LP 18 - Phénomènes de transport

29 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

- ↗ Précis Bréal, Choimet, Thermodynamique → Pour le cours et la base
- ↗ Diu, thermodynamique → Pour aller plus loin en transport linéaire
- ↗ Guyon, Hulin, Petit, mécanique des fluides → pour bétonner
- ↗ Rieutord, mécanique des fluides → pour le gradient adiabatique
- ↗ Alloul, physique des électrons dans les solides → inspiration pour la loi de Wiedemann-Franz
- ↗ Simon, introduction to solid state physics → pour la culture autour de Wiedemann-Franz
- ↗ www.mirjamlessmer.com/2018/08/24/experiment-double-diffusive-mixing-salt-fingering/ → double diffusion
- ↗ Wikipedia (français, anglais) → bons articles sur le transport en théorie cinétique des gaz, le gradient adiabatique, la culture en annexe.

Table des matières

1	Guide de lecture	2
1.1	Choix effectués	2
1.2	Suggestions de changement	2
1.3	Remarques sur la correction	2
2	Annexe	6
2.1	Généralités sur le transport	6
2.1.1	Introduction et cadre de travail	6
2.1.2	Equations de conservation	6
2.1.3	Modes de transport	6
2.2	La diffusion	6
2.2.1	Exemples et applications	6
2.2.2	Propriétés de l'équation de diffusion	6
2.2.3	Analogies	7
2.2.4	Modèles probabilistes de la diffusion	7
2.3	Transport thermique	7
2.3.1	Modes de transfert thermique	7
2.3.2	Loi phénoménologique de Fourier	7
2.3.3	Etablissement de l'équation de diffusion	8
2.3.4	Régime stationnaire	8
2.3.5	Conditions aux interfaces	8
2.3.6	Mesure de conductivité thermique	8
2.4	Transport de particules	8
2.5	Culture	9
2.6	Phénomènes thermoélectriques	9
2.7	Compétition entre phénomènes de transport	10
2.8	Instabilité convective	10
2.8.1	Gradient adiabatique et critère de Schwarzschild	10
2.8.2	Couches d'inversion	10
2.8.3	Convection humide	10
2.8.4	Double diffusion	10
2.8.5	Mixing length theory	11
2.8.6	Convection de Rayleigh-Bénard	11

1 Guide de lecture

On a rédigé le plan et les calculs sous forme manuscrite électronique. Il se trouve en fin de document. On a fait une liste des manip possibles qu'on a trouvées. On a présenté la diffusion de l'ammoniac dans un tube et la double diffusion (la convection avec la sciure de bois mais on regrette). En annexe, on a mis une annexe qui est le résultat du fichage de la biblio pour la préparation de la leçon, ce qui peut être utile pour les questions.

1.1 Choix effectués

Par rapport aux années précédentes, on a fait quelques choix.

- Il est pas mal de présenter une résolution de l'équation de diffusion. Souvent, on considère le cas stationnaire et on trouve un profil linéaire, pour ensuite enchaîner sur la notion de résistance thermique... Au lieu de cela, on a préféré résoudre le milieu infini 1D par transformée de Fourier. Le calcul a priori compliqué dans l'espace réel en est grandement simplifié.
- Le calcul de la loi de Wiedemann-Franz s'inspire de celui effectué dans le Alloul, mais son expression de Δu est difficilement compréhensible/justifiable. On a proposé une approche alternative, plus rigoureuse à notre avis.
- On est tombé sur le blog www.mirjamglessmer.com/2018/08/24/experiment-double-diffusive-mixing-salt-finger/ d'un prof qui adore la double diffusion (les doigts de sel). On a trouvé cool de l'expliquer qualitativement avec son schéma et de le montrer en live (protocole plus bas)

Illustration de la double diffusion

On remplit une des nombreuses cuves en verre de la collection avec de l'eau du robinet. Dans un bécher, on mélange du colorant (on avait pris rouge) avec de l'eau chauffée à la bouilloire, mais pas bouillante. A l'aide d'une pipette, on introduit le plus délicatement possible l'eau chaude colorée à la surface de la cuvette. En attendant un peu, on voit se former des doigts.

Attention il ne faut pas que l'eau soit bouillant bouillante, cela ne marchera pas. En faisant bouillir l'eau en début de leçon, en laissant reposer puis en l'utilisant à la fin, l'eau a la bonne température. Il faut aussi introduire le plus délicatement possible le colorant sinon on pourrait croire que les doigts viennent de la manière d'injecter. **Technique alternative** Le blog en biblio propose des techniques alternatives, qu'on a essayé pendant longtemps sans succès.

1.2 Suggestions de changement

On propose des suggestions de changement pour le plan

- Le plan est long en l'état, pour finir sereinement, on pourrait mettre l'équilibre thermodynamique en prérequis.
- Pour alléger les calculs, on peut faire Wiedemann-Franz en 1D comme le fait Ascroft.
- On pourrait placer la conduction thermique en prérequis, comme si on faisait le cours à des élèves qui connaissent déjà un peu la diffusion (des élèves sortant de MP). Cela justifie d'aller un peu plus vite et de présenter des notions plus avancées comme la résolution par TF.

1.3 Remarques sur la correction

Un des correcteurs de la leçon n'a pas apprécié le contenu de la leçon, en jugeant le contenu "hors-programme", notamment le calcul de transformée de Fourier, la loi de Wiedemann-Franz (utilisation d'une distribution de vitesses) ou encore la dérivée particulière.

Après réflexion, nous ne comprenons pas ces remarques : la transformée de Fourier est utilisée dans la leçon de diffraction, la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann est utilisée pour l'étude du gaz parfait, et la dérivée particulière est de la mécanique des fluides de base.

Nous avons demandé un second avis à Jérémy Ferrand, qui nous a rassuré quant au niveau du contenu de la leçon, qui se place niveau L3, mais qui se place bien du cadre de l'agreg. Pas de risque à ce niveau là semble-t-il !

