

Transport dans la matière

Harold Erbin

Notes de cours de Magistère M1, donné par M. Ronsin.

Ce texte est publié sous la licence libre

Licence Art Libre :

<http://artlibre.org/licence/lal/>

Version : 27 avril 2011

Site : <http://harold.e.free.fr/>

Table des matières

Table des matières	2
1 Équilibre dans un champ de force	5
1.1 Condition d'équilibre global	5
1.2 Équilibre local	5
1.3 Interprétation physique	6
1.4 Plusieurs types de particules	6
1.5 Exemples	6
1.5.1 Fluide dans un champ de force	6
1.5.2 Équilibre électrique d'un conducteur	7
2 Lois élémentaires du transport — approche thermodynamique	9
2.1 Équilibre local	10
2.1.1 Deux systèmes faiblement couplés	10
2.1.2 Systèmes continus	10
2.2 Lois de conservation	11
2.2.1 Grandeurs conservées	11
2.2.2 Systèmes discrets. Notion de flux	11
2.2.3 Système continu. Densité de courant	11
2.2.4 Grandeurs "presque" conservées	12
2.3 Phénomène de diffusion. Loi de Fick	13
2.3.1 Hypothèses	13
2.3.2 Loi de Fick. Coefficient de diffusion	13
2.3.3 Équation de diffusion	13
2.3.4 Exemples	14
2.4 Conductivité électrique. Loi d'Ohm	17
2.4.1 Loi d'Ohm	17
2.4.2 Mobilité. Relation d'Einstein	18
2.4.3 Loi d'Ohm macroscopique	19
2.5 Conductivité thermique. Loi de Fourier	19
2.5.1 Modes de transfert de l'énergie	19
2.5.2 Conduction de la chaleur	20
2.5.3 Conservation de l'énergie	20
2.5.4 Équation de diffusion de la chaleur	21
2.5.5 Ordres de grandeur	22
2.5.6 Applications	22

3	Principes généraux de la thermodynamique proche de l'équilibre	25
3.1	Évolution irréversible de deux systèmes faiblement couplés	25
3.1.1	Flux et affinités	25
3.1.2	Bilan entropique	26
3.1.3	Régime linéaire	27
3.1.4	Propriétés des coefficients cinétiques	27
3.1.5	Exemple : phénomènes électrocinétiques	28
3.2	Évolution irréversible d'un système continu	30
3.2.1	Équilibre local	30
3.2.2	Courants et lois de conservation	30
3.2.3	Courant d'entropie et bilan entropique	30
3.2.4	Affinités conjuguées des courants	30
3.2.5	Régime linéaire. Coefficients de transport	31
3.2.6	Propriétés des coefficients de transport	31
3.2.7	Applications : effets thermoélectriques	31
4	Modèles microscopiques	38
4.1	Gaz	38
4.1.1	Notion de libre parcours moyen	38
4.1.2	Section efficace	40
4.1.3	Diffusion	41
4.1.4	Conductivité électrique	43
4.1.5	Viscosité. Transport de quantité de mouvement	45
4.1.6	Viscosité des gaz	47
4.1.7	Remarque générale pour les gaz très dilués	47
4.2	Solides	47
4.2.1	Conductivité thermique	47
4.2.2	Conductivité électrique des métaux	48
4.2.3	Loi de Wiedman–Franz	48
4.2.4	Pouvoir thermoélectrique	49
4.2.5	Diffusion dans les solides (autodiffusion)	49
4.3	Liquides	51
4.3.1	Diffusion dans les liquides	51
5	Mouvement brownien. Équation de Langevin	53
5.1	Mouvement brownien	53
5.1.1	Le phénomène	53
5.1.2	Théorie élémentaire du mouvement brownien	53
5.2	Équation de Langevin	55
5.2.1	Conséquences sur la dispersion	56
5.2.2	Relation entre mobilité et diffusion. Relation d'Einstein	57
5.2.3	Relation de fluctuation–dissipation	57
5.2.4	Application : mesure de force	60
6	Compléments	62
6.1	Transport dans les fluides	62
6.1.1	Transport de la chaleur	62
6.1.2	Transport de particules	64

6.1.3	Transfert de chaleur d'une plaque à un écoulement paral- lèle à la plaque	65
6.2	Équation de Boltzmann	67
6.2.1	Fonction de distribution	67
6.2.2	Valeurs moyennes et courants	67
6.2.3	Équation de Boltzmann	68
6.2.4	Approximation du temps de relaxation	69
6.2.5	Linéarisation	69
6.2.6	Exemple : conductivité électrique	70

Chapitre 1

Équilibre dans un champ de force

On considère un système macroscopique, constitué de particules, soumis à un champ extérieur. On fait les hypothèses suivantes sur le champ :

- indépendant de t ;
- "invariable" : le mouvement des particules n'agit pas sur les sources du champ ;
- dérive d'un potentiel $\phi(\mathbf{r})$ tel que $\mathbf{F} = -\nabla\phi$;
- ne modifie pas les interactions entre les particules du système ;
- ne varie avec \mathbf{r} que sur des distances très supérieures à la distance moyenne entre les particules du système.

1.1 Condition d'équilibre global

On découpe le système en plusieurs sous-systèmes $\delta\Sigma_i$, constitués d'un seul type de particules, de volumes δV_i fixés, de dimensions

- très supérieures à celles entre les particules (chaque sous-système contient donc un grand nombre de particules) ;
- très inférieures par rapport aux échelles de variation de $\phi(\mathbf{r})$ (les particules d'un même sous-système voient le même potentiel).

Un sous-système particulier est libre d'échanger des particules et de l'énergie avec le reste du système, qui agit donc comme un réservoir et un thermostat qui lui impose sa température T et son potentiel chimique μ .

Pour un équilibre global, on a donc :

$$\begin{cases} T = cste \\ \mu = cste \end{cases} \quad (1.1)$$

1.2 Équilibre local

À l'équilibre (à T), δV contient $N(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\delta V$ particules qui voient toutes le même potentiel. En l'absence de champ, mais pour $N(\mathbf{r})$ fixé, le sous-système

$\delta\Sigma$ a l'énergie $E_0(N(\mathbf{r}), T, \delta V)$, qui est différente de l'énergie d'équilibre en absence de champ car $N(\mathbf{r})$ est alors différent.

En présence du champ du champ, l'énergie du système $\delta\Sigma$ devient

$$E(N(\mathbf{r}), T, \delta V, \phi) = E_0(N(\mathbf{r}), T, \delta V) + N(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

et toutes les énergies sont donc décalées de $N\phi$. En particulier, l'énergie libre

$$F = E - TS \quad (1.3)$$

s'écrit

$$F(N(\mathbf{r}), T, \delta V, \phi) = F_0(N(\mathbf{r}), T, \delta V) + N(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

et le potentiel chimique

$$\mu = \frac{\partial F_0}{\partial N} + \phi(\mathbf{r}) = \mu_0(n(\mathbf{r})) + \phi(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

On définit μ_0 comme le potentiel chimique local, celui qu'aurait le système en l'absence de champ mais avec la même distribution $n(\mathbf{r})$.

À l'équilibre, on doit donc avoir

$$\begin{cases} T = cste \\ \mu = \mu_0 + \phi = cste \end{cases} \quad (1.6)$$

1.3 Interprétation physique

Soit par exemple $\phi(\mathbf{r}_1) > \phi(\mathbf{r}_2)$: effet "mécanique" qui pousse les particules de $\delta\Sigma_1$ vers $\delta\Sigma_2$ (car $\mathbf{F} = -\nabla\phi$), mais si $\mu(\mathbf{r}_1) < \mu(\mathbf{r}_2)$: effet "statistique" qui emmène (par diffusion) les particules de $\delta\Sigma_2$ vers $\delta\Sigma_1$. Ainsi, à l'équilibre, il y a compensation exacte entre ces deux effets antagonistes.

1.4 Plusieurs types de particules

De tels systèmes sont caractérisés par une distribution $n_i(\mathbf{r})$ et un potentiel $\phi_i(\mathbf{r})$ (par exemple $\phi_i = m_i g z$, $\phi_i = q_i V(\mathbf{r}) \dots$) pour chaque type de particules. On associe un potentiel chimique μ_i à chaque type et ils doivent tous être constants.

À l'équilibre, on a donc :

$$\begin{cases} T = cste \\ \mu_i = \mu_i^0(\{n_k(\mathbf{r})\}) + \phi_i = cste \end{cases} \quad (1.7)$$

1.5 Exemples

1.5.1 Fluide dans un champ de force

À l'équilibre, on a

$$\mu_0(T, p(\mathbf{r})) + \phi = cste \quad T = cste \quad (1.8)$$

d'où, en prenant le gradient :

$$\begin{aligned} \nabla \mu_0 + \nabla \phi &= 0 \\ \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial \mu_0}{\partial p} \nabla p + \nabla \phi &= 0 \end{aligned}$$

ce qui donne, puisque l'équilibre impose $\nabla T = 0$:

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial p} \nabla p + \nabla \phi = 0 \quad (1.9)$$

En utilisant l'expression du potentiel chimique ¹

$$d\mu = v dp - s dT \quad (1.10)$$

on obtient

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = v = \frac{V}{N} = \frac{1}{n} \quad (1.11)$$

soit finalement en remplaçant dans l'équation (1.9) :

$$\frac{1}{n} \nabla p + \nabla \phi = 0 \quad (1.12)$$

et on retrouve l'équation de l'équilibre mécanique.

1.5.2 Équilibre électrique d'un conducteur

Il s'agit par exemple d'un métal (ions fixes et électrons libres) ou d'une solution ionique (ions libres de charges opposées).

En absence de champ, la charge dans un volume δV est nulle, et la densité de chaque type d'ion est la même en tout point.

Sous un champ indépendant du temps (par exemple dans un condensateur), le champ extérieur est créé par des charges extérieures au système de densité $\rho_{ext}(\mathbf{r})$ et dérive d'un potentiel électrostatique $\phi_{ext}(\mathbf{r})$:

$$\phi_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho_{ext}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.13)$$

Il a pour effet de redistribuer les charges dans le système. On note ρ_{ind} (d'intégrale nulle) la distribution de charges induite. Ces charges créent un potentiel $\phi_{ind}(\mathbf{r})$. Le champ électrostatique total vu par le système est

$$\phi = \phi_{ind} + \phi_{ext} \quad (1.14)$$

On veut déterminer ρ_{ind} et ϕ_{ind} . Nous avons deux équations pour cela :

– équilibre thermodynamique :

$$\mu_i^0(\{n_j\}, T) + q_i \phi = cste \quad (1.15)$$

– équation de Poisson :

$$\nabla^2 \phi + \frac{1}{\epsilon}(\rho_{ind} + \rho_{ext}) = 0 \quad (1.16)$$

1. On a $G = \mu N$ soit $g = G/N = \mu$, d'où la relation indiquée.

On a

$$\rho_{ind}(\mathbf{r}) = \sum_k q_k n_k(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

pour tout type de charge k (même fixe).

L'équation d'électronéutralité en l'absence de champ s'écrit :

$$\sum_k q_k n_k^0 = 0 \quad n_k^0 = cste \quad (1.18)$$

Pour cette raison, on peut récrire la densité induite (1.17) comme

$$\rho_{ind}(\mathbf{r}) = \sum_k q_k (n_k(\mathbf{r}) - n_k^0) \quad (1.19)$$

qui ne prend en compte que les charges mobiles (puisque $n_k(\mathbf{r}) = n_k^0$ pour les charges fixes).

Chapitre 2

Lois élémentaires du transport — approche thermodynamique

Question : que peut-on dire de l'évolution d'un système initialement hors équilibre ?

La thermodynamique d'équilibre renseigne sur l'état final d'un système : elle dit que telle ou telle fonction (selon les conditions imposées au système) croît (décroît), et que l'équilibre est atteint quand elle est maximale (minimale). Mais elle ne dit rien sur ce qui se passe dans les états intermédiaires.

Exemple 2.0.1.

On place deux blocs en contact thermique : ils sont libres d'échanger de l'énergie (sous forme de chaleur) et si l'ensemble des deux systèmes est isolé, l'entropie finale est supérieure à l'entropie initiale. L'énergie totale $E = E_{1,i} + E_{2,i}$ se répartit entre les deux sous-systèmes de manière à rendre S maximale :

$$S(E, E_1) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \quad (2.1)$$

doit être maximale, c'est à dire

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad (2.2)$$

c'est à dire

$$T_1 = T_2 \quad (2.3)$$

$E_{1,f}$ et $E_{2,f}$ sont ainsi déterminées.

Mais on ne sait rien sur l'évolution de $E_1(t)$, ni même sur le temps que le système va mettre pour atteindre l'équilibre.

Il n'y a pas de principe général pour répondre à la question posée par le dernier exemple. Mais on peut dire des généralités sous deux conditions :

- équilibre local : les échanges entre systèmes (ou sous-systèmes) sont "suffisamment" lents ;
- régime "linéaire" : les états initial et final sont très proches,

sinon chaque cas est particulier (et il faut utiliser par exemple la mécanique statistique).

2.1 Équilibre local

2.1.1 Deux systèmes faiblement couplés

On reprend l'exemple des deux blocs en contact thermique. On peut trouver, en principe, $E_1(t)$, mais qu'en est-il pour $T_1(t)$? Si on a une mise en contact brutale des deux systèmes à des températures très différentes, la transformation est irréversible, et la température (notion d'équilibre) n'est pas définie.

Mais si on relie les deux blocs par un fil très fin, l'évolution est très lente, $E_1(t)$ évolue lentement par rapport aux échelles de temps pour atteindre l'équilibre. Le bloc 1 s'adapte à l'énergie $E_1(t)$ instantanément. On peut alors le considérer à l'équilibre correspondant à $E_1(t)$. Son entropie sera celle correspondant à $E_1(t), N_1, V_1$:

$$S_1(t) = S_{eq}(E_1(t), N_1, V_1) \quad (2.4)$$

À partir de là, on peut calculer toutes les grandeurs physiques correspondant à cet état d'équilibre $T_1(t)$.

À chaque instant, le bloc 1 est en *équilibre local*, de même que le bloc 2, mais ils ne le sont pas en équilibre l'un avec l'autre : il n'y a pas d'équilibre global tant que $T_1(t) \neq T_2(t)$.

Cet équilibre local ne peut être réalisé que si on peut séparer les échelles de temps :

- échelle "rapide" τ_{eq} : temps caractéristique de mise à l'équilibre du système 1 ou 2 ;
- échelle "lente" τ_{ev} : évolution des grandeurs physiques.

On peut donc dire des choses pour

$$\tau_{eq} \ll t \ll \tau_{ev} \quad (2.5)$$

2.1.2 Systèmes continus

Soit un système Σ hors équilibre : les distributions $e(\mathbf{r})$ et $n(\mathbf{r})$ ne sont pas celles d'équilibre.

- On considère un sous-système de volume dv fixe autour de \mathbf{r} . On note
 - l'énergie $dE = e(\mathbf{r}, t)dv$, où e est la densité d'énergie ;
 - le nombre de particules $dN = n(\mathbf{r}, t)dv$, où n est la densité d'énergie.

Dans dv , les collisions entre particules vont établir l'équilibre sur des temps très courts de l'ordre de τ_{coll} . Si pendant ce temps e et n n'ont pratiquement pas évolué (par échange d'énergie et de particules avec le reste du système), alors on peut considérer qu'il y a équilibre thermodynamique à chaque instant dans dv , même s'il n'y a pas équilibre entre des volumes voisins. Il y a donc un équilibre local au voisinage de chaque point \mathbf{r} . On peut ainsi définir une densité d'entropie

$$s(\mathbf{r}, t) = s_{eq}(n(\mathbf{r}, t), e(\mathbf{r}, t)) \quad (2.6)$$

et ainsi on peut obtenir toutes les grandeurs physiques, par exemple :

$$\frac{1}{T(\mathbf{r}, t)} = \frac{\partial s}{\partial e} \quad \frac{\mu(\mathbf{r}, t)}{T(\mathbf{r}, t)} = -\frac{\partial s}{\partial n} \quad (2.7)$$

Il y a deux échelles de temps :

- temps court de mise à l'équilibre dans un volume dv (distances très supérieures aux distances interatomiques, mais très inférieures aux échelles macroscopiques) ;
- temps long d'évolution de $e(t)$ et $n(t)$ qu'on étudie sur des temps $t \gg \tau_{coll}$.

2.2 Lois de conservation

2.2.1 Grandeurs conservées

Certaines grandeurs ne peuvent apparaître spontanément dans une région de l'espace : s'il en apparaît ou disparaît, c'est qu'il y a eu un échange avec les régions voisines.

Exemple 2.2.1.

On considère un nombre de particules $N(t)$ dans un volume V . Si $N(t)$ varie, des particules sont entrées ou sorties par la surface de V .

Il faut prendre garde au fait que, si le système est le siège de réactions chimiques, c'est le nombre d'atomes de chaque type qui est conservé.

Si la répartition d'une grandeur conservée n'est pas celle de l'équilibre, les collisions vont tendre à rétablir la répartition pour retrouver l'équilibre ; le retour à l'équilibre ne peut se faire que par transport à travers le système. Des grandeurs conservées sont par exemple : particules, énergie, charge, quantité de mouvement...

2.2.2 Systèmes discrets. Notion de flux

On considère deux systèmes s_i d'énergie $E_i(t)$. On note $\phi_E(s_i \rightarrow s_j)$ l'énergie qui passe de s_i vers s_j par unité de temps (il s'agit du flux d'énergie). On obtient les deux équations de conservation :

$$\frac{dE_i}{dt} + \phi_E(s_i \rightarrow s_j) = 0 \quad (2.8)$$

Si $s_1 \cup s_2$ est isolé, alors l'énergie totale est conservée :

$$E_1(t) + E_2(t) = cste \quad (2.9)$$

d'où

$$\phi_E(s_1 \rightarrow s_2) = -\phi_E(s_2 \rightarrow s_1) \quad (2.10)$$

Plus généralement pour une grandeur conservée A on a

$$\frac{dA}{dt} + \phi_A(s \rightarrow ext) = 0 \quad (2.11)$$

2.2.3 Système continu. Densité de courant

Soit $n(\mathbf{r}, t)$ la densité de particules et $d\mathbf{S}$ un élément de surface orienté de s_1 vers s_2 autour de \mathbf{r} à t .

