

Introduction

En thermodynamique, le temps n'est présent que sous la forme d'état initial et état final. Bien que la thermo permet de prédire l'état final, elle ne renseigne pas sur la dynamique des processus hors-équilibre qui ont permis de l'atteindre, par exemple comment l'énergie interne a été transportée entre deux corps en contact thermique. On définit :

Phénomène de transport : déplacement spatial d'une quantité physique

ex : diffusion de sirop dans l'eau
transport de charges dans un métal
rayonnement du soleil qui apporte de l'énergie ET à la Terre.
transports atmosphériques (eau, énergie, ...)

L'objet de la leçon est donc d'étudier les phénomènes de transport, intrinsèquement hors-équilibre.

Annonce de plan. I/ équation de transport pour les grandeurs conservées II/ diffusion III/ richesses de la physique du transport à travers des exemples.

I) Transport d'une grandeur conservée (10 min)

1) Cadre de travail

À la météo, on entend parler de cartes de température et de pression alors qu'en thermodynamique on a vu que ces grandeurs intensives ne sont définies qu'à l'équilibre. Pour qu'elles soient définies localement en régime transitoire, il faut vérifier l'hypothèse de :

l'équilibre thermodynamique local : les sous-systèmes de taille mésoscopique d tel que $l_p \ll d \ll L$ sont à l'équilibre thermodynamique (pas nécessairement à l'équilibre avec leur environnement)

↳ on peut définir $T(P, t)$, $P(P, t)$...

si on isole brutalement un sys. mésoscopique, son état ne change pas car il était déjà à l'équilibre.

Pour le vérifier il faut qu'il y ait séparation des échelles :

- * temps d'évolution des grandeurs $\rightarrow$ temps de relaxation vers l'équilibre. $\tau_{ev} \gg \tau_{relax}$
- * échelle spatiale de variation des grandeurs $\rightarrow$ libre parcours moyen. $d_{ev} \gg l_p$

ODG : $\tau_{relax} \sim 10^{-9} s$ gaz parfait (cntp)
 $\sim 10^{-14} s$ métal

$l_p \sim 68 nm$ gaz parfait (cntp)
 $\sim 100 \text{ \AA}$ métal

Seuls milieux très dilués, l'ETL est généralement vérifié dans les phénomènes de la vie quotidienne.

ex : $l_p \sim$ taille de l'enceinte

2) équation de conservation locale

En supposant l'ETL, on va établir une équation universelle régissant l'évolution de grandeurs conservées.

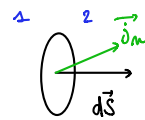
Grandeur conservée : grandeur extensive constante pour un système isolé.

si elle varie dans une région de l'espace, c'est qu'il y a eu transport

ex : énergie, quantité de mouvement, masse en mécanique des fluides, charge en électromagnétisme.
nombre de particules pour un milieu inerte chimiquement

On va raisonner sur le nombre de particules dans un milieu chimiquement inerte au repos.

raisonnement identique à la conservation de la charge en électromagnétisme.



$$d\phi = \vec{J}_m \cdot d\vec{S}$$

1→2 1→2
en s⁻¹

On considère un volume V (au moins mésoscopique) et on fait un bilan sur le nombre de particules N(t) qu'il contient. On équilibre la variation volumique avec le transport :

on vérifie les signes physiquement

$$N(t+dt) - N(t) = \phi_{\text{ext} \rightarrow \text{int}} dt = -\phi_{\text{int} \rightarrow \text{ext}} dt = - \oint_S d\vec{S} \cdot \vec{J}_m dt$$

pas oublier au tableau

Green-Ostrogradski

$$\oint_S d\vec{S} \cdot \vec{J}_m dt = \iiint_V dV \operatorname{div} \vec{J}_m dt$$

développement de Taylor → 11

$$\iiint_V dV \frac{\partial m}{\partial t} dt + O(dt^2)$$

identification de l'ordre 1 en dt
+ V quelconque mésoscopique

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_m = 0$$

repos

mieux que dire dt → 0
car dt → T_{relax}.