Passage

Prérequis

- Dérivée particulaire.
- Vecteur densité de courant.
- Théorème de l'équipartition.
- Conduction électrique : modèle de Drude, effet de peau.
- Transformée de Fourier.
- Thermodynamique : fonctions d'état et transformations.

Questions

- Défendre les prérequis et le niveau de la leçon (cf. commentaires)
- Qu'est ce qu'une loi phénoménologique ? Une loi sans base théorique. Autre chose que les lois phénoménologiques ? Les lois fondamentales (conservation de l'énergie et de l'impulsion par exemple).
- Comment expliquer à un élève que la loi de Fourier est logique ? Le transfert de chaleur doit se faire du chaud vers le froid, comme en thermodynamique à l'équilibre. Pour la dépendance en T , le plus simple c'est une dépendance en gradient.
- Pourquoi l'équilibre thermodynamique local est nécessaire ? Car en thermodynamique à l'équilibre, $T(\vec{r}, t)$ n'existe pas.
- Définition simple du libre parcours moyen ? Distance moyenne qu'une particule parcourt entre deux collisions.
- Autre exemple en physique où on définit une échelle mésoscopique ? En mécanique des fluides, où on définit une particule de fluide.
- Qu'est-ce que le modèle de Drude et ses hypothèses ? Cf. cours électromag.
- Comment on peut donner ce qu'est la logique d'une équation de conservation ? Equilibrer la variation d'une grandeur dans un volume avec les flux sortants et rentrants.
- Pourquoi avoir fait la manip avec NH_3 ? Une bonne manip de diffusion de particule, on a bien un fluide un repos donc pas de convection, avec les papiers de phénophtaléine c'est bien visuel. Est ce que c'est important de mettre le tube horizontalement ? On découple l'influence de la gravité.
- A partir de quand c'est la convection ou la diffusion qui domine ? Faire une échelle d'odg. C'est toujours la convection qui domine si le fluide est un peu en mouvement.
- En dire un peu plus sur la diffusion de quantité de mouvement. Quand on touille un fluide il se met progressivement en mouvement global (pas seulement à la surface de touillage).
- Quel est l'analogie du courant pour le rayonnement thermique ? C'est le vecteur de Poynting, il "transporte" le champ em. C'est quoi la plus grosse différence avec la diffusion ? Se transporte dans le vide.
- La loi de Wiedemann-Franz est empirique ou théorique ? Empirique.
- Pourquoi l'atmosphère n'est pas stratifiée ? (je n'ai pas tout entendu : pour l'atmosphère, il faut de la convection pour le cycle de l'eau.)
- Modèle simple pour Wiedemann-Franz sans densité de probabilité ? Modèle 1D (cf. Guyon Hulin Petit, Aschroft).
- Limites du théorème de l'équipartition de l'énergie, quand est ce qu'il n'est pas valable ? A basse température, degrés de liberté gelés, par exemple capacité calorifique qui varie en paliers.
- Quelle est la notation employée pour une capacité massique ? Généralement en minuscule c , molaire C_m .
- Définition de la résistance thermique ? En stationnaire, le flux est proportionnel à la différence de température, on fait une analogie avec la loi d'Ohm. $U = RI$ donc $R_{th}\Phi = \Delta T$
- Pour la manip de convection, à quoi sert le coude ? Pourquoi montrer une manip de convection aussi simple si les élèves connaissent déjà la convection ? En vrai pas obligé de la mettre.
- Allure de la courbe de la température en fonction de l'altitude dans l'atmosphère ? Il y a deux inversions de température.

Commentaires des correcteurs

- Le niveau est trop haut par rapport à l'agrégation, n'est pas du niveau L3, notamment la dérivée particulière (*wtf?*), le calcul de transformée de Fourier, le calcul de Wiedemann-Franz avec les vitesses. *On ne comprend pas cette remarque. Les outils utilisés sont largement de niveau L3/sub-L3 et sont utilisés dans d'autres LP. Jérémy Ferrand est d'accord avec nous, cf. paragraphe de début de document*
- Trop de calculs. *On pourrait faire Wiedemann-Franz en 1D pour alléger*
- Mettre la partie en doigts de sels en valeur.
- Les diapos défilent trop vite.

Liste de manips/trucs à projeter

Trucs à projeter

- Vidéo des nuages pour illustrer l'advection : <https://www.youtube.com/watch?v=Wimkqo8gDZO>
- Code python de la banque de Montrouge pour la diffusion <http://ressources.agreg.phys.ens.fr/ressources/>
- Diffusion de colorant <https://www.youtube.com/watch?v=xiEMIkfrXwA>

Manips

- Diffusion de particules gazeuses d'ammoniac (poly 2018, <https://www.youtube.com/watch?v=xM3LRP9ynYk>)
- Conductisquepe. On constate que plus le front avance, moins il avance vite. En effet $L \propto \sqrt{Dt}$. Pourquoi les cristaux liquides changent de couleur? La phase nématique hélicoïdale (ou phase cholestérique) où la direction d'orientation des batonnets tourne de plan en plan est caractérisée par le pas "cholestérique", c'est-à-dire la distance entre deux couches parallèles, une fois que les molécules ont fait un tour complet sur elles-mêmes, de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde du domaine visible. Elle a pour propriété de réfléchir de façon sélective la lumière selon les conditions de Bragg de la diffraction. **Application** : couleur irisée des scarabées, matériaux thermochromes.
- Diffusion de quantité de mouvement dans le glycérol.
- Focalisation d'un lampe sur un thermomètre.
- Expérience de double diffusion www.mirjamglessmer.com/2018/08/24/experiment-double-diffusive-mixing-salt-f
On a pas réussi à faire marché la technique donnée, on a utilisé des pipettes à la place (cf. plus haut)