Le nombre de particules qui passent (algébriquement) de s_1 vers s_2 à travers $d\mathbf{S}$ en dt est

$$d^2N = \mathbf{j}_N(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{S}dt \quad (2.12)$$

où \mathbf{j}_N est par définition la densité de courant de particules en \mathbf{r} à t .
 Soit un volume V fixé du système s , alors

$$N(t) = \int_V dv n(\mathbf{r}, t) \quad (2.13)$$

et le flux de particules vaut

$$\phi_N(\mathbf{r}, t) = \int_{\partial V} d\mathbf{S} \mathbf{j}_N(\mathbf{r}, t) \quad (2.14)$$

On obtient la variation de N par

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_V dv n(\mathbf{r}, t) = \int_V dv \frac{\partial n}{\partial t} \\ &= - \oint_{\partial V} d\mathbf{S} \mathbf{j}_N(\mathbf{r}, t) = - \int_V dv \nabla \cdot \mathbf{j}_N \end{aligned}$$

soit

$$\int_V dv \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_N \right) = 0 \quad (2.15)$$

Cette équation étant vraie pour tout dv , on doit retrouver l'équation locale :

On obtient la généralisation à une grandeur A de densité a :

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_A = 0 \quad (2.16)$$

2.2.4 Grandeurs "presque" conservées

Exemple 2.2.2 (Neutrons).

Les neutrons peuvent :

- se désintégrer ;
- être absorbés par le milieu.

Exemple 2.2.3.

Une quantité de mouvement peut être modifiée par une force.

Si le phénomène n'est pas trop rapide et qu'on sait le décrire, on peut le prendre en compte dans la conservation à travers un terme de "source" :

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_A = \phi_A^S \quad (2.17)$$

où ϕ_A^S est la quantité qui apparaît algébriquement dans s en dt .

Exemple 2.2.4 (Quantité de mouvement avec force).

Sous l'action d'une force extérieure par particule \mathbf{f} en dt , on a :

$$d\mathbf{p} = \mathbf{f} dt \quad (2.18)$$

L'équation de conservation devient

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{p_x} = n f_x \quad (2.19)$$

2.3 Phénomène de diffusion. Loi de Fick

2.3.1 Hypothèses

On considère :

- un transport de particules dans un mélange hors équilibre en l'absence de convection (pas de mouvement global). Ceci est "rare" dans les gaz, moins dans les liquides, pas dans les solides ;
- milieu isotherme $T = cste$;
- équilibre local $\mu(\mathbf{r}, t) = \mu(n(\mathbf{r}, t), T)$ (pour un équilibre absolu : $\mu = cste$).

Le système est hors équilibre si μ n'est pas constant, i.e. si n n'est pas constant : il apparaît alors un mouvement de particules, caractérisé par $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$, qui cherche à rétablir l'équilibre :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (2.20)$$

On fait l'hypothèse que l'on se trouve en régime linéaire : $\mathbf{j} \neq 0$ si $\nabla \mu \neq 0$. Si $\nabla \mu$ est petit, on développe $\mathbf{j} = f(\nabla \mu)$ au premier ordre :

$$\mathbf{j} = -\alpha \nabla \mu \quad \alpha > 0 \quad (2.21)$$

où α est le coefficient de transport, qui peut être déterminé expérimentalement ou par un modèle microscopique.

On ne sait rien du domaine de validité de cette approximation, mais il existe un tel domaine pour $\nabla \mu$ petit.

2.3.2 Loi de Fick. Coefficient de diffusion

On peut écrire

$$\nabla \mu = \frac{\partial \mu}{\partial n} \nabla n \quad (2.22)$$

d'où

$$\mathbf{j} = -D \nabla n \quad D = \alpha \frac{\partial \mu}{\partial n} > 0 \quad (2.23)$$

Il s'agit de la loi de Fick (1855). D est le coefficient de diffusion. L'équation est valable sous les conditions que n varie lentement :

- dans le temps (équilibre local) ;
- dans l'espace (régime linéaire),

et si T est uniforme et qu'il n'y a pas de convection.

D a les dimensions $L^2 L^{-1}$ et voici quelques ordres de grandeurs :

- gaz : $D \sim 10^{-4}, 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.
- liquide : $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.
- gaz dans un solide : $D \sim 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.
- solide dans un solide : $D \sim 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

2.3.3 Équation de diffusion

En combinant les équations de conservation et de Fick, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \nabla \cdot (D \nabla n) \\ &\approx D \nabla \cdot (\nabla n) \end{aligned}$$

si D ne varie pas trop, d'où

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \quad (2.24)$$

Il s'agit d'une équation de diffusion. Elle est soluble (au moins numériquement) si l'on se donne :

- des conditions initiales $n(\mathbf{r}, t_0)$ pour tout \mathbf{r} ;
- des conditions aux limites $n(\mathbf{r}_{lim}, t)$ et/ou $\mathbf{j}(\mathbf{r}_{lim}, t)$ pour tout t .

2.3.4 Exemples

Étalement d'une distribution à une dimension initialement concentrée

Pour $x \rightarrow \pm\infty$, on a n et ses dérivées sont nulles. L'équation de diffusion est :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.25)$$

Le nombre de particules total est

$$N(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx n(x, t) \quad (2.26)$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial n}{\partial t} \\ &= D \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \\ &= D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{-\infty}^{\infty} = 0 \end{aligned}$$

On a donc

$$N(t) = N = cste \quad (2.27)$$

La moyenne spatiale vaut

$$\langle x \rangle (t) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dx x n(x, t) \quad (2.28)$$

et alors

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dx x \frac{\partial n}{\partial t} \\ &= \frac{D}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dx x \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \\ &= \frac{D}{N} \left[x \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial n}{\partial x} \right] = 0 \end{aligned}$$

On a donc

$$\langle x \rangle = cste = 0 \quad (2.29)$$

puisque l'on peut prendre $\langle x \rangle$ comme origine sur l'axe des abscisses.

On peut faire un calcul semblable pour $\langle x^2 \rangle$:

$$\langle x^2 \rangle (t) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 n(x, t) \quad (2.30)$$

qui donnera

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2D \quad (2.31)$$

d'où

$$\langle x^2 \rangle (t) = \langle x^2 \rangle (0) + 2Dt \quad (2.32)$$

qui vaut environ $2Dt$ à temps longs.

L'écart quadratique moyen vaut au final

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt} \quad (2.33)$$

Il s'agit de la longueur d'étalement par diffusion.

Le temps de diffusion sur une longueur L est donné par

$$\tau_{diff} \sim \frac{L^2}{D} \quad (2.34)$$

Pour un gaz avec $D \sim 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, on obtient :

- $\tau_{diff} \sim 10 \text{ s}$ pour $L = 1 \text{ cm}$.

- $\tau_{diff} \sim 10^5 \text{ s}$ pour $L = 1 \text{ m}$.

Pour un liquide avec $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, on obtient :

- $\tau_{diff} \sim 10^5 \text{ s}$ pour $L = 1 \text{ cm}$.

- $\tau_{diff} \sim 10^9 \text{ s}$ pour $L = 1 \text{ m}$.

Milieu infini à une dimension

On considère la transformée de Fourier de n :

$$\tilde{n}(k, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx n(x, t) e^{-ikx} \quad (2.35)$$

L'équation de diffusion

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.36)$$

devient dans l'espace de Fourier :

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t} = -Dk^2 \tilde{n} \quad (2.37)$$

Pour k fixé, on obtient donc

$$\tilde{n}(k, t) = \tilde{n}(k, 0) e^{-Dk^2 t} \quad (2.38)$$

où $\tilde{n}(k, 0)$ est la transformée de Fourier de la condition initiale.

La transformée de Fourier inverse vaut

$$n(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{n}(k, t) e^{ikx} \quad (2.39)$$

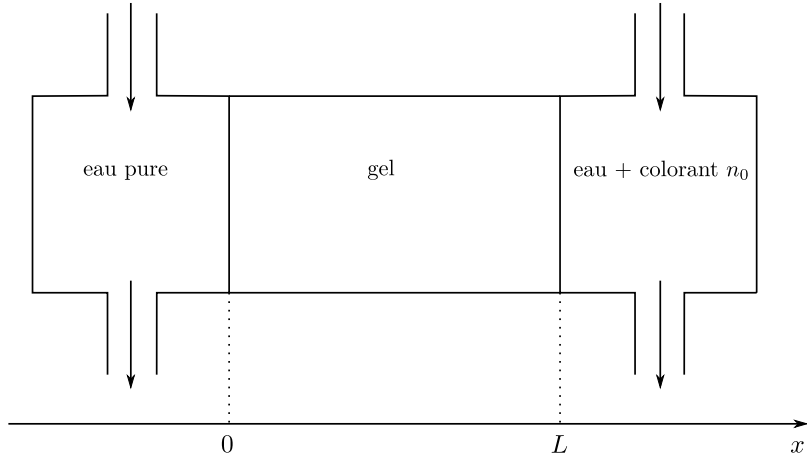


FIGURE 2.1 – Diffusion de colorant dans un milieu fini.

Milieu fini 1D

On fait diffuser du colorant de concentration $n(x, t)$ (figure 2.1) avec

$$n(x, 0) = 0 \quad n(0, t) = 0 \quad n(L, t) = n_0 \quad (2.40)$$

En régime stationnaire on a

$$\frac{\partial^2 n_{stat}}{\partial x^2} = 0 \quad (2.41)$$

qui s'intègre en

$$n_{stat}(x) = \frac{n_0 x}{L} \quad (2.42)$$

Posons

$$u(x, t) = n(x, t) - n_{stat}(x) \quad (2.43)$$

qui répond aussi à l'équation

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2.44)$$

Ceci permet de simplifier les conditions initiales et limites :

$$u(x, 0) = -n_{stat}(x) = -\frac{n_0 x}{L} \quad u(0, t) = u(L, t) = 0 \quad (2.45)$$

On rend u $2L$ -périodique et symétrique (impaire) par rapport à l'origine afin de la développer en série de Fourier :

$$u(x, t) = A_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(A_n(t) \cos \frac{2\pi n x}{2L} + B_n(t) \sin \frac{2\pi n x}{2L} \right) \quad (2.46)$$

Du fait de la parité de u , on a $A_i(t) = 0$ et on a

$$B_n(t) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L dx u(x, t) \sin \frac{2\pi n x}{2L} \quad (2.47)$$

On obtient donc

$$\frac{dB_n}{dt} + \frac{D\pi^2 n^2}{L^2} B_n = 0 \quad \forall n \quad (2.48)$$

qui s'intègre en

$$B_n(t) = B_n(0) \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{L^2} t\right) \quad (2.49)$$

où

$$B_n(0) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L dx \left(-\frac{n_0 x}{L}\right) \sin \frac{\pi n x}{L} = \frac{n_0}{\pi n} (-1)^n \quad (2.50)$$

et donc

$$u(x, t) = n_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\pi n} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{L^2} t\right) \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \quad (2.51)$$

Le temps caractéristique est

$$\tau_n = \frac{L^2}{D\pi^2 n^2} \quad (2.52)$$

La dynamique est dominée par les temps les plus grands : seul le terme $n = 1$ demeure. Pour $t > 10\tau_1$, on est en régime stationnaire.

2.4 Conductivité électrique. Loi d'Ohm

2.4.1 Loi d'Ohm

On considère des électrons (de charge $-e$) mobiles (par exemple dans un métal ou un semi-conducteur dopé n). On applique un champ

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi \quad (2.53)$$

La température est homogène.

Le potentiel chimique est donc

$$\mu = \mu_0(n, T) - e\phi \quad (2.54)$$

d'où

$$\nabla \mu = \nabla \mu_0 - e \nabla \phi \quad (2.55)$$

Si on empêche les électrons de circuler (circuit ouvert), à l'équilibre $n(\mathbf{r})$ est inhomogène dans $\phi(\mathbf{r})$ inhomogène. On peut, en établissant un courant d'électrons, maintenir n (et T) uniforme, soit $\nabla \mu_0 = 0$. Un courant de particules se crée et on a

$$\mathbf{J}_N = -\alpha \nabla \mu = \alpha e \nabla \phi \quad (2.56)$$

La densité de courant de charge est

$$\mathbf{j} = -e\mathbf{J}_N = -\alpha e^2 \nabla \phi \quad (2.57)$$

Du fait de la relation (2.53), on obtient la loi d'Ohm

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.58)$$

où

$$\sigma = \alpha e^2 \quad (2.59)$$

est la conductivité électrique, dont l'ordre de grandeur est :

- métal : $\sigma \sim 10^7, 10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.
- semiconducteur : $\sigma \sim 10^{-4}, 10^3 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

2.4.2 Mobilité. Relation d'Einstein

Soit \mathbf{v} la vitesse moyenne des électrons. On note δ^2q la charge qui passe à travers $d\mathbf{S}$ en dt :

$$\delta^2q = -en(\mathbf{v} \cdot d\mathbf{S})dt$$

ce qui se réécrit

$$\delta^2q = \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}dt \quad \mathbf{j} = -en\mathbf{v} \quad (2.60)$$

On note γ la mobilité des électrons, c'est à dire que l'on a la relation

$$\mathbf{v} = \gamma\mathbf{E} \quad \gamma < 0 \quad (2.61)$$

d'où

$$\mathbf{j} = -en\gamma\mathbf{E} \quad (2.62)$$

et alors

$$\sigma = -en\gamma \quad (2.63)$$

Le coefficient de diffusion vaut

$$D = \alpha \frac{\partial\mu_0}{\partial n} \quad (2.64)$$

donc

$$\sigma = \frac{De^2}{\partial\mu_0/\partial n} = -en\gamma \quad (2.65)$$

ce qui permet d'obtenir la relation d'Einstein

$$\frac{D}{\gamma} = -\frac{n}{e} \frac{\partial\mu_0}{\partial n} \quad (2.66)$$

Dans un semiconducteur, les électrons se comportent comme un gaz classique. On a

$$\frac{\partial\mu_0}{\partial n} = \frac{\partial\mu_0}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial n} \quad (2.67)$$

or on a

$$\frac{\partial\mu_0}{\partial p} = v = \frac{V}{N} = \frac{1}{n} \quad (2.68)$$

et la loi des gaz parfait donne

$$p = nkT \quad (2.69)$$

donc

$$\frac{\partial p}{\partial n} = kT \quad (2.70)$$

Les trois dernières relations permettent d'obtenir

$$\frac{\partial\mu_0}{\partial n} = \frac{kT}{n} \quad (2.71)$$

soit finalement

$$\frac{D}{\gamma} = -\frac{kT}{e} \quad (2.72)$$

2.4.3 Loi d'Ohm macroscopique

Soit un cylindre de section S et de longueur ℓ , alors le courant qui le traverse est

$$I = jS = \sigma ES \quad (2.73)$$

et puisque le champ vaut

$$E = \frac{U}{\ell} \quad (2.74)$$

Dans ce cas

$$\frac{U}{I} = \frac{E\ell}{\sigma ES} = \frac{\ell}{\sigma S}$$

On définit la résistivité électrique ρ par

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.75)$$

ce qui nous donne la valeur de la résistance R :

$$R = \frac{\ell}{\sigma S} = \frac{\rho\ell}{S} \quad (2.76)$$

2.5 Conductivité thermique. Loi de Fourier

2.5.1 Modes de transfert de l'énergie

Rayonnement

Tout corps à température non nulle communique de l'énergie électromagnétique à son environnement (corps noir, l'énergie rayonnée est proportionnelle à T^4).

Convection

Il y a transport d'énergie en même temps que de matière. C'est le cas du contact entre un solide et un fluide : il y a un transfert d'énergie entre les deux. Le fluide est en mouvement (convection forcée) ou il est initialement au repos et l'échange de chaleur va modifier la densité locale du fluide ce qui entrainera un mouvement (le fluide plus chaud est moins dense et va "monter" dans le champ de pesanteur).

On modélise ce phénomène en disant que la quantité de chaleur échangée à l'interface est proportionnelle à la différence de température :

$$\dot{q} = h(T_S - T_\infty) \quad (2.77)$$

où T_∞ et T_S sont les températures loin dans le fluide et à la surface du solide, et \dot{q} correspond à la chaleur échangée par unité de surface et de temps (du solide vers le fluide). h est le coefficient de transfert convectif :

- gaz :
 - naturelle : 2 à 25 W m⁻² K⁻¹.
 - forcée : 25 à 250 W m⁻² K⁻¹.
- liquide :
 - naturelle : 50 à 1000 W m⁻² K⁻¹.
 - forcée : 50 à 20 000 W m⁻² K⁻¹.

Conduction

Il s'agit de transport d'énergie sans transport de matière. Cela correspond à un transfert de chaleur.

2.5.2 Conduction de la chaleur

Soit un système de particules dans lequel les collisions conservent l'énergie. On considère un équilibre local, donc $T = T(\mathbf{r}, t)$. Si T n'est pas uniforme, de la chaleur s'écoule des régions chaudes vers les régions froides.

Soit $\delta^2 Q$ la chaleur qui passe à travers $d\mathbf{S}$ en dt , alors cette quantité est reliée à la densité de courant de chaleur par

$$\delta^2 Q = \mathbf{J}_Q \cdot d\mathbf{S} dt \quad (2.78)$$

En se plaçant en régime linéaire, on obtient la loi de Fourier : si T est uniforme, $\mathbf{J}_Q = 0$, et si $\nabla T \neq 0$, alors $\mathbf{J}_Q \neq 0$. Si ∇T est "petit", on développe au premier ordre :

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T \quad \kappa > 0 \quad (2.79)$$

Attention, dans les solides, κ n'est pas nécessairement isotrope, et il s'agit d'un tenseur :

$$J_{Qi} = \sum_j \kappa_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (2.80)$$

2.5.3 Conservation de l'énergie

Soit un volume δv , alors il contient une énergie $\delta E = e(\mathbf{r}, t)\delta v$, $n(\mathbf{r}, t)\delta v$ particules pour une masse $\delta m = \rho\delta v$.

On a

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\partial e}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.81)$$

Cas δv constant

On obtient la capacité calorifique à volume constant :

$$\frac{\partial \delta E}{\partial T} = C_V = c_V \rho \delta v \quad (2.82)$$

où on a introduit la chaleur spécifique massique c_V et la masse volumique ρ .