Generalisation à un milieu en mouvement :

- ↳ en remplaçant ∂t par la dérivée particulaire
- ↳ rend l'équation invariante par transf. Galilée
- ↳ équation universelle pour les grandeurs conservées

$$\frac{\partial m}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \operatorname{grad}) m + \operatorname{div} \vec{J}_m = 0$$

advection diffusion

eq. advection - diffusion

3) Différents modes de transport

Dans l'équation de conservation, on identifie deux modes de transport :

- * advection : entraînement par le milieu → vitesse des nuages
surtout pour les fluides
- * diffusion : due au mouvement microscopique de la matière
dans les fluides, souvent masqué par la convection
a lieu même dans un milieu au repos → manip de la diffusion de l'ammoniac.
• autres exemples : nitro dans l'eau, odeur dans l'air
• applications : ions dans les piles et électrolyseurs, diffusion d'impuretés pour doper les semi-conducteurs.

L'énergie peut se transporter par rayonnement, même dans le vide. Ex: rayonnement solaire.
On ne va pas l'aborder dans cette leçon.

Transition : on va s'intéresser aux phénomènes de diffusion.

II) le phénomène de diffusion (12 min)

1) Réponse linéaire

On considère un milieu au repos : diffusion pure $\vec{v} = \vec{0}$. On retrouve : $\partial_t m + \text{div } \vec{j}_m = 0$ repos

Il manque des équations pour fermer le système : il faut une équation constitutive liant $\vec{j}_m$ et m . Contrairement à l'équation de conservation, l'équation constitutive est phénoménologique.

L'expression la plus simple en accord avec les expériences est la loi empirique de Fick (1855)

$$\vec{j}_m = -D \text{grad } m \quad \text{où } D \text{ coefficient de diffusion en } \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \quad D > 0$$

- Commentaires :
- $\vec{j} \neq \vec{v}$ qu'en présence d'une inhomogénéité $\leftarrow$ raisonnable
 - $D > 0$ donc $\vec{j}$ s'oppose tend vers l'homogénéisation
 - $\hookrightarrow$ loi de modulation
 - développement à l'ordre le plus bas en l'inhomogénéité
 - $\hookrightarrow$ en principe D dépend de m .



- Validité :
- faible écart à l'homogénéité, sinon termes d'ordre ≥ 2 et $D(m)$. $d_{\text{av}} \Rightarrow l_p$
 - faible variation temporelle, sinon retard $\tau_{\text{av}} \Rightarrow \tau_{\text{choc}}$
 - milieu isotrope, sinon $[D]$ tenseur

Avant d'interpréter D et donner des ordres de grandeurs, on va établir l'équation de diffusion.

2) Equation de diffusion

Pour de faibles inhomogénéités, $D \sim \text{constant}$ $\rightarrow \partial_t m - D \Delta m = 0$ Eq. diffusion

Commentaires

- équation aux dérivées partielles couplant espace et temps
 - $\hookrightarrow$ il faut spécifier C.I. et C.E. pour bien poser le problème.

- la dérivée temporelle d'ordre 1 traduit l'irréversibilité de la diffusion : si $m(\vec{r}, t)$ est solution, $m(\vec{r}, -t)$ ne l'est pas. À comparer avec l'équation de d'Alembert réversible et où l'espace et temps jouent un rôle symétrique

