

LP1 – PHÉNOMÈNES DE DIFFUSION

5 avril 2022

Jean-Maxime Schlachter &

Niveau : L2

Commentaires du jury

Le nom de la LP a changé plusieurs fois : de *Étude d'un phénomène de transport : conduction thermique ou diffusion de particules*, il est transformé en *Phénomènes de transport* en 2009. Une autre LP proposée s'intitulait *Modèles de diffusion de la lumière*. Parler de diffusion de la lumière est donc certainement hors sujet pour cette leçon. La LP de Torterotot (*Phénomènes de transport*, 2017) dresse les attentes du jury sur cette LP.

Bibliographie

- ✦ *Composition de physique (A) Agrégation 2017* → Le sujet classique sur les grands types de diffusion : thermique, de particule, de quantité de mouvement.
- ✦ *Problème de physique (C) Agrégation 2020* → Mouvement brownien : résolution de l'équation de Langevin pour une force aléatoire en bruit blanc.
- ✦ *Thermodynamique, Diu* → Chapitre 9 : phénomènes de transport. Équilibre thermodynamique local, diffusion thermique, de particule, matrice cinétique et effets thermoélectriques, lien entre viscosité et création d'entropie, théorème de Duhamel.
- ✦ *Physique tout-en-un PC/PC*, Sanz* → Chapitres 2 et 3.
- ✦ *Dictionnaire de physique expérimentale, Tome II : Thermodynamique et applications, Quaranta* → Matrice cinétique et effets thermoélectriques.

Prérequis

- Thermodynamique
- Théorie cinétique des gaz
- Échelle mésoscopique
- Équilibre thermodynamique local
- Milieux conducteurs électriques
- Théorème de Green-Ostrogradski

Table des matières

I Diffusion de particules	2
I.A Bilan de quantité de matière	2
I.B Équation de diffusion	4
I.C Retour sur l'hypothèse 1D	5
II Diffusion thermique	5
II.A Bilan de chaleur	5
II.B Equation de la chaleur	7
II.C Régime permanent	8
II.D Effet de cave	9
III Conclusion	10

Introduction

Pour un exemple de diffusion, parler plutôt de la conduction thermique le long d'une casserole : on chauffe une casserole dont le manche est en métal grâce à une plaque en-dessous de la casserole. Au début, le manche est froid, mais au bout d'un certain temps, on finit par se brûler la main en touchant le manche sans protection !

Ne pas faire l'hypothèse que l'épaisseur est petite devant la racine de la section. Cette hypothèse vient de la question 13 du sujet d'agreg A 2017 et était sensée justifier l'hypothèse 1D du traitement de la diffusion. Le fait que l'hypothèse est licite dépend en fait du problème et se vérifie au cas par cas.

La leçon d'aujourd'hui porte sur le phénomène de diffusion. La diffusion d'une grandeur physique correspond à son transfert par un **mécanisme microscopique** sans mouvement macroscopique du support ou de l'environnement. Au niveau microscopique, il y a agitation thermique ; celle-ci redistribue le champ dans l'espace par des mouvements aléatoires ou des chocs. La diffusion est donc bien d'origine microscopique. On va s'intéresser à deux champs de natures différentes : température et concentration en particules. Nous allons voir dans cette leçon qu'en plus d'avoir une origine commune, les phénomènes de diffusion sont décrits par les mêmes équations.

Dans la vie de tous les jours, la diffusion intervient lorsqu'on pose sa main sur une plaque de cuisson encore chaude¹. En effet, la chaleur de la plaque est transmise à la main sans mouvement macroscopique de quoi que ce soit. Le support est fixe, pourtant la répartition spatiale du champ (température ou concentration) n'est pas stationnaire.

Dans cette leçon, les supports sont considérés **homogènes**, ~~de section infiniment grande devant le carré de l'épaisseur~~, **isotropes**², et l'**équilibre thermodynamique local** est atteint en tout point et à tout instant. Ceci nous permet de simplifier le problème en considérant des grandeurs caractéristiques des matériaux comme des scalaires constants, se ramener au cas à une dimension et définir température et pression en tout point à tout instant. En particulier, les transports seront **lents par rapport au temps d'établissement de l'équilibre thermodynamique local**.

I Diffusion de particules

I.A Bilan de quantité de matière

Diu pp466-475, Sanz pp90-95

Ne pas écrire de vitesse d'ensemble, elle fait penser à de la convection.

Considérons un volume $d\Omega$ centré en \vec{r} à l'équilibre thermodynamique, contenant deux types de particules, dont une en large excès³. On considère ce volume de grande surface latérale S et cylindrique : on se ramène à un cas 1D pour simplifier⁴. On suppose que le mouvement macroscopique est nul, de telle sorte que seule la diffusion soit responsable du transport de matière, et on se place dans le référentiel où l'ensemble constitué des particules majoritaires est au repos. On ne s'intéresse dans la suite qu'aux particules minoritaires.

À cause de l'agitation thermique⁵, les particules sont animées d'une vitesse moyenne \vec{v} selon l'axe Ox .

En temps "normal", l'agitation thermique n'induit pas de déplacement moyen, ni de vitesse moyenne non nuls. Cette vitesse moyenne est due à la fois à l'inhomogénéité de concentrations et l'agitation thermique. Si il existe une poche $d\Omega$ plus concentrée que son environnement, alors l'agitation thermique redistribue aléatoirement d'une part l'ensemble des particules contenues dans cette poche mais également les particules de l'environnement. Comme l'agitation thermique aura mis en mouvement plus de particules dans la poche que dans son environnement proche, en moyenne, plus de particules de la poche ont quitté la poche $d\Omega$ que de particules issues de l'environnement qui sont entrées dedans. Il y a alors un **déplacement global** à l'échelle mésoscopique **des zones concentrées vers celles les moins concentrées**, ce qu'on appelle la diffusion.