On a donc

$$\frac{\partial e}{\partial T} = c_V \rho \quad (2.83)$$

ce qui nous permet d'obtenir l'équation de conservation

$$c_V \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_Q = 0 \quad (2.84)$$

Cas p constant (fluide)

En dt , on a

$$d(\delta E) = \delta W + \delta Q \quad (2.85)$$

et comme

$$\delta W = -pd(\delta v) \quad (2.86)$$

on écrit

$$d(\delta H) = \delta Q \quad (2.87)$$

où on a défini l'enthalpie par

$$\delta H = \delta E + p\delta v \quad (2.88)$$

La quantité de chaleur $\delta Q/dt$ reçue par le système δm ne peut provenir que des échanges avec l'extérieur :

$$\frac{\delta Q}{dt} = -\nabla \mathbf{J}_Q \delta v$$

qui est équivalent à

$$\frac{d(\delta H)}{dt} + \nabla \mathbf{J}_Q \delta v = 0 \quad (2.89)$$

et comme

$$\frac{d(\delta H)}{dt} = \left. \frac{\partial(\delta H)}{\partial T} \right|_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.90)$$

et on définit

$$C_p = \left. \frac{\partial(\delta H)}{\partial T} \right|_p = c_p \rho \delta v \quad (2.91)$$

et on obtient une nouvelle équation de conservation :

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_Q = 0 \quad (2.92)$$

Pour les solides, on a

$$c = c_V \approx c_p \quad (2.93)$$

2.5.4 Équation de diffusion de la chaleur

On utilise les lois de Fourier (2.79) et de conservation de l'énergie :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(-\kappa \nabla T) = 0$$

Si κ ne varie pas trop avec T et si T ne varie pas trop dans l'espace, on obtient l'équation de la diffusion de la chaleur :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \nabla^2 T \quad (2.94)$$

où on obtient le coefficient de diffusion thermique

$$D_{th} = \frac{\kappa}{\rho c_p} > 0 \quad (2.95)$$

2.5.5 Ordres de grandeur

L'unité de κ est $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. À température ambiante, on a

- solides métalliques : Ag : 418, Cu : 387, acier : 36, Pb : 35 ;
- solide non métalliques : marbre : 2.8, quartz : 19.6, glace : 2.2, ciment : 0.9, brique : 0.62, bois : 0.12 ;
- liquides : eau : 0.55, sodium : 83 ;
- gaz : air : 0.024.

Pour le coefficient de diffusion d'unité $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, on a :

- solides métalliques : 10^{-4} à 10^{-5} ;
- solides non métalliques : 10^{-6} à 10^{-7} ;
- solides métalliques : 10^{-7} (eau : 1.42×10^{-7}) ;
- air : 2×10^{-5} .

2.5.6 Applications

Régime stationnaire à travers un mur

En régime stationnaire, on a $\partial_t T = 0$ d'où

$$\nabla^2 T = 0 \quad (2.96)$$

À une dimension, on a

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (2.97)$$

qui s'intègre en

$$T = ax + b \quad (2.98)$$

Si on a les conditions limites $T(0) = T_1$ et $T(\ell) = T_2$, alors

$$T = T_1 + (T_2 - T_1) \frac{x}{\ell} \quad (2.99)$$

Le vecteur densité de courant de chaleur vaut

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T = -\frac{\kappa(T_2 - T_1)}{\ell} \hat{\mathbf{x}} \quad (2.100)$$

Soit un mur de surface A , alors le flux de chaleur est

$$I_Q = j_Q A = \frac{\kappa A}{\ell} (T_1 - T_2) \quad (2.101)$$

et si on note R_{th} la résistance thermique

$$T_1 - T_2 = R_{th} I_Q \quad (2.102)$$

et alors

$$R_{th} = \frac{\ell}{\kappa A} \quad (2.103)$$

Murs en série

On considère un matériau composite en série, c'est à dire composé de couche, chacune à la température T_i et de coefficient κ_i . En régime stationnaire, I_Q est le même pour tous et on obtient la série de relation

$$T_i - T_{i+1} = R_i I_Q \quad (2.104)$$

et dans ce cas

$$T_1 - T_{n+1} = (R_1 + R_2 + \dots + R_n) I_Q = R_{tot} I_Q \quad (2.105)$$

et donc c'est la plus grande R_i qui domine.

Murs en parallèle

Pour un ensemble de murs en parallèle de surface A_i , le flux total est

$$\begin{aligned} I_{Q,tot} &= I_{Q,1} + I_{Q,2} + \dots \\ &= (T_1 - T_2) \left(\frac{\kappa_1 A_1}{\ell} + \frac{\kappa_2 A_2}{\ell} + \dots \right) \\ &= (T_1 - T_2) \frac{1}{R_{tot}} \end{aligned}$$

avec

$$\frac{1}{R_{tot}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots \quad (2.106)$$

Le transfert est dominé par la plus petite résistance.

Température à l'intérieur de la terre

On considère une variation périodique de la température en $z = 0$:

$$T(0, t) = T_m + T_0 \cos \omega t \quad (2.107)$$

L'équation de la diffusion s'écrit

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (2.108)$$

On fait le changement de variable

$$\theta(z, t) = T(z, t) - T_m \quad (2.109)$$

et alors

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \quad \theta(0, t) = T_0 \cos \omega t \quad (2.110)$$

On note

$$\theta = \Re(f(z) e^{i\omega t}) \quad (2.111)$$

ce qui donne, après injection dans l'équation :

$$f'' = \frac{i\omega}{D} f \quad (2.112)$$

ce qui donne

$$f(z) = A e^{\sqrt{\frac{i\omega}{D}} z} + B e^{-\sqrt{\frac{i\omega}{D}} z} \quad (2.113)$$

or on a la relation

$$\sqrt{i} = \frac{i+1}{\sqrt{2}} \quad (2.114)$$

et $f(0) = T_0$, donc

$$\theta(z, t) = \left[A \exp\left(\sqrt{\frac{\omega}{2D}} (1+i)z\right) + B \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} (1+i)z\right) \right] e^{i\omega t} \quad (2.115)$$

et $A = T_0$. Alors

$$T(z, t) = T_m + T_0 \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} z\right) \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} z\right) \quad (2.116)$$

On note la longueur de pénétration

$$\lambda = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \quad (2.117)$$

Pour la terre, $D = 1.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, et on a

- variations diurnes : $\lambda_d = 6 \text{ cm}$;
- variations annuelles : $\lambda_a = 1.2 \text{ m}$.

Chapitre 3

Principes généraux de la thermodynamique proche de l'équilibre

Il existe une théorie générale aux conditions suivantes :

- équilibre local (phénomènes lents);
- régime linéaire (écarts faibles à l'équilibre).

On va généraliser cette théorie au cas où plusieurs courants et forces coexistent.

3.1 Évolution irréversible de deux systèmes faiblement couplés

On considère deux systèmes A' et A'' couplés par un fil (système A de taille négligeable). Les échanges sont lents : les équilibres locaux de A' et A'' sont indépendants, mais A' et A'' ne sont pas nécessairement en équilibre l'un avec l'autre : l'évolution est lente et irréversible pour rétablir l'équilibre.

3.1.1 Flux et affinités

Si A' et A'' sont isolés indépendamment (pas de couplage), on les caractérise par des paramètres extensifs notés respectivement $\{x'_i\}$ et $\{x''_i\}$ (énergie, nombre de particules de chaque espèce, volume...); on notera $\{x_i\}$ pour le système $A' \cup A''$. L'entropie totale du système isolé $A' \cup A''$ est

$$S = S'(x') + S''(x'') \quad (3.1)$$

Avec un couplage faible qui permet d'échanger certains x_i , on a la condition de conservation

$$x'_i + x''_i = x_i = \text{cste} \quad (3.2)$$

L'équilibre correspond à une répartition des x'_i et x''_i telle que S soit maximale :

$$\frac{\partial S}{\partial x'_i} = \frac{\partial S'}{\partial x'_i} - \frac{\partial S''}{\partial x''_i} = 0 \quad (3.3)$$

On définit les variables conjuguées des x_i par

$$F_i = \frac{\partial S}{\partial x_i} \quad (3.4)$$

La condition d'équilibre se réécrit donc

$$F_i' - F_i'' = 0 \quad (3.5)$$

Exemple 3.1.1.

On a

$$F_E = \frac{1}{T} \quad F_N = -\frac{\mu}{T} \quad F_V = \frac{p}{T}$$

et l'équilibre est atteint quand

$$T' = T'' \quad \mu' = \mu'' \quad p' = p'' \quad (3.6)$$

Ainsi, en dehors de l'équilibre, on a

$$F_i' - F_i'' \neq 0 \quad (3.7)$$

pour au moins un i . À l'équilibre local, A' et A'' sont à chaque instant dans un état correspondant à l'équilibre pour les valeurs instantanées de x_i' (ou x_i'') et les grandeurs $S'(x')$, $S''(x'')$, F_i' et F_i'' sont définies.

On peut déterminer l'écart à l'équilibre en définissant l'affinité

$$\mathcal{F}_i = F_i' - F_i'' \quad (3.8)$$

Si certains $\mathcal{F}_i \neq 0$, alors il va y avoir un échange entre les deux systèmes pour rétablir l'équilibre, caractérisés par les flux (ou courant) de x_i de A' vers A'' (algébrique) :

$$I_i = \frac{dx_i'}{dt} = -\frac{dx_i''}{dt} \quad (3.9)$$

L'équilibre est donc caractérisé par

$$\mathcal{F}_i = 0 \quad I_i = 0 \quad \forall i \quad (3.10)$$

3.1.2 Bilan entropique

Le retour à l'équilibre étant irréversible, l'entropie du système total isolé augmente :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial x_i'} \frac{dx_i'}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial S'}{\partial x_i'} - \frac{\partial S''}{\partial x_i''} \right) \frac{dx_i'}{dt}$$

c'est à dire

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \mathcal{F}_i I_i > 0 \quad (3.11)$$

À chaque flux est associé une affinité, c'est celle qui apparait en facteur du flux dans l'expression de dS/dt .

3.1.3 Régime linéaire

A priori les I_i sont fonctions des \mathcal{F}_i . Si les phénomènes sont lents, les I_i sont fonctions des \mathcal{F}_i au même instant :

$$I_i(t) = f(\{\mathcal{F}_i(t)\}) \quad (3.12)$$

En fait, il y a toujours un retard (de l'ordre de quelques fois le temps de collision), mais nous n'en tiendrons pas compte. Si les \mathcal{F}_i sont petits, avec $f(\mathcal{F} = 0) = 0$, alors

$$I_i = \sum_j L_{ij} \mathcal{F}_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} M_{ijk} \mathcal{F}_j \mathcal{F}_k \quad (3.13)$$

En régime linéaire, on ne garde que le premier terme et on définit la matrice des coefficients cinétiques L . Les L_{ij} dépendent du système considéré et sont déterminés expérimentalement ou à partir de modèles statistiques.

3.1.4 Propriétés des coefficients cinétiques

On a

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i I_i \mathcal{F}_i = \sum_{i,j} L_{ij} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_j > 0$$

Si tous les \mathcal{F}_i sont nuls sauf :

– \mathcal{F}_k , alors

$$L_{kk} \mathcal{F}_k^2 \implies L_{kk} > 0 \quad \forall k \quad (3.14)$$

– \mathcal{F}_k et \mathcal{F}_ℓ , alors

$$L_{kk} \mathcal{F}_k^2 + (L_{k\ell} + L_{\ell k}) \mathcal{F}_k \mathcal{F}_\ell + L_{\ell\ell} \mathcal{F}_\ell^2 > 0 \quad (3.15)$$

soit, en divisant par \mathcal{F}_ℓ^2 :

$$L_{kk} \left(\frac{\mathcal{F}_k}{\mathcal{F}_\ell} \right)^2 + (L_{k\ell} + L_{\ell k}) \left(\frac{\mathcal{F}_k}{\mathcal{F}_\ell} \right) + L_{\ell\ell} > 0$$

ce qui impose

$$(L_{k\ell} + L_{\ell k})^2 - 4L_{kk}L_{\ell\ell} < 0 \quad (3.16)$$

On peut montrer, à partir de l'invariance par renversement temporel de la physique à l'échelle microscopique et de l'étude des fluctuations au voisinage de l'équilibre que

$$L_{ij}(\mathbf{B}) = L_{ji}(-\mathbf{B}) \quad (3.17)$$

où \mathbf{B} est le champ magnétique associé à la force $\mathbf{f} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, qui est inchangée par les transformations $t \rightarrow -t$, $\mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}$.

Si $\mathbf{B} = 0$, alors on obtient les relations d'Onsager :

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (3.18)$$

Ceci n'est valable que si on exprime les I_i en fonction des \mathcal{F}_i associées (celles dans dS/dt).

3.1.5 Exemple : phénomènes électrocinétiques

On considère une solution d'électrolytes eau + M^+ + A^- dans deux compartiments α et β séparés par une membrane qui laisse passer lentement chaque espèce. On impose un potentiel ϕ .

On a $N_M = N_A$ et on considère les concentrations comme fixées et égales :

$$\frac{N_M}{N_{tot}} = \frac{N_A}{N_{tot}} = c \quad (3.19)$$

On a $T^\alpha = T^\beta = T = cste$.

Relations thermodynamiques

Le potentiel chimique μ_i de chaque espèce dépend de T, c, p, ϕ :

$$\mu_i(T, p, c, \phi) = \mu_i^0(T, p, c) + q_i \phi \quad (3.20)$$

avec $q_i = -e$ pour A^- , $q_i = e$ pour M^+ et $q_i = 0$ pour l'eau (de concentration $1 - 2c$), ce qui donne

$$d\mu_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial p} dp + q_i d\phi = v_i dp + q_i d\phi$$

et si $\Delta p = p^\alpha - p^\beta$ et $\Delta \phi = \phi^\alpha - \phi^\beta$ sont petits, alors

$$\Delta \mu_i = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = v_i \Delta p + q_i \Delta \phi \quad (3.21)$$

Bilan d'entropies

Le courant de particules i de β vers α est

$$I_i = \frac{dN_i^\alpha}{dt} = -\frac{dN_i^\beta}{dt} \quad (3.22)$$

et on obtient l'affinité conjuguée

$$\mathcal{F}_i = -\frac{\mu_i^\alpha}{T} - \left(-\frac{\mu_i^\beta}{T} \right)$$

donc

$$\mathcal{F}_i = -\frac{\Delta \mu_i}{T} \quad (3.23)$$

et alors

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \sum_i I_i \mathcal{F}_i = \sum_i \frac{dN_i^\alpha}{dt} \frac{\Delta \mu_i}{T} \\ &= -\sum_i v_i \frac{dN_i^\alpha}{dt} \frac{\Delta p}{T} - \sum_i q_i \frac{dN_i^\alpha}{dt} \frac{\Delta \phi}{T} \end{aligned}$$

Le courant électrique de α vers β est

$$I = -\sum_i q_i \frac{dN_i^\alpha}{dt} \quad (3.24)$$

et la quantité de volume de fluide qui passe par unité de temps de α vers β , qui est le courant de volume, est :

$$J = - \sum_i v_i \frac{dN_i^\alpha}{dt} \quad (3.25)$$

donc la variation de l'entropie se réécrit comme

$$\frac{dS}{dt} = J \frac{\Delta p}{T} + I \frac{\Delta \phi}{T} \quad (3.26)$$

Les affinités associées à J et I sont donc $\Delta p/T$ et $\Delta \phi/T$.

Régime linéaire

On a donc

$$I = L_{11} \frac{\Delta \phi}{T} + L_{12} \frac{\Delta p}{T} \quad (3.27a)$$

$$J = L_{21} \frac{\Delta p}{T} + L_{22} \frac{\Delta \phi}{T} \quad (3.27b)$$

avec

$$L_{11}, L_{22} > 0 \quad L_{21} = L_{12} \quad L_{11}L_{22} - L_{12}^2 > 0 \quad (3.28)$$

Conséquences physiques

Pour $\Delta p = 0$, un courant électrique $I = L_{11}\Delta\phi/T$ s'accompagne d'un courant de volume $J = L_{21}\Delta\phi/T$ et alors

$$\frac{J}{I} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (3.29)$$

Il s'agit de l'électro-osmose.

Pour $\Delta \phi = 0$, un écoulement de fluide $J = L_{22}\Delta p/T$ s'accompagne d'un courant électrique $I = L_{12}\Delta p/T$ (courant d'écoulement) et alors

$$\frac{I}{J} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (3.30)$$

À $I = 0$ (circuit ouvert), une différence de pression s'accompagne d'une différence de potentiel (potentiel d'écoulement) :

$$I = L_{11} \frac{\Delta \phi}{T} + L_{12} \frac{\Delta p}{T} = 0 \quad (3.31)$$

donc

$$\frac{\Delta \phi}{\Delta p} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (3.32)$$

À $J = 0$ (circuit ouvert), une différence de potentiel s'accompagne d'une différence de pression (pression électro-osmotique) :

$$\frac{\Delta p}{\Delta \phi} = - \frac{L_{21}}{L_{22}} \quad (3.33)$$

Du fait des relations d'Onsager, il n'y a que trois coefficients indépendants et les relations ne sont pas indépendantes. On obtient alors les relations de Saxon :

$$\left. \frac{J}{I} \right|_{\Delta p=0} = - \left. \frac{\Delta \phi}{\Delta p} \right|_{I=0} \quad \left. \frac{I}{J} \right|_{\Delta \phi=0} = - \left. \frac{\Delta p}{\Delta \phi} \right|_{J=0} \quad (3.34)$$

3.2 Évolution irréversible d'un système continu

3.2.1 Équilibre local

On définit en \mathbf{r} à t les densités de particule $n(\mathbf{r}, t)$ et d'énergie $u(\mathbf{r}, t)$. À l'équilibre local, on définit la densité d'entropie $s(\mathbf{r}, t)$ déduite de la relation d'équilibre entre s , n et u :

$$s(\mathbf{r}, t) = s(n(\mathbf{r}, t), u(\mathbf{r}, t)) \quad (3.35)$$

On peut définir la température et le potentiel locaux

$$\frac{1}{T(\mathbf{r}, t)} = \frac{\partial s}{\partial u} \quad - \quad \frac{\mu(\mathbf{r}, t)}{T(\mathbf{r}, t)} = \frac{\partial s}{\partial n} \quad (3.36)$$

À l'équilibre absolu, $T = cste$, $\mu = cste$. D'une façon générale $s = s(\{x_i\})$ et la variable conjuguée F_i de x_i est

$$F_i = \frac{\partial s}{\partial x_i} \quad (3.37)$$

3.2.2 Courants et lois de conservation

On note \mathbf{J}_i la densité de courant associée à la variable x_i . Les grandeurs conservées obéissent à la loi de conservation

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = 0 \quad (3.38)$$

3.2.3 Courant d'entropie et bilan entropique

Par analogie avec l'expression

$$ds = \sum_i F_i dx_i = \frac{du}{T} - \frac{\mu}{T} dn \quad (3.39)$$

on définit une densité de courant d'entropie

$$\mathbf{J}_s = \sum_i F_i \mathbf{J}_i = \frac{1}{T} \mathbf{J}_U - \frac{\mu}{T} \mathbf{J}_N \quad (3.40)$$

Toutefois s n'est pas une grandeur conservée : l'irréversibilité des processus locaux implique une production d'entropie de taux $\dot{s} > 0$ (second principe). La loi de conservation est donc

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \dot{s} \quad (3.41)$$

3.2.4 Affinités conjuguées des courants

On a

$$ds = \sum_i F_i dx_i \quad (3.42)$$

et alors

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_i F_i \frac{\partial x_i}{\partial t} \quad (3.43)$$

et donc

$$\begin{aligned}
\dot{s} &= \sum_i \left(F_i \frac{\partial x_i}{\partial t} + \nabla(F_i \mathbf{J}_i) \right) \\
&= \sum_i \left(F_i \frac{\partial x_i}{\partial t} + F_i \nabla \mathbf{J}_i + \mathbf{J}_i \nabla F_i \right) \\
&= \sum_i F_i \underbrace{\left(\frac{\partial x_i}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_i \right)}_{=0} + \sum_i \mathbf{J}_i \nabla F_i
\end{aligned}$$

donc

$$\dot{s} = \sum_i \mathbf{J}_i \nabla F_i \quad (3.44)$$

L'affinité conjuguée de \mathbf{J}_i est ∇F_i .

