# L.P. 18 - Phénomène de transport.

Benjamin Marchetti

# Niveau : 2eme année CPGE

# Pré-requis Thermodynamique Electrocinétique Les 1001 questions en physique PC, Garing, Ellipse Thermodynamique, J-P Perez, Dunod H-prépa thermodynamique PC-PSI, Brébec, Hachette Thermodynamique, Diu, Hermann Dictionnaire Thermo, Quaranta, Pierron Exercices et pbs de thermodynamique, Galecki, Hermann Hydrodynamique physique, Guyon, EDP BUP n.944, Toutain (2012)

Leçon assez sympa. Il faut essayer de faire des manips jolies. Pour la deuxième partie on est pas obligé de re-détailler tous les calculs car c'est le même principe que ce qui a été développé dans la partie 1.

### Introduction

Certaines propriétés macroscopiques, telles que la diffusion moléculaires, la diffusion thermique, la conductivité électrique et la viscosité, peuvent être attribuées au transport de grandeurs physiques par les molécules. Ainsi, la diffusion moléculaire est due au transport du nombre de particules par unité de volume, la diffusion thermique au transport de l'énergie, la conduction électrique au transport de la charge électrique et la viscosité d'un fluide au transport de la quantité de mouvement.

Dans cette leçon nous allons nous intéresser à deux types de diffusion : la diffusion thermique et la diffusion moléculaire. Pour ces deux cas nous allons étudier les équations régissant les phénomènes et une application illustrant ces concepts.

# 1. Diffusion thermique

# 1.1 Mode de transport

Lorsque deux corps sont à des températures différentes, il y a un transfert thermique d'énergie du plus chaud vers le plus froid. On distingue trois modes de transfert thermique chacun régi par des lois bien spécifiques :

• La conduction (aussi appelée diffusion) est le transfert thermique qui intervient dans un milieu dont la température n'est pas homogène et qui ne s'accompagne pas, à l'échelle macroscopique, de mouvement de matière. Ce mode est prépondérant dans les solides. Un exemple générique consiste à prendre une tige métallique dont l'extrémité gauche est encastrée dans un four maintenant une température donnée (à l'image d'un manche de casserole). La conduction explique l'augmentation, au cours du temps, de la température de la partie droite du manche métallique d'une casserole posée sur le feu.

Au niveau microscopique l'agitation thermique des molécules (vibrations sur place pour un solide) peut se transmettre (en sens inverse du gradient de température) plus ou moins bien suivant la nature plus ou moins conductrice du milieu. Les métaux sont de bons conducteurs électriques.

• La convection est un transfert accompagné d'un déplacement macroscopique de matière, et concerne donc les fluides (liquides et gaz) et pas les solides. Par exemple l'eau dans une casserole chauffée par le fond se met en mouvement spontanément. Les particules de fluide (volume mésoscopique) proches du fond sont échauffées, elles deviennent moins denses et s'élèvent vers la surface à cause de la poussée d'Archimède. Arrivées en surface, elles sont refroidies par un environnement plus froid, leur densité augmente et elles repartent vers le bas. Le bilan est un transfert thermique dans l'eau plus efficace que la simple conduction.

De même l'air échauffé au contact d'un radiateur de chauffage central va s'élever et entraîner un phénomène de convection permettant une homogénéisation plus rapide de la température dans la pièce.

On peut aussi réaliser une convection forcée en provoquant une circulation artificielle du fluide : soufflerie d'un sèche-cheveux, circulation de l'eau dans un circuit de chauffage central.

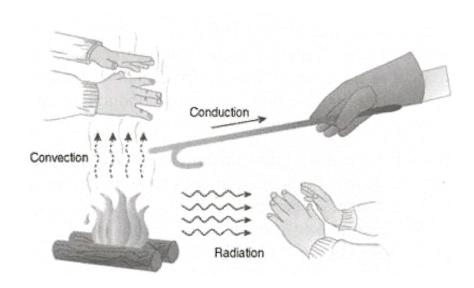
La convection forcée est un moyen efficace d'homogénéisation d'autre paramètres que la température, comme par exemple une concentration : en tournant son café avec une cuillère, on homogénéise, plus efficacement qu'avec la diffusion, la concentration en sucre.

• Ton corps émet un rayonnement électromagnétique qui transporte de l'énergie susceptible, entre autres, d'échauffer le corps qui la reçoit. Contrairement à la conduction et à la convection, le transfert par rayonnement peut s'effectuer dans le vide. Avec une modélisation, dite du corps noir, le spectre d'émission est continu et dépend de la température du corps ; il suit en particulier la loi de Wien qui relie la longueur d'onde  $\lambda_m$  pour laquelle le spectre émis est maximal et la température T par :

$$\lambda_m T \sim 3000 \mu m.K \tag{1}$$

Pour le corps humain à 37°C,  $\lambda_m \approx 10 \mu m$  est dans l'infrarouge et on parle de rayonnement thermique.

Un exemple d'adaptation du rayonnement au corps qui le reçoit, en vue d'un échauffement efficace est le rayonnement micro-onde ( $\lambda \approx 12cm$ ) des fours à micro-ondes, qui agit directement sur les molécules d'eau de l'aliment.



### 1.2 Hypothèse de l'équilibre thermodynamique local

On a définit en classe de prépa trois échelles de longueur :

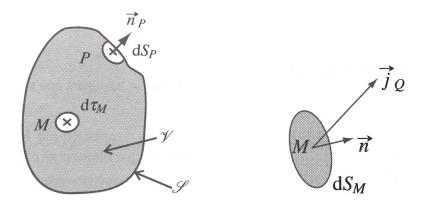
- l'échelle microscopique : la taille caractéristique  $\delta$  de cette échelle est la distance moyenne entre particules dans un liquide ou dans un solide et le libre parcours moyen des particules dans un gaz, les variations des grandeurs physiques comme la densité volumique de molécules sont gouvernées par le déplacement des molécules ;
- l'échelle macroscopique : la taille caractéristique de cette échelle est l'échelle de longueur L caractéristique du système étudié :
- l'échelle mésoscopique : c'est une échelle intermédiaire dont la taille caractéristique est très grande devant le libre parcours moyen et très petite devant l'échelle de longueur caractéristique du système étudié, c'est à dire  $\delta \ll d \ll L$ .