Banque de questions

- A quelle condition on est en régime quasi-stationnaire lors de la diffusion de la chaleur? $\tau \gg L^2/D$
- Pourquoi c_p au lieu de c_v dans l'équation de la chaleur? Dans la théorie cinétique des gaz et la loi de Wiedemann-Franz? Le système fermé auquel on applique le premier principe peut avoir une température donc un volume variable mais sa pression est constante. Dans la théorie cinétique des gaz, on considère une enceinte fermée de volume fixe,
- Qu'est-ce qu'un pont thermique? Endroit où il y a une baisse de résistance thermique donc une fuite de chaleur. Par exemple le cadre autour du double vitrage.
- Comment faire en pratique pour savoir où se trouvent les pertes thermiques? Caméra thermique, qui fonctionne par mesure du rayonnement du corps noir, dans l'IR à température ambiante.
- Quel est l'isolant idéal? Le vide.
- Si on considère une maison avec une fenêtre simple, comment lier la variation de température en fonction du temps? Bilan d'énergie sur l'air dans la maison.
- Quel est le lien entre rayonnement et température? Loi de Stefan.
- Pourquoi l'eau monte quand on chauffe? Sa densité diminue. La densité de l'eau liquide diminue toujours avec la T? Non, pas entre 0 et 4 degrés Celsius.

- Qui est Fourier ? Mathématicien et physicien français. Séries (trigonométriques) de Fourier pour la résolution de l'équation de la chaleur. Théorie analytique de la chaleur (1821).
- Pourquoi le sodium liquide est dangereux ? Réaction d'oxydoréduction entre l'eau et le sodium qui produit du dihydrogène et de la soude.
- Sur un double vitrage, que se passe-t-il s'il y a un rayonnement ? Effet de serre.
- Est-ce que c'est de la diffusion qui régit le mouvement des charges ? Existence de la migration (présence d'un champ de force) en plus de la diffusion.
- Autre grandeur que conductivité thermique pour comparer la sensation de froid/chaud pour deux matériaux différents à la même température ? Effusivité, théorème du contact thermique.
- Équivalent de la résistance thermique pour un corps noir ? Est-ce possible ?
- Sur la réversibilité, qu'en est-il pour Schrödinger ? Renserver le temps revient à conjuguer la solution. Comme c'est le module au carré qui compte, c'est la même solution physique donc elle est renversible.
- pourquoi avoir utilisé le 1er principe industriel pour le calcul du débit ? Peut-on faire autrement ? Le signe - dans la loi de Fourier traduit-il l'irréversibilité de la diffusion ? Est-il vrai qu'on respire au quotidien le même air que César au moment de sa mort ? Est-ce que la couche limite thermique domine vraiment le refroidissement de la soupe quand on souffle dessus ?
- Comment prendre h pour récupérer la continuité de T ? Du coup ça fait une résistance infinie en série ? PFF ! Vous avez dit conducto-convectif ? Commenter le phénomène et la dépendance avec la vitesse du fluide ? Dessiner les lignes de vitesses près de la vitre. On a parlé de conducto-convectif ? En fonction du milieu, qu'est-ce qui domine ? Pourquoi est-il important d'isoler aussi le toit des raisons ? Il a fait quoi d'autre Fourier ? Expliquer pourquoi c'est une bonne idée. Si il ya des forces, on fait comment ? La convection, c'est quelle force ? Pourquoi ne pas mettre le terme à droite ? Dans la conservation, vous avez pris un volume constant, on fait quoi si le fluide est compressible ? Des forces dont vous avez parlé, y en a-t-il qui sont surfaciques ? Dans chaque cas, quel est le moteur du transport ? Et qu'est-ce qui est transporté ? Et dans les autres cas ? Vous connaissez Onsager ?
- A quelle condition on est en régime quasi-stationnaire lors de la diffusion de la chaleur ? Si on met une merguez au four, quelle taille caractéristique il faut prendre pour estimer le temps de cuisson par diffusion ? Comment on fait pour résoudre numériquement l'équation de la chaleur si une solution analytique n'est pas possible ? Est-ce que ça a un intérêt de montrer ça à des élèves ? Est-ce que la résistance thermique dépend de la géométrie du matériau ? Comment la calculer dans le cas cylindrique ? Quelle température doit être prise en compte dans la loi de Stefan dans le cas du Dewar ? **Supposons que dans notre Dewar, on rajoute un dispositif qui fait passer un courant électrique constant à travers les parois. Comment modéliser le nouveau schéma électrique équivalent ?** Et si le courant n'est imposé qu'à travers une des deux parois métalliques ? Plus des questions sur mes conventions d'orientation et notations.
- Quelles sont les conditions pour pouvoir définir un équilibre thermodynamique local ? Quelle condition doit vérifier le lpm pour que l'approximation linéaire soit valable dans votre modèle microscopique ? (J'avais présenté le modèle de Drude-Sommerfeld du Aschcroft (p.7) pour la conduction thermique des métaux). À quoi est due la thermalisation des électrons après chaque choc dans les solides ? Est-ce que le concept de résistance thermique est généralisable à tous les phénomènes de transport, quel est son analogue dans les écoulements visqueux ?
- l'équation de diffusion est-elle généralement simple à résoudre ? combien de conditions aux limites et initiales faut-il ? allure des solutions typiques ? - combien d'ordres de grandeur pour la conductivité y a-t-il entre bon et mauvais conducteur thermique ? électrique ? - analogie avec le transport électrique pour Fourier ? - loi d'ohm est-elle démontrable ou phénoménologique ? **comment montrer l'irréversibilité du phénomène autrement qu'en renversant le temps ? modèle microscopique de la diffusion ? l'entropie créée est en gradient de T au carré** - l'énergie thermique dans le bilan d'énergie c'est quoi ? U ? H ? autre ?
-

Commentaires

- Penser à rappeler la dimension des grandeurs (notamment j).
- Faire des schémas pour les trois types de transport

2 Annexe

2.1 Généralités sur le transport

2.1.1 Introduction et cadre de travail

Les phénomènes de transport sont des phénomènes hors-équilibre, qui peuvent constituer le régime transitoire qui amène jusque l'équilibre.