- équation linéaire $\rightarrow$ théorème de superposition, analyse de Fourier

Résolution dans un milieu infini 1D avec C.L. : $m(x, t) \xrightarrow{x \rightarrow \pm\infty} 0$ par analyse de Fourier
C.I. : $m(x, 0)$

$$\tilde{m}(k, t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} m(x, t)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} + D \frac{\partial^2 m}{\partial x^2} = 0 \quad \xrightarrow{\text{TF en espace}} \quad \frac{\partial \tilde{m}(\vec{k}, t)}{\partial t} + D k^2 \tilde{m}(\vec{k}, t) = 0 \quad \xrightarrow{\text{EDO}} \quad \tilde{m}(\vec{k}, t) = \tilde{m}(\vec{k}, 0) \cdot e^{-Dk^2 t}$$

les fréquences spatiales sont atténuées en un temps caractéristique la diffusion lisse plus vite les hautes fréquences

$$\tau(k) = \frac{1}{Dk^2}$$

$$\xrightarrow{\text{TF}^{-1}} \quad m(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{m}(k, 0) \cdot e^{ikx} \cdot e^{-Dk^2 t} \quad \text{on projette les C.I. dans l'espace de Fourier}$$

Cas particulier: injection ponctuelle de N particules en 0 : $m(x,0) = N \delta_0$

$$m(x,t) = N \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \cdot e^{-Dk^2 t} = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

TF⁻¹ gaussienne

distribution gaussienne
→ python.

l'écart-type $\sigma^2(t) = 2Dt$ croît en t ← ce résultat est très général

Loi d'échelle: En effet, l'équation de diffusion ne dépend que du coefficient de diffusion D
 ↳ 1 seul paramètre → 1 seule loi d'échelle possible

$L \sim \sqrt{Dt}$ il faut 4 fois plus de temps pour diffuser deux fois plus loin.
 → vitesse 2D plus cela diffuse, plus cela diffuse lentement.
 différent des phénomènes propagatifs $L \sim ct$

ODG:

	gaz	liquide	solide	ammoniac dans air
$D(m^2/s)$	$10^{-6} - 10^{-4}$	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^{-16} - 10^{-30}$	$2 \cdot 10^{-5}$

↑ P/Al/Ga dans Si

Pour l'expérience de l'ammoniac, pour diffuser sur 10 cm, il faut attendre $t \sim \frac{L^2}{D} \sim \frac{10^{-2}}{2 \cdot 10^{-5}} \sim 5 \cdot 10^2$ s.
 Pour diffuser 2 fois plus loin, il faut attendre 4 fois plus longtemps.

Commentaire: la diffusion est lente et souvent masquée par la convection dans les fluides

Lien avec un modèle microscopique: des modèles probabilistes microscopiques (Einstein 1905, Langevin 1908) permettent de retrouver l'équation de diffusion mais on ne va pas les présenter.
 Mais la loi d'échelle est tellement puissante qu'elle fait le lien avec des grandeurs microscopiques

$$D \sim \langle v^2 \rangle \cdot \lambda_p \sim \langle v^2 \rangle \tau_{relax}$$

$\langle v^2 \rangle$ vitesse quadratique moyenne
 λ_p libre parcours moyen

3) Analogies.

Le chemin effectué pour aboutir à l'équation de diffusion a été:

- (i) équation de conservation locale pour la grandeur transportée
- (ii) relation phénoménologique linéaire entre le vecteur densité de courant et le gradient de la quantité conservée

Cette démarche se généralise à d'autres phénomènes physiques. → tableau sur diapo
 À même équation, mêmes solutions.

Diffusion * en diffusion thermique, la grandeur conservée est l'énergie. Mais la loi de Fourier relie courant de chaleur et température, ce qui est différent et moins direct que la diffusion de particules. En se plaçant à pression constante, on fait le lien avec l'enthalpie:

$$dq = dH \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} = C_p$$

* De plus, plusieurs grandeurs sont liées à la diffusion: κ en $W/m \cdot K$ et D_{th} en m^2/s
 contre seulement D en diffusion de particules. diffusivité thermique

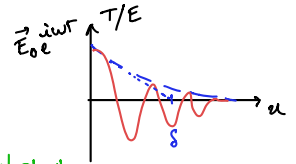
* les ODC de D_{th} sont différents (Sanz): la diffusion thermique est beaucoup plus rapide que la diffusion de particules dans les phases condensées.