Le système macroscopique  $\Sigma$  étudié n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Une variable d'état quelconque Y (par exemple la pression, température, masse volumique) ne prend pas une valeur unique constante dans tout le système. Cependant, on peut diviser  $\Sigma$  en volume mésoscopiques pour lesquels Y a une valeur bien déterminée : il suffit que la taille des volumes mésoscopiques soit très inférieure à la distance caractéristique de variation de Y. Ceci permet de définir Y(M,t), valeur locale de Y en un point M du système, à l'instant t.

C'est l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local vue dans le premier chapitre de thermodynamique selon laquelle ces volumes mésoscopiques sont quasiment des systèmes thermodynamiques à l'équilibre. Le système hors d'équilibre  $\Sigma$  peut être dès lors être décrit, à l'instant t, comme une réunion de systèmes thermodynamiques à l'équilibre. Cette hypothèse sera valable si le déséquilibre n'est pas trop fort.

Rq: Voir plus en détail Diu page 462.

### 1.3 Flux thermique et vecteur densité



On considère un système thermodynamique  $\Sigma$  de volume V et délimité par une surface fermée S. Le flux thermique reçu de l'extérieur par le système  $\sigma$  à travers la surface élémentaire  $dS_P$  s'écrit :

$$d\Phi_{ext\to\Sigma} = \phi_{ext\to\Sigma}(P,t)dS_P \tag{2}$$

où  $\phi_{ext\to\Sigma}$  est le flux thermique surfacique qui s'exprime en  $W/m^2$ . Le flux thermique total reçu de l'extérieur par  $\Sigma$  est alors :

$$\Phi_{ext\to\Sigma}(t) = \iint_{P\in S} \phi_{ext\to\Sigma}(P,t)dS_P$$
 (3)

La puissance qui traverse une surface élémentaire s'écrit comme le flux d'un vecteur, appelé vecteur densité de courant thermique et noté  $\overrightarrow{j}_Q$  à travers cette surface. Soit une surface élémentaire  $d\overrightarrow{S}_M = dS_M \overrightarrow{n}$  orientée par le choix d'un vecteur normal  $\overrightarrow{n}$  et située en un point M. Le transfert thermique élémentaire à travers  $d\overrightarrow{S}_M$ entre les instants t et t+dt s'écrit :

$$\delta Q = \overrightarrow{j}_{Q}(M,t) \cdot d\overrightarrow{S}_{M}dt \tag{4}$$

Cette équation définit le vecteur densité de courant thermique  $\overrightarrow{j}$ . L'énergie se déplace dans la direction pointée par le vecteur  $\overrightarrow{j}_Q$ . Ainsi  $\delta Q$  est positif lorsque l'énergie traverse la surface dans le sens de  $\overrightarrow{n}$  et négatif dans le cas contraire. La définition (4) s'exprime de manière équivalente par :

$$\phi_{\overrightarrow{n}}(M,t) = \overrightarrow{j}_{Q}(M,t) \cdot \overrightarrow{n} \tag{5}$$

où  $\phi_{\overrightarrow{n}}(M,t)$  est le flux surfacique dans le sens du vecteur  $\overrightarrow{n}$ .

Soit une surface orientée S. Le flux thermique traversant S dans le sens vecteurs surface élémentaire  $d\overrightarrow{S}_P = dS_P \overrightarrow{n}_P$  est :

$$\Phi(t) = \iint_{P \in S} \phi_{\overrightarrow{n}P}(P, t) \cdot dS_P = \iint_{P \in S} \overrightarrow{j_Q}(P, t) \cdot d\overrightarrow{S_P}$$
 (6)

Le flux thermique à travers une surface est égal au flux du vecteur densité de courant thermique. Si la surface S est la surface fermée délimité le système  $\Sigma$ , le flux thermique reçu par  $\Sigma$  est :

$$\Phi_{ext\to\Sigma}(t) = - \iint_{P\in S} \phi_{\overrightarrow{n}p}(P,t) \cdot dS_P = - \iint_{P\in S} \overrightarrow{j}_Q(P,t) \cdot d\overrightarrow{S}_P$$
 (7)

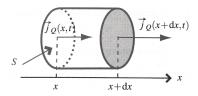
### Équation locale de bilan thermique

Considérons un milieu solide ou fluide au repos. Il n'y a pas de mouvement macroscopique de matière. On suppose que le matériau évolue à volume constante. Le milieu est caractérisé par sa masse volumique  $\rho$ , s a capacité thermique massique à volume constante  $c_v$  et sa conductivité thermique  $\lambda$ . Une éventuelle production d'énergie à l'intérieur du matériau est caractérisée par la densité volumique de puissance  $P_V(M,t)$ .

Le premier principe pour un échantillon de matériau s'écrit sous la forme :

$$dU = \delta Q + P_{prod}dt \tag{8}$$

car il ne reçoit pas de travail mécanique.



Soit un problème 1D : un cylindre de section S, de longueur dx et de volume  $d\tau = Sdx$ , noté  $\Sigma$  dans la suite, entre t et t+dt. dx choisi petit devant la distance caractéristique de variation de T(x,t) et dt petit devant sa durée caractéristique de variation. La variation d'énergie interne du système  $\Sigma$  entre les instants t et t+dt est :

$$dU = U(t+dt) - U(t) = \delta mc(T(x,t+dt) - T(x,t))$$
(9)

où  $\delta m = \rho S dx$  est la masse du système  $\Sigma$ . Au premier ordre en dxdt on a :

$$dU = \rho c S \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) dt dx \tag{10}$$

Le transfert thermique reçu par le système entre t et t + dt est :

$$\delta Q_x = \overrightarrow{j}_Q(x,t) \cdot (S\overrightarrow{u}_x)dt = j_Q(x,t)Sdt$$

$$\delta Q_{x+dx} = \overrightarrow{j}_Q(x+dx,t) \cdot (-S\overrightarrow{u}_x)dt = -j_Q(x+dx,t)Sdt$$
(11)

On remarque le signe moins : il s'agit du transfert thermique reçu par le système. Le transfert thermique total reçu par  $\Sigma$  est :

$$\delta Q_{ext\to\Sigma} = \delta Q_x + \delta Q_{x+dx} = (j_Q(x,t) - j_Q(x+dx,t))Sdt \simeq -\frac{\partial j_Q(x,t)}{\partial x}Sdxdt \qquad (12)$$

L'énergie produite dans le cylindre est :  $P_{prod} = P_V(x,t)Sdx$ . Le premier principe s'écrit finalement :

$$\rho c \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial j_Q(x,t)}{\partial x} = P_V(x,t)$$
(13)

En absence de sources internes on a :

$$\rho c \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial j_Q(x,t)}{\partial x} = 0 \tag{14}$$

Dans le cas tridimensionnel on a :

$$\rho c \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + \operatorname{div} \overrightarrow{j_Q}(M,t) = 0$$
(15)

On a trouvé l'équation de la conservation de l'énergie.