3.2.5 Régime linéaire. Coefficients de transport

Si les affinités sont toutes nulles, alors on a équilibre et les courants sont nuls. Les courants sont des fonctions des affinités. Si l'évolution est lente, on peut considérer que les courants sont fonction des affinités au même instant. Si les affinités sont suffisamment faibles, on peut développer les courants :

$$\mathbf{J}_i = \sum_j L_{ij} \nabla F_j \quad (3.45)$$

Remarques :

- on a supposé une relation vectorielle, ce qui est valable si l'espace est isotrope (sinon il faudrait considérer chaque composante individuellement);
- on a supposé que $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ était fonction de $\nabla F(\mathbf{r})$ au même point (pas de dispersion), ce qui est valable si les échelles spatiales de variation des ∇F_i sont grandes devant le libre parcours moyen.

3.2.6 Propriétés des coefficients de transport

On rappelle l'expression

$$\dot{s} = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla F_i = \sum_{i,j} L_{ij} \nabla F_i \cdot \nabla F_j > 0 \quad (3.46)$$

ce qui implique les propriétés

$$L_{ii} > 0 \quad \forall i \quad (3.47a)$$

$$(L_{ij} + L_{ji})^2 - 4L_{ii}L_{jj} > 0 \quad \forall i, j \quad (3.47b)$$

$$L_{ij}(\mathbf{B}) = L_{ji}(-\mathbf{B}) \quad (3.47c)$$

3.2.7 Applications : effets thermoélectriques

Équations de transport

On considère un conducteur (métal) soumis à un gradient de T et à un gradient de potentiel ϕ . On laisse les électrons circuler : l'équilibre n'est jamais

atteint. L'évolution se fait avec une densité d'électrons de conduction $n = cste$. On s'intéresse aux phénomènes stationnaires dans un système isotrope.

Le potentiel chimique vaut

$$\mu(\mathbf{r}) = \mu^0(n, T(\mathbf{r})) - e\phi(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

On note \mathbf{J}_N et \mathbf{J}_U les courants d'énergie et de particules. On a

$$\dot{s} = \mathbf{J}_U \cdot \nabla \frac{1}{T} + \mathbf{J}_N \cdot \nabla \frac{-\mu}{T} \quad (3.49)$$

En régime linéaire, on a

$$\mathbf{J}_N = L'_{11} \nabla \frac{-\mu}{T} + L'_{12} \nabla \frac{1}{T} \quad (3.50a)$$

$$\mathbf{J}_U = L'_{21} \nabla \frac{-\mu}{T} + L'_{22} \nabla \frac{1}{T} \quad (3.50b)$$

$$L'_{11}, L'_{22} > 0 \quad L'_{12} = L'_{21} \quad L'^2_{12} < L'_{11} L'_{22} \quad (3.50c)$$

Expérimentalement, on utilise plutôt \mathbf{J}_Q , défini par

$$\mathbf{J}_Q = T\mathbf{J}_S = \mathbf{J}_U - \mu\mathbf{J}_N \quad (3.51)$$

L'entropie créée devient

$$\begin{aligned} \dot{s} &= (\mathbf{J}_Q + \mu\mathbf{J}_N) \cdot \nabla \frac{1}{T} + \mathbf{J}_N \cdot \nabla \frac{-\mu}{T} \\ &= \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \frac{1}{T} + \mathbf{J}_N \cdot \left(\mu \nabla \frac{1}{T} + \nabla \frac{-\mu}{T} \right) \end{aligned}$$

soit

$$\dot{s} = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \frac{1}{T} + \mathbf{J}_N \cdot \left(-\frac{1}{T} \nabla \mu \right) \quad (3.52)$$

Les affinités conjuguées de \mathbf{J}_Q et \mathbf{J}_N sont alors $\nabla 1/T$ et $-1/T \nabla \mu$. On a donc

$$\mathbf{J}_N = -\frac{L_{11}}{T} \nabla \mu + L_{12} \nabla \frac{1}{T} \quad (3.53a)$$

$$\mathbf{J}_Q = -\frac{L_{21}}{t} \nabla \mu + L_{22} \nabla \frac{1}{T} \quad (3.53b)$$

$$L_{11}, L_{22} > 0 \quad L_{12} = L_{21} \quad L^2_{12} < L_{11} L_{22} \quad (3.53c)$$

Effets thermoélectriques

On considère un fil conducteur.

Conductivité électrique isotherme ($\nabla T = 0$). La densité de courant $\mathbf{j} = -e\mathbf{J}_N$ vaut

$$\mathbf{j} = \frac{L_{11}}{T} e \nabla \mu \quad (3.54)$$

et comme $\mu = \mu_0 - e\phi \Rightarrow \nabla \mu = -e \nabla \phi = e\mathbf{E}$, on obtient

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad \sigma = \frac{L_{11} e^2}{T} > 0 \quad (3.55)$$

qui est la loi d'Ohm.

Conductivité thermique On applique un gradient de T en circuit ouvert ($\mathbf{J}_N = 0$) donc

$$\mathbf{J}_N = 0 \implies \nabla \mu = \frac{L_{12}T}{L_{11}} \nabla \frac{1}{T} \quad (3.56)$$

et donc

$$\mathbf{J}_Q = -\frac{L_{21}}{T} \frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla \frac{1}{T} + L_{22} \nabla \frac{1}{T}$$

qui donne

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T \quad \kappa = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}T^2} > 0 \quad (3.57)$$

ce qui redonne la loi de Fourier.

Effet Seebeck (1826). En circuit ouvert, un gradient de T s'accompagne d'un gradient de μ . On a vu que l'on a

$$\mathbf{J}_N = 0 \implies \nabla \mu = \frac{L_{12}T}{L_{11}} \nabla \frac{1}{T} = -\frac{L_{12}}{L_{11}T} \nabla T$$

On pose

$$\frac{1}{e} \nabla \mu = \varepsilon \nabla T \quad (3.58)$$

où ε est le pouvoir thermoélectrique du matériau :

$$\varepsilon = -\frac{L_{12}}{eTL_{11}} \quad (3.59)$$

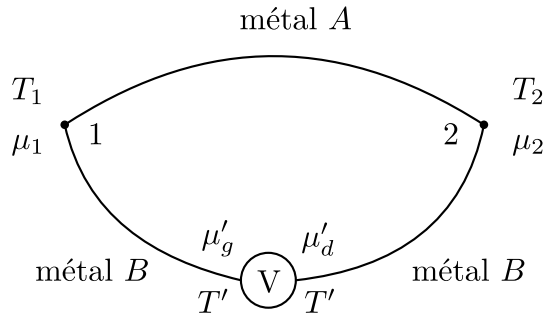


FIGURE 3.1 – Montage pour l'effet Seebeck.

Le voltmètre ne laisse pas passer de courant électrique (figure 3.1) mais n'offre aucune résistance au passage de la chaleur. On a donc

$$\begin{aligned} \nabla \mu &= e\varepsilon \nabla T \\ d\mu &= e\varepsilon dT \end{aligned}$$

après multiplication par $d\ell$, donc

$$\frac{d\mu}{dT} = e\varepsilon \quad (3.60)$$

Or ε dépend du matériau et de la température : $\varepsilon_A(T)$ et $\varepsilon_B(T)$. On trouve donc les relations

$$\mu_2 - \mu_1 = e \int_{T_1}^{T_2} \varepsilon_A(T) dT \quad (3.61a)$$

$$\mu'_d - \mu_2 = e \int_{T'}^{T_2} \varepsilon_B(T) dT \quad (3.61b)$$

$$\mu_1 - \mu'_g = e \int_{T_1}^{T_2} \varepsilon_B(T) dT \quad (3.61c)$$

ce qui donne, en sommant :

$$\begin{aligned} \mu'_d - \mu'_g &= e \int_{T_1}^{T_2} \varepsilon_A(T) dT + e \int_{T_2}^{T_1} \varepsilon_B(T) dT \\ &= e \int_{T_1}^{T_2} (\varepsilon_A(T) - \varepsilon_B(T)) dT \end{aligned} \quad (3.62)$$

et comme on a

$$\mu'_d = \mu_B^0(T', n_B) - eV_d \quad (3.63a)$$

$$\mu'_g = \mu_B^0(T', n_B) - eV_g \quad (3.63b)$$

et donc

$$V_d - V_g = \int_{T_1}^{T_2} (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT \quad (3.64)$$

Principe du thermocouple : si ε_A et ε_B ne varient pas trop avec T , alors

$$U = (\varepsilon_A - \varepsilon_B) \Delta T \quad (3.65)$$

En mesurant la tension et en fixant la température T_1 (exemple : bain eau-glace), on peut donc obtenir T_2 .

Remarques : σ, κ et ε permettent de déterminer les quatre L_{ij} .

Signification physique de ε En éliminant $\nabla \mu$ entre \mathbf{J}_N et \mathbf{J}_Q , on trouve

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_Q &= -\frac{L_{21}}{T} \left(-\frac{T}{L_{11}} \right) \left(\mathbf{J}_N - L_{12} \nabla \frac{1}{T} \right) + L_{22} \nabla \frac{1}{T} \\ &= \frac{L_{12}L_{21} - L_{11}L_{22}}{T^2 L_{11}} \nabla T + \frac{L_{21}}{L_{11}} \mathbf{J}_N \end{aligned}$$

donc

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T - e\varepsilon T \mathbf{J}_N \quad (3.66)$$

On voit apparaître deux contributions : une thermique, et une de convection due à l'entraînement des charges électriques : tout se passe comme si chaque électron transportait avec lui une entropie $-e\varepsilon$.

Effet Peltier (1834). À température uniforme ($\nabla T = 0$), un courant électrique s'accompagne d'un courant de chaleur (convection) :

$$\mathbf{J}_Q = -e\varepsilon T \mathbf{J}_N = \varepsilon T \mathbf{j}$$

et on pose

$$\mathbf{J}_Q = \Pi \mathbf{j} \quad \Pi = \varepsilon T \quad (\text{deuxième relation de Kelvin}) \quad (3.67)$$

où Π est le coefficient Peltier.

Pour mettre en évidence l'effet, on met en contact de métaux A et B à travers lesquels ont fait passer un courant \mathbf{j} . L'interface reçoit de la chaleur de densité $\mathbf{J}_Q^g = \Pi_A \mathbf{j}$ à gauche et cède $\mathbf{J}_Q^d = \Pi_B \mathbf{j}$ à droite. Cela entraîne un dégagement de chaleur à l'interface (vers le thermostat qui maintient la température constante) :

$$\dot{Q} = (\Pi_A - \Pi_B) j A \quad (3.68)$$

où A est la section du fil. Cette relation est linéaire en j , donc si on change le signe du courant, on change le signe de \dot{Q} .

Effet Joule. On prend un fil parcouru par un courant et maintenu à T constante. Le courant est accompagné d'un courant de chaleur :

$$\mathbf{J}_Q = \varepsilon T \mathbf{j} = \Pi \mathbf{j} = -e\varepsilon T \mathbf{J}_N$$

Le courant d'énergie $\mathbf{J}_U = \mathbf{J}_Q + \mu \mathbf{J}_N$ avec $\mu = \mu_0(n, T) - e\phi$, donc

$$\mathbf{J}_U = (\mu - e\varepsilon T) \mathbf{J}_N \quad (3.69)$$

d'où

$$\nabla \mathbf{J}_U = \nabla ((\mu - e\varepsilon T) \mathbf{J}_N)$$

et l'équation de conservation implique $\nabla J_N = 0$ comme n est constante, soit

$$\nabla J_U = J_N \nabla (\mu - e\varepsilon T) \quad (3.70)$$

$T = cste$ implique $\varepsilon = cste$ et donc $e\varepsilon T = cste$. Dans ce cas, la relation $\nabla \mu = -e \nabla \phi = e \mathbf{E}$, donc

$$\nabla J_U = e J_N \cdot \mathbf{E} \quad (3.71)$$

Écrivons l'équation locale de conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_U = \dot{q} \quad (3.72)$$

où \dot{q} représente l'énergie reçue de la part du thermostat par unité de temps et de volume. En régime permanent, on a $\partial_t u = 0$ et alors

$$\dot{q} = -\mathbf{j} \cdot \mathbf{E} \quad (3.73)$$

Le fil cède au thermostat une quantité de chaleur $(-\dot{q}) = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$ (effet Joule). Avec $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, on obtient

$$-\dot{q} = \sigma E^2 = \frac{j^2}{\sigma} > 0 \quad (3.74)$$

Pour un fil de longueur ℓ et de section A , on a

$$-\dot{Q} = \frac{j^2}{\sigma} A\ell = \sigma E^2 A\ell$$

Comme $V = E\ell$ est la différence de potentiel aux bornes du fil et $R = \ell/(\sigma A)$ est sa résistance, on obtient

$$-\dot{Q} = \frac{V^2}{R} = RI^2 \quad (3.75)$$

Effet Thomson. En présence d'un gradient de température, on a

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_Q &= -\kappa \nabla T - e\varepsilon T \mathbf{J}_N \\ \mathbf{J}_U &= \mathbf{J}_Q + \mu \mathbf{J}_N = -\kappa \nabla T + (\mu - e\varepsilon T) \mathbf{J}_N \\ \nabla \mathbf{J}_N &= 0 \end{aligned}$$

d'où

$$\nabla \mathbf{J}_U = -\nabla(\kappa \nabla T) + \mathbf{J}_N \cdot \nabla(\mu - e\varepsilon T) \quad (3.76)$$

ε dépend de \mathbf{r} à travers T et

$$\begin{aligned} \nabla(\varepsilon T) &= \varepsilon \nabla T + T \nabla \varepsilon \\ &= \varepsilon \nabla T + T \frac{d\varepsilon}{dT} \nabla T \\ &= \left(\varepsilon + T \frac{d\varepsilon}{dT} \right) \nabla T \end{aligned}$$

ainsi que

$$\begin{aligned} \nabla \mu &= -\frac{T}{L_{11}} \mathbf{J}_N - \frac{L_{12}T}{T^2 L_{11}} \nabla T \\ &= \frac{e}{\sigma} \mathbf{j} + e\varepsilon \nabla T \end{aligned}$$

On peut donc calculer :

$$\begin{aligned} \nabla \mathbf{J}_U &= -\nabla(\kappa \nabla T) + \mathbf{J}_N \left(\frac{e}{\sigma} \mathbf{j} + e\varepsilon \nabla T - e\varepsilon \nabla T - eT \frac{d\varepsilon}{dT} \nabla \right) \\ &= -\nabla(\kappa \nabla T) - \frac{\mathbf{j}^2}{\sigma} + T \frac{d\varepsilon}{dT} \mathbf{j} \nabla T = \dot{q} \end{aligned}$$

en utilisant l'équation de conservation de l'énergie.

- Si $\mathbf{j} = 0$ alors la quantité de chaleur fournie par le thermostat pour maintenir le gradient de T est

$$\dot{q}_0 = -\nabla(\kappa \nabla T) \quad (3.77)$$

- Si $\mathbf{j} \neq 0$ avec la même distribution de T , la chaleur supplémentaire fournie par le système au thermostat est

$$-\dot{q}_{supp} = \underbrace{\frac{\mathbf{j}^2}{\sigma}}_{\text{effet Joule}} - \underbrace{T \frac{d\varepsilon}{dT} \mathbf{j} \nabla T}_{\text{effet Thomson}} \quad (3.78)$$

Le signe de la seconde contribution dépend de $\mathbf{j} \cdot \nabla T$. On pose

$$\alpha = T \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (3.79)$$

appelé coefficient Thomson.

Avec $\Pi = \varepsilon T$, on trouve la première relation de Kelvin :

$$\frac{d\Pi}{dT} = \varepsilon + \alpha \quad (3.80)$$

Chapitre 4

Modèles microscopiques

Il peut y avoir transport suite aux collisions ; ces dernières sont plus simples à traiter dans les gaz.

4.1 Gaz

4.1.1 Notion de libre parcours moyen

Modèle

On considère un gaz de particules sphériques de rayon a et indéformables : il s'agit du modèle des sphères dures.

Le potentiel d'interaction entre les particules de gaz est indiqué sur la figure ???. On approxime ce dernier par un potentiel infiniment répulsif pour $r < a$, et nul pour $r > a$. On prend un gaz dilué : c'est la forte répulsion qui contrôle les collisions et donc le retour à l'équilibre.

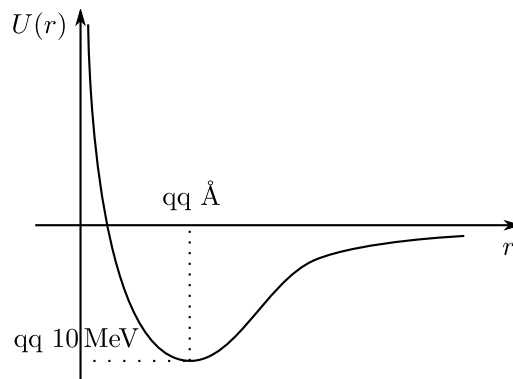


FIGURE 4.1 – Potentiel d'interaction de type sphères dures.

Le gaz dilué est soumis à des collisions et est tel que :

- chaque molécule passe la plupart du temps loin des molécules (c'est à dire sans interactions) ;
- on ne prend en compte que les collisions à deux particules ;

- les molécules peuvent être traitées par la mécanique classique ($\lambda = h/m \langle v \rangle \ll$ distance entre molécules).

Temps de collision

Soit une molécule de vitesse \mathbf{v} et $p(t)$ la probabilité pour que cette molécule n'ait subi aucune collision entre $t = 0$ et t . On a $p(0) = 1, p(\infty) = 0$ et p décroît avec t .