À cause de l'agitation thermique, des particules minoritaires sortent du et/ou rentrent dans le volume $d\Omega$. Soit dN le nombre de particules **qui sortent** de $d\Omega$ vers son environnement durant une durée dt . On définit le **flux de particules** à travers la surface ∂S de $d\Omega$ la quantité

$$\Phi dt = dN$$

1. Ne faites pas ça chez vous !

2. Il ne faut pas dire que c'est la diffusion qui se fait de façon isotrope, sinon on ne voit pas comment elle pourrait être 1D...

3. L'hypothèse de faible concentration d'une des espèces permet la linéarisation du vecteur densité de flux de matière, voir Diu.

4. Ceci sera discuté dans la suite.

5. Plutôt d'une inhomogénéité de potentiel chimique, voir Diu.

Il s'agit du débit de particules traversant la surface à l'instant t , en s^{-1} . Il est positif si davantage de particules sortent, négatif si les particules ont tendance à entrer dans $d\Omega$. Pour travailler avec une grandeur qui ne dépend pas de l'extension du domaine $d\Omega$, on introduit le **vecteur densité de courant de particules** $\vec{j}_n(\vec{r}, t)$ tel que

$$\Phi = \iint_{\vec{r} \in \partial S} \vec{j}_n(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$$

$\|\vec{j}_n\|$ a donc comme unité $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La densité de flux est comptée positivement par rapport à une surface si elle est dans le même sens que la normale à cette surface.

Quelle est l'expression du vecteur densité de flux de particules ? On pose $n(\vec{r}, t) \equiv dN(\vec{r}, t)/d\Omega$ la densité de particules au point \vec{r} . Si les particules dans $d\Omega$ sont animées d'une **vitesse d'ensemble** $\vec{v}(x, t)$, ou **vitesse moyenne** (mésoscopique), on construit un cylindre $d\Omega$ de base $d\Sigma$ et de hauteur (vdt) . Le volume de ce cylindre est $d\Omega = \vec{\Sigma} \cdot (\vec{v}ddt)$; un nombre de particules $n(\vec{r}, t)d\Omega = n(\vec{r}, t)\vec{\Sigma} \cdot (\vec{v}(\vec{r}, t)dt)$ l'a donc traversé. L'expression de la densité de flux est alors

$$\vec{j}_n(\vec{r}, t) = n(\vec{r}, t)\vec{v}(\vec{r}, t)$$

Nous allons désormais procéder à un bilan de quantité de matière en 1D dans le volume $d\Omega$ et sur une durée dt . Le volume $d\Omega$ est d'abscisse comprise entre x et $x + dx$, de section Σ perpendiculaire à l'axe Ox . On rappelle que l'orientation des sections se fait de l'intérieur vers l'extérieur. La face côté x est donc de normale $-\vec{u}_x$ tandis que celle en $x + dx$ est de normale \vec{u}_x ; les particules qui entrent sont comptées comme $-\vec{j}_n \cdot \vec{S}$ puisque par définition, un flux est compté positivement si les particules sortent du volume.

- Le nombre de particules qui entrent dans $d\Omega$ par la face d'abscisse x est $\delta N_{dt}(x) = -\vec{j}_n(x, t) \cdot (\Sigma(-\vec{u}_x))dt = j_n(x, t)\Sigma dt$
- Le nombre de particules entrant dans $d\Omega$ par la face en $x + dx$ est $\delta N_{dt}(x + dx) = -\vec{j}_n(x + dx, t) \cdot (\Sigma\vec{u}_x)dt = -j_n(x + dx, t)\Sigma dt$

Le nombre de particules qu'a reçu le volume $d\Omega$ est donc, au premier ordre en dx :

$$\delta N_{dt, \text{entrees}} = (j_n(x, t) - j_n(x + dx, t))\Sigma dt = -\frac{\partial j_n}{\partial x}\Sigma dx dt$$

Il peut y avoir production de particules dans le volume $d\Omega$. La production de particules au sein de $d\Omega$ durant dt a augmenté le nombre de particules de $\delta N_{dt, \text{prod}} = p_n(x, t)\Sigma dx dt$. La variation de particules dans le cylindre élémentaire durant dt est donc

$$-dN = \delta N_{dt, \text{entrees}} + \delta N_{dt, \text{prod}}$$

Cette quantité s'écrit aussi comme la variation temporelle du nombre de particules sans l'introduction du flux ni de la production. En effet :

- Le nombre de particules contenues dans le volume $d\Omega$ à l'instant t est $\delta N_x(t) = n(x, t)\Sigma dx$
- Le nombre de particules contenues dans le volume $d\Omega$ à l'instant $t + dt$ est $\delta N_x(t + dt) = n(x, t + dt)\Sigma dx$

Au premier ordre en dt , la variation du nombre de particules contenues dans $d\Omega$ est :

$$-dN = \frac{\partial n}{\partial t}(x, t)\Sigma dx dt$$

En égalisant les deux expressions de dN , puis en simplifiant par $\Sigma dx dt$, il vient l'équation de conservation de la matière

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = -\frac{\partial j_n}{\partial x} + p_n(x, t)$$

Dans le cas d'une diffusion en trois dimensions, donc caractérisée par des courants de diffusion dans les trois directions de l'espace, l'équation se met sous la forme

$$\frac{\partial n}{\partial t}(\vec{r}, t) = -\text{div}(\vec{j}_n(\vec{r}, t)) + p_n(\vec{r}, t)$$

Dans la suite, nous travaillerons sans terme source : $p_n(x, t) = 0$.

Cette équation a été construite à partir d'un bilan sur un volume élémentaire; elle caractérise l'évolution **locale** en un point \vec{r} précis des champs du système. Cette équation est donc qualifiée de locale.

Nous avons dérivé une équation générale locale qui rend compte de la conservation du nombre de particules dans le volume $d\Omega$. Celle-ci permet de voir que la diffusion est liée à un certain courant, \vec{j}_n . Nous allons voir comment se transforme l'équation à partir d'une loi phénoménologique.