### 1.4 Loi de Fourier

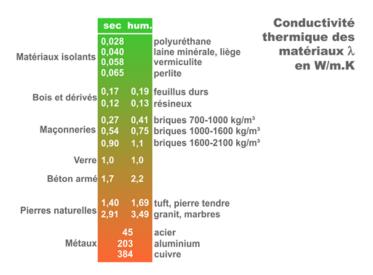
La loi de Fourier exprime une relation linéaire entre le vecteur densité de courant thermique et le gradient du champ de température T(M,t). Il s'agit d'une loi phénoménologique.

 $\overrightarrow{j}_{Q}(M,t) = -\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T(M,t) \tag{16}$ 

où  $\lambda$  est la conductivité thermique qui s'exprime en W/(m.K). Le signe moins traduit le fait que l'énergie est transportée, conformément au second principe de la thermodynamique des régions chaudes vers les régions froides.

Cette loi n'est plus valable si : le gradient de température est trop fort, si le gradient thermique varie trop rapidement dans le temps, si la conductivité thermique dépend de la direction de l'espace.

La conductivité thermique traduit la capacité d'un matériaux à transférer le flux de chaleur.



# 1.5 Équation de diffusion

En combinant la loi de Fourier et l'équation traduisant le bilan énergétique on obtient une équation au dérivée partielle vérifiée par la température (en 1D) :

$$\rho c \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + P_V(x,t)$$
(17)

C'est l'équation de la diffusion thermique unidimensionnelle avec terme source. Dans le cas d'une géométrie quelconque sachant que  $\operatorname{div}(\overrightarrow{grad}) = \Delta$ :

$$\rho c \frac{\partial T(M,t)}{\partial t} = \lambda \Delta T(M,t) + P_V(M,t)$$
(18)

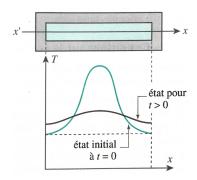
Dans le cas où il n'y a pas de terme source on a :

$$\frac{\partial T(M,t)}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T(M,t) \tag{19}$$

On appelle diffusivité thermique le coefficient  $a = \lambda/(\rho c)$   $(m^2/s)$ .

Cette équation présente quelques particularité :

- Unicité de la solution : l'équation permet de déterminer l'évolution de la température T(M,t) en fonction des coordonnées du point M et du temps t. La solution est unique selon les conditions initiales ;
- Si on prendre l'exemple 1D de la tige isolé que l'on chauffe et qui est isolée avec l'extérieur.



On a  $\partial^2 T/\partial x^2 < 0$  dans les zones chaudes.  $\partial T/\partial t$  est donc négative et la température diminue. Inversement elle augmente dans les zones froides. Le système étant isole, son énergie est constante, la température moyenne est donc constante.

Si on procède au processus inverse on se rend compte que c'est impossible car  $\partial T/\partial t$  change de signe mais pas  $\partial^2 T/\partial x^2$  et l'équation de diffusion n'est plus vérifiée. La diffusion est irréversible et donc créatrice d'entropie.

 On arrive a construire un temps et longueur caractéristique qui correspondent respectivement à la période typique de variation et la longueur sur laquelle se passe la variation :

$$L \sim \sqrt{a\tau}$$
 et  $\tau \sim L^2/a$ 

### Analogie électrocinétique

Si on reprend l'expression du flux :  $\Phi = j_Q S$  avec  $j_Q = -\lambda dT/dx$  en 1D. Cela donne :

$$\Phi = -\lambda S \frac{dT}{dx} \sim -\frac{\lambda S}{L} \Delta T \tag{20}$$

Cette expression fait penser à la loi d'Ohm : l'intensité qui traverse un conducteur, flux du vecteur densité de courant électrique à travers une section du conducteur, est proportionnelle à la différence de potentiel à ses bornes. On généralise cette propriété à une géométrie quelconque et par analogie avec la résistance électrique, on définit la résistance thermique  $R_{th}$  (K/W) et la conductance thermique  $G_{th}$  (W/K) :

$$R_{th} = -\frac{\Delta T}{\Phi} = \frac{L}{\lambda S}$$

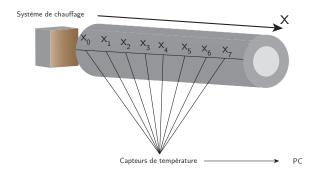
$$G_{th} = \frac{1}{R_{th}} = -\frac{\Phi}{\Delta T} = \frac{\lambda S}{L}$$
(21)

L'analogie entre les phénomènes de conduction thermique et de conduction électrique sont données :

	Conduction thermique	Conduction électrique
grandeur transportée	énergie interne $U$	charge électrique $q$
densité de courant	$\overrightarrow{j}_Q$	$\overrightarrow{j}_{\;el}$
équation locale de la conservation	$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \overrightarrow{j}_{Q} = P_{V}$	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \overrightarrow{j}_{el} = 0$
loi phénoménologique locale	$\overrightarrow{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T$	$\overrightarrow{j}_{el} = -\gamma \overrightarrow{\operatorname{grad}} V$
forme intégrale	$\Phi = \Delta T / R_{th}$	$I = \Delta V/R$

### 1.6 Application

Nous allons étudier la propagation d'une variation de température dans une direction pour une barre de fer dans le but de pouvoir déterminer le coefficient de diffusivité thermique de cette objet.



Cette expérience a pour but d'illustrer l'équation de diffusion valide pour les conditions limites spatiales et temporelles suivant :

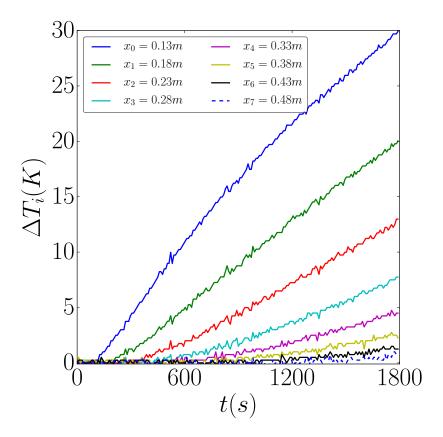
$$t = 0, T(x) = T_{amb}$$
 et  $\forall t > 0, T(x = 0)T_0, T(x \to \infty) = T_{amb}$ .