Soit ωdt la probabilité pour qu'une molécule subisse une collision entre t et $t + dt$, où ω est le taux de collision. On suppose que ω ne dépend pas de l'histoire de la molécule (antérieure au temps auquel la molécule a subi sa dernière collision). On a $\omega = \omega(n, \mathbf{v})$ qui ne dépend pas explicitement de t , seulement à travers n et \mathbf{v} , mais \mathbf{v} n'en dépend que s'il y a des forces extérieures). Dans tous les cas, n et \mathbf{v} varient lentement avec t : on les considère comme constants entre deux collisions.

On a la relation

$$p(t + dt) = p(t)(1 - \omega dt) \quad (4.1)$$

d'où l'équation différentielle

$$\frac{dp}{dt} = -p(t)\omega \quad (4.2)$$

qui s'intègre en :

$$p(t) = e^{-\omega t} \quad (4.3)$$

où on a utilisé la condition $p(0) = 1$.

Soit $\mathcal{P}(t)dt$ la probabilité pour qu'une particule n'ait subi aucune collision entre 0 et t , et subisse sa première collision entre t et $t + dt$. On a

$$\mathcal{P}(t)dt = p(t) - p(t + dt) = p(t)\omega dt = \omega e^{-\omega t} dt$$

$\mathcal{P}(t)dt$ doit être normalisée :

$$\int_0^{\infty} \mathcal{P}(t)dt = \int_0^{\infty} \omega e^{-\omega t} dt = 1$$

On définit le temps moyen de collision par :

$$\tau = \langle t \rangle = \int_0^{\infty} t \mathcal{P}(t) dt \quad (4.4)$$

Il s'agit du temps moyen de "survie" entre $t = 0$ et la première collision, ou temps moyen entre deux collisions. En utilisant l'expression de $\mathcal{P}(t)$, on trouve :

$$\tau = \frac{1}{\omega} \quad (4.5)$$

et on peut réécrire

$$\mathcal{P}(t)dt = e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} \quad (4.6)$$

En général, on détermine $\tau(\mathbf{v})$ à partir de $\omega(\mathbf{v})$.

Libre parcours moyen

Il s'agit de la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions :

$$\ell = v\tau(v) \quad (4.7)$$

Pour le gaz, on peut le caractériser par $\langle \tau \rangle_v$ et $\langle \ell \rangle_v$:

$$\langle \ell \rangle = \langle v \rangle \langle \tau \rangle \quad (4.8)$$

où $\langle v \rangle$ est la vitesse moyenne des molécules du gaz et $\langle \ell \rangle$ le libre parcours moyen moyenné sur les vitesses.

4.1.2 Section efficace

Description générale de l'interaction entre deux particules. Soient \mathbf{r}_i et \mathbf{v}_i la position et la vitesse de la particule $i = 1, 2$. On définit la position et la vitesse relatives :

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 \quad (4.9)$$

On se place dans le référentiel lié à la deuxième particule. Soit \mathcal{F}_1 le flux de particules 1 : il s'agit du nombre de particules de vitesse \mathbf{v} par unité de surface. Soit $d\Omega'$ l'angle solide autour de la direction \mathbf{u} . Le nombre d^2N de particules ayant, après interaction 1 une vitesse \mathbf{v}' de direction dans $d\Omega'$, est proportionnel à \mathcal{F}_1 , $d\Omega'$ et dt :

$$d^2N = \sigma \mathcal{F}_1 d\Omega' dt \quad (4.10)$$

où $\sigma = \sigma(v, \mathbf{u})$ est la section efficace différentielle et a la dimension d'une surface.

Le nombre total de particules déviées est :

$$\frac{dN}{dt} = \int_{\Omega'=4\pi} \frac{d^2N}{dt} = \int \sigma \mathcal{F}_1 d\Omega' = \mathcal{F}_1 \sigma_0$$

où

$$\sigma_0 = \int \sigma d\Omega' \quad (4.11)$$

est la section efficace totale. $\sigma_0 = \sigma_0(v)$ dépend de la vitesse relative entre les deux particules.

Exemple 4.1.1 (Sphères dures).

On considère des sphères de rayon r . On note b le paramètre d'impact. Seules les particules telles que $b < 2r = a$ vont interagir :

$$\frac{dN}{dt} = \mathcal{F}_1 \pi a^2 \quad (4.12)$$

donc

$$\sigma_0 = \pi a^2 \quad (4.13)$$

qui est indépendant de v .

Relation entre le temps de collision, le libre parcours moyen et la section efficace

Soit un gaz de densité n , dont les particules ont une vitesse moyenne $\langle V \rangle$ et des vitesses relatives moyennes $\langle v \rangle$. Le nombre de particules dans le volume $\langle V \rangle dsdt$ est $n \langle V \rangle dsdt$. Le flux incident est donc

$$\mathcal{F}_1 = \frac{n \langle v \rangle dsdt}{dsdt} = n \langle v \rangle \quad (4.14)$$

Une molécule diffusante diffuse par unité de temps $\mathcal{F}_1 \sigma_0 = n \sigma_0 \langle V \rangle$. Dans un volume d^3r , il y a $n d^3r$ particules diffusantes, donc par unité de temps $n d^3r \times n \sigma_0 \langle V \rangle = n^2 \sigma_0 \langle V \rangle d^3r$ particules sont diffusées. Il y a donc $n^2 \sigma_0 \langle V \rangle$ collisions par unité de temps dans d^3r . Chaque particule subit $n \sigma_0 \langle V \rangle$ collisions par unité de temps. On en déduit :

$$\tau = \frac{1}{n \sigma_0 \langle V \rangle} \quad (4.15)$$

Le libre parcours moyen moyenné est donc

$$\langle \ell \rangle = \tau \langle v \rangle = \frac{\langle v \rangle}{n \sigma_0 \langle V \rangle} \quad (4.16)$$

$\langle v \rangle$ et $\langle V \rangle$ sont reliées. Soient deux particules de vitesses \mathbf{v}_1 et \mathbf{v}_2 , alors $\mathbf{V} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ et $V^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2$, d'où $\langle V^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle$. Si on identifie $\langle V \rangle$ à $\sqrt{\langle V^2 \rangle}$ et $\langle v \rangle$ à $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$, alors

$$\langle V \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle \quad (4.17)$$

et donc

$$\langle \ell \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_0} \quad (4.18)$$

Ordres de grandeurs

Pour un gaz à pression et températures ordinaires ($T = 300 \text{ K}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$), on a $kT = 1/40 \text{ eV} = 4 \times 10^{-21} \text{ J}$. Dans ce cas $n = p/kT = 2 \times 10^{25} \text{ molécules m}^{-3}$, $a = 2 \text{ \AA}$, $\sigma_0 = \pi a^2 = 12 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, $\langle \ell \rangle = 0.3 \text{ \mu m}$. La distance moyenne entre molécules est $d = 1/n^{1/3} = 4 \text{ nm}$, et donc $\ell \gg d \gg a$. La vitesse moyenne vaut $v = \sqrt{3kT/m} = 5 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$ pour N_2 . Le temps de collision est enfin $\tau = \ell/v = 6 \times 10^{-10} \text{ s}$, d'où $\omega = 1/\tau = 2 \times 10^9 \text{ collisions s}^{-1}$.

4.1.3 Diffusion

On considère le phénomène d'autodiffusion (un seul type de gaz, composé d'un isotope radioactif qui diffuse dans un isotope non radioactif du même gaz). Les atomes sont de même taille, de même masse et interagissent de la même manière.

Soit $n(\mathbf{r}, t)$ la densité de gaz radioactif. La loi de Fick donne

$$\mathbf{j} = -D \nabla n$$

où D est le coefficient de diffusion.

Mécanisme microscopique

Description du gaz (hypothèses) :

- 1/6 des particules vont dans chaque direction ($x > 0, x < 0$, etc.);
- toutes les particules se déplacent à $v = \langle v \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Chaque particule subit un choc tous les ℓ . Les particules radioactives qui traversent la section en x en dt :

- de la gauche : toutes celles qui ont subit leur dernière collision en $x - \ell$, : $1/6 n(x - \ell)vdSdt$.
- de la droite : $1/6 n(x + \ell)vdSdt$.

Le courant à travers la section dans le sens des x croissants est :

$$I = \frac{1}{6} vdS \left(n(x - \ell) - n(x + \ell) \right) \quad (4.19)$$

À une échelle $L \gg \ell$, on obtient :

$$n(x - \ell) - n(x + \ell) \approx -2\ell \frac{\partial n}{\partial x}$$

donc

$$I = -\frac{1}{3} v\ell \frac{\partial n}{\partial x} dS \quad (4.20a)$$

$$j = -\frac{1}{3} v\ell \frac{\partial n}{\partial x} \quad (4.20b)$$

$$D = \frac{v\ell}{3} \quad (4.20c)$$

Le $1/3$ n'a pas vraiment de sens et vient de nos hypothèses. Le point important est $D \propto v\ell$.

Marche au hasard

Le mouvement d'une molécule radioactive est une ligne brisée (par les collisions). On note \mathbf{r}_i la distance parcourue entre les deux collisions en i_1 et i . La position après N collisions est

$$\mathbf{R}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \quad (4.21)$$

On suppose que les déplacements entre les collisions sont aléatoires et indépendants :

$$\langle \mathbf{r}_i \rangle = 0 \quad \langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle = \ell^2 \delta_{ij} \quad (4.22)$$

On a donc

$$\langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j = N \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle$$

et

$$\langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = N\ell^2 \quad (4.23)$$

On s'intéresse au déplacement selon x : $\langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = \langle \mathbf{X}_N^2 \rangle + \langle \mathbf{Y}_N^2 \rangle + \langle \mathbf{Z}_N^2 \rangle = 3 \langle \mathbf{X}_N^2 \rangle$, donc

$$\langle \mathbf{X}_N^2 \rangle = \frac{N\ell^2}{3} \quad (4.24)$$

et

$$N = \frac{t}{\tau} \implies \langle \mathbf{X}_N^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{\ell^2}{\tau} t = \frac{1}{3} \ell \langle v \rangle t$$

On a donc une diffusion avec

$$\langle \mathbf{X}_N^2 \rangle = 2Dt \quad D \propto \ell \langle v \rangle \quad (4.25)$$

Analyse du résultat

On a $D \propto v\ell$ et $v \propto \sqrt{kT/m} = \sqrt{RT/M}$, et en reprenant le résultat

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma_0}} \quad (4.26)$$

où σ_0 est constante pour les sphères dures et $n = p/kT$, on obtient

$$D \propto \sqrt{\frac{kT}{m}} \frac{1}{\sqrt{2\sigma_0}} kT \propto \frac{T^{3/2}}{p} \quad (4.27)$$

Pour le diazote à température et pression ordinaire, $\ell = 3 \times 10^{-7}$ m, $v = 5 \times 10^2$ m s⁻¹, on trouve $D \approx 15 \times 10^{-5}$ m² s⁻¹ qui est du bon ordre de grandeur ($D_{exp} \approx 2 \times 10^{-5}$ m² s⁻¹). À $T = cste$, on mesure $Dp = cste$. À $p = cste$ on mesure que D augmente avec T , mais un peu moins rapidement que $T^{3/2}$ (σ_0 n'est en fait pas vraiment constante).

4.1.4 Conductivité électrique

Soit un gaz contenant des particules chargées de masse m et de charge q , qui interagissent avec d'autres particules non chargées avec un temps τ . Le nombre de particules chargées est très inférieur au nombre total de particules. On ne considère que les chocs entre les particules chargées et non chargées. On applique un champ $\mathbf{E} = E\hat{z}$.

La densité de courant électrique parallèle à Oz est $j_z = nq \langle v_z \rangle$. Entre $t = 0$, l'instant d'une collision, et $t = \tau$, la collision suivante, on a

$$m \frac{dv_z}{dt} = qE \quad (4.28)$$

qui s'intègre en

$$v_z = v_z(0) + \frac{qE}{m} t \quad (4.29)$$

Les collisions redistribuent les directions des vitesses (distribution d'équilibre), donc $\langle v_z(0) \rangle = 0$ et alors

$$\langle v_z \rangle = \frac{qE}{m} \langle t \rangle = \frac{qE}{m} \tau \quad (4.30)$$

où $\langle t \rangle$ est le temps moyen entre deux collisions. Le courant électrique vaut

$$j_z = \frac{nq^2\tau}{m} E \quad (4.31)$$

et, par identification avec la loi d'Ohm, on obtient :

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m} \quad (4.32)$$

En pratique, il y a des charges positives et négatives, de charges $\pm q$, de masses m_{\pm} et dont le temps de collision est τ_{\pm} . Dans ce cas

$$j_z = nq^2 \left(\frac{\tau_+}{m_+} + \frac{\tau_-}{m_-} \right) E \quad (4.33a)$$

$$\sigma = nq^2 \left(\frac{\tau_+}{m_+} + \frac{\tau_-}{m_-} \right) \quad (4.33b)$$

En général, les charges négatives sont portées par des électrons, de masse très inférieures à celles des ions ($m_+ \gg m_-$), donc

$$\sigma \approx \frac{nq^2\tau_-}{m_-} \quad (4.34)$$

On a $\tau = 1/(n_0v\sigma_0)$ où n_0 est la densité de particules différentes, alors

$$\frac{\tau}{m} = \frac{1}{n_0v\sigma_0m} \propto \frac{1}{n_0\sigma_0\sqrt{mkT}} \quad (4.35)$$

et donc

$$\sigma \propto \frac{n}{T^{1/2}} \quad (4.36)$$

Conductivité thermique

Le transport d'énergie sans transport de matière est $\mathbf{j}_Q = -\kappa \nabla T$. Nombre de particules qui traversent :

- de la gauche : toutes celles qui ont subit leur dernière collision en $x - \ell$, : $1/6 n(x - \ell) \langle v \rangle (x - \ell) dS dt$.
- de la droite : $1/6 n(x + \ell) \langle v \rangle (x + \ell) dS dt$.

Le courant de particule est nul : $\mathbf{j}_N = 0$ car il n'y a pas de transport de matière, donc on a

$$\begin{aligned} & \frac{1}{6} n(x - \ell) \langle v \rangle (x - \ell) - \frac{1}{6} n(x + \ell) \langle v \rangle (x + \ell) \\ &= \frac{1}{6} \left(n(x) - \ell \frac{\partial n}{\partial x} \right) \left(\langle v \rangle (x) - \ell \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial x} \right) - \frac{1}{6} \left(n(x) + \ell \frac{\partial n}{\partial x} \right) \left(\langle v \rangle (x) + \ell \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial x} \right) \\ &= \frac{1}{6} \left[n(x) \langle v \rangle (x) - \ell \left(\langle v \rangle \frac{\partial n}{\partial x} + n \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial x} \right) + \ell^2 \frac{\partial n}{\partial x} \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial x} \right] \\ & \quad - \frac{1}{6} \left[n(x) \langle v \rangle (x) + \ell \left(\langle v \rangle \frac{\partial n}{\partial x} + n \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial x} \right) + \ell^2 \frac{\partial n}{\partial x} \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial x} \right] \\ &= -\frac{\ell}{3} \left(\langle v \rangle \frac{\partial n}{\partial x} + n \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial x} \right) = -\frac{\ell}{3} \frac{\partial (n \langle v \rangle)}{\partial x} = 0 \end{aligned}$$

d'où

$$n \langle v \rangle = cste \quad (4.37)$$

L'énergie des particules en $x \pm \ell$ est $\langle \varepsilon \rangle (x \pm \ell)$. On a

$$j_Q = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \left(\langle \varepsilon \rangle (x - \ell) - \langle \varepsilon \rangle (x + \ell) \right) = -\frac{1}{3} n \ell \langle v \rangle \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial x}$$

et comme

$$\frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial x} = \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = C_V \frac{\partial T}{\partial x}$$

donc

$$j_Q = -\frac{1}{3} n \ell \langle v \rangle C_V \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4.38)$$

et donc

$$\kappa = \frac{1}{3} n \ell \langle v \rangle C_V \quad (4.39)$$

On a donc $\kappa \propto n \ell \langle v \rangle C_V$. Comme $n \ell = 1/\sqrt{2} \sigma_0$, alors $\kappa \propto \langle v \rangle C_V / \sigma_0$, d'où $\kappa \propto C_V(T) \sqrt{T}$.

Pour un gaz monoatomique $V_C = 3/2k$ donc $\kappa \propto \sqrt{T}$. Expérimentalement, κ varie un peu plus vite avec T .

Ordre de grandeur : pour l'argon, $M = 40 \text{ g mol}^{-1}$, $\sigma_0 = 12 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, on a $\kappa \approx 3 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($\kappa_{exp} \approx 1.5 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

4.1.5 Viscosité. Transport de quantité de mouvement

Échange de quantité de mouvement entre deux points d'un fluide

Le problème est plus complexe car \mathbf{p} est un vecteur et le courant associé est un tenseur. Un traitement complet nécessite l'utilisation des équations de Navier–Stokes.

Pour simplifier, on considère un fluide en écoulement tel que $\mathbf{u}(x, y, z, t) = u(z, t) \hat{\mathbf{x}}$. Il n'y a donc pas de transfert de particules à travers les surfaces perpendiculaires à Oz et Oy donc $J_N^y = J_N^z = 0$. Soit un volume dv centré en (x, y, z) . On a les équations de conservations :

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_N = 0 \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (4.40)$$

Il n'y a pas de forces extérieures de volume, donc les seules forces qui s'exercent sur dv sont dues uniquement au fluide qui l'entoure :

- pression (perpendiculaire aux surfaces) ;
- cisaillement (parallèles aux surfaces).

Conservation de la quantité de mouvement

Soit $d\mathbf{P}$ la quantité de mouvement du volume dv et

$$\mathbf{p} = \frac{d\mathbf{P}}{dv} \quad (4.41)$$

est la densité de quantité de mouvement. À chaque composante de \mathbf{p} est associée un vecteur de densité de courant de quantité de mouvement : ici $p_x \rightarrow \mathbf{j}_{p_x}$. Il n'y a pas de forces extérieures donc

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_{p_x} = 0 \quad (4.42)$$

On a $\mathbf{j}_{p_x} = \mathbf{j}_{p_x}(z, t)$ et $\nabla \cdot \mathbf{j}_{p_x} = \partial_z j_{p_x}^z$.

Variable conjuguée de p

Soit $\mathbf{u} = u\hat{\mathbf{x}}$ la vitesse, donc on a $\mathbf{p} = M\mathbf{u}$. L'énergie vaut

$$E = E_{int} + \frac{p^2}{2M} \quad (4.43)$$

où E_{int} est l'énergie dans le référentiel dans lequel le fluide est au repos. Dans le référentiel du centre de masse ($\mathbf{u} = \mathbf{p} = 0$) et alors $S_0 = S_0(E_{int}, V, N)$. Dans le référentiel du laboratoire, $S = S_u(E, V, N)$. Or on a la relation $S = K \ln \Omega$ qui est indépendant du référentiel, d'où :

$$S_u(E, V, N) = S_0 \left(E_{int} = E - \frac{p^2}{2M}, V, N \right) \quad (4.44)$$

ce qui donne

$$\frac{\partial S}{\partial p_x} = \frac{\partial S_0}{\partial E_{int}} \frac{\partial E_{int}}{\partial p_x} = -\frac{u_x}{T} \quad (4.45)$$

À l'équilibre, $u_x = cste$, sinon il y aura un transfert de quantité de mouvement de p_x vers u_x les plus grands vers les plus faibles.