I.B Équation de diffusion

Agreg A 2017 partie IV, Diu pp475-483, Sanz pp95-103

L'expression de la densité de courant a été démontrée précédemment. Seulement, cette expression n'est pas simple à exprimer puisqu'elle dépend d'une vitesse mésoscopique que nous n'avons pas établi. Nous allons alors utiliser un **loi phénoménologique**, c'est-à-dire basée sur l'expérience. Dans les conditions du cours (équilibre thermodynamique local, faibles inhomogénéités de concentration en particules minoritaires, isotropie et homogénéité), le vecteur densité de flux de matière obéit à la **loi phénoménologique de Fick** (physiologiste prussien, 1855)

$$\vec{j}_n(\vec{r}, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}}(n)(\vec{r}, t)$$

D est appelé **coefficient de diffusion**, il s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La loi de Fick traduit que les particules se déplacent **des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration**. Vous verrez l'année prochaine comment justifier ce sens avec des outils de thermodynamique⁶. Si l'inhomogénéité est redistribuée de cette façon, alors la diffusion a tendance à uniformiser la concentration, ce qui a déjà été discuté schématiquement avant. On entrevoit alors la notion d'**irréversibilité** de la diffusion : la diffusion gomme les inhomogénéités de concentration, mais n'en crée pas si la concentration est homogène.

La loi de Fick montre également que le flux s'adapte **instantanément** à l'inhomogénéité de concentration ; cette propriété remarquable vient du fait que nous avons supposé les conditions d'équilibre thermodynamique : la dynamique de la diffusion est de temps caractéristique faible devant celui de thermalisation du système.

Des ordres de grandeur pour le coefficient de diffusion sont donnés dans le tableau 1. On remarque que la diffusion se fait plus facilement dans les milieux peu denses.

		$T(^{\circ}\text{C})$	$D(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
Gaz, 1 atm	Vapeur d'eau dans l'air	25	0.63
Liquides	CO ₂ dans l'eau	25	1.6×10^{-5}
	Éthanol dans l'eau	25	1.2×10^{-5}
Solides	Carbone dans fer	25	4.0×10^{-17}
	Phosphore dans silicium	800	1.6×10^{-6}
		1200	9.3×10^{-13}

TABLE 1 – Coefficients de diffusion de particules. La diffusion du CO₂ dans l'eau a une importance écologique (mort des coraux dans les océans), l'éthanol dans l'eau pour les soirées étudiantes ; le carbone dans le fer concerne la production d'acier, la diffusion du phosphore dans le silicium est utilisée pour doper le silicium (ici N). Issu de Diu, *Thermodynamique*.

Si nous injectons cette relation dans l'équation de conservation de la matière, comme le milieu est homogène, D est une constante et en utilisant $\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}) \equiv \Delta$, on trouve l'**équation de diffusion**

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n$$

Plutôt que de résoudre cette équation, nous allons nous intéresser à ses propriétés :

- il s'agit d'une **équation linéaire**, donc la somme de solutions de l'équation de diffusion est solution de l'équation ;
- l'équation **n'est pas invariante par renversement du temps**. Le changement $t \rightarrow -t$ change la forme de l'équation, donc si $n(\vec{r}, t)$ est solution, $n(\vec{r}, -t)$ ne l'est pas. Ceci est une conséquence de l'irréversibilité du processus de diffusion ;

6. Le potentiel chimique.

- on peut construire une relation temps/distance à partir de cette équation. En notant \tilde{n} la concentration typique, T l'échelle de temps sur lequel on observe la diffusion, L l'échelle de distance, il vient

$$L \sim \sqrt{DT}$$

Cette relation montre que la diffusion est lente aux temps longs : il faut 100 fois plus de temps pour voir les particules diffuser sur une distance de 10 cm que sur 1 cm ! Cela rend compte du caractère lent de la diffusion, et que si notre sirop se mélange bien, ce n'est pas à cause de la diffusion mais par des mouvements de convection macroscopique qui mélangent le sirop quand on verse l'eau dans le verre. ^{7 8}.

OdG : $D = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $L \sim 1 \text{ cm}$: $\tau \sim 5 \times 10^5 \text{ s} \sim 1 \times 10^2 \text{ h}$: il faut mélanger son eau sucrée ou son café !

↓ *Maintenant que nous avons caractérisé la loi de la diffusion, on va vérifier l'hypothèse 1D du développement.*

I.C Retour sur l'hypothèse 1D

Ce développement est spécifique à un problème. Ne pas faire cette partie qui n'est pas générale.

Le développement a été mené en 1 dimension ; j'avais précisé en introduction que l'épaisseur des systèmes considérés est bien plus faible que la racine carrée de la section. Imaginons qu'on place une enceinte fermée contenant du gaz dans la pièce, de section $\Sigma = 1 \text{ m}^2$ et qu'on ouvre l'enceinte. On considère la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à 25°C : $D_{\text{th}} = 0.24 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Sur une durée de 1 s, la distance sur laquelle la vapeur d'eau aura diffusé est $L \sim 5 \text{ mm}$ et pour une durée de 5 s, $L' \sim 1 \text{ cm}$. La diffusion double alors l'épaisseur de la couche contenant la vapeur d'eau, et augmente la section d'environ $L^2 \ll \Sigma$.

$$\frac{\delta\Sigma}{\Sigma} \sim \frac{(\delta L)^2}{\Sigma} \ll \left(\frac{\delta L}{L}\right)^2$$

Dans ce cas où l'épaisseur de la couche de diffusion est faible devant sa section, alors la variation de l'épaisseur est tangible tandis que la section latérale du domaine de diffusion ne varie pratiquement pas. L'hypothèse 1D est licite aux temps courts. Ceci n'est plus valable si $L^2 \sim 0.1\Sigma$, soit $T \sim \frac{0.1\Sigma}{D}$: le domaine de diffusion n'est plus un cylindre.