Avec  $T_0$  la température du four, et  $T_{amb}$  la température ambiante. Dans ces conditions la solutions est donnée par :

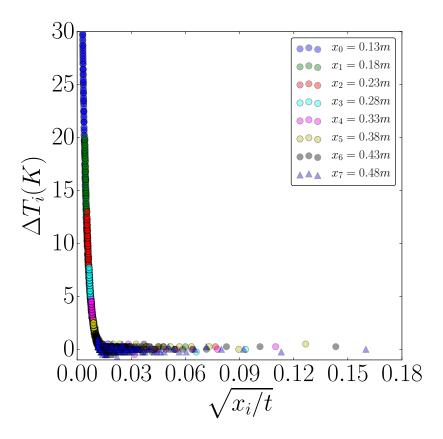
$$T(x,t) = (T_0 - T_{amb}) \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) + T_{amb}$$
 (22)

avec 
$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du$$
.

Le four est considéré comme un thermostat qui impose une température de contact  $T80 < 200^{\circ}$ C, (cette valeur n'intervient pas dans le traitement). Il est alimenté en 110V à travers un auto-transfo, ce dernier est branché sur un transformateur d'isolement, si l'auto-transfo n'est pas isolé. Ce four contient un solide métallique que l'on met en contact avec la barre (s'assurer du bon contact) à l'instant initial. On acquiert  $T(x_i, t)$  pour les abscisses  $x_i = 13, 18, 22, 28...48cm$ , pendant 30 minutes. Les capteurs thermiques sont des LM135 (voir doc). Le dernier capteur témoigne de ce qu'on est encore dans le régime transitoire tant qu'il n'a pas bougé : ce qui reste vrai durant une vingtaine de minutes. On lance l'acquisition au moment où l'on met en contact la barre et le four.



On superpose à l'aide de Latis Pro les différentes courbes  $T(x_i,t)-T(x_i)$  en fonction de  $x_i/\sqrt{t}$ . Le retranchement de  $T(x_i,0)$  permet de s'affranchir d'une erreur systématique due aux capteurs.



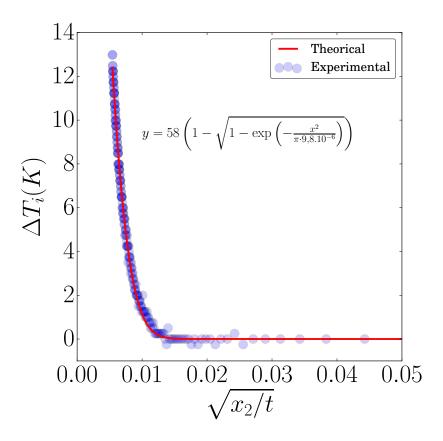
On peut modéliser l'une de ces courbes (ici pour  $x_2$ ) en utilisant une approximation satisfaisante de la fonction erreur :

$$\operatorname{erf}(u) \approx \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{4u^2}{\pi}\right)}$$
 (23)

On peut enfin en déduire a, le coefficient de diffusion et le comparer à la valeur attendue  $a = \lambda/(\rho c)$ , pour le fer pur à 20°C on a  $a = 22, 8.10^{-6}$ . Avec Latis pro il faut créer une modélisation en entrant le modèle suivant :

$$dT2 {=} a(1{\text{-}}\mathrm{sqrt}(1{\text{-}}\exp({\text{-}}x_2^2/(Pi^*b))))$$

Une fois la formule faite il faut "aider" le modèle à converger : pour cela il faut rentrer des valeurs de  $a \approx 50$  et  $b \approx 10^{-6}$ . On trouve grâce à Latispro  $a \approx 10^{-6}$  soit deux fois moins que ce qui est donné dans la théorie : cela s'explique par le fait qu'ici nous n'avons pas de fer pur, la barre n'est pas vraiment isolé et la positions des capteurs n'est pas vraiment optimale. (écart type trouvé avec Latis pro :  $16,45.10^{-3}$ )



Rq: Démonstration du résultat théorique dans Guyon page 14-15

# 2. Diffusion de particules

Le phénomène de diffusion moléculaire est très courant. On peut citer différentes observations physiques de la vie courante : étalement d'une tache d'encre sur un buvard, diffusion d'une odeur dans une pièce, diffusion des ions dans les piles et les électrolyseurs etc.... Il existe en fait deux moyens d'effecteur des transports de matière, l'un a son origine au niveau microscopique et l'autre au niveau macroscopique : la diffusion et la convection.

# 2.1 Courant et bilan de particules

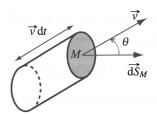
### Courant de particules

On appelle flux de particules  $\Phi_S(t)$  à travers une surface S le débit de particules à travers cette surface à l'instant t. Le nombre de particules traversant S pendant la durée dt est donc :

$$dN = \Phi_S(t)dt \tag{24}$$

On définit le vecteur densité de courant de particule  $\overrightarrow{j}(M,t)$  dont le flux à travers S est égal au flux de particules à travers cette surface. En raisonnant de la même façon que dans la première partie il vient le nombre de particules traversant S entre t et t+dt:

$$dN = \Phi_S(t)dt = \iint_{M \in S} \overrightarrow{j}(M, t) \cdot d\overrightarrow{S}_M dt$$
 (25)

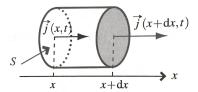


Considérons des particules de vitesse  $\overrightarrow{v}$  traversant un élément de surface  $d\overrightarrow{S}_M$  faisant un angle  $\theta$  avec  $\overrightarrow{v}$ . On notre n(M,t) le nombre de ces particules par unité de volume en M et à l'instant t. Ce cylindre a pour volume  $d\tau = dS_M \times vdt \times \cos(\theta) = \overrightarrow{v} \cdot d\overrightarrow{S}_M dt$ . Ainsi :  $dN = nd\tau = (n\overrightarrow{v}) \cdot d\overrightarrow{S}_M dt$ . En utilisant l'équation (23) il vient :

$$\overrightarrow{j}(M,t) = n(M,t)\overrightarrow{v}(M,t) \tag{26}$$

avec n la densité moléculaire en  $m^{-3}$ .