$D(m^2/s)$	Cuivre	acier	beton	eau	air
	10^{-4}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-5}

les ODC sont aussi moins étalés que pour la diffusion de particules
 * il peut y avoir des termes source comme un effet Joule ou des désintégrations radioactives comme dans le manteau terrestre

Conduction électrique * comme $\vec{j}$ est relié à $\text{grad } V$ et non $\text{grad } \rho$, l'équation de diffusion porte sur $\vec{E}$ et $\vec{B}$ au lieu de ρ .
 * il faut se placer dans l'ARSS pour aboutir à l'équation de diffusion
 * ODE : $D = \frac{1}{\rho_0 \sigma} \sim 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour du cuivre (à vérifier)

Diffusion de quantité de mouvement : pas abordé dans la leçon.



Tous ces phénomènes sont reliés par des lois d'échelle de la diffusion.

Effet de peau : un forçage alternatif de pulsation ω pénètre sur une distance caractéristique $\delta \sim \sqrt{\frac{D}{\omega}}$ (loi d'échelle)
 ex : effet de peau dans les conducteurs $\delta_c(100 \text{ Hz}) \sim 10^{-6} \text{ m}$ → antennes TNT creuses plus légères
 effet de peau thermique : $\delta_{th}(1 \text{ jour}) \sim 10^{-2} \text{ m}$, $\delta_{th}(1 \text{ an}) \sim 10 \text{ m}$
 → les caves ressentent peu les forçages journaliers, un peu plus de forçage des saisons.

En régime stationnaire, on peut généraliser les notions de résistance électrique aux autres domaines ← l'analogie est puissante. Non abordé dans cette leçon.

III) Coexistence de plusieurs phénomènes de transport (18 min)

1) Conduction thermique dans les métaux

Les métaux sont particulièrement conducteurs ← diapo échelle de conductivité, ce qui est dû aux électrons de conduction. On rappelle l'expression de la conductivité statique de Drude
 où n est la densité électronique du métal

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m_e}$$

nombre de Lorentz

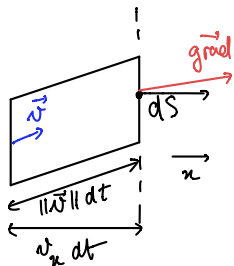
τ le temps de relaxation vers l'équilibre
 Wiedemann et Franz (1853) constatent expérimentalement que le rapport $L = \frac{\kappa}{\sigma_0 T}$ est quasi-constant chez les métaux, ce qui montre que conduction électrique et conduction thermique sont couplés.

Métal	Na	Cu	Ag	Be	Hg	Al	Pb	Bi	Fe	
$L (10^{-8} \text{ W} \cdot \text{sc} \cdot \text{K}^{-2})$	2.10	2.18	2.31	2.34	2.16	2.18	2.46	3.30	2.47	← cf. Allard

On va relier n et σ_0 par un modèle cinétique
 On considère les transferts d'énergie associés au système d'électrons dans le même cadre que le modèle de Drude.

Hypothèses : * les collisions assurant les transferts d'énergie sont les mêmes que ceux qui assurent la conduction électrique. le temps moyen entre collisions est τ_c .
 * lorsqu'un électron subit une collision, son énergie est celle donnée par la température au point de collision ← les électrons thermalisent à chaque collision
 * les inhomogénéités sont assez faibles pour considérer $\vec{\nabla} T$, $\vec{\nabla} n$ constants sur un libre parcours moyen

Calcul :



on note α la direction de $d\vec{S}$

$g(\vec{v})$ la densité de probabilité des vitesses

n la densité électronique dans le métal

$U = C_V T$ l'énergie interne

$\hookrightarrow$ capacité calorifique par électron

• les électrons qui traversent la surface dS entre t et $t+dt$ et dont la vitesse est $\vec{v}$ est $d^3N = n v_x dS dt$