Si on considère la diffusion d'un liquide dans un autre, la présence de parois bloque la diffusion à travers la surface latérale, puisque le coefficient de diffusion de particules est beaucoup moins élevé dans un solide que dans un liquide. La diffusion est de nouveau 1D.

↓ *Dans le cas d'un mélange, la diffusion entraîne donc un type de particules vers une zone pauvre en ce type de particules / de faible concentration. Si maintenant ces particules sont identiques mais sont caractérisées par un champ non uniforme, leur déplacement va induire une nouvelle répartition de ce champ. Nous allons voir l'exemple de la diffusion thermique.*

II Diffusion thermique

II.A Bilan de chaleur

Agreg A 2017 partie I.1 Q12, Diu pp489-491, Sanz pp121-130

Utiliser la notation δ plutôt que d_Ω pour une quantité contenue dans $d\Omega$.

Le Diu traite le problème en utilisant l'enthalpie puisque la pression est fixée, cependant si on raisonne en termes d'enthalpie alors il n'y a pas de termes de production puisqu'il s'agit d'une grandeur conservative. La production renvoie à la production d'énergie thermique, et non d'enthalpie. Par exemple, voir cycle de Hess et calcul d'une température de flamme en thermochimie. Il faut donc introduire une nouvelle grandeur extensive, **l'énergie thermique** \mathcal{E}_{th} , liée à

7. Pour l'essai-tout, ce sont des mouvements/vibrations infimes de la feuille qui favorisent l'absorption de la tache d'eau.

8. On peut aussi penser à la propagation d'odeurs dans une pièce.

la température du système par l'énergie cinétique d'agitation thermique, sur laquelle on effectue le bilan. La variation de cette quantité d'énergie est $d\mathcal{E} = \delta Q + p_{\text{th}}\Sigma dx dt$. Un exemple de terme source intégré sur tout le volume d'un réacteur chimique est $-\Delta_r H d\xi$.

La diffusion thermique se fait par chocs élastiques entre molécules voisines, ce qui transfère de l'énergie d'une particule à une autre. La notion de transfert thermique est donc indissociable de celle du transfert d'énergie. Nous allons à nouveau faire un bilan pour établir l'équation de diffusion thermique, dans le cas où le transport de l'énergie thermique par diffusion se fait dans un matériau homogène⁹, isotrope, dans lequel il y a équilibre thermodynamique local "à chaque instant"¹⁰. On considère également que la pression est fixée; en pratique l'atmosphère définit la pression à laquelle l'évolution a lieu. Tout à l'heure, nous avons raisonné sur un nombre de particules. Ici, le champ est intensif et donc plus complexe à manipuler. Il nous faut raisonner sur équation dictant la relation entre champ de température et énergie, qui est le **premier principe de la thermodynamique** (PPT). On considère donc un volume infinitésimal $d\Omega$ d'énergie mécanique macroscopique constante; la pression dans l'échantillon **uniforme**^{11 12 13} et le volume contient un nombre de particules fixe. Le PPT appliqué au volume $d\Omega$ entre les instants t et $t + dt$ s'écrit, le signe d_Ω renvoyant à une quantité caractérisant $d\Omega$:

$$d(d_\Omega H) \equiv d_\Omega H(\vec{r}, t + dt) - d_\Omega H(\vec{r}, t) = \delta Q(\vec{r}, t) + p_{\text{th}}(\vec{r}, t)\Sigma dx dt$$

où δQ est **positif si le système reçoit de l'énergie thermique** et p_{th} est un terme source d'enthalpie par unité de temps et de volume. Pour une évolution à pression constante, on introduit les capacités calorifiques et capacité calorifique massique à pression constante :

$$d(d_\Omega H) = d_\Omega C_p dT + p_{\text{th}}\Sigma dx dt = \iiint_{d\Omega} [\rho \bar{c}_p dT + p_{\text{th}} dt] d\tau \quad ; \quad dT \equiv T(\vec{r}, t + dt) - T(\vec{r}, t) \quad ; \quad d_\Omega C_p = \bar{c}_p \rho \Sigma dx$$

Le transfert de chaleur à travers $d\Omega$ se caractérise par un **flux thermique** défini par

$$\Phi_{\text{th}} dt = -\delta Q$$

Ce flux est **négatif si $d\Omega$ reçoit de l'énergie thermique**, soit lorsque de l'énergie thermique entre dans le volume $d\Omega$. On définit à nouveau un **vecteur densité de flux thermique** \vec{j}_{th} de sorte que

$$\Phi_{\text{th}} = \oiint_{\vec{r} \in \partial S} \vec{j}_{\text{th}}(\vec{r}, t) \cdot \vec{dS}$$

$\|\vec{j}_{\text{th}}\|$ a donc l'unité $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$. L'énergie thermique se déplace dans le même sens que \vec{j}_{th} : $\delta Q < 0$ si \vec{j}_{th} est dans le même sens que la normale à la surface.

Le signe du flux en fonction du sens du transfert vient de la convention d'orientation des surfaces **de l'intérieur vers l'extérieur**. Attention aux étourderies!

On égalise les expressions et, par le théorème de Green-Ostrogradski :

$$d(d_\Omega H) = \iiint_{d\Omega} [\rho \bar{c}_p dT + p_{\text{th}} dt] d\tau = - \oiint_{\partial S} \vec{j}_{\text{th}} \cdot \vec{dS} dt = - \iiint_{d\Omega} \text{div}(\vec{j}_{\text{th}}) d\tau dt$$

Cette égalité étant vraie pour tout volume $d\Omega$ pouvant être à l'équilibre thermodynamique local, le bilan devient

$$\rho \bar{c}_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div}(\vec{j}_{\text{th}}(\vec{r}, t)) + p_{\text{th}}(\vec{r}, t)$$

Comme précédemment, on ne tiendra pas compte d'éventuelle production d'énergie thermique dans le milieu.