### Bilans de particules



En procédant toujours de la même façon que pour la diffusion thermique sauf que cette fois-ci on fait un bilan du nombre de particules dans un cylindre entre t et t+dt. On se place en 1D et on sait que le cylindre est de longueur dx et de volume  $d\tau = Sdx$  noté  $\Sigma$ . Ainsi le nombre de particules entrant par la face située en x et en x+dx est :

$$\delta N_x = \overrightarrow{j}(x,t) \cdot (S\overrightarrow{u}_x)dt = j_x(x,t)Sdt$$

$$\delta N_{x+dx} = \overrightarrow{j}(x+dx,t) \cdot (-S\overrightarrow{u}_x)dt = -j_x(x+dx,t)Sdt$$
(27)

Le nombre de particules qui est entré dans le volume  $\Sigma$  entre t et t+dt est donc :

$$\delta N_{ext\to\Sigma} = \delta N_x + \delta N_{x+dx} = (j_x(x,t) - j_x(x+dx,t)Sdt$$
 DL au 1er ordre en  $dx$   $\delta N_{ext\to\Sigma} = -\frac{\partial j_x(x,t)}{\partial x}Sdxdt$  (28)

Le nombre contenues dans le volume  $\Sigma$  a varié entre les instants t et t+dt de la quantité dN = (n(x, t+dt) - n(x, t))Sdt. Soit en développant au 1er ordre en dt:

$$dN = \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} S dx dt \tag{29}$$

Cette variation s'explique uniquement par le transfert de particules qui ont traversé la surface soit  $dN = \delta N_{ext\to\Sigma}$ . On obtient, après simplification par Sdxdt, l'équation de conservation de la matière en 1D sans production ou disparition de particules :

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_x(x,t)}{\partial x} \tag{30}$$

Dans le cas où il y a une production ou disparition de particules, on introduit p(x,t) positif (production) ou négatif (disparition) tel que  $dN = \delta N_{ext \to \Sigma} + \delta N_{prod}$ . On a alors:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_x(x,t)}{\partial x} + p(x,t) \tag{31}$$

Dans le cas tridimensionnel et avec production on a :

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} + \operatorname{div} \overrightarrow{j}(M,t) = p(M,t)$$
(32)

Rq: Plus de détail page 95 Sanz.

### 2.2 Loi de Fick

Comme la loi de Fourier, la loi de Fick est une loi phénoménologique qui relie le vecteur densité de courant de particules au gradient de la densité particulaire. Expérimentalement on constate que les molécules diffusent de l'endroit où leur densité est la plus importante vers l'endroit où leur densité est la plus faible. Le flux de particules tend ainsi à réduire le déséquilibre et rendre la densité particulaire uniforme. Cette loi s'écrit :

$$\overrightarrow{j}(M,t) = -D\overrightarrow{\operatorname{grad}}n(M,t) \tag{33}$$

D est une constante positive appelé coefficient de diffusion qui s'exprime en  $m^2/s$  (OdG: molécule dans un gaz  $D = 10^{-6} - 10^{-4} m^2 . s^{-1}$ , dans un liquide  $D = 10^{-12} - 10^{-8} m^2 . s^{-1}$ , atomes dans un solide  $D = 10^{-30} - 10^{-16} m^2 . s^{-1}$ ).

Cette loi n'est plus valable si le gradient de densité est trop important, si le gradient de densité varie trop vite dans le temps et si la diffusivité dépend de la direction de l'espace.

# 2.3 Équation de diffusion

De la même façon que dans la première partie en combinant la loi de Fick et l'équation de conservation de la matière on a :

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

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \Delta n(x,t) \quad (3D)$$

On a toujours pour cette équation : **unicité de la solution et irréversibilité**. Là aussi on peut estimer un temps et une longueur caractéristique :

$$L \sim \sqrt{D\tau}$$
 et  $\tau \sim L^2/D$ 

**Exemple**: Morceau de sucre dans le café : si on mélange pas à l'intérieur du café le transfert est diffusif. Le coefficient de diffusion sucre dans l'eau est  $D=0,5.10^{-9}m^2.s^{-1}$ . Avec une tasse de taille L=3cm on a  $\tau\approx 3$  semaines! Il vaut mieux utiliser une cuillère pour ajouter un transfert convectif au transfert diffusif.

Rq: Approche microscopique page 101 du Sanz.

### 2.4 Application

Manip : Au lieu de faire la tache d'encre on peut faire le glycérol selon le temps!

Soit une tache d'encre qui est déposée sur un papier filtre; elle s'élargit progressivement sous l'effet de la diffusion.

Pour étudier cette expérience, on adopte un modèle unidimensionnel : la densité en particules colorées n ne dépend que de x et du temps t et le colorant est mis initialement en x=0. La densité de particules n(x,t) vérifie l'équation (32). La condition initiale du problème est : n(x,0)=0 si  $x\neq 0$ . Les conditions aux limites sont :  $n(\infty,t)=n(-\infty,t)=0$  car le colorant progresse à vitesse finie.

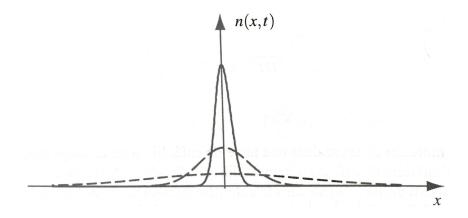
Le calcule de la solution sort du cadre de la leçon; elle s'écrit pour t > 0:

$$n(x,t) = \frac{A}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{Dt}\right) \tag{35}$$

où A est une constante dépendant du nombre de particules de colorant déposées sur le papier. La représentation graphique de la solution est donnée sur la figure. On observe la tache qui s'étale lentement; la largeur de la courbe est en gros multipliée par trois chaque fois que la durée est multiplié par dix. On peut définir la largeur L(t) de la tache à l'instant t par :

$$n\left(\frac{L}{2},t\right) = \frac{n(0,t)}{10} \Leftrightarrow L = 4\sqrt{\ln(10)}\sqrt{Dt}$$
(36)

L'aire sous la courbe n(x,t) à t fixé représente le nombre total de particules déposées sur le papier. Elle est donc identique pour toutes les courbes.



# Conclusion

Nous avons vu dans cette leçon les différents mécanismes permettant de mettre en équation les phénomènes de transport. La diffusion est un de ces phénomènes, et que ce soit pour les particules ou pour la chaleur, les équations sont identiques, et une forte analogie peut être développée entre ces deux phénomènes.