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL) permet de définir les valeurs des champs de température, pression, densité etc. sur des volumes mésoscopiques à l'équilibre thermodynamique, mais pas nécessairement à l'équilibre avec leur environnement. Il doit y avoir une séparation d'échelle : le temps d'évolution des grandeurs doit être petit devant le temps de relaxation vers l'équilibre/temps de collision $\tau_{ev} \gg \tau_{relax}$. L'échelle mésoscopique doit être grande devant le libre parcours moyen. **ODG**: gaz parfait $\tau \sim 10^{-9}$ s, électrons dans un métal $\tau \sim 10^{-14}$ s. Mais si le gaz est trop dilué et le libre parcours moyen est de l'ordre de la taille du récipient, ce système ne peut jamais être considéré être dans l'ETL.

2.1.2 Equations de conservation

Grandeur conservée : grandeur extensive constante pour un système isolé.

L'équation de conservation est universelle. Schématiquement, stockage = transfert + production.

Exemples : conservation de la masse en MF, conservation de la charge en EM, conservation de l'énergie (toujours), de quantité de mouvement. Le nombre de particule est conservé sauf s'il y a des réactions (chimiques ou nucléaires).

Conservation de la probabilité : pour la particule libre quantique $\partial_t |\psi|^2 + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$

Pour fermer le système d'équation, il faut lier la grandeur conservée à son vecteur de densité de flux $\vec{j}$ *i.e.* une équation de constitution. L'expression linéaire de $\vec{j}$ est généralement phénoménologique, généralement valable pour (i) de faibles écarts à l'inhomogénéité et sur des volumes mésoscopiques, sinon la loi n'est plus linéaire (ii) pour des gradients de densité variant moins vite que le temps de collision, sinon il y a retard. (iii) Si le coefficient est scalaire, on a fait une hypothèse d'isotropie. Le signe du coefficient devant $\vec{j}$ traduit une loi de modération qui tend vers l'homogénéisation.

Le terme source volumique peut être : réactions chimiques (enthalpie de réaction), désintégrations radioactives, moteur/turbine pour la quantité de mouvement, interactions à longue distance : interaction EM ($\vec{j}_e \cdot \vec{E}$) ou gravitationnelle.

2.1.3 Modes de transport

- Advection : entraînement par le milieu. Ex : touiller sa soupe, convection thermique.
- Convections : convection naturelle (gradient de température) et convection forcée (advection, ventilateur, pompe).
- Diffusion : due au mouvement microscopique de la matière, ayant lieu sans entraînement par le milieu. Ex : conduction de chaleur dans un matériau solide. Conduction électrique.
- Rayonnement, uniquement pour l'énergie (d'origine électromagnétique). Ex : le soleil.

2.2 La diffusion

2.2.1 Exemples et applications

Sirop dans un verre d'eau, diffusion d'une odeur dans l'air, diffusion des ions dans les piles et électrolyseurs, diffusion d'impuretés pour doper les semi-conducteurs, diffusion de neutrons dans les réacteurs nucléaires.

2.2.2 Propriétés de l'équation de diffusion

L'équation de diffusion est une équation aux dérivées partielles. Il faut spécifier des CI et des CL pour avoir un problème bien posé.

L'équation de diffusion est linéaire, ce qui rend valable de théorème de superposition et justifie une analyse de Fourier. Noyau de la chaleur et fonctions de Green.

L'équation de diffusion est irréversible, à cause de la présence de la dérivée temporelle d'ordre impair. Le temps et l'espace ne jouent pas des rôles symétriques, contrairement à l'équation de d'Alembert. On peut le voir en constatant que si $T(x, t)$ est solution, $T(x, -t)$ n'est pas solution ou encore avec un calcul d'entropie pour la diffusion thermique. L'irréversibilité est aussi directement visible sur l'expression de $\vec{j}$ où le $\vec{j}$ est inversé par renversement du temps mais pas $\vec{\nabla} T$ par exemple.

En régime stationnaire, $\text{div} \vec{j} = 0$ donc le vecteur densité de courant est à flux conservatif. Dans le régime linéaire, le scalaire transporté vérifie l'équation de Laplace $\Delta T = 0$. On peut définir des analogues de la résistance électrique. Par exemple, $I \leftrightarrow \phi$, $\Delta V \leftrightarrow \Delta T$, résistance thermique $R_{th} = L/\kappa S$ en volume, $R_{th} = 1/hS$ à une interface, résistance hydrodynamique. Loi des noeuds ($\text{div} \vec{j} = 0$). Association en série et en parallèle.

Evolution du nombre/moyenne/variance de la distribution de particules. On les définit par des intégrales $N = \int n(x)dx$, $\bar{x} = \int xn(x)dx$, $\bar{x}^2 = \int x^2n(x)dx$. On obtient leur évolution temporelles avec des expressions intégrées spatialement de l'équation de diffusion, en utilisant des ipp.

L'équation de diffusion n'est pas invariante par transformation galiléenne car la dérivée temporelle ∂_t ne l'est pas (un terme en $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T$ apparaît. Mais l'équation d'advection diffusion $DT/Dt = D_{th}\Delta T$ l'est car la dérivée particulaire l'est.

2.2.3 Analogies

Domaines de la physique où on trouve une équation de diffusion : diffusion thermique, diffusion de particules, diffusion de quantité de mouvement (viscosité), conduction électrique en ARQS (courant de déplacement négligé) : équation de diffusion pour $\vec{E}$ et $\vec{B}$, $D = 1/\sigma_0\mu_0\mu_r$. Attention, l'équation de conservation de la charge ne mène pas à une équation de diffusion pour ρ .

