'effet Seebeck est particulièrement intéressant du fait met en évidence deux phénomène de diffusion à la fois électrique et thermique tel que $\overrightarrow{grad}(V) = -S_{seebeck} \overrightarrow{grad}(T)$
Différence de potentiel \Leftrightarrow *Différence de température*. Dans un métal ce sont les même particules qui participe à la conduction électrique et à la conduction thermique d'où couplage thermoélectrique. Applications pour mesurer des températures, système de refroidissement.

3. Diffusion stationnaire de neutrons dans un réacteur / diffusion de particules

4. Ecoulement de Poiseuille

Dans un tube cylindrique la viscosité a pour effet d'imposer un profil particulier au sein du tube :

$$\vec{v} = \overrightarrow{v_{max}} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \text{ avec } v_{max} = \frac{R^2}{4\eta} \left| \frac{dp}{dz} \right|$$

La viscosité crée un gradient de pression qui est lié intrinsèquement à la viscosité, ceci a pour conséquence les pertes de charge.

Question :

- Comment différencie-t-on le transport par convection et diffusion.
- Conduction = diffusion ou convection ?
- Conduction électrique = convection ou diffusion ? (on a dit que ça dépendait du cas : diffusion au niveau micro pour les semi-conducteurs et convection pour la loi d'ohm globale). Qu'est-ce qui est transporté macroscopiquement pour la conduction électrique.
- La viscosité c'est quoi ?
- Fick et Fourier, quels types de lois (phénoménologique ou empirique) ?
- Comment obtient-t-on l'équation avec le Laplacien de diffusion de la quantité de mouvement ? (bilan sur une petite couche de liquide et les forces de frottement fluide qui ont lieu dessus).
- Lien entre mouvement Brownien et phénomènes de transport ?
- Que représente le nombre de Reynolds ?
- Quel phénomène microscopique à l'origine de la conduction électrique ?

Remarques :

- Leçon beaucoup trop ambitieuse, on parle de beaucoup de choses sans rentrer dedans.
- S'intéresser à un seul phénomène de transport (cf rapports du jury).
- Ne pas faire la viscosité qui est trop complexe : déplacement et diffusion ont lieu dans deux directions différentes
- Ne pas mettre le grand tableau sur transparent (ça fait beaucoup trop).
- Penser à définir les grandeurs avant d'en parler.

Questions probables (trouvées sur internet) :

- Origine microscopique de la diffusion de particules ?
- Nécessité d'un milieu matériel ? Peut-on avoir de la diffusion de particule dans le vide ? Que se passe-t-il si on diminue la densité particulaire du support ? Comment varie D ? Cela reste-t-il de la diffusion ?
- Comment évolue D avec la température ?
- Que pouvez-vous dire sur le mouvement brownien ?
- Comment calculer expérimentalement un coefficient de diffusion de particules ?
- Quelles expériences aurait-on pu faire ? => exp de diffusion de l'ammoniac dans un tube.[3]
- Qu'est-ce qu'un mouvement sur-diffusif ? Sous diffusif ?
- Connaissez-vous le problème de diffusion de Kramers ?
- Définir la résistance thermique ? Analogie ? Intérêt des doubles vitrages ?
- Connaissez-vous des applications de la diffusion ? => Semi-conducteur (dopage des semi-conducteurs...), solide cristallin (diffusion des petits atomes dans des sites interstitiels grâce aux défauts ponctuels du cristal...), bombe nucléaire (diffusion de neutrons...).
- A partir de quand la convection prend le dessus sur la diffusion ? => dès qu'il y a un mouvement macroscopique du support.
- Phénomène de diffusion ? lent ? => la diffusion est efficace à petites échelles (spatiales) et s'étouffe au cours du temps.
- Quels sont les effets thermoélectriques que vous connaissez ?
- Pourquoi avez-vous choisi de développer ce phénomène de transport plutôt qu'un autre ?
- Cas de la diffusion de quantité de mouvement ?
- Quelle est l'efficacité du procédé de diffusion par rapport à la technique par centrifugation pour séparer l'uranium 238 et 235 ?
- Est-ce que tu connais un exemple physique où la température obéit à une équation de d'Alembert ? => Dans l'hélium superfluide (second son)

- Est-ce que tous les métaux ont le même D ? Est-ce qu'ils sont tous bons conducteurs ? Est-ce qu'on se brûle nécessairement avec une cuillère en inox ?

Bibliographie

- Tec et doc, Thermodynamique de Stéphane Olivier.
- Perez, Thermodynamique (attention aux erreurs)
- Chahine, C., Devaux, P. F., & Devaux, P. F. (1970). *Thermodynamique statistique à partir de problèmes et de résumés de cours: maîtrise de physique*. Dunod.