Viscosité

Si $u_x = cste$, alors $\mathbf{j}_{p_x} = 0$, et si $u_x \neq cste$, alors $j_{p_x}^z \neq 0$. En régime linéaire, on a

$$j_{p_x}^z = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (4.46)$$

et on appelle η le coefficient de viscosité dynamique (Newtonienne). L'unité est le poiseuille Pa s. On a 1 poise = 0.1 poiseuille.

Diffusion

On obtient l'équation

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\eta \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) = 0 \quad (4.47)$$

On a $u_x = p_x/\rho$ et alors on obtient :

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 p_x}{\partial z^2} \quad (4.48)$$

η/ρ est la viscosité cinématique, en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Il s'agit du coefficient de diffusion de la quantité de mouvement.

Le temps caractéristique de diffusion sur une distance L est donné par

$$\tau = \frac{\rho L^2}{\eta} \quad (4.49)$$

La force exercée par la couche de fluide supérieure sur la surface S est :

$$dP_x = j_{p_x}^z dt \implies F_x = \frac{dP_x}{dt} = j_{p_x}^z S$$

d'où

$$\frac{F_x}{S} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (4.50)$$

4.1.6 Viscosité des gaz

On a

$$\begin{aligned} dp_x &= \left(\frac{1}{6} n \langle v \rangle m u_x(z - \ell) - \frac{1}{6} n \langle v \rangle m u_x(z + \ell) \right) \\ &= \frac{1}{6} n \langle v \rangle m \left(-2 \frac{\partial u_x}{\partial z} \ell \right) S dt \end{aligned}$$

soit

$$j_{p_x}^z = \frac{1}{S} \frac{dp_x}{dt} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad \eta = \frac{1}{3} n m \langle v \rangle \ell \quad (4.51)$$

or $\eta = m \langle v \rangle / 3\sqrt{2}\sigma_0 \propto \sqrt{T}$ si $\sigma_0 = cste$, qui est indépendant de p .

4.1.7 Remarque générale pour les gaz très dilués

On a supposé les gaz dilués ($\ell \gg a$, collisions à deux particules) et que ℓ était contrôlé par les collisions entre particules, et ceci est vrai pour $\ell \ll L$ (taille du réservoir). Si $L \lesssim \ell$, alors c'est L qui contrôle les résultats, i.e. ce sont les collisions avec les parois qui assurent le retour à l'équilibre. Le gaz est alors très dilué (gaz de Knudsen).

4.2 Solides

4.2.1 Conductivité thermique

Dans les solides, l'énergie est transportée par les vibrations du réseau (phonons). On constate que les métaux sont de bien meilleurs conducteurs thermiques que les isolants : le transport se fait par les électrons. Dans les deux cas, le transport se fait par un gaz. On a

$$\kappa = \frac{1}{3} n \ell \langle v \rangle C_v \quad (4.52)$$

Isolants. Phonons

Le transport se fait par les ondes sonores ; $\langle v \rangle = c_s$ (quelques 10^3 m s^{-1}). L'énergie thermique est stockée sous la forme de vibrations du cristal avec un atome par maille, et l'énergie par mole vaut :

$$E = 6 \frac{1}{2} k T \mathcal{N}_a \quad (4.53)$$

On a la loi de Dulong et Petit :

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3k\mathcal{N}_a = 3R \quad (4.54)$$

À basse température, les effets quantiques sont importants. Dans le modèle de Debye, $C_v = f(T/T_D)$ où T_D est la température de Debye.

ℓ fait quelques nm à température ambiante. On a $\ell \propto 1/T$ avec une valeur finie pour $T \rightarrow 0$. Donc $\kappa \sim T^{-1}$ à haute température et $\kappa \sim T^3$ à basse température.

Métaux. Électrons

Les électrons capable d'acquérir de l'énergie thermique sont ceux dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi E_f (de l'ordre de quelque eV) :

$$\frac{\Delta n}{n} \approx \frac{kT}{E_f} - \text{chacun de ces } \Delta n \quad (4.55)$$

Chaque électrons a une énergie thermique kT , et donc une capacité calorifique

$$C = k \quad (4.56)$$

d'où

$$C_{Vol} = \Delta nk = \frac{nk^2T}{E_f} \quad (4.57)$$

Un calcul complet donne

$$C_{Vol} = \frac{\pi^2}{2} \frac{nk^2T}{E_f} \quad (4.58)$$

La vitesse d'électrons est

$$v = \sqrt{\frac{2E_f}{m}} \approx 10^6 \text{ m s}^{-1} \quad (4.59)$$

ce qui correspondrait à 80 000 K en classique (avec $v = \sqrt{kT/m}$). On a donc

$$\kappa = \frac{\pi^2 n v \ell k^2 T}{6 E_f} \quad (4.60)$$

Pour un cristal parfait, $\ell \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty$, mais le réseau :

- vibre ;
- comporte des défauts.

À température ambiante, $\ell \approx 100 \text{ nm}$.

4.2.2 Conductivité électrique des métaux

Pour un gaz d'électrons

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{ne^2\ell}{mv} \quad (4.61)$$

avec

$$v = \sqrt{\frac{2E_f}{m}} \quad (4.62)$$

4.2.3 Loi de Wiedman–Franz

La loi est :

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{6} n v \ell \frac{k^2 T}{E_f} \frac{m v}{n e^2 \ell}$$

soit

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T \quad (4.63)$$

4.2.4 Pouvoir thermoélectrique

Si on a un gradient de T , alors on a un courant électrique transitoire qui, en circuit ouvert, induit une accumulation de charges aux surfaces, ce qui crée un champ qui annule le courant électrique :

$$\mathbf{E} = -\varepsilon \nabla T \quad (4.64)$$

où ε est le pouvoir thermoélectrique.

On a un courant dû à ∇T :

$$\begin{aligned} j &= -\frac{e}{6}(nv(x-\ell) - nv(x+\ell)) \\ &= \frac{e}{6}n2\ell \frac{\partial v}{\partial x} \end{aligned}$$

d'où

$$j = \frac{e}{3}nv\tau \frac{\partial v}{\partial x} \quad (4.65)$$

et on a

$$j_T = \frac{e}{3} \frac{n\tau}{m} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2}mv^2 \right) = \frac{e}{3} \frac{n\tau}{m} \underbrace{\frac{\partial E}{\partial T}}_{=C_{V\text{ot}}/\rho} \frac{\partial T}{\partial x}$$

Le courant dû au champ \mathbf{E} est

$$\mathbf{j}_E = \frac{ne^2\tau}{m} \mathbf{E} \quad (4.66)$$

En circuit ouvert on a $\mathbf{j} = \mathbf{j}_E + \mathbf{j}_T = 0$, d'où

$$\varepsilon = \frac{\pi^2}{6} \frac{k}{e} \frac{kT}{E_f} \approx 10^{-6} \text{ V K}^{-1} \quad (4.67)$$

4.2.5 Diffusion dans les solides (autodiffusion)

Mécanismes de diffusion

Il y a trois mécanismes :

- Les particules se "poussent" : très coûteux et peu probable.
- Une particule saute dans une lacune.
- Des atomes de petite taille (interstitiels) diffusent parmi des atomes de taille plus grande.

Coefficient d'autodiffusion

L'atome i saute sur le site j . Il faut que :

1. le site j soit vacant ;
2. i ait assez d'énergie pour passer.

Soient E_ℓ l'énergie nécessaire pour créer une lacune, n le nombre de lacunes et N le nombre de sites ($n \ll N$). La probabilité de trouver un site occupé est alors $P_\ell = n/N$.

Le nombre d'états est $\Omega = C_N^n$ et l'entropie vaut

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega = k \left(\ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! \right) \\ &\approx k \left(N \ln N - N - n \ln n + n - (N-n) \ln(N-n) + N-n \right) \end{aligned}$$

où on a utilisé la formule de Stirling $\ln x! = x \ln x - x$, ce qui donne

$$S = k \left(N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \right) \quad (4.68)$$

On en déduit la température :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E} \\ &= \frac{1}{E_\ell} \times k \ln \frac{N-n}{n} \end{aligned}$$

d'où

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{1 + \exp(E_\ell/kT)} \quad (4.69)$$

et pour $n \ll N$ on a

$$\frac{n}{N} \approx e^{-E_\ell/kT} \quad (4.70)$$

Pour passer en j , l'atome en i doit écarter les atomes en k et ℓ , et vaincre l'attraction des atomes n , m et p . Il a donc une barrière de potentiel E_d à passer.

Quelle est la probabilité pour que l'atome i ait une énergie supérieure à E_d ? On utilise le modèle d'Einstein :

$$E_{at} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (4.71)$$

La probabilité d'avoir une énergie E_n est :

$$P_{E_n} = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{kT} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right) \quad (4.72)$$

avec

$$Z = \sum_n \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{kT} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right) \quad (4.73)$$

et ainsi

$$P_{E > E_d} = \frac{1}{Z} \sum_{n > n_0} \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{kT} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right) \quad n_0 = \frac{E_d}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (4.74)$$

qu'on récrit

$$\begin{aligned} P_{E > E_d} &= \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{kT} \left(n_0 + \frac{1}{2} \right) \right) \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{kT} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right)}_{= Z} \\ &= \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{kT} \left(n_0 + \frac{1}{2} \right) \right) \end{aligned}$$

d'où au final

$$P_{E > E_d} = e^{-E_d/kT} \quad (4.75)$$

La probabilité totale est donc

$$P = e^{-E_d/kT} e^{-E_\ell/kT} \quad (4.76)$$

La fréquence de vibration de l'atome est $\nu = \omega/2\pi$, et il peut sauter au dessus de la barrière une fois par période, donc le nombre moyen de sauts par unité de temps est

$$\mathcal{N} = \nu \exp\left(-\frac{E_d + E_\ell}{kT}\right) \quad (4.77)$$

Au bout d'un temps t , l'atome aura fait $s = \mathcal{N}t$ sauts. À chaque saut l'atome se déplace de a (distance interatomique). Après s sauts, l'atome aura parcouru une distance suivant x (marche au hasard) $\Delta x = a\sqrt{s}$, soit

$$\Delta x = a\sqrt{\nu t \exp\left(-\frac{E_d + E_\ell}{kT}\right)} \quad (4.78)$$

mais $\Delta x \propto \sqrt{Dt}$, donc

$$D = a^2\nu \exp\left(-\frac{E_d + E_\ell}{kT}\right) \quad (4.79)$$

Expérience : $\ln D$ est une fonction linéaire de $1/T$, mais $D_0 = a^2\nu$ diffère de la valeur mesurée. Par exemple, pour le cuivre, $E_\ell + E_d \approx 2 \text{ eV}$, $D_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. On mesure $D_0 = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à T ambiante. Il s'agit d'un modèle trop simpliste.

4.3 Liquides

4.3.1 Diffusion dans les liquides

Modèle cellulaire

Dans un solide, on a une structure compacte, alors que dans un liquide, chaque atome est libre de se déplacer dans une cellule limitée par les atomes voisins. Chaque atome est fixe quand on le considère comme un bord de cellule. On utilise une approximation de champ moyen.

Le liquide est intermédiaire entre un gaz et un solide : pour se déplacer en dehors de la cellule, il faut pousser les atomes voisins.

Estimation du coefficient d'autodiffusion

Il s'agit d'un calcul intermédiaire entre solide et gaz. La probabilité que l'atome i ait une vitesse v_x telle que $mv_x^2/2 > E_d$, soit

$$|v_x| > v_d = \sqrt{\frac{2E_d}{m}} \quad (4.80)$$

La probabilité sera donc

$$\mathcal{P} = P_{v_x > v_d} = \frac{\int_{v_d}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x} \quad (4.81)$$

La vitesse moyenne d'un atome est

$$u_x = \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (4.82)$$

à un facteur près. a est le diamètre d'une cellule dont l'atome cogne les bords tous les $t = a/u_x$: la fréquence de collision avec les bords est donc

$$\nu = \frac{1}{t} = \frac{u_x}{a} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (4.83)$$

Le nombre de sauts dans une cellule voisine par unité de temps est $s = \nu\mathcal{P}$. La distance moyenne parcourue après un temps t est

$$x^2 = Dt = a^2 st \implies D = a \sqrt{\frac{kT}{m}} \mathcal{P} \quad (4.84)$$

Le calcul de \mathcal{P} donne

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \frac{\int_{v_d}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x} \\ &= \frac{\int_{E_d/kT}^{\infty} \frac{e^{-x}}{\sqrt{x}} dx}{\int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{\sqrt{x}} dx} \\ &= e^{-E_d/kT} \frac{\int_0^{\infty} \frac{e^{-y}}{\sqrt{y + E_d/kT}} dy}{\int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{\sqrt{x}} dx} \end{aligned}$$

En pratique, $E_d > kT$ (sinon ce n'est pas un liquide). Dans l'intégrale, seuls les $y < 1$ vont contribuer de façon significative :

$$\sqrt{y + E_d/kT} \approx \sqrt{\frac{E_d}{kT}} \quad (4.85)$$

et donc

$$\mathcal{P} \approx \sqrt{\frac{kT}{E_d}} e^{-E_d/kT} \quad (4.86)$$

les intégrales étant des nombres.

On a donc

$$D \approx akT \frac{1}{\sqrt{mE_d}} e^{-E_d/kT} \quad (4.87)$$

Dans la gamme faible de T dans laquelle le liquide existe, c'est le terme en exponentielle qui donne la dépendance en T . Expérimentalement, on trouve que $\ln D \propto 1/T$.

Chapitre 5

Mouvement brownien. Équation de Langevin

5.1 Mouvement brownien

5.1.1 Le phénomène

Il a été observé en 1827 par le botaniste Robert Brown. De petites particules (de l'ordre du micromètre) en suspension dans un liquide sont animées d'un mouvement désordonné incessant. Il est dû aux chocs des molécules de liquide sur la particule.

L'analyse a été faite par Einstein en 1905 et les conséquences expérimentales qu'il en a déduites ont été observées par J. Perrin.

5.1.2 Théorie élémentaire du mouvement brownien

Soit \mathbf{r}_i le déplacement entre deux points, alors le déplacement total est

$$\mathbf{R}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \quad (5.1)$$

On a les propriétés :

$$\langle \mathbf{r}_i \rangle = 0 \quad \langle r_i^2 \rangle = \ell^2 \quad (5.2)$$

Dans ce cas, on trouve

$$\langle \mathbf{R}_N \rangle = 0 \quad (5.3)$$

$$\langle R_N^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle + \sum_{j \neq i} \underbrace{\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle}_{=0} = N\ell^2 \quad (5.4)$$

τ est la durée d'un pas, dans ce cas $t = N\tau$ et

$$\langle R_N^2 \rangle = \frac{\ell^2 t}{\tau} \quad (5.5)$$

donc $D \propto t^2/\tau$.

À 1D, la probabilité pour qu'un pas corresponde à un déplacement entre x et $x + dx$ est $\omega(x)dx$ où ω est la distribution de probabilité. Les valeurs moyennes sont

$$\langle x^n \rangle = \int x^n \omega(x) dx \quad (5.6)$$

Soit $W_N(x)dx$ la probabilité pour qu'après N pas la particule soit entre x et $x + dx$. La probabilité d'une séquence x_1, x_2, \dots, x_N est $\omega(x_1)dx_1 \times \dots \times \omega(x_N)dx_N$. Il faut sommer sur toutes les valeurs de x_i telles que $x \leq \sum x_i \leq x + dx$. On a donc

$$\begin{aligned} W_N(x)dx &= \int_{x \leq \sum_i x_i \leq x+dx} \prod_i \omega(x_i) dx_i \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int dx_2 \dots dx_N \omega(x_1) \dots \omega(x_N) \delta\left(x - \sum x_i\right) \end{aligned}$$

où

$$\delta\left(x - \sum_i x_i\right) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-ik(x - \sum x_i)} dk \quad (5.7)$$

Dans ce cas

$$\begin{aligned} W_N(x) &= \frac{1}{2\pi} \int \prod_{i=1}^N \omega(x_i) dx_i \int dk e^{-ik(x - \sum x_i)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dk e^{-ikx} \int \prod_{i=1}^N \omega(x_i) e^{ikx_i} dx_i \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dk e^{-ikx} q(k)^N \end{aligned}$$

où on a posé

$$q(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \omega(x) e^{ikx} \quad (5.8)$$

Dans le cas $N \gg 1$, on peut montrer (par le théorème de la limite centrale) que $W_N(x)$ tend vers une gaussienne :

$$W_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N \sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - N \langle x \rangle)^2}{2N \sigma^2}\right) \quad \sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (5.9)$$

Équivalence entre mouvement brownien et diffusion

On considère une distribution de particules sur des sites. Les particules sautent tous les δt , avec une probabilité égale à droite ou à gauche. Soit $n(x_n, t_N)$ le nombre de particules en $x_n = n\delta x$ et à $t = N\delta t$:

$$\begin{aligned} n(x_n, t_N + \delta t) &= \frac{1}{2}n(x_n - \delta x, t_N) + \frac{1}{2}n(x_n + \delta x, t_N) \\ &= n(x_n, t_N) + \frac{\partial n}{\partial t} \delta t + \dots \\ n(x_n - \delta x, t_N) &= n(x_n, t_N) - \frac{\partial n}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \\ n(x_n + \delta x, t_N) &= n(x_n, t_N) + \frac{\partial n}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \end{aligned}$$

donc

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{(\delta x)^2}{\delta t} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (5.10)$$

et en prenant la limite

$$\frac{(\delta x)^2}{2\delta t} \xrightarrow{\delta x, \delta t \rightarrow 0} D$$

on obtient

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (5.11)$$

5.2 Équation de Langevin

Soit une particule de masse M , de position $\mathbf{r}(t)$, de vitesse $\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{r}}(t)$, dans un liquide à température T . On cherche à décrire les interactions avec les molécules du liquide par une force fluctuante $\mathbf{F}_f(t)$, voire en plus lorsque la particule est soumise à une force extérieure $\mathbf{F}_e(t)$.

$\mathbf{F}_f(t)$ dépend des positions des particules du liquide et elle varie rapidement dans le temps, sur une échelle τ de l'ordre du temps de collision. On va décrire \mathbf{F}_f à partir de propriétés statistiques. Les moyennes d'ensemble sont des moyennes sur un grand nombre de systèmes préparés de la même manière.