• un électron a en moyenne subi un choc à une position relative à la surface dS : $-\vec{v} \cdot \vec{z}_e$ donc contribue à une quantité d'énergie traversant dS de :

$$\Delta u = u(\vec{r} - \vec{v} \cdot \vec{z}_e, t - \tau_e) \approx u(\vec{r}, t) - \tau_e \vec{v} \cdot \text{grad } u - \tau_e \frac{\partial u}{\partial t}$$

$$\vec{j}_{e,x} dS dt = \iiint d^3\vec{v} g(\vec{v}) d^3N \Delta u \rightarrow \vec{j}_{e,x} = \iiint d^3\vec{v} g(\vec{v}) n v_x (u - \tau_e \vec{v} \cdot \text{grad } u - \tau_e \frac{\partial u}{\partial t}) = -n \tau_e \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \cdot \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$\vec{j}_e = -K \text{grad } T$$

$$K = \frac{1}{3} n \langle v^2 \rangle \tau_e C_V$$

$$\text{isotropie} \begin{cases} \langle v_x v_y \rangle = 0 \\ \langle v_x v_z \rangle = 0 \\ \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \end{cases}$$

NB : on a bien considéré les électrons venant de tous les côtés de la surface dS avec $\iiint d^3\vec{v}$ le calcul est plus rigoureux que celui présenté dans [Alloul].

Approche classique (Drude)

Pour un gaz parfait classique, le th. d'équipartition donne : $C_V = \frac{3}{2} k_B$ et $\langle v^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m_e}$

$$K = \frac{3}{2} n \cdot \frac{\tau_e k_B^2 T}{m_e}$$

les conductivités électriques et thermiques σ_0 et K dépendent de τ .

Le nombre de Lorentz

$$L = \frac{K}{T \sigma_0} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 1.12 \cdot 10^{-8} \text{ W.}\Omega.\text{K}^{-2}$$

τ_e et $\frac{n}{V}$ se compensent

dans le modèle de Drude

On retrouve la loi de Wiedemann - Franz

$$L = \frac{K}{T \sigma_0} \text{ constant}$$

chez les métaux. Victoire!

loi de Wiedemann - Franz

Victoires : * explication de la constance de $L = \frac{K}{T \sigma_0}$ observée

* bon ordre de grandeur de L .

$\hookrightarrow$ pendant longtemps considéré comme une preuve que l'hypothèse de Drude issue de la mécanique classique était valide.

Limites : * la valeur de L est trop faible d'un facteur 2.

* deux erreurs se sont compensées, en réalité, il faut utiliser la statistique de Fermi - Dirac pour un e^- dans un métal, $C_V \neq \frac{3}{2} k_B \rightarrow C_V \propto T$

$$\langle v^2 \rangle \neq \frac{3}{2} k_B T \rightarrow \langle v^2 \rangle = v_F^2$$

les dépendances en T se sont compensées dans $C_V \langle v^2 \rangle$ entre modèle classique et quantique

le modèle de Drude considère que tous les électrons participent au transport mais c'est seulement le bord de la mer de Fermi qui participe.

pour les questions

En conclusion, on a vu que $\vec{j}_e$ est dû au mouvement des électrons. Courant électrique et courant de chaleur peuvent être couplés, c'est le principe des effets thermoélectriques.

2) Instabilité convective

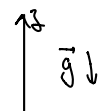
On sort du cadre de la diffusion pure et on va étudier la convection.

On va présenter une situation où deux phénomènes de transport sont en compétition: les instabilités convectives ← ex: l'air au-dessus d'un radiateur.

Le même phénomène est présent dans l'atmosphère lorsque des couches d'air chaud se trouvent sous des couches d'air froid. Si l'air chaud monte, soit il est moins dense que son environnement et il continue de monter: c'est la convection naturelle.

Soit, du fait de sa contraction adiabatique, il devient plus dense que son environnement, il est rapplé à sa position initiale.

On va établir un critère sur le gradient de température au-delà duquel la convection apparaît et devient le mode de transport dominant.

Considérons une parcelle de gaz parfait de masse m dans un champ de gravité $\vec{g}$. 