L'équation de diffusion ne dépend que d'un seul paramètre D , ce qui rend l'analyse dimensionnelle instructive. Estimation du temps/distance de diffusion par analyse dimensionnelle $\tau \sim L^2/D$. Ainsi, une dinde deux fois plus grosse qu'un poulet met environ quatre fois plus de temps à réchauffer. A comparer avec les phénomènes propagatifs où il y a proportionnalité $t = d/c$. On peut aussi estimer l'épaisseur de peau $D = \delta^2\omega$. Lien avec le microscopique : $D = v_{quad}l_p$.

Effet de peau commun aux différents domaines. Effet de peau thermique : utilisé pour les caves qui sont assez profondes pour ne pas sentir le forçage des cycles jour/nuit $\delta(1\text{jour}) = 14\text{cm}$. Pour le forçage des saisons $\delta(1\text{an}) = 6\text{m}$. NB : à une profondeur de 7m, il y a un déphasage de π avec la surface, il fait plus chaud en hiver qu'en été (cf. Sanz).

Les lois empiriques de $\vec{j}$ peuvent souvent être approximées théoriquement par les coefficients de diffusion qui sortent de la théorie cinétique des gaz (cf. wiki anglais).

En régime stationnaire, on peut définir la résistance électrique, résistance thermique, résistance en hydrodynamique stationnaire pour l'écoulement de Poiseuille (l'intensité est le débit, la tension est la différence de pression). Ces expressions sont aussi valables en régime quasi-stationnaire ($\tau_{ev} \gg \tau_{diff}$).

2.2.4 Modèles probabilistes de la diffusion

Interprétation/modèle probabiliste de la diffusion comme une marche aléatoire. On peut évaluer le coefficient de diffusion associé en fonction du libre parcours moyen et de la vitesse quadratique moyenne.

Modèle de Einstein (1905). Saut de puce à une dimension. Les particules peuvent faire des sauts de Δ avec une densité de probabilité $p(\Delta)$ tous les intervalles de temps τ . Alors $dxn(x, t+\tau) = dx \int n(x-\Delta, t)p(\Delta)d\Delta$. En faisant des développements de Taylor et en utilisant que la moyenne de l'amplitude des sauts Δ est nulle, on retrouve l'équation de diffusion avec $D = 1/2\tau Var(\Delta)$. (cf. Choimet p119)

Modèle de Langevin (1908) : force aléatoire $F(t)$ variant sur une échelle courte qui traduit les fluctuations et une force de frottement fluide qui traduit la dissipation. En moyennant l'équation d'évolution de l'énergie cinétique $u(t) = d/dt(x(t)^2)/2$, en supposant que $x(t)$ et $F(t)$ sont décorrélés et que la vitesse quadratique moyenne est constante, on obtient que u tend vers une valeur finie aux temps longs, donc que $x^2(t)$ croît linéairement en temps. Le coefficient directeur est lié au coefficient de diffusion : en prenant comme force dissipative la force de Stokes et comme vitesse quadratique moyenne $3kT/m$, on obtient la relation d'Einstein (cf. Choimet p118).

Si la marche aléatoire a des effets de mémoire, on parle de diffusion anormale : superdiffusion $\langle d^2 \rangle^{1/2} \propto t^\alpha$, $\alpha > 1/2$ sous-diffusion $\alpha < 1/2$.

2.3 Transport thermique

2.3.1 Modes de transfert thermique

La convection accompagne les mouvements macroscopiques du fluide (cellule de Rayleigh-Bénard). La conduction est due au mouvement microscopique de la matière et est généralement masquée par la convection dans les fluides, on l'observe plus facilement dans les solides. Le rayonnement ou rayonnement électromagnétique est le mode qui peut avoir lieu dans le vide. ($\phi \propto T^4$, rayonnement du soleil, micro-ondes, feu de bois, bronzage, photosynthèse).

2.3.2 Loi phénoménologique de Fourier

Densité de flux thermique $\delta Q = \vec{j}_Q \vec{dS} dt$. Loi phénoménologique de Fourier. Le signe est conforme au 2e principe de la thermodynamique : le transfert se fait des zones chaudes aux zones froides. Valable au voisinage de l'équilibre, dans le cadre de faibles écarts à l'homogénéité. Le coefficient est un scalaire si le milieu est isotrope, un tenseur s'il est

anisotrope (ex : graphite). Conductivité thermique en W/m/K. **ODG:** Métaux : cuivre 400 W/m/K, acier 15 W/m/K. Solides non-métalliques : bois, béton, verre 1 W/m/K. Gaz : 0.02 W/m/K dans les cntp. Les matériaux poreux (laines de verre, polystyrène expansé) sont de bons isolants thermiques grâce à l'air piégé dans les pores. Les métaux sont de bons conducteurs car l'essentiel de la conduction thermique est réalisée par les électrons de conduction. On comprend pourquoi les ustensiles de cuisine sont en bois et la casserole en cuivre (autrefois) et pas l'inverse. Application du caractère isolant des gaz : double vitrage avec des gaz inertes (Argon), vase Dewar, laine de verre. Dans les métaux, $\kappa \propto T$ (loi de Wiedemann-Franz) donc il faut faire attention à la dépendance en température. Les nombres de Lorenz anormaux viennent de la contribution des photons à la conductivité thermique.

Les métaux liquides ont une haute conductivité. Le sodium liquide est utilisé comme fluide caloporteur dans les centrales nucléaires.