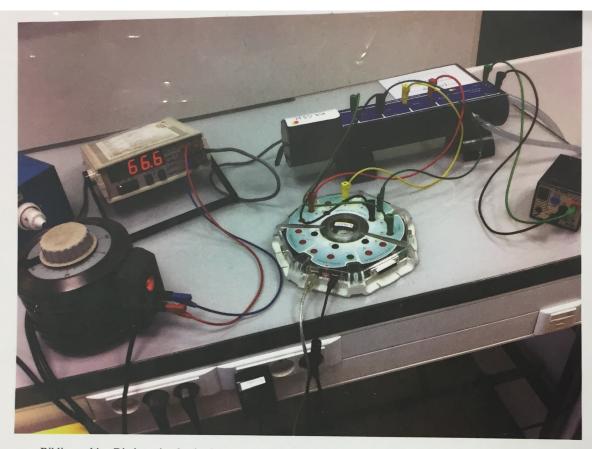
Rq: Autre type de diffusion comme la viscosité voir page 523 Diu.

Rq: Plus de détail sur la diffusion page 79 Perez.

Rq: Autre manip en électrocinétique donné par BUP n.944, Toutain (2012).

# MANIP : Régime permanent dans la barre de cuivre

On peut se fier au Quaranta page 97.



- Bibliographie : Dictionnaire de physique expérimentale Tome II, p 97.
- Le dispositif est constitué d'une barre homogène de cuivre de diamètre 30 mm.
- On suppose que l'on impose la puissance thermique et donc le flux thermique à l'origine, et on néglige les pertes thermiques entre la résistance chauffante et la barre. La puissance fournie est mesurable à l'aide d'un wattmètre. Ne pas dépasser 70 W.
- La résistance de chauffe est alimentée sous tension réglable à l'aide d'un transformateur d'isolement et d'un alternostat. L'extrémité froide est refroidie par une circulation d'eau, qui permet de limiter la température moyenne dans la barre.
- $\bullet$  Des capteurs thermiques (composants LM135) sont placés de manière équidistante le long de la barre, aux distances x=-5,10,15,20,25...45 cm de l'origine. L'ensemble des capteurs est alimenté par une source de tension de +15V. La tension de sortie vaut 10 mV pour 1K.
- L'acquisition des températures après atteinte d'un régime permanent (au bout d'environ 20 min) permet de connaître le gradient de température dont on déduira la conductivité thermique du cuivre, compte tenu des approximations faites.

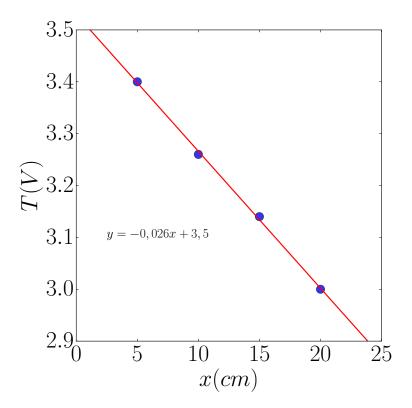
Une fois alimenté, il faut attendre 20 minutes pour être en régime permanent. Dans ce cas on a :

$$D\Delta T = 0 \quad \Rightarrow \quad T = Ax + B \tag{37}$$

On a pour les capteur 10m = 1K. On impose une puissance thermique à travers une puissance électrique en négligeant les pertes. On a x = 0, 5, 10, 15cm. Le flux thermique est lisible en W sur le wattmètre. On sait que  $\overrightarrow{j} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}T$  donc  $\lambda = -\overrightarrow{j}/\overrightarrow{\text{grad}}T$  et  $\overrightarrow{j} = \Phi/S$ .

On obtient les points suivants :

x(cm)	5	10	15	20
T(V)	3,4	3,26	3,14	3



Ainsi on trouve une pente de 264K/m. Ainsi :

$$j = \frac{P}{S} = \frac{61}{\pi R^2} = 86000W/m^2$$
 alors,  $\lambda = \frac{j}{\nabla T} \approx 330W/(m.K)$ 

La théorie donne 350W/(m.K). La différence est du à l'isolation thermique de la barre, la mauvaise estimation de la puissance fournie qui doit se traduire par une mauvaise estimation de  $\lambda$ , la dépendance de en T de  $\lambda$ .

 $\mathbf{Rq}$ : On pourrait aller encore plus loin en mesurant la conductivité d'une bobine de cuivre :  $\sigma = L/(RS)$ . On mesure la résistance R (méthode à 4 points) et connaissant L et d on en déduit  $\sigma$ . Wiedemann et Franz établissent une loi empirique : dans les métaux le rapport des conductivités thermiques et électrique vérifie :

$$\frac{\lambda}{\sigma} = LT \tag{38}$$

avec  $L \in [2, 12; 2, 26]10^{-8}W\Omega/K$ , le nombre de Lorentz. Il varie peu d'un métal à l'autre. Un modèle simple des métaux (modèle de Sommerfeld) établit que  $L = L0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2,44.10^{-8}W\Omega/K$ . Ainsi on peut comparer le rapport de nos mesures et comparer. Critique :  $\lambda$  est une fonction de la température. Ayant mesuré la conductivité électrique à

l'ambiante on estime aussi que la valeur de K déterminée est celle à l'ambiante. Néanmoins le rapport des conductivités est satisfaisant. Le modèle de Sommerfeld qui prédit  $L_0$  ne prend en compte que la conductivité thermique due aux électrons, or il y a d'autres vecteurs de la diffusion de l'énergie thermique (les photons par ex.). Dans les bon métaux la contribution électronique domine.

# MANIP : Diffusion dans le glycérol

On peut s'aider du Quaranta page 466 ou bien Galecki page 357. Si on fait cette manip il faut la faire dès le début pour avoir un temps suffisant pour l'exploiter.

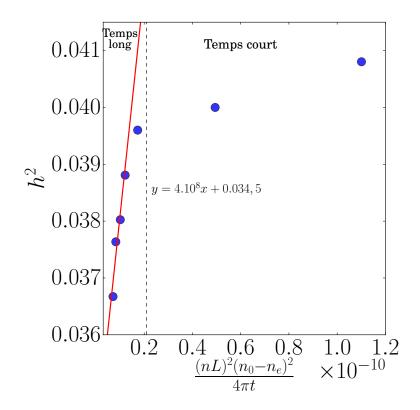
Il faut mélanger une petite cuve en proportion 1/2 glycérole et 1/2 d'eau. Il faut un barreau en verre, un laser et une feuille millimétrée. On projette le faisceau sur le barreau de verre puis sur la cuve et enfin le faisceau se projette sur la feuille millimétrée accrochée au mur.