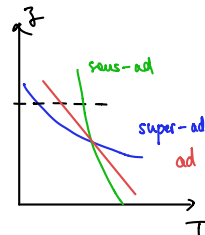
Hypothèses: *

- * gaz parfait sec
- * l'équilibre mécanique s'effectue plus rapidement que l'équilibre thermique
- * les transformations subies par le gaz sont adiabatiques.

Pendant une transformation qui fait fluctuer l'altitude z de la particule, la variation d'enthalpie $H(T, p, z)$ est nulle: $0 = \delta Q = dH = C_p \cdot m \cdot dT + mg dz$

donc
$$\boxed{-\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad} \equiv \frac{g}{C_p}}$$
 gradient adiabatique

mécanique



On distingue deux cas:

(i) $-\frac{dT}{dz} > -\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad}$ gradient superadiabatique. Le milieu est instable à la convection.

(ii) $-\frac{dT}{dz} < -\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad}$ gradient sousadiabatique. Le milieu est stable à la convection.

C'est le critère de Schwarzschild. En réalité il faut décaler un peu à cause de la conduction thermique. D'ailleurs on a négligé l'effet d'humidité de l'air qui tend à affaiblir le gradient adiabatique.

ODG: $-\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ab} \sim \begin{matrix} 10 \text{ K/km} & \text{air sec} \\ 3 \text{ K/km} & \text{air humide} \end{matrix}$

$-\frac{dT}{dz} \sim 6.4 \text{ K/km}$ troposphère

Ce résultat se généralise aux fluides autres que des gaz parfaits en calculant $-\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ad}$ avec les coefficients thermoélastiques du fluide.

Applications: *

- * convection atmosphérique / météorologie. ← formation des cumulus
- * convection stellaire
- * convection du noyau externe de la Terre.

Lorsque $\frac{dT}{dz} > 0$, on parle de couche d'inversion. Particulièrement stables, elles agissent comme des couvercles pour la convection, ce qui peut piéger la pollution ← photos

3) Double diffusion

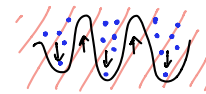
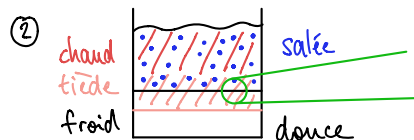
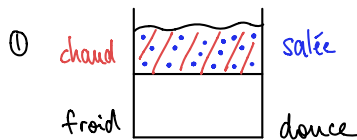
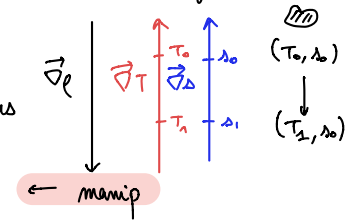
Lorsque deux types de gradients comme la température et la composition du milieu (penser salinité) donnent lieu à la diffusion, avec des coefficients de diffusion différents, des phénomènes nouveaux peuvent apparaître.

$$\text{ODG} \quad \frac{D_{\text{th}}}{D_s} \sim 10^2$$

On considère un milieu stratifié en de l'eau chaude salée se trouve au-dessus d'eau froide fraîche. Une parcelle de fluide subit une fluctuation et descend.

Comme la chaleur diffuse plus vite que la salinité, la parcelle de fluide s'équilibre thermiquement avec son milieu mais comme sa salinité est plus élevée, elle est plus dense que son milieu et continue de couler.

↳ c'est la convection en doigts de sel, issue de la double diffusion



$$\rho_{\text{tiède}} > \rho_{\text{douce}}$$

Paradoxalement, le fait que la salinité diffuse moins bien que l'eau fait qu'elle se mélange mieux que la température, due aux mouvements générés par les doigts de sel.

↳ essentiel au mélange vertical des océans, au transport des nutriments (CO_2)

Conclusion

nous n'avons pas parlé de rayonnement. Outre aux modes de transport mentionnés, il a été récemment montré que les rayons anormalement enfus des Jupiters chauds, exoplanètes fortement irradiées, sont dus au transport de la chaleur liée à l'irradiation dans l'atmosphère profonde.