2.3.3 Etablissement de l'équation de diffusion

Equation de diffusion thermique : premier principe de la thermodynamique appliqué à un sous-système élémentaire. Problème : la conservation de l'énergie relie énergie et son courant mais la loi empirique de Fourier relie courant de chaleur à température. On distingue deux cas (cf. Diu) (i) volume extérieur constant. Comme la température est variable, le volume d'un sous-système l'est aussi donc il faut calculer le travail des forces de pression donc $p(\vec{r}, t)$ lors de l'application du premier principe. C'est plus compliqué, un terme en $(C_p - C_v)div\vec{u}$ apparaît (cf. Landau Lifshitz Elasticité p150). (ii) pression extérieure constante. Le volume d'un sous-système est constant mais comme la pression est uniforme égale à celle de l'environnement *i.e.* l'équilibre mécanique est réalisé, on peut relier $\delta Q = dH$ et $\partial H/\partial T)_{P,N} = C_p$. On doit choisir dx grand devant le libre parcours moyen, dt grand devant le temps de collision *i.e.* de manière mésoscopique. **ODG:** de diffusivité thermique dans le Sanz ou sur wikipedia. En général $\sim 10^{-5} - 10^{-7}$ pour toutes les phases. La diffusion thermique est en général plus efficace que la diffusion de particules.

2.3.4 Régime stationnaire

En régime permanent, le flux est indépendant du temps, ce qui permet de calculer $j(r)$ (ex : $\phi_0 = 4\pi r^2 j(r)$) donc d'avoir une équation différentielle sur $T(r)$.

2.3.5 Conditions aux interfaces

Interfaces. Cas d'un interface solide-solide. A une interface, la continuité du flux thermique ϕ traduit la conservation de l'énergie $div\vec{j} = 0$ (considérer le flux à travers des cylindres dont la hauteur donc le flux latéral et le flux total tendent vers 0, cf. Sanz p134). Dans le cas d'un contact parfait, *i.e.* pas de couche d'air entre les solides, on peut supposer la continuité de la température. Cas d'un interface solide-fluide. Loi empirique de Newton $\kappa\partial T/\partial x(x = 0) = P_{surf} = h(T(x = 0) - T_\infty)$. Plus h est grand, plus le contact se rapproche d'un contact parfait. Pour une paroi adiabatique, le flux est nul.

2.3.6 Mesure de conductivité thermique

Deux catégories : stationnaire et transitoire. (i) Méthode du fil chaud transitoire (THW) : temps de mesure court (1s) pour minimiser les effets de convection. La sonde du THW est constituée d'un fil chauffant immergé dans l'échantillon à mesurer. Ce fil est chauffé à l'aide d'une source de courant continu et l'élévation de la température est enregistrée via le changement de résistance électrique du fil. On trace $T(\ln(t))$ et la pente donne la conductivité thermique. (ii) Méthode laser flash (indirecte) mesure le coefficient de diffusion en envoyant des pulses laser sur la face avant du disque et en mesurant la température à l'arrière. (iii) Méthode $3 - \omega$. Un fil chauffer chauffé par effet Joule et la mesure de résistance donne sa température. Un courant I (entrée) à fréquence ω donne une puissance Joule à 2ω donc une résistance fluctuant à 2ω . La mesure de la tension $U = RI$ (réponse) va donner une harmonique à ω et à 3ω . Le diagramme de Bode donne la conductivité thermique.

La conductivité thermique du diamant est exceptionnelle, ce qui explique pourquoi il paraît si froid au toucher. Dans un cristal isolant électrique comme le diamant, la conductivité thermique est assurée par les vibrations cohérentes des atomes de la structure, les phonons. Les liaisons covalentes fortes lui donnent une température de Debye élevée, donc beaucoup de modes de phonons excités à température ambiante.

2.4 Transport de particules

Coefficient de diffusion en m^2/s , par analyse dimensionnelle. Contrairement à la diffusion thermique, pas de conductivité λ et de coefficient de diffusion D_{th} séparés, il n'y a qu'un seul coefficient de diffusion de matière. En principe, il dépend de la concentration. **ODG:** gaz $10^{-6}m^2/s$ à $10^{-4}m^2/s$, liquide $10^{-12}m^2/s$ à $10^{-8}m^2/s$, solide $10^{-30}m^2/s$ et $10^{-16}m^2/s$. P/Al/Ga dans Si 10^{-16} .

C'est lent. Quand un odeur diffuse c'est souvent à cause des mouvements hydrodynamiques.

Relation d'Einstein (1905) $D = k_B T / 6\pi\eta Rv$. Démonstration (i) Modèle de Langevin avec une dissipation visqueuse de Stokes. (ii) $n(x)$ donné par l'équilibre statistique $n(x) = n_0 e^{fx/k_B T}$ où $-f$ est une force de dérive est $-fx$ son potentiel. On équilibre $\vec{j} = -Ddn/dx = -Dnf/k_B T$ et $\vec{j} = nv_{lim} = nf/6\pi\eta Rv$. D'où le résultat.

Dans un solide, le coefficient de diffusion suit souvent une loi d'Arrhenius.

Pour un gaz qui diffuse dans lui même avec des isotopes, on parle d'autodiffusion.

2.5 Culture

Géothermie. Puissance volumique due à la désintégration des éléments radioactifs $P = 10\mu W/m^3$.

Transport de l'entropie. Pour une transformation réversible, $dS = \delta Q/T$, d'où $\vec{j}_s = \vec{j}_q/T$ où $\vec{j}_q$ est le vecteur densité de flux de chaleur/thermique. De manière générale, si $ds = \sum_i a_i dx_i$ où a_i sont les variables conjuguées ou affinités des x_i , le vecteur densité de flux d'entropie s'exprime $\vec{j}_s = \sum_i a_i \vec{j}_{x_i}$. Si les x_i sont des grandeurs conservées, en développant $\partial_t s + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s$, le terme en $\sum_i a_i \partial_t x_i + a_i \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{x_i}$ s'annule, il reste le terme source de l'entropie qui est $\sigma = \sum_i \vec{j}_{x_i} \cdot \vec{\nabla}(a_i)$. Par exemple avec $x_i = u$, $\sigma = \vec{j}_q \cdot \vec{\nabla}(1/T) > 0$, positive pour un milieu vérifiant la loi de Fourier (car $\vec{\nabla}(1/T) = -\vec{\nabla}(T)/T^2$. (cf. corrigé de l'épreuve A2 de Eric Brillaux).