On a $\langle \mathbf{F}_f(t) \rangle \neq 0$ si $\mathbf{v}_0 \neq 0$ (vitesse initiale de la particule), et quand $t \rightarrow \infty$, $\langle \mathbf{v} \rangle \rightarrow 0$. Si $\mathbf{F}_e = 0$, alors

$$M \left\langle \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right\rangle = M \frac{d}{dt} \langle \mathbf{v} \rangle = \langle \mathbf{F}_f \rangle \quad (5.12)$$

la dérivée étant linéaire :

$$\left\langle \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \right) = \frac{d}{dt} \langle \mathbf{v} \rangle$$

Si $\langle \mathbf{F}_f(t) \rangle = 0$, alors $\langle \mathbf{v} \rangle = cste$, on développe $\langle \mathbf{F}_f(t) \rangle$ en fonction de $\langle \mathbf{v} \rangle$ si cette dernière n'est pas trop grande :

$$\langle \mathbf{F}_f(t) \rangle = -\alpha \langle \mathbf{v} \rangle \quad \alpha > 0 \quad (5.13)$$

qui est du frottement visqueux. On pose alors

$$\mathbf{F}_f(t) = -\alpha \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t) \quad \langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0 \quad (5.14)$$

On obtient ainsi l'équation de Langevin :

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_e - \alpha \mathbf{v} + \mathbf{f} \quad (5.15)$$

Remarques :

- $\mathbf{f}(t)$ fluctue rapidement sur une échelle de temps τ .
- Il y a séparation entre deux échelles de temps : rapide (τ) et lente (celle de l'évolution de $\langle \mathbf{r} \rangle, \langle \mathbf{v} \rangle$). Cela suppose que $M \gg m$ où m est la masse des molécules du fluide.
- D'autres problèmes stochastiques possèdent le même type d'équation.

5.2.1 Conséquences sur la dispersion

On prend $\mathbf{F}_e = 0$:

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\alpha \mathbf{v} + \mathbf{f} \quad (5.16)$$

On suppose que $\mathbf{r}(0) = 0$ et que la particule est en équilibre thermique avec le liquide à $t = 0$: $\langle \mathbf{v}(0) \rangle = 0$ et $\langle \mathbf{v}(0)^2 \rangle = 3kT/M$.

Calcul de $\langle \mathbf{r} \rangle$

On prend la moyenne (5.16) :

$$M \frac{d\langle \mathbf{v} \rangle}{dt} = -\alpha \langle \mathbf{v} \rangle \quad (5.17)$$

d'où après intégration $\langle \mathbf{v}(t) \rangle = 0$ car $\langle \mathbf{v}(0) \rangle = 0$ et donc $\langle \mathbf{r}(t) \rangle = 0$.

Calcul de $\langle r^2(t) \rangle$

On suppose que \mathbf{r} et \mathbf{f} ne sont pas corrélés :

$$\langle \mathbf{r}(t) \mathbf{f}(t) \rangle = \langle \mathbf{r}(t) \rangle \langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0$$

On multiplie (5.16) par \mathbf{r} :

$$\begin{aligned} M \mathbf{r} \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= -\alpha \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{r} \cdot \mathbf{f} \\ M \frac{d}{dt} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) - M \mathbf{v}^2 &= -\alpha \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{r} \cdot \mathbf{f} \end{aligned}$$

En prenant la valeur moyenne de cette expression en utilisant les relations $\langle \mathbf{r} \mathbf{f} \rangle = 0$ et $\langle v^2 \rangle = 3kT/M$, on trouve :

$$M \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} \rangle - 3kT = -\alpha \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} \rangle$$

et après intégration :

$$\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} \rangle = \frac{3kT}{\alpha} + C e^{-\alpha t/M}$$

À $t = 0$, $\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} \rangle = 0$ car $\langle \mathbf{r}(0) \rangle = 0$, donc $C = -3kT/\alpha$, et alors :

$$\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} \rangle = \frac{3kT}{\alpha} (1 - e^{-\gamma t}) \quad \gamma = \frac{\alpha}{M} \quad (5.18)$$

On a

$$\frac{d\langle \mathbf{r}^2 \rangle}{dt} = 2 \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} \rangle = \frac{6kT}{\alpha} (1 - e^{-\gamma t})$$

À $t = 0$, $\langle r^2(0) \rangle = 0$, et donc

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \frac{6kT}{\alpha} \left(t - \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \right) \quad (5.19)$$

et pour $t \ll \gamma^{-1}$, on a

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \frac{3kT}{M} t^2 \quad (5.20)$$

soit $\langle r^2(t) \rangle \approx \langle v(0) \rangle t^2$. Cela est équivalent à une particule libre de vitesse $\sqrt{3kT/M}$. Pour $t \gg \gamma^{-1}$, on a

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{6kT}{\alpha} t \quad (5.21)$$

qui est caractéristique d'une marche au hasard (diffusion) : comme $\langle r^2 \rangle = 6Dt$, on trouve $D = kT/\alpha$.

Lien entre le coefficient de diffusion et la viscosité

Pour une sphère de rayon a , on a $\alpha = 6\pi\eta a$.

5.2.2 Relation entre mobilité et diffusion. Relation d'Einstein

La particule a une charge q . Dans un champ \mathbf{E} , $\mathbf{F}_e = q\mathbf{E}$, donc

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{E} + -\alpha\mathbf{v} + \mathbf{f} \quad (5.22)$$

En régime permanent ($t \rightarrow \infty$), il n'y a plus d'équilibre mais une dérive permanente de la particule : $\langle \mathbf{v} \rangle = q\mathbf{E}/\alpha$. La mobilité μ est définie par $\langle \mathbf{v} \rangle = \mu\mathbf{E}$, avec $\mu = q/\alpha$. On obtient la relation d'Einstein :

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{kT} \quad (5.23)$$

5.2.3 Relation de fluctuation–dissipation

On considère l'équation (5.16), avec $\mathbf{r}(0) = 0$ et $\mathbf{v}(0) = \mathbf{v}_0$.

Fonction d'autocorrélation de la force fluctuante

On définit :

$$C(t, t') = \langle \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{f}(t') \rangle \quad (5.24)$$

qui est invariant par translation dans le temps, d'où $C(t, t') = C(t - t')$. Si $t - t'$, on doit perdre la mémoire du choc à t : $C(t - t') \xrightarrow[t - t' \rightarrow \infty]{} 0$. Comme \mathbf{f} ne garde la mémoire d'un choc que sur un temps de l'ordre de τ , C est très piquée sur un intervalle de largeur τ , et nulle ailleurs.

Évolution de la vitesse

L'équation (5.16) est

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\alpha\mathbf{v} + \mathbf{f}$$

L'équation homogène

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\alpha\mathbf{v}$$

s'intègre en

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{A} e^{-\gamma t} \quad (5.25)$$

La solution à l'équation générale s'obtient en faisant varier la constante :

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{A}(t) e^{-\gamma t} \quad (5.26)$$

donne, en l'injectant dans (5.16), on obtient

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{1}{M} e^{\gamma t} \mathbf{f}(t)$$

qui donne après intégration :

$$\mathbf{A}(t) = \frac{1}{M} \int_0^t e^{\gamma t'} \mathbf{f}(t') dt' + \mathbf{A}_0 \quad (5.27)$$

On a $\mathbf{v}(0) = \mathbf{v}_0$, d'où $\mathbf{A}_0 = \mathbf{v}_0$, et alors

$$\mathbf{v}(t) = e^{-\gamma t} \left(\mathbf{v}_0 + \frac{1}{M} \int_0^t e^{\gamma t'} \mathbf{f}(t') dt' \right) \quad (5.28)$$

et $\langle \mathbf{v}(t) \rangle = \mathbf{v}_0 e^{-\gamma t} \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} 0$: retour à l'équilibre sur un temps de l'ordre de γ^{-1} .

Évolution du carré de la vitesse

On a

$$\mathbf{v}^2(t) = e^{-2\gamma t} \left(\mathbf{v}_0^2 + \frac{2\mathbf{v}_0}{M} \int_0^t e^{\gamma t'} \mathbf{f}(t') dt' + \frac{1}{M^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \mathbf{f}(t') \mathbf{f}(t'') \right) \quad (5.29)$$

et alors

$$\langle \mathbf{v}^2(t) \rangle = e^{-2\gamma t} \left(\mathbf{v}_0^2 + \frac{1}{M^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{\gamma(t'+t'')} C(t' - t'') \right) \quad (5.30)$$

Si $t' - t'' > \tau$, l'intégrand est nul : les contributions sont non nulles si $t' \approx t''$.

On écrit

$$C(t - t') = C_0 \delta(t - t') \quad C_0 = \int_{-\infty}^{\infty} C(t) dt \quad (5.31)$$

donc

$$\int_0^t dt'' C(t' - t'') e^{\gamma(t'+t'')} \approx e^{2\gamma t'} \int_0^t dt'' C(t' - t'') = C_0 e^{2\gamma t'}$$

et

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}^2(t) \rangle &= e^{-2\gamma t} \left(\mathbf{v}_0^2 + \frac{C_0}{M^2} \int_0^t dt' e^{2\gamma t'} \right) \\ &= e^{-2\gamma t} \left(\mathbf{v}_0^2 + \frac{C_0}{M^2} \frac{1}{2\gamma} (e^{2\gamma t} - 1) \right) \\ &= \frac{C_0}{2\gamma M^2} + \left(\mathbf{v}_0^2 - \frac{C_0}{2\gamma M^2} \right) e^{2\gamma t} \end{aligned}$$

On trouve

$$t \gg \gamma^{-1} \implies \langle v^2(t) \rangle \longrightarrow \frac{C_0}{2\gamma M^2} \quad (5.32)$$

On considère un équilibre thermique avec le bain à T :

$$\frac{C_0}{2\gamma M^2} = \frac{3kT}{M} \implies \alpha = \frac{C_0}{6kT} \quad (5.33)$$

soit

$$\alpha = \frac{1}{6kT} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) dt = \frac{1}{6kT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{f}(0) \cdot \mathbf{f}(t) \rangle dt \quad (5.34)$$

On obtient une relation entre les fluctuations et la dissipation.

Coefficient de diffusion. Analyse "fine"

On a

$$\mathbf{v}(t) = e^{-\gamma t} \left(\mathbf{v}_0 + \frac{1}{M} \int_0^t dt' e^{\gamma t'} \mathbf{f}(t') \right) \quad (5.35)$$

Avec $\mathbf{r}(0) = 0$, on trouve

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t) &= \frac{\mathbf{v}_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{M} \int_0^t dt' e^{-\gamma t'} \int_0^{t'} dt'' e^{\gamma t''} \mathbf{f}(t'') \\ &= \frac{\mathbf{v}_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) - \frac{1}{\alpha} \int_0^t dt' (1 - e^{\gamma(t'-t)}) \mathbf{f}(t') \end{aligned}$$

où on a intégré par partie pour passer à la deuxième ligne :

$$\begin{aligned} & \int_0^t dt' e^{-\gamma t'} \left(\int_0^{t'} dt'' e^{\gamma t''} \mathbf{f}(t'') \right) \\ &= \left(\frac{1 - e^{-\gamma t}}{-\gamma} \right) \left(\int_0^t dt' e^{\gamma t'} \mathbf{f}(t') \right) - \int_0^t dt' \left(\frac{1 - e^{-\gamma t'}}{-\gamma} \right) \left(e^{\gamma t'} \mathbf{f}(t') \right) \\ &= \frac{1}{-\gamma} \int_0^t dt' (e^{\gamma t'} - e^{\gamma(t'-t)} - e^{\gamma t'} + 1) \mathbf{f}(t') \\ &= \frac{1}{-\gamma} \int_0^t dt' (1 - e^{\gamma(t'-t)}) \mathbf{f}(t') \end{aligned}$$

En mettant au carré :

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \frac{\mathbf{v}_0^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{1}{\alpha^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' (1 - e^{\gamma(t'-t)})(1 - e^{\gamma(t''-t)}) C(t' - t'') \\ &= \frac{\mathbf{v}_0^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{C_0}{\alpha^2} \int_0^t dt' (1 - e^{\gamma(t'-t)})^2 \\ &\approx \frac{\mathbf{v}_0^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{C_0}{\alpha^2} \left[t' + \frac{e^{2\gamma(t'-t)}}{2\gamma} - \frac{2e^{\gamma(t'-t)}}{\gamma} \right]_0^t \\ &= \frac{\mathbf{v}_0^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{C_0}{\alpha^2} \left(t + \frac{1}{2\gamma} - \frac{e^{-2\gamma t}}{2\gamma} - \frac{2}{\gamma} + \frac{2e^{-\gamma t}}{\gamma} \right) \\ &\approx \frac{\mathbf{v}_0^2}{\gamma^2} + \frac{C_0}{\alpha^2} t - \frac{3C_0}{2\gamma\alpha^2} + \dots \quad t \gg \tau^{-1} \end{aligned}$$

d'où finalement

$$\langle r^2 \rangle \approx \frac{C_0}{\alpha^2} t = \frac{6kT}{\alpha} t \implies \alpha = \frac{kT}{D} \quad (5.36)$$

Remarque : On avait supposé $\langle \mathbf{f} \cdot \mathbf{r} \rangle = 0$. On peut le vérifier en prenant la moyenne de

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{f} = \frac{\mathbf{v}_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \mathbf{f} + \frac{1}{\alpha} \int_0^t dt' (1 - e^{\gamma(t'-t)}) \mathbf{f}(t') \mathbf{f}(t) \quad (5.37)$$

En effet :

$$\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{f} \rangle = \frac{1}{\alpha} \int_0^t dt' (1 - e^{\gamma(t'-t)}) C(t-t') = \frac{C_0}{\alpha} \int_0^t (1 - e^{\gamma(t'-t)}) \delta(t-t') dt' = 0$$

5.2.4 Application : mesure de force

On utilise les propriétés du mouvement brownien pour mesurer de petites forces. En biologie, les énergies sont de l'ordre de kT (liaisons hydrogène, ioniques ou de van der Waals). Pour une distance $a \approx 1$ nm, on a $F \sim E/a \sim kT/a \approx 4$ pN.

Expérience : on attache une bille à un brin d'ADN. L'ordre de grandeur des forces en jeu dans le mouvement brownien est de l'ordre de la force de Langevin : $\langle F^2 \rangle = C_0 = 6\alpha kT$. Pour une bille de rayon dans un fluide de viscosité η , on a $\alpha = 6\pi\eta a$ et alors $\langle F^2 \rangle = 26\pi\eta a kT$. Pour $a = 1.5 \mu\text{m}$ et $\eta = 10^{-3}$ Pa s (eau), on a $\sqrt{\langle F^2 \rangle} \approx 20$ fN.

La force de rappel sur la chaîne d'ADN est $\mathbf{F}(r) = -F_r(r)\hat{\mathbf{r}}$. La bille est soumise à la force extérieure $\mathbf{F}_e = F_e\hat{\mathbf{z}}$. La longueur d'équilibre ℓ est telle que $F_r(\ell) = F_e$.

La distance à la position $(x, y, z + \ell)$ est

$$\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + (\ell + z)^2 \\ r &= \ell \sqrt{1 + \frac{2}{z\ell} + \frac{x^2}{\ell^2} + \frac{y^2}{\ell^2} + \frac{z^2}{\ell^2}} \\ &\approx \ell \left(1 + \frac{z}{\ell}\right) = \ell + z \end{aligned}$$

La force s'écrit alors

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_r(r) &= -F_r(r) \frac{x}{r} \hat{\mathbf{x}} - F_r(r) \frac{y}{r} \hat{\mathbf{y}} - F_r(r) \frac{\ell + z}{r} \hat{\mathbf{z}} \\ &\approx -F_r(\ell) \frac{x}{r} \hat{\mathbf{x}} - F_r(\ell) \frac{y}{r} \hat{\mathbf{y}} - \left(F_r(\ell) + z \frac{dF_r}{dz}(\ell)\right) \frac{\ell + z}{r} \hat{\mathbf{z}} \end{aligned}$$

comme

$$F_r(r) = F_r(\ell + z) \approx F_r(\ell) + z \frac{dF_r}{dr}(\ell)$$

et finalement

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e + \mathbf{F}_r(r) = -F_r(\ell) \frac{x}{r} \hat{\mathbf{x}} - F_r(\ell) \frac{y}{r} \hat{\mathbf{y}} - z \frac{dF_r}{dz}(\ell) \hat{\mathbf{z}} = -\nabla U$$

d'où

$$\begin{aligned} U &= \frac{F_r(\ell)}{2\ell}(x^2 + y^2) + \frac{dF_r}{dr}(\ell) \frac{z^2}{2} \\ &= \frac{1}{2}k_{\perp}(x^2 + y^2) + \frac{1}{2}k_{\parallel}z^2 \end{aligned}$$

L'équipartition de l'énergie donne

$$\frac{1}{2}k_{\perp} \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}k_{\perp} \langle y^2 \rangle = \frac{1}{2}k_{\parallel} \langle z^2 \rangle = \frac{1}{2}kT \quad (5.38)$$

d'où

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \frac{kT}{k_{\perp}} \quad \langle z^2 \rangle = \frac{kT}{k_{\parallel}} \quad (5.39)$$

Chapitre 6

Compléments

6.1 Transport dans les fluides

Les équations de Navier-Stokes (transport de la quantité de mouvement) sont :

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \mathbf{F} \quad (6.1)$$

où \mathbf{u} est la vitesse et où on a défini $\nu = \eta/\rho$. Cette équation est composée d'un terme convectif et d'un terme diffusif. Qu'en est-il des autres grandeurs ?

6.1.1 Transport de la chaleur

Équation de la chaleur

On note e la densité massique d'énergie, alors

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho e) + \nabla(\mathbf{J}_Q + \rho e \mathbf{u}) = \sigma_e \quad (6.2)$$

où σ_e est le terme de source. Dans la divergence, le premier terme est diffusif et le second convectif. On a

$$\nabla(\rho e \mathbf{u}) = \mathbf{u} \nabla(\rho e) + \rho e \nabla \mathbf{u} \quad (6.3)$$

donc

$$\frac{d(\rho e)}{dt} = \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla(\rho e) = -\nabla \mathbf{J}_Q - \rho e \nabla \mathbf{u} + \sigma_e \quad (6.4)$$

que l'on peut récrire

$$\rho \frac{de}{dt} = -\nabla \mathbf{J}_Q - e \underbrace{\left(\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \mathbf{u} \right)}_{=0} + \sigma_e$$

par conservation de la masse, donc

$$\rho \frac{de}{dt} = -\nabla \mathbf{J}_Q + \sigma_e \quad (6.5)$$

Le premier principe s'écrit

$$de = c_v dT + \frac{\partial e}{\partial v} dv \quad (6.6)$$

avec $v = 1/\rho$. On a

$$\frac{\partial e}{\partial v} = \frac{\partial e}{\partial v} + \frac{\partial e}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial v} = -p + T \frac{\partial p}{\partial T}$$

donc

$$\frac{de}{dt} = c_v \frac{dT}{dt} + \left(-p + T \frac{\partial p}{\partial T} \right) \frac{dv}{dt}$$

et

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{\rho^2} (-\rho \nabla \mathbf{u}) = \frac{1}{\rho} \nabla \mathbf{u}$$

et donc au final

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = -\nabla \mathbf{J}_Q - T \frac{\partial p}{\partial T} \nabla \mathbf{u} + \sigma_e + p \nabla \mathbf{u} \quad (6.7)$$

Le premier terme correspond à la conduction, le deuxième à la compression/dilatation et les deux derniers au travail des contraintes de cisaillement (dissipation visqueuse).