9. En particulier, il n'y a pas de diffusion de matière dans le matériau étudié.

10. Le "pas de temps" dt sur lequel on effectue les bilans est grand devant le temps de retour du volume infinitésimal étudié $d\Omega$ à l'équilibre thermodynamique.

11. En général, on utilise l'hypothèse isochore du matériau dans sa globalité. Dans ce cas, Diu précise que le volume élémentaire $d\Omega$ n'est pas forcément conservé par la diffusion thermique et qu'il faut par conséquent redéfinir la pression à chaque instant. Le calcul serait fait dans le Landau d'élasticité.

12. Fixer la pression au sein du matériau revient, dans le cas d'un solide ou d'un liquide, à fixer le volume de chaque élément infinitésimal sous contrainte d'une faible inhomogénéité de température au vu des faibles coefficients de dilatation thermique.

13. On peut imaginer plein d'autres variables comme fixées. Par exemple, si le matériau est magnétique, il faut que son aimantation et l'induction appliquée soient constantes, au risque de voir une désaimantation adiabatique.

Comme pour le cas de la diffusion de particules, nous allons exploiter l'hypothèse de faible inhomogénéité de température pour aboutir à une équation de diffusion.

II.B Equation de la chaleur

Agreg A 2017 partie I.1, Diu pp491-493, Sanz pp130-134

On reprend les hypothèses utilisées jusqu'à présent : matériau homogène, transport suffisamment lent pour que l'équilibre thermodynamique local soit établi, diffusion isotrope. Tout comme pour la diffusion de particules, on considère des gradients de températures suffisamment faibles pour considérer une relation linéaire entre densité de flux et gradient de température :

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)(\vec{r}, t)$$

Cette relation, également phénoménologique, est nommée **loi de Fourier**, en l'honneur de Joseph Fourier, à qui l'on doit cette loi au début des années 1800. λ est la **conductivité thermique** ; elle s'exprime en $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

On remarque que cette loi expérimentale donne le comportement attendu que vous avez démontré en thermodynamique : la chaleur va **du plus chaud au plus froid**.

Cette relation met aussi en évidence l'irréversibilité de la diffusion et l'adaptation instantanée du flux aux variations de température.

Si on injecte la loi de Fourier dans le bilan, on obtient l'équation de diffusion thermique, communément appelée **équation de la chaleur**,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{\text{th}} \Delta T \quad ; \quad D_{\text{th}} \equiv \frac{\lambda}{\rho \bar{c}_p}$$

D_{th} , coefficient de diffusion thermique, s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Des valeurs des coefficients thermiques sont donnés dans le tableau 2.

	$D_{\text{th}}(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	$\lambda(\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1})$
Air	0.23	0.26×10^{-3}
Eau	0.15×10^{-2}	0.56×10^{-2}
Verre	1×10^{-2}	1×10^{-2}
Bois	1×10^{-3}	2×10^{-2}
Argent	1.72	4.18
Cuivre	1.2	4.1

TABLE 2 – Coefficients de diffusion thermique et conductivités thermiques. Issu de Diu, *Thermodynamique*.

On constate que les milieux denses ont tendance à mieux conduire la chaleur, en particulier les métaux.

Par contre, pour le coefficient de diffusion, la tendance n'est pas la même. En effet, le coefficient de diffusion thermique fait intervenir une compétition entre λ qui caractérise la facilité qu'a un matériau à conduire la chaleur, et $\rho \bar{c}_p$ qui caractérise la capacité du matériau à stocker l'énergie thermique, d'où le nom de **capacité thermique**. Si un matériau possède une grande capacité thermique, alors même s'il conduit facilement la chaleur, il va garder l'énergie thermique pour lui. Il peut donc y avoir des gaz dans lesquels la diffusion thermique se fait mieux que dans certains solides. Cette compétition n'a pas lieu pour la diffusion de particules car le coefficient dans la loi de Fick est déjà le coefficient de diffusion.

La diffusion thermique joue un rôle important dans l'isolation des bâtiments. En effet, il n'y a pas de mouvements macroscopiques qui redistribueraient la chaleur autrement que par diffusion dans les solides, et on supposera que la perte de chaleur par rayonnement thermique n'est pas prépondérante. Nous allons alors voir comment caractériser l'évolution de la température dans une cloison.



II.C Régime permanent

On va résoudre l'équation de diffusion 1D dans des cas simples. Ces exemples ont tous un côté pratique dans l'isolation d'un bâtiment. Les solutions sont transposables dans tout problème de diffusion.

Le premier exemple que nous abordons est la diffusion de chaleur dans le contexte d'un *régime stationnaire* :

$$\frac{\partial T}{\partial t} \equiv 0$$

La température est donc *indépendante du temps* : $T(x, t) = T(x)$. L'équation de la diffusion thermique devient

$$\frac{\partial T_{\text{th}}}{\partial x} = 0$$

soit

$$T(x) = a \cdot x + b$$

Le champ de température dans le matériau est donc *linéaire*. On se retrouve ici avec deux constantes inconnues. Ceci n'est pas étonnant : comme vous l'avez vu avec d'autres équations différentielles, notamment en électromagnétisme ou en mathématiques, puisque cette équation est linéaire et du second ordre, il faut fixer deux conditions sur le champ et/ou ses dérivées pour déterminer a et b de façon univoque. On considère alors le problème suivant : une plaque homogène, de section S et d'épaisseur $e \ll \sqrt{S}$, est en contact d'un côté avec un thermostat qui fixe $T(x = 0) = T_0$ et de l'autre côté à un thermostat qui fixe $T(x = e) = T_1$. On a donc deux conditions sur le champ et la solution du problème est unique :