Transport de l'énergie interne. Comme pour des transformations sans travail $du = Tds + \mu dn$, le vecteur densité de courant s'écrit $\vec{j}_u = \vec{j}_q + \mu \vec{j}_n$.

Amortissement du son par conduction thermique. Parmi les trois équations de base de l'acoustique *i.e.* l'équation d'Euler, l'équation de conservation de la masse et la loi de Laplace, il faut changer la loi de Laplace pour tenir compte des échanges de chaleurs (transformations non adiabatiques, irréversibles). On la remplace par l'équation d'état du gaz supposé parfait : $p_0 + p_1 = R/M(\rho_0 + \rho_1)(T_0 + T_1)$ et on identifie les ordres pour avoir p_1 . Equation due à Pippard, avec $\square_s$ le d'Alembertien pour des transformations isentropiques et $\square_T$ pour le d'Alembertien isotherme : $\partial_t(\square_s \rho_1) = D_{th} \Delta(\square_T \rho_1)$ la propagation est imbriquée avec la diffusion. Aux limites $D \rightarrow \infty$ et $D \rightarrow 0$ on retrouve les équations de propagation isothermes et isentropiques. L'équation est linéaire, ce qui justifie la recherche d'une équation de dispersion. La partie imaginaire de k donne une longueur d'atténuation de 87m à 40kHz. Dans le domaine de l'audible, la diffusion a peu d'effet mais est plus important (quoique faible) dans le domaine des ultrasons. (cf. Choimet p132).

Instabilité convective. Gradient adiabatique. Critère de Schwarzschild. Fréquence de Brunt-Vaisala.

Tube de Kelvin (1872) avec sulfate de cuivre et eau pure dans un amphi de l'Université de Glasgow. Plus vieille manip de l'histoire toujours en train de tourner ?

La convection libre s'effectue bien plus rapidement que la diffusion. Pour analyser le transport diffusif, on peut se mettre dans des conditions de micropesenteur à bord des satellites artificiels. C'est de cette manière que le rôle de la diffusion dans les mécanisme de solidification (métaux, alliages) et de cristallisation à été mis en avant. (ref au dela de l'équilibre page 131).

La thermophorèse, ou thermodiffusion, ou thermomigration, ou effet Soret, ou encore, effet Ludwig-Soret correspond à la diffusion de particules dans un liquide ou un gaz qui cesse d'être homogène quand la température n'est pas la même partout. La poussière se dépose plus sur les surfaces froides que chaude : plus de poussière sur les objets métalliques. Purification de gaz dans l'industrie en les faisant circuler entre une paroi froide et une paroi chaude. Dans les liquides : dans les puits de pétrole, les constituants les plus lourds ont tendance à monter (en 2007, étude dans l'espace de la thermodiffusion du pétrole).

Kirkendall effect is the motion of the interface between two metals that occurs as a consequence of the difference in diffusion rates of the metal atoms. The effect can be observed for example by placing insoluble markers at the interface between a pure metal and an alloy containing that metal, and heating to a temperature where atomic diffusion is possible; the boundary will move relative to the markers. (cf wikipédia).

2.6 Phénomènes thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont thermodynamiquement réversibles, contrairement à l'effet Joule. L'effet Seebeck et l'effet Peltier sont deux manifestations du même effet (Peltier-Seebeck, analogie fem/courant induit en induction) alors que l'effet Thomson en est une extension.

L'effet **Seebeck** (1821) $\vec{j}_e = -\sigma(\vec{\nabla}V + S\nabla T)$ désigne l'existence d'une différence de potentiel apparaissant entre les deux jonctions de deux matériaux soumis à une différence de température aux deux jonctions (faire $j = 0$ en régime stationnaire). Dans la pratique, le coefficient Seebeck ne peut être mesuré que pour un couple de matériaux donc il faut disposer d'une référence, ce qui est rendu possible par la propriété des matériaux supraconducteurs d'avoir un coefficient Seebeck S nul. En effet, l'effet Seebeck est lié au transport d'entropie par les porteurs de charge au sein du matériau (électrons ou trous), or ils ne transportent pas d'entropie dans l'état supraconducteur. Application aux thermocouples, à l'utilisation de la chaleur dégagée dans les centrales $\rightarrow$ générateur thermoélectrique.

L'effet **Peltier** (1834) $\dot{Q} = (\Pi_A - \Pi_B)I$ désigne l'existence d'un flux de chaleur en présence d'un courant électrique. Application : moyen efficace et rapide de réfrigération, puisqu'une densité de courant suffisamment forte peut s'opposer

au gradient de température et donc pomper la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud, sans fluide caloporteur. Un module Peltier consiste en deux barreaux métalliques de coefficients Seebeck différents.

L'effet **Thomson** (1851) $P_{vol} = -\tau \vec{j}_e \cdot \vec{\nabla} T$ n'existe qu'en présence simultanée d'un courant électrique et d'un gradient de température et ne nécessite pas de jonction entre deux matériaux. C'est la version continue de l'effet Peltier et n'est significatif que si le coefficient Seebeck dépend significativement de la température.

Les relations de Kelvin relient les trois effets thermoélectriques : $\Pi = ST$ et $\tau = TdS/dT = d\Pi/dT - S$. Vient des relations d'Onsager.

2.7 Compétition entre phénomènes de transport

Le nombre de **Péclet** compare l'advection avec la diffusion de quantité de mouvement.

Le nombre de **Prandtl** compare la diffusion quantité de mouvement avec la diffusion thermique, et ainsi l'épaisseur des couches limites thermiques et visqueuse. Dans couche limite, la diffusion thermique/visqueuse domine alors qu'en dehors, c'est l'advection. **ODG**: dans les cntp, glycérol 1000, eau 7, air 0.7, mercure 0.015.