Avant de remplir la cuve du mélange, on prend la marque du trait initial sur le papier millimétré. On a la relation :

$$h(t) = \frac{dL(n_0 - n_e)}{\sqrt{4\pi Dt}} \tag{39}$$

où L est la distance cuve écran, d l'épaisseur de la cuve,  $n_0 = n_e + (n_g - n_e)c_0$  l'indice de la glycérine dans le mélange  $(c_0 = 1/2, n_e = 1, 33)$  indice de l'eau et  $n_g = 1, 47$  indice de la glycérine).

h(cm)	20,2	20	19,9	19,7	19,5	19,4	19,15
t(min)	11	24,5	70	100	120	147	171



Il faut faire la pente sur les temps courts. On trouve une pente de 4.10<sup>8</sup>, ce qui donne  $D \approx 9,5.10^{-9} m^2/s$ . La théorie donne  $6.10^{-10} m^2/s$ . On a le bon ordre de grandeur. Il faut maintenant discuter des erreurs et de l'écart!

EXPÉRIENCE 3 : étude optique de la diffusion d'un corps dissout

Nous étudions par une méthode optique, la diffusion d'un corps dissout (noté (g)) en supposant que la diffusion a lieu suivant une seule direction (problème à u sion). Il est nécessaire de rappeler quelques points

-Rappels théoriques

a) Solution de l'équation de diffusion en régime variable

Dans une solution, il est difficile d'imposer des conditions aux limites qui con-duisent au régime stationnaire, aussi étudions-nous le régime dynamique et devons-nous chercher la solution de l'équation de diffusion en absence de source

(conservation de la matière et loi de Fick) : 
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

où D est le coefficient de diffusion et c la concentration des particules diffusantes par unité de volume. Si au temps t = 0 on met en contact dans une cuve le corps (g) et de l'eau (figure T36), les conditions initiales s'expriment en utilisant la fraction molaire x<sub>g</sub> de (g) dans l'eau au lieu de la concentration par :

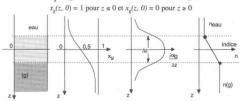


Figure T36: diffusion à une dimension dans une solution

La solution de l'équation de diffusion correspondant à ces conditions donne

$$\frac{\partial x_g(z,t)}{\partial z} = -\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} exp(-\frac{z^2}{4Dt}) \tag{1}$$

Pour t > 0, la fraction molaire à l'origine vaut :

$$x_g(0, t) = 1/2$$
 (2)

La figure T36 donne l'aspect de  $x_g(z,T)$  et de  $\frac{\partial x_g(z,t)}{\partial z}$  (gaussienne).

On peut donc estimer la largeur de la zone de diffusion (où le gradient de concentration prend une valeur notable) par :

$$\Delta z \approx 4\sqrt{Ln2}\sqrt{Dt}$$

Une cuve à face parallèles (environ : 10 cm × 2 cm × 6 cm) Une pipette te curve te pipette agitateur (facultatif) 21 Fau, de la glycérine plus ou moins concentrée ne solution *rès concentrée* de thiosulfate de sodium, n laser, une lentille cylindrique, un écran

- Manipulation 1 : déviation d'un rayon lumineux au cours du temps

On réalise le montage de la figure T38.

Pour cette expérience, il est préférable d'utiliser une solution diluée de glycérine ou une solution sursaturée de thiosulfate de sodium (dissoudre des cristaux de thiosulfate dans de l'eau chaude jusqu'à saturation). En effet, avec de la glycérine pure le gradient d'indice étant très important, le rayon de courbure est faible; il est alors difficile d'évaluer la distance d sur laquelle le rayon lumineux est courbe.

- · On verse tout d'abord l'eau sur une hauteur de deux à trois centimètres. On verse en suite très délicatement la solution de glycérine ou de thiosulfate au fond de la cuve (à l'aide d'un pipette) en évitant les remous qui entraîneraient le mélange des
- On place cette cuve d'épaisseur l sur un pied à crémaillère.

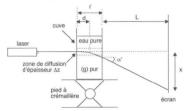


Figure T38 : observation de la diffusion

- On dirige le faisceau laser normalement à la cuve. En déplaçant verticalement la cuve on constate qu'il n'y a aucune déviation lorsque la lumière traverse l'eau pure ou la solution pure : on note la trace sur l'écran placé à la distance L de la
- On dirige ensuite le faisceau dans la zone de diffusion. La trajectoire de la lumière s'incurve, on note la nouvelle trace sur l'écran. Si  $L>>\ell$ , on obtient un ordre de grandeur de l'angle  $\alpha$  (figure T38) :  $tg\alpha' = x/L$  et  $sin\alpha' = n_o sin\alpha$  (car

 $\Rightarrow$  La zone de diffusion s'élargit au cours du temps comme  $\sqrt{Dt}$ 

Compte tenu de la diffusion, l'indice de réfraction varie dans la zone de diffusion ; en première approximation, l'ordre de grandeur du gradient d'indice dans cette zo

$$\frac{\partial \, n \left(z,t\right)}{\partial \, z} \cong \frac{\Delta n}{\Delta z} \cong \frac{n_g - n_{eau}}{4 \sqrt{L n 2 D t}}$$

D'autre part dans un milieu d'indice variable, le rayon de courbure vaut  $\frac{1}{R} = \frac{1}{n} \overrightarrow{N} \cdot \overrightarrow{grad} n$  où  $\overrightarrow{N}$  est la normale au rayon (voir un traité d'optique). Les rayons étant peu inclinés dans un plan perpendiculaire à Oz, on a :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{n} \frac{\partial n(z, t)}{\partial z}$$

En suivant l'approximation précédente, il vient :

$$\frac{1}{R} \cong \frac{1}{n_o} \, \frac{n_g - n_{eau}}{4 \sqrt{Ln2Dt}}$$

où  $n_o$  est un indice moyen compris entre  $n_o$  et  $n_{em}$ 

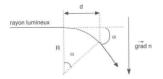


Figure T37 : déviation du rayon lumineux

En assimilant le rayon lumineux à son cercle osculateur, dans la zone où existe le gradient d'indice, la figure T37 montre que la déviation  $\alpha$  après la traversée de la distance d vaut  $\alpha = d/R$ . Les relations précédentes donnent alors à la date t:

$$\alpha \simeq \frac{d(n_g - n_{eau})}{4n_o \sqrt{Ln2 Dt}}$$
(4)

 $\Rightarrow$  La déviation  $\alpha$  évolue dans le temps comme  $\frac{1}{\sqrt{Dt}}$  :  $\alpha = \frac{C^{-1}}{\sqrt{Dt}}$ 

 $\triangleright$  Nous pouvons exploiter les résultats (3) et (4) de deux façons différentes : soit étudier la déviation  $\alpha$  d'un rayon lumineux au cours du temps, soit estimer optiquement et globalement l'évolution de la zone de diffusion  $\Delta z$ .

on doit tenir compte de la réfraction sur la face de sortie de la cuve ; on prend pour indice de réfraction la valeur moyenne notée  $n_o$ ).