- en $x = 0$: $T(0) = b$ d'où $b = T_0$
- en $x = e$: $T(e) = a \cdot e + T_0 = T_1$ donc $a = \frac{T_1 - T_0}{e}$

On a donc déterminé entièrement le profil de température :

$$T(x) = \frac{T_1 - T_0}{e} \cdot x + T_0$$

On pourrait se dire qu'on peut être satisfait puisqu'on a résolu l'équation de diffusion. Cependant, en pratique, ce n'est pas ce qui nous intéresse. Quand on construit une maison, on veut qu'elle isole thermiquement l'intérieur de l'extérieur. Par exemple, en hiver, si l'échange de chaleur entre l'extérieur et l'intérieur est important, on doit beaucoup chauffer la maison et ça coûte cher^{14 15}. La grandeur qu'on doit calculer est en fait le flux thermique qui traverse la section de la plaque S_{\perp} de normale \vec{u}_x , qui donne la puissance thermique échangée :

$$\Phi_{\perp} = \iint_{S_{\perp}} \vec{j}_{\text{th}}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$$

Il faut donc calculer la densité de flux thermique.

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \frac{T_1 - T_0}{e} \vec{u}_x$$

On remarque que le flux est *constant sur tout l'échantillon*. L'intégration sur la surface de la plaque revient donc à multiplier la densité de flux par la surface de normale \vec{u}_x :

$$\Phi_{\perp} = \lambda \frac{T_0 - T_1}{e} S$$

Cette fois, on a atteint l'objectif. On constate que la puissance thermique échangée est proportionnelle à la conductivité¹⁶, donc que pour isoler une maison, il vaut mieux utiliser un matériau peu conducteur de chaleur¹⁷. Le tableau 3 donne des valeurs de conductivité thermique de matériaux utilisés pour la construction. Ce que révèle ce tableau est que l'inclusion de poches d'air dans les infrastructures est un atout pour l'isolation thermique ! Cette propriété est mise à profit dans le double vitrage.

Quand on observe l'expression du flux, on remarque une analogie avec l'électrocinétique : on a une *conductivité*, une surface et une épaisseur qui se combinent pour donner un flux. Ceci pousse à introduire la **résistance thermique**

$$R_{\text{th}} \equiv \frac{T_0 - T_1}{\Phi_{\perp}} = \frac{e}{\lambda S}$$

Le tableau 4 rend compte des analogies.

14. Vive les plans d'isolation à 1€.

15. L'impact écologique de l'isolation n'est pas anodin.

16. Ce qui est une conséquence de l'hypothèse de linéarité de la loi de Fourier.

17. On voyait venir cette conclusion depuis longtemps...

Matériau	Air	Laine de verre	Bois	Verre	Brique	Béton
$\lambda(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$	0.0023	0.04	0.2	0.8	0.8	1

TABLE 3 – Conductivité thermique des matériaux pour la construction. Issu de Diu, *Thermodynamique*.

	Conduction thermique	Conduction électrique
Champ inhomogène	T	V
Grandeur transportée	Enthalpie H	Charge électrique q
Densité de courant	\vec{j}_{th}	\vec{j}_{elec}
Équation de conservation	$\rho \bar{c}_p \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}_{\text{th}}) = p_{\text{th}}$	$\frac{\partial \rho_{\text{elec}}}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}_{\text{elec}}) = 0$
Loi phénoménologique locale	$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \text{grad} T$	$\vec{j}_{\text{elec}} = -\sigma \text{grad} V$
Forme intégrale	$\Phi_{\perp} = \frac{T_0 - T_1}{R}$	$I = \frac{V_0 - V_1}{R_{\text{elec}}}$
Résistance	$R_{\text{th}} = \frac{e}{\lambda S}$	$R_{\text{elec}} = \frac{e}{\sigma S}$

TABLE 4 – Analogie conduction thermique / électrique.

Le régime stationnaire n'est pas établi tout de suite. Par ailleurs, une maison n'est pas soumise à une température constante toute la journée ou toute l'année. On va examiner l'équation de diffusion dans un régime harmonique.

II.D Effet de cave

Agreg A 2017 partie I Q6.

Si on veut construire une cave pour conserver du vin ou des aliments, il faut choisir judicieusement l'épaisseur de ses murs.

- Modèle 1D
- Considérer un forçage sinusoïdal avec conditions aux limites $T_0 + T_1 \cos \omega t$, passer en complexes pour obtenir la relation de dispersion.

$$\underline{k}^2 = -i\omega / D_{\text{th}}$$

- On rappelle $\sqrt{\exp(i\pi/2)} = \exp(i\pi/4)$
- On déduit

$$\underline{k} = \pm \frac{1-i}{\delta} ; \quad \delta \equiv \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$$

δ est l'épaisseur de peau.

- On reprend l'expression de l'onde de température

$$T(x, t) = T_0 + T_1 \exp\left(\frac{x}{\delta}\right) \exp\left[i\left(\omega t - \frac{x}{\delta}\right)\right]$$

- Amortissement exponentiel d'une variation de température extérieure : il fait toujours frais dans une cave malgré les grandes variations de température été/hiver (6 mois)!

L'agitation thermique est donc responsable d'une redistribution spatiale de la température, température qui se caractérise par un mouvement microscopique de la matière. Si on considère cette fois que le milieu a un mouvement macroscopique, donc qu'il existe des ensembles mésoscopiques de particules possédant une quantité de mouvement mésoscopique, alors cette quantité de mouvement peut subir un phénomène de diffusion.



III Conclusion

Nous avons abordé deux phénomènes de diffusion dans cette leçon. Les cas que nous avons examinés mettent un accent sur l'importance de l'agitation thermique dans les phénomènes microscopiques. Ce processus permet en effet de redistribuer les inhomogénéités des champs intensifs caractérisant un type de particules. Vous verrez l'année prochaine une description précise du mouvement d'agitation thermique qui éclaircira le processus de la diffusion de particules.