Le nombre de **Rayleigh** compare la conduction à la convection thermique. Valeur critique ~ 1700 pour des plaques horizontales. **ODG**: Manteau terrestre $10^6 - 10^8$.

2.8 Instabilité convective

Couplage entre l'équation de Navier Stokes et le bilan d'énergie à travers $\rho(T)$.

2.8.1 Gradient adiabatique et critère de Schwarzschild

Le gradient adiabatique est la valeur du gradient thermique pour laquelle l'entropie massique du milieu ne varie pas dans la direction du gradient thermique. La température ne dépend alors que de la pression, suivant une loi qui ne dépend que des propriétés thermodynamiques du milieu. Pour un milieu stratifié où la pression ne dépend que de l'altitude, c'est la valeur algébrique du vecteur gradient de température orienté vers la verticale. Calcul : on fait $dS(T, P) = 0$, et on applique les relations de Maxwell à $\partial S/\partial P)_T$ et $\partial S/\partial T)_P$, cas du gaz parfait $-dT/dz)_{ad} = g/c_{p, mass}$ (cf. wikipedia). Raccourci : pendant une telle transformation, l'enthalpie généralisée est constante car $Q = 0$ donc $c_{p, mass} m dT + mg dz = 0$ et donc $-dT/dz)_{ad} = g/c_{p, mass}$. **ODG**: atmosphère, croûte terrestre, étoiles (cf. wikipedia). Application au critère de Schwarzschild. Hypothèses : l'équilibre mécanique est beaucoup plus rapide que l'équilibre thermique, les transformations sont isentropiques, on considère un gaz parfait. Si on considère une parcelle de fluide qui subit une fluctuation de hauteur, lorsqu'elle monte, elle acquiert la pression du milieu et la température ainsi que la densité sont fixés par les lois de Laplace (on parle aussi de température potentielle). Si le gradient est super-adiabatique, le fluide sera plus chaud donc plus léger que son environnement (sauf pour l'eau entre 0 et 4 degrés) et continuera de monter. On distingue deux cas : (i) le gradient de température est sous-adiabatique, alors l'équilibre hydrostatique est stable. (ii) le gradient de température est super-adiabatique, le milieu est instable à la convection. En réalité, il faut dépasser un peu le gradient adiabatique pour vaincre la diffusion thermique et la diffusion de quantité de mouvement. C'est le cas du noyau externe de la Terre et des zones convectives des étoiles. Importance en météorologie.

Fréquence de Brunt-Vaisala de carré proportionnel à la différence entre le gradient de température et le gradient adiabatique.

2.8.2 Couches d'inversion

Couches d'inversion de température. Très stable, elle se comporte comme un couvercle pour la convection. Exemples de mécanisme : par advection verticale des masses d'air chaud ou encore l'inversion nocturne est une couche d'inversion due au refroidissement de l'air près du sol durant la nuit. Exemple : couche d'air pollué bloqué par une couche d'inversion, extension verticale des nuages limitée par la couche d'inversion.

2.8.3 Convection humide

Convection humide : quand l'air est humide et comporte des gouttelettes d'eau en suspension, les variations de température s'accompagnent d'une variation de la fraction massique d'eau liquide. La capacité thermique isobare massique n'est alors plus celle de l'air sec mais celle du mélange diphasé air-eau, plus élevée (en raison de la chaleur latente d'évaporation). Le gradient thermique tombe alors à des valeurs de l'ordre de 3 K/km.

2.8.4 Double diffusion

Convection en doigts de sel/double diffusive convection : lorsque deux types de gradients comme la température et la composition (penser concentration en sel) peuvent donner lieu à de la convection et ont des coefficients de diffusion différents. Si la stratification est due à celui de coefficient de diffusion le plus petit, l'équilibre est dit diffusif. Sinon,

l'équilibre est dit de type "finger" ou doigts de sel. Exemple : $D_{th} > D_{sel}$, si de l'eau chaude salée se trouve au dessus de l'eau froide fraiche, si de l'eau chaude descend, elle va diffuser sa chaleur plus vite qu'elle diffuse son sel, elle va devenir plus dense que le milieu (car plus froide) et donc couler encore plus, ce qui donne lieu à des structures en doigts. La géométrie des doigts dépend du nombre de Rayleigh. "Paradoxically, the fact that salinity diffuses less readily than temperature means that salinity mixes more efficiently than temperature due to the turbulence caused by salt fingers." Ce phénomène est essentiel au mélange vertical des océans, au transport des nutriments.

2.8.5 Mixing length theory

Mixing length theory (MLT) : le devenir du profil de pression en température est lorsqu'il est instable à la convection est très dur à calculer. Une parcelle de fluide qui s'élève va ensuite être déchiré par les instabilités de cisaillement et va se mélanger avec son environnement en déposant son excès en énergie interne. Ce processus est compliqué, mais dans en MLT, l'hypothèse est que toutes les parcelles accélèrent librement sur une distance fixe l_m pour se dissoudre abruptement, c'est la "mixing length".

2.8.6 Convection de Rayleigh-Bénard

Convection de Rayleigh Bénard (GHP p573). Cas particulier où le fluide est placé entre deux plaques de température différente. NB : si la surface du haut est libre, les roule de convections sont dûs à un effet thermocapillaire (Marangoni), c'est la convection de Bénard-Marangoni. Description de l'instabilité : $\Delta T < \Delta T_c$, les échanges thermiques sont diffusifs, le fluide est immobile, $\Delta T > \Delta T_c$ le fluide se met en mouvement et forme des rouleaux. Si on augmente encore plus la température, des phénomènes instationnaires et des fluctuations de température et vitesse apparaissent, chemin vers la turbulence. Paramètre important : nombre de Prandtl $Pr = \nu/\kappa$. On présente le cas $Pr \gg 1$ où l'équilibre des vitesses est rapide devant l'équilibre de la température. En comparant la poussée d'Archimède à la force de Stokes, on arrive à un nombre de Rayleigh critique (cf. GHP p578).