Forme simplifiée

$T(\partial_T p) \nabla \mathbf{u}$ est petit si $u \ll c_s$ (vitesse du son). Il s'agit d'un écoulement quasi-incompressible, pour lequel $\nabla \mathbf{u} = 0$. Le terme visqueux est petit si les gradients de vitesse sont petits. Avec $\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T$, on obtient

$$\frac{dT}{dt} = D \nabla^2 T \quad (6.8)$$

Cette équation, couplée à Navier–Stokes et à la conservation de la masse permet de résoudre le problème, mais c'est compliqué à cause du couplage entre \mathbf{u} et T via $\rho(T)$ (dilatation thermique).

Il existe deux situations :

- convection naturelle : $\nabla T \rightarrow \nabla \rho \rightarrow \mathbf{u}$;
- convection forcée : \mathbf{u} imposé.

Convection forcée

On néglige le terme de poussée \mathbf{F}/ρ si $\mathbf{F} = \rho \mathbf{g}$ (Archimède) : $\delta F/\rho = g \delta \rho/\rho \approx \alpha g \delta T$ où α est le coefficient de dilatation thermique.

Les régimes d'écoulement sont caractérisés par le nombre de Reynolds qui compare le terme d'inertie $d\mathbf{u}/dt$ au terme visqueux $\nu \nabla^2 \mathbf{u}$. Soient L et U une longueur et une vitesse caractéristiques de l'écoulement, alors

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} \sim \frac{U^2}{L} \quad \nu \nabla^2 \mathbf{u} \sim \nu \frac{U}{L^2}$$

Le régime sera visqueux si $Re \ll 1$ où

$$Re = \nu UL \quad (6.9)$$

Si $Re \gg 1$, alors le terme de poussée est négligeable si $\alpha g L \delta T / U^2 \ll 1$, sinon il l'est pour $\alpha g L^2 \delta T / \nu U \ll 1$ si $Re \ll 1$.

On effectue les vérifications a posteriori.

Si $\delta F / \rho$ est négligeable, on peut comparer les termes convectif $\mathbf{u} \nabla T$ et diffusif $D \nabla^2 T$. On définit le nombre de Péclet par

$$Pe = \frac{UL}{D} \quad (6.10)$$

Si $Pe \ll 1$, le terme convectif est négligeable, sinon si $Pe \gg 1$, le terme diffusif est négligeable.

Écoulements similaires

Deux écoulements sont similaires s'ils ont les mêmes Re et Pe , ou même Re et même Pr , qui est le nombre de Prandtl, défini par

$$Pr = \frac{Pe}{Re} = \frac{\nu}{D} \quad (6.11)$$

Pour un gaz, $Pr \lesssim 1$ (air : 0.7). Les valeurs pour les liquides sont variées :

- eau : $Pr \approx 6$.
- glycérine : $Pr \approx 2000$.
- mercure : $Pr \approx 2.5 \times 10^{-2}$.
- manteau terrestre : $Pr \approx 10^{25}$.

6.1.2 Transport de particules

Équation de conservation

Pour une espèce i , on a $\rho_i = n_i m_i$ et

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla(\mathbf{J}_i + \rho_i \mathbf{u}) = 0 \quad (6.12)$$

ou encore

$$\frac{d\rho_i}{dt} = -\rho_i \nabla \cdot \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{J}_i \quad (6.13)$$

Pour un écoulement incompressible, et en utilisant la relation $\mathbf{J}_i = -D_i \nabla \rho_i$, on a

$$\frac{d\rho_i}{dt} = D_i \nabla^2 \rho_i \quad (6.14)$$

Conséquences

On a la même discussion que pour la chaleur. ρ dépend de c_i . Ici, on définit le nombre de Schmitt :

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (6.15)$$

Pour un gaz, $Sc \approx 1$ et pour un liquide $Sc \approx 10^3$.

6.1.3 Transfert de chaleur d'une plaque à un écoulement parallèle à la plaque

Il s'agit d'une situation de convection forcée. La plaque de longueur L est à la température T_0 . Pour $y \rightarrow \pm\infty$, l'écoulement n'est pas perturbé et on a v_∞ et T_∞ et donc $\partial_y v_x = 0$. On se place dans le cas $Re \gg 1$ (L grand).

À cause des conditions aux limites sur l'écoulement au niveau de la plaque, il y a une zone au voisinage de la plaque où le cisaillement va se localiser : il y a une couche limite d'épaisseur $\delta(x)$. La couche limite est visqueuse (non turbulente) si L n'est pas trop grand.

Couche limite visqueuse

On a $\mathbf{v} = v_x(x, y)\hat{\mathbf{x}}$. L'équation de Navier–Stokes donne

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} = \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right) \quad (6.16)$$

La premier terme du membre de droite est très inférieur au second si $\delta \ll L$. On cherche les solutions sous la forme

$$v_x(x, y) = \sum_{n=0}^3 a_n(x) y^n \quad (6.17)$$

Les conditions aux limites donnent :

- $v_x(x, 0) = 0 \implies a_0 = 0$;
- $\partial_x v_x(x, 0) = 0 \implies \partial_{yy}^2 = 0 \implies a_2 = 0$.

On définit $\delta(x)$ par $v_x(x, \delta(x)) = 0.99v_\infty = u$. On aura donc $\partial_y v_x(x, \delta(x)) = 0$. Ces conditions donnent :

$$\begin{cases} v_x(x, \delta) = a_1(x)\delta + a_3(x)\delta^3 = u \\ \partial_y v_x(x, \delta) = a_1 + 3a_3\delta^2 = 0 \end{cases}$$

d'où

$$a_1(x) = \frac{3u}{2\delta(x)} \quad a_3(x) = -\frac{u}{2\delta(x)^3} \quad (6.18)$$

d'où

$$v_x(x, y) = u \left(\frac{3}{2} \frac{y}{\delta} - \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right)^3 \right) \quad (6.19)$$

Pour estimer δ , on écrit que pour $y < \delta$, ce sont les termes visqueux qui dominant, et pour $y > \delta$, l'inertie domine. En $y = \delta$, les deux termes sont du même ordre :

- inertie u^2/x ;
- viscosité $\nu u/\delta^2$,

d'où

$$\frac{u^2}{x} = \frac{\nu u}{\delta^2} \implies \delta^2 = \frac{\nu x}{u} \quad (6.20)$$

et donc le profil d'écoulement est

$$\delta(x) = \sqrt{\frac{\nu x}{u}} \quad (6.21)$$

Un calcul plus précis donnerait un facteur $\sqrt{280/13} \approx 5$.

Couche limite thermique

En régime stationnaire, on a

$$\mathbf{v} \nabla T = D \nabla^2 T \quad (6.22)$$

Loin de la plaque, le terme convectif domine ($Pe \gg 1$), tandis que près de la plaque, c'est le terme diffusif qui domine : on a donc une couche limite thermique d'épaisseur $\delta_T(x)$. On note v_∞ et T_∞ la vitesse et la température à l'infini.

Comme $\partial_{xx}^2 T \ll \partial_{yy}^2 T$, on a

$$v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} = D \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (6.23)$$

La conservation de la masse $\nabla \mathbf{v} = 0$ donne

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_x}{\partial x} &= -\frac{\partial v_y}{\partial y} \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{3uy}{2\delta} \right) \\ &= \frac{3uy}{\delta^2} \frac{d\delta}{dx} \end{aligned}$$

soit

$$v_y \approx \frac{3uy^2}{2\delta^2} \frac{d\delta}{dx} \quad (6.24)$$

La couche limite thermique correspond à la limite où le terme convectif est de l'ordre du terme diffusif :

$$\begin{aligned} v_y \frac{\partial T}{\partial y} &\sim D \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \\ D \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} &\sim D \frac{\Delta T}{\delta_T^2} \\ v_y \frac{\partial T}{\partial y} &\sim \frac{3u\delta_T^2}{2\delta^2} \frac{d\delta}{dx} \frac{\Delta T}{\delta_T} \\ D \frac{\Delta T}{\delta_T^2} &\sim \frac{3u\delta_T}{2\delta^2} \frac{d\delta}{dx} \Delta T \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} \frac{d\delta}{dx} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\nu}{ux}} = \frac{1}{2} \frac{\nu}{u\delta} \\ \frac{D}{\delta_T^2} &= \frac{3u\delta_T}{2\delta^2} \frac{\nu}{2u\delta} \\ \implies \left(\frac{\delta_T}{z} \right)^3 &= \frac{4D}{3\nu} \approx \frac{D}{\nu} = \frac{1}{Pr} \end{aligned}$$

soit finalement

$$\delta_T \approx \sqrt{\frac{v_x}{u}} \frac{1}{Pr^{1/3}} \quad Pr \geq 1 \quad (6.25)$$

Coefficient de transfert

On a

$$j_{Q,\perp} = -\kappa \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} \approx -\kappa \frac{\Delta T}{\delta_T} \quad (6.26)$$

La valeur moyenne sur la plaque de longueur L :

$$\begin{aligned} \langle j_Q \rangle &= \frac{1}{L} \int_0^L j_Q dx &&= -\frac{\kappa \Delta T}{L} \int_0^L Pr^{1/3} \sqrt{\frac{u}{\nu x}} dx \\ &= -\frac{\kappa \Delta T}{L} Pr^{1/3} \sqrt{\frac{u}{\nu}} \int_0^L \frac{dx}{\sqrt{x}} \\ &= -\frac{2\kappa \Delta T}{L} Pr^{1/3} \sqrt{\frac{uL}{\nu}} \end{aligned}$$

donc

$$\langle j_Q \rangle = -H \Delta T \quad (6.27)$$

où

$$H \approx \frac{\kappa Pr^{1/3} Re^{1/2}}{L} \quad (6.28)$$

Pour l'air, on a $Pr \approx 1$, et pour $u = 2 \text{ m s}^{-1}$, $L = 10 \text{ cm}$, $\nu = 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ce qui donne $Re \approx 2 \times 10^4 \ll Re_c = 5 \times 10^5$. On a $\kappa = 0.03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, d'où $H \approx 30 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

6.2 Équation de Boltzmann

6.2.1 Fonction de distribution

Soit $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ la fonction de distribution : $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ est le nombre moyen de particules ayant leurs positions dans un volume $d\mathbf{r}$ autour de \mathbf{r} et une quantité de mouvement de $d\mathbf{p}$ autour de \mathbf{p} à l'instant t .

À l'équilibre, on a la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$f = f_0 = n \left(\frac{1}{2\pi nkT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{p^2}{2nkT} \right) \quad (6.29)$$

En dehors de l'équilibre, on a $f \neq f_0$.

6.2.2 Valeurs moyennes et courants

La densité locale vaut

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p} \quad (6.30)$$

et le nombre total de particules est

$$N = \int n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (6.31)$$

La valeur moyenne locale d'une quantité A est

$$\langle A \rangle(\mathbf{r}, t) = \frac{\int Af(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}}{\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}} = \frac{1}{n} \int Af(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p} \quad (6.32)$$

Par exemple, la vitesse moyenne vaut :

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{1}{n} \int \mathbf{v} f d\mathbf{p} \quad (6.33)$$

Le nombre de particules de vitesse v_x à dv_x près suivant x est

$$n(v_x) dp_x = \left(\int f dp_y dp_z \right) dp_x \quad (6.34)$$

En dt il en passe $n(v_x)v_x dt dy dz$ à travers la surface $dy dz$. Le nombre total de particules qui passent à travers la surface est

$$dn = \int n(v_x)v_x dt dy dz = \left(\int f v_x d\mathbf{p} \right) dy dz dt = f_{N,x} dt dy dz$$

Le flux de particules est

$$\mathbf{J}_N = \int f \mathbf{v} d\mathbf{p} \quad (6.35)$$

Le courant d'énergie

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon_{pot} \quad (6.36)$$

est

$$\mathbf{j}_u = \int f \varepsilon \mathbf{v} d\mathbf{p} \quad (6.37)$$

Les courants sont nuls (en absence de champ extérieur) si f est paire en p_x, p_y et p_z . C'est le cas de la distribution d'équilibre f_0 . Hors équilibre, f doit avoir une composante impaire en \mathbf{p} .

6.2.3 Équation de Boltzmann

Il s'agit de l'équation qui donne f en dehors de l'équilibre. Dans un élément de volume $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ de l'espace des phases, la variation de f est due à trois causes :

- la convection : une particule \mathbf{r} à t est en $\mathbf{r} + \mathbf{v} dt$ à $t + dt$;
- les forces extérieures : une particule avec \mathbf{p} à t sera à $\mathbf{p} + \mathbf{F}_{ext} dt$ à $t + dt$;
- les collisions : une particule à \mathbf{p} à t peut, sous l'effet d'une collision (interaction avec un potentiel $u(\mathbf{r})$ créé par une autre particule), passer à \mathbf{p}' avec une probabilité $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$.

On fait un bilan en dt :

$$df = \frac{\partial f}{\partial t} dt + \nabla_{\mathbf{r}} f \cdot d\mathbf{r} + \nabla_{\mathbf{p}} f \cdot d\mathbf{p} = (df)_{coll}$$

soit

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F}_{ext} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left(\frac{df}{dt} \right)_{coll} = -\hat{C}f \quad (6.38)$$

où \hat{C} est l'opérateur de collision. On a

$$\hat{C}f = - \left(\frac{df}{dt} \right)_{coll}^{in} + \left(\frac{df}{dt} \right)_{coll}^{out} \quad (6.39)$$

$\left(\frac{df}{dt} \right)_{coll}^{in}$ particules avec $\mathbf{p}' \neq \mathbf{p}$ qui se retrouvent à \mathbf{p} après collision, i.e. qui entrent dans $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ sous l'effet d'une collision :

$$\left(\frac{df}{dt} \right)_{coll}^{in} = \int d\mathbf{p}' f(\mathbf{p}') W(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \quad (6.40)$$

Remarque : en mécanique quantique, pour des fermions, f_0 est la distribution de Fermi–Dirac, et il faut que l'état \mathbf{k} soit libre : $\int d\mathbf{k}' f(\mathbf{k}') (1 - f(\mathbf{k})) W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$.

De même $\left(\frac{df}{dt} \right)_{coll}^{out}$ sont les particules à \mathbf{p} qui se retrouvent à $\mathbf{p}' \neq \mathbf{p}$ après collision :

$$\left(\frac{df}{dt} \right)_{coll}^{out} = \int d\mathbf{p}' f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') f(\mathbf{p}) \quad (6.41)$$

L'équation de Boltzmann est une équation intégro-différentielle.

6.2.4 Approximation du temps de relaxation

On suppose que les collisions font relaxer la fonction de distribution vers une fonction de distribution correspondant à un équilibre local, sur un temps caractéristique $\tau(\mathbf{v})$. À l'équilibre local, on note $n(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$ et la vitesse moyenne $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$. On obtient la fonction de distribution d'équilibre locale :

$$f^0(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left(\frac{1}{2\pi m k T(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{2m k T(\mathbf{r}, t)} \right) \quad (6.42)$$

On a

$$-\hat{C}f = - \frac{f - f^0}{\tau(\mathbf{v})} \quad (6.43)$$

soit

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F}_{ext} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = - \frac{f - f^0}{\tau(\mathbf{v})} \quad (6.44)$$

6.2.5 Linéarisation

Si les variations des grandeurs sont lentes (devant τ) et les gradients petits, on peut linéariser en écrivant $f = f^0 + g$, avec $g \ll f^0$ avec g linéaire en \mathbf{F}_{ext} , ∇T , ∇n , etc.

Dans l'équation de Boltzmann, $\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f \approx \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^0$ et $\mathbf{F}_{ext} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f \approx \mathbf{F}_{ext} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f^0$:

$$\mathbf{F}_{ext} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f^0 = - \frac{\mathbf{F}_{ext}}{m k T} (\mathbf{p} - m\mathbf{u}) f^0 \quad (6.45)$$

Avec $\rho(\mathbf{r}, t) = mn(\mathbf{r}, t)$, seuls ρ , T et \mathbf{u} dépendent de $\alpha = x, y, z$ ou t . On a

$$- \frac{\partial f^0}{\partial \alpha} = f^0 \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \alpha} + \frac{1}{T} \left(\frac{m}{2kT} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 - \frac{3}{2} \right) \frac{\partial T}{\partial \alpha} + \frac{m}{kT} (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \alpha} \right] \quad (6.46)$$

6.2.6 Exemple : conductivité électrique

Soit un champ électrique uniforme \mathbf{E} , en régime stationnaire. On prend $T = cste, m = cste, \mathbf{u} = 0, \mathbf{F}_{ext} = q\mathbf{E}$, alors

$$\mathbf{F}_{ext} \nabla_{\mathbf{p}} f^0 = -\frac{qE}{mkT} \mathbf{p} f^0 = -\frac{g}{\tau} \quad (6.47)$$

Le courant est

$$\mathbf{j} = q \int \mathbf{v} f d\mathbf{p} \quad (6.48)$$

Si $\mathbf{E} = E\hat{\mathbf{x}}$, alors

$$g = \frac{q\tau E p_x}{mkT} f^0 = f - f^0 \quad (6.49)$$

et

$$\mathbf{j} = q \underbrace{\int v_x f^0 d\mathbf{p}}_{=0} + q \int v_x g d\mathbf{p} \quad (6.50)$$

soit

$$\begin{aligned} j_x &= \frac{\tau q^2 E}{mkT} \int v_x p_x f^0 d\mathbf{p} \\ &= \frac{\tau q^2 E}{mkT} m \int v_x^2 f^0 d\mathbf{p} \\ &= \frac{\tau q^2 E}{mkT} \langle v_x^2 \rangle \end{aligned}$$

et donc

$$\sigma = \frac{n\tau q^2}{m} \quad (6.51)$$

comme $nm \langle v_x^2 \rangle = nkT$.