Plus tard dans l'année, vous serez amenés à considérer un nouveau type de diffusion en mécanique des fluides ¹⁸.

Cependant, tous les phénomènes qu'on qualifie de "diffusion" en français ne reposent pas sur l'agitation thermique. Ce n'est le cas que si le champ est transporté par l'agitation thermique. Si on considère la diffusion de la lumière dans un gaz, les particules diffusées sont des photons qui ne sont pas soumis à l'agitation thermique puisque la lumière se comporte comme une onde lors de la propagation. Dans ce cas, une particule peut passer d'un état "fondamental" vers un état de plus haute énergie par absorption d'un photon, puis relaxe en émettant un photon. La diffusion trouve ici son origine dans le caractère aléatoire de l'émission spontanée. Le mot diffusion revête alors une autre signification que celle vue dans cette leçon.

18. Voir l'agreg A 207 parties III.1 et III.2, Diu pp523-528.

Questions

- Pour la diffusion, tu dis qu'il faut un type de particules minoritaire et un autre type majoritaire. Pourquoi? Si le support n'est pas au repos, qu'est-ce qu'il se passe? → Si le support n'est pas au repos, des mouvements convection apparaissent. Donc si il y a aussi diffusion des particules majoritaires, il se produit de la convection en plus de la diffusion.
- Tu as écrit $\vec{j} = n\vec{v}$. C'est quoi ce v de la diffusion avec un mouvement aléatoire? Est-ce qu'il y a un mouvement d'ensemble? → Le \vec{v} décrit une vitesse d'ensemble à l'échelle mésoscopique liée à la diffusion. Pas très convaincant d'introduire une vitesse pour la diffusion, ça fait plutôt penser à la convection.
- D augmente quand T augmente, est-ce que c'est prévisible? → Si on chauffe, on augmente l'agitation thermique donc la diffusion est favorisée.
- Tu dis que l'hypothèse 1D est valable aux temps courts. Ça veut dire qu'il y a une direction privilégiée mais on est isotrope. Pourquoi? Quel est la situation que tu étudies? → On considère qu'un expérimentateur ouvre une enceinte contenant du gaz; la section de l'enceinte est Σ et L est la distance sur laquelle le gaz a diffusé. En fait le traitement fait en leçon est très spécifique; la vérification de l'hypothèse 1D se fait au cas par cas.
- Pour la diffusion thermique comment on justifie l'hypothèse 1D? → L'hypothèse 1D est, d'après le sujet d'agreg, licite si $L \ll \sqrt{\Sigma}$. Sinon, la présence d'un anneau de garde autour de l'objet qui subit la diffusion peut bloquer la diffusion latérale. Mais c'est encore une fois spécifique à un problème donné, voir question suivante.
- Sais-tu ce qu'est une ailette de refroidissement? → Il s'agit d'une pièce conductrice de la chaleur qui sert par exemple à refroidir les composants tels que des transistors. Ils sont plutôt fins et longs. Comment paramétrer la température dans ce cas? → Il y a plusieurs phénomènes qui entrent en jeu : le transfert d'énergie thermique de l'objet chaud vers l'ailette, vers le milieu extérieur, ainsi que le transfert de chaleur de l'ailette au milieu extérieur. Le but d'une ailette est de refroidir l'objet chaud, on a donc intérêt à utiliser un matériau bon conducteur thermique. Le profil de température dans l'ailette dépend du temps et est 1D : le gradient de température dans l'ailette est uniquement dirigé selon l'axe objet→ailette. La condition du I.C n'est pas respectée et pourtant le régime est 1D.
- Tu n'as pas évoqué une propriété essentielle des grandeurs sur lesquelles on fait les bilans. Tu as parlé du nombre de particules et de l'enthalpie (en fait l'énergie thermique). Quel est le point commun? → Ce sont des grandeurs extensives. Il manque l'écriture générale d'un bilan de grandeurs extensives : variation = quantité reçue + quantité produite.
- Qu'est-ce qu'une grandeur extensive conservative? → Il s'agit d'une grandeur extensive telle que le terme de production est toujours nul. Exemple : charge électrique (conservation de la charge), énergie. Contre-exemple : l'entropie. On peut d'ailleurs effectuer un bilan d'entropie dans le cas de la diffusion thermique comme le fait Diu et montrer que la diffusion résulte en une création d'entropie.
- Comment on définit un système en thermo? → Un système est défini par une surface fermée.
- Tu as fait un bilan d'énergie mais il apparaît un terme de production, ce qui est étrange. → C'est en fait un bilan d'énergie thermique au sens que seule la variation de chaleur est prise en compte, pas celle de l'enthalpie. On considère d'ailleurs que $dH = 0$ à pression constante, parois calorifugées, voir cycle de Hess en thermochimie. La variation d'énergie thermique provient d'une transformation d'énergie en énergie thermique au sein du système, comme par exemple une réaction chimique telle que $\Delta_r H^0 \neq 0$, une réaction nucléaire, l'effet Joule ou un changement d'état.
- Pourquoi le coefficient de diffusion thermique est plus faible dans le verre que pour l'air? Pour un milieu condensé, le coefficient de conduction thermique est élevée, mais celui de diffusion thermique ne l'est pas forcément. Plus λ est grand et plus le milieu laisse passer de l'énergie thermique. Cependant, plus ρ_c est grand plus le milieu stocke facilement l'énergie, d'où le nom de capacité. c représente la capacité à stocker de l'énergie. Si c est grande, le milieu a tendance à garder l'énergie en son sein. D_{th} résulte d'une compétition entre la capacité à conduire la chaleur et celle à stocker l'énergie thermique, il peut donc y avoir des gaz dans lesquels la diffusion thermique se fait mieux que dans certains solides. Cette compétition n'a pas lieu pour la diffusion de particules car le coefficient dans la loi de Fick est déjà le coefficient de diffusion.
- Pourquoi y a-t-il des grandes différences de conduction thermique entre les métaux et les isolants? → Dans les métaux, il y a des électrons de conduction qui transportent eux aussi de l'énergie thermique. Ceci s'ajoute à l'effet de la diffusion par l'agitation des noyaux, que l'on trouve aussi dans les isolants.