Pour 30 mn  $\leq t \leq 4$  heures on mesure x.

Puis on trace  $\alpha$  en fonction de  $1/\sqrt{t}$  afin de vérifier la relation (4) et en déduire un ordre de grandeur du coefficient de diffusion D.

En homogénéisant la solution (agitateur), la déviation disparaît.

- Exemple

On donne:  $d \approx 2 \text{ cm}$ , L = 50 cm.

• Avec une solution de thiosulfate de sodium sursaturée  $n_{\rm g}$  = 1,40,  $n_{\rm o}$  = 1,36, on a les résultats suivants (valeurs approximatives):

t (heures)		$1/\sqrt{t}(s^{-1/2})$	a' (rd)	a (rd)	Δz * (mm)
t (neures)		0,0166	0.35	0,25	4,0
1	18,0	0,0100	0,25	0,18	5,6
2	12,5	0,0096	0,20	0,15	6,9
3	10,3		0,17	0.13	8,0
4	8,9	0,0083	0,17	5,10	

La pente de la droite (figure T39) est de l'ordre de 15,5 SI ce qui donne un coef-ficient de diffusion de l'ordre de :

$$D \approx 4 \cdot 10^{-10} \,\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$$

\* Les valeurs de Δz sont déduites de la



Avec de la glycérine pure n<sub>g</sub> = 1,47 et n<sub>o</sub> = 1,40, la pente de la droite est de l'ordre de 30 SI, ce qui conduit approximativement à un angle de 28 degrés pour t = 1 heure et un angle de 8 degrés pour t = 13 heures.

m 1	TA confficien	de diffusion dans	s l'eau à 10 °C (en 10	)-10 m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
	glycérine	CuSO <sub>4</sub>	AgNO <sub>3</sub>	ZnSO
sucre	grycernic		11.0	2.7
3,0	4,0	4,6	11,0	2,7

Manipulation 2 : étude optique de la largeur de la zone de diffusion

On étudie la diffusion de la glycérine pure dans l'eau.

On remplit la cuve avec les mêmes précautions que dans la manipulation 1, puis on la place sur un pied à crémaillère.

- Le faisceau laser est élargi grâce à une lentille cylindrique, puis incliné d'un angle i par rapport à l'horizontale (on prendra de préférence i = 45 °) autour d'une normale à la face d'entrée de la cuve. Les rayons lumineux incidents sont dans un même plan, mais certains d'entre eux traversent l'eau pure ou la glycérine pure alors que d'autres rayons traversent la zone de diffusion (figure T40). Ces derniers rayons sont les seuls déviés.
- Le faisceau issu de la lentille cylindrique étant divergent, on détermine au préalable le grandissement yen mesurant l'ombre portée sur l'écran d'un objet de dimension connue placé au niveau de la face de sortie de la cuve.
- · On observe ensuite la trace du faisceau traversant la cuve sur un écran placé à  $L\equiv 50$  cm de la face de sortie de la cuve. Cette observation permet d'estimer la largeur  $\Delta z$  de la zone de diffusion dans la cuve à partir de la mesure de  $\Delta Z'$  sur l'écran :  $\Delta z = \Delta Z/\gamma = (\Delta Z'sini)/\gamma$  (voir la figure T40bis).

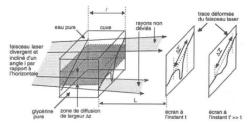


Figure T40 : détermination de la largeur de diffusion

Bien que les mesures soient imprécises, on peut relever l'ordre de grandeur de  $\Delta z$ en fonction du temps (prévoir environ 2 jours pour des mesures complètes), puis tracer  $\Delta z = f(\sqrt{t})$  (figure T41).

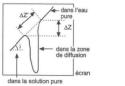




Figure T41

Figure T40 bis : trace du faisceau sur l'écran

• En utilisant la relation (3), on peut en déduire une valeur approchée du coefficient de diffusion D puisque la pente de la droite est égale à  $4\sqrt{DLn2}$ .

Pour la glycérine pure cette pente est de l'ordre de  $6.6 \times 10^{-5}$  SI.

· En homogénéisant la solution (agitateur), la déviation disparaît.

### REMARQUES

 Durée caractéristique de diffusion : le coefficient de diffusion D est homogène à [longueur²]×[temps]. Si d est une dimension caractéristique du système, on peut lui associer une durée  $\tau$  telle que :  $\tau$  =  $d^2/D$ . Dans le cas de la glycérine, et pour des diassocier une auree vieue que. 3 ° a 10. Dans le cus ae la gyserine, et pour les ai-mensions de l'ordre du centimètre, on trouve un temps de l'ordre de 3 jours. Ce temps peut être pris comme une estimation de la « durée » de la diffusion dont on appréciera la lenteur. 2) Relation d'Einstein: si on connaît les dimensions « a » des particules diffu-

santes, la formule d'Einstein peut être appliquée pour calculer  $D: D = \frac{\kappa I}{6\pi\alpha\eta}$ 

(T température , η viscosité et k constante de Boltzmann).

### 4 TRANSPORT DE QUANTITÉ DE MOUVEMENT

▷ On se reportera au tome 1 "Fluides réels" pour l'étude de la viscosité. Pour illustrer ce transport, nous utilisons un viscosimètre de Couette.

EXPÉRIENCE : description et utilisation du viscosimètre de Couette

Un viscosimètre de Couette De la glycérine Facultait : un cristallisoir + un fil de torsion + une « bouteille » lestée + un « tourne-disque »

Si l'on ne dispose pas d'un viscosimètre de Couette, la difficulté de cette expérience est la réalisation d'un viscosimètre de type Couette. On peut réaliser une expérience de principe (cristallisoir tournant dans lequel plonge une bouteille suspendue à un fil de torsion) ou fabriquer un appareil en atelier <sup>6</sup> (figure T42).

 Le cylindre central de rayon R est soumis au couple de rappel d'un fil de tor-sion. L'équilibre en rotation n'est possible parce que le liquide en mouvement lui transfère de la quantité de mouvement. Ce transfert est équivalent à l'application d'une force par unité de surface: la force de frottement visqueux dont le couple équilibre celui du fil de torsion. L'étude de la viscosité est donc essentielle dans l'étude du transfert de quantité de mouvement comme l'indique le tableau T4 où la

<sup>6</sup> Voir le BUP n° 785 juin 1996.