- Que se passe-t-il en régime harmonique? → L'effet de cave. Qu'est-ce que tu appelles "effet de cave"? → Le fait qu'une variation de température à l'extérieur ne se ressent que sur une certaine distance, ce qui est utilisé dans les caves pour les maintenir à une température fraîche et constante. La variation de température journalière (rapide) se fait ressentir sur une profondeur plus petite que les variations annuelles. En fait certaines personnes définissent l'effet de cave comme l'effet qui déphase de π le forçage extérieur de température et la température à l'intérieur. Par exemple, il fait plus chaud dans la cave en hiver parce que la chaleur de l'été a fini par pénétrer. Seulement, si on fait un calcul, on trouve que l'amplitude de l'onde est extrêmement faible à la profondeur qui remplit la condition de déphasage. Pour être plus général sur le phénomène, parler d'effet de peau, comme on le retrouve dans tout phénomène de diffusion (quantité de mouvement, champ électrique dans un conducteur...).
- Quand tu as parlé de mécanique des fluides en conclusion, tu pensais à quoi? → Le bilan de quantité de mouvement dans un gaz comme dans l'agreg A 2017 partie III.1. Mais ce n'est pas une bonne idée; il faut parler de viscosité comme dans la partie III.2 de ce sujet. L'équation de diffusion vient naturellement en considérant la bilan de quantité de mouvement des équations de Navier-Stokes en régime laminaire. Un exemple est la diffusion de quantité de mouvement par cisaillement. Si un fluide newtonien qui occupe le demi-espace $z > 0$ est excité par le mouvement sinusoidal d'une plaque en $z = 0$, alors il y a également l'effet de peau. On peut le rendre visible avec du colorant.
- C'est quoi pour toi la diffusion de la lumière évoquée en intro? → Diffusion de Rayleigh, diffusion par émission dans une direction aléatoire de la lumière par un processus spontané. Il vaudrait mieux ne pas en parler puisqu'il ne s'agit pas du même sens du mot "diffusion". En particulier, l'équation de la diffusion n'intervient pas dans ce contexte.

Remarques

- Problème de gestion du temps. Partie I trop longue. On peut sauter la démonstration du bilan d'énergie thermique puisqu'il se fait d'une manière analogue au bilan de quantité de matière. Parties II.C et II.D non traitées.
- Comme exemple d'intro parler plutôt du manche de la casserole sur le feu. La main posée sur la plaque fait plutôt appel à des notions de température de contact, la diffusion n'est pas évidente dans ce cas.
- La partie I manque de physique, elle est trop complexe, trop abstraite, il manque de physique. Donner des exemples : goutte d'encre dans l'eau, sucre dans le café (d'où la nécessité de mélanger), dopage de semi-conducteurs.
- Commencer par décrire une situation concrète pour introduire la diffusion de particules. On peut éventuellement montrer une manip avec un colorant qui diffuse dans l'eau.
- Le bilan de quantité de matière n'est pas bien amené. Il faut aussi plus insister sur les définitions de base, dire ce que représente dN , qu'il est positif si des particules sortent, ce qui est contre-intuitif. Expliquer clairement les signes dans les bilans.
- $\vec{j}_n = n\vec{v}$ est dangereux pour cette leçon.
- Il faut des exemples de sources de particules. Exemple typique : diffusion de neutrons dans l'uranium. Pour l'énergie thermique l'effet Joule (cf chapitre 3, exo 3.6 : fusible dans le Sanz), une réaction chimique non athermale ou une réaction nucléaire, transition de phase.
- Il faut parler du sens physique du signe – dans les lois de Fick et de Fourier : du plus concentré au moins concentré ou du chaud au froid.
- Tu n'as pas cité le fait que l'équation de diffusion est une équation aux dérivées partielles. Une conséquence importante est que la forme de la solution dépend des CI et des CL, alors que pour une équation différentielle, la forme de la solution est définie quelques soient les conditions initiales / au bord.
- Ne pas essayer de justifier l'hypothèse 1D dans le cas général (oublier le I.C).
- Garder en mémoire qu'un régime 1D ne renvoie pas forcément à un régime 1D en coordonnées cartésiennes : un régime 1D sphérique va faire intervenir les 3 coordonnées cartésiennes.
- Éviter l'abréviation "PPT" au tableau sans l'avoir introduite au préalable.

- Garder les questions de définition de la nature de l'énergie dont on fait le bilan en II.A pour les questions. Elle peut avoir plusieurs natures : si elle provient de réactions par exemple, l'énergie cinétique d'agitation thermique provient de l'énergie potentielle interne d'interaction microscopique (donc de l'intérieur du système : e_p diminue et e_c augmente), si elle vient de l'effet Joule alors il s'agit d'un travail cédé par le champ électrique extérieur du fait de son interaction avec la matière (donc l'énergie ne provient pas de l'intérieur du système dans ce cas)...
- Notation d_Ω lourde. On utilise plutôt δ pour noter un transfert / échange. Par exemple, δQ est un transfert mais dH est une variation. Donc remplacer tous les d_Ω par δ .
- En prépa, on utilise c pour la capacité calorifique massique, C_m pour la capacité calorifique molaire. Idem pour les autres grandeurs.
- Le coefficient de conduction thermique des isolants dépend de leur caractère cristallin / amorphe puisque les phonons vont véhiculer l'énergie d'agitation thermique efficacement dans un cristal. Pour un matériau amorphe, les liaisons ne sont pas très fortes, les vibrations sont moins bien transmises de proche en proche. Le diamant très bon conducteur thermique.
- Autre référence bibliographique : **Taine**, *Transferts thermiques*.