

Chapitre 2. Lois phénoménologiques élémentaires du transport

1 Transport et relaxation

On quitte maintenant le domaine de la thermodynamique à l'équilibre et l'on se pose la question de la description, d'une part, de l'évolution d'un système à partir d'un état initial hors d'équilibre, et, d'autre part, du régime auquel est soumis un système maintenu constamment hors d'équilibre.

La thermodynamique à l'équilibre permet seulement de prévoir l'état d'équilibre final d'un système. Elle stipule que telle ou telle fonction thermodynamique (selon les conditions imposées au système) augmente ou diminue, et que l'équilibre final est atteint lorsque cette fonction est (selon le cas) à son maximum ou à son minimum. La thermodynamique à l'équilibre ne donne aucune information quant à ce qui se passe dans les états intermédiaires (seuls sont pris en compte les processus "réversibles" au cours desquels le système est supposé se trouver à chaque instant dans un état d'équilibre).

Hors de l'équilibre, les processus irréversibles, qui sont en général induits par un apport extérieur d'énergie et de matière au système, jouent un rôle essentiel dans l'évolution de celui-ci. Par exemple, un système maintenu hors d'équilibre par des contraintes appliquées réagit en étant traversé par des flux. Il est le siège de *phénomènes de transport*. Ou bien, après avoir été soumis à des contraintes appliquées, un système revient à l'équilibre une fois celles-ci supprimées. Il s'agit là d'un *processus de relaxation*.

1.1 Exemple 1

Considérons par exemple deux systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 , d'énergies initiales E_1^i et E_2^i . On met ces deux systèmes en contact thermique. Ils échangent donc de l'énergie sous forme de chaleur. Si l'ensemble reste isolé, l'entropie finale S_f de l'ensemble des deux systèmes est plus grande que l'entropie initiale S_i :

$$\Delta S = S_f - S_i \geq 0. \tag{1}$$

La distribution de l'énergie totale $E_{\text{tot}} = E_1^i + E_2^i$ entre les systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 dans l'état final est telle que l'entropie est maximum. L'entropie S s'écrit :

$$S(E_{\text{tot}}, E_1) = S_1(E_1) + S_2(E_{\text{tot}} - E_1). \quad (2)$$

On a dans l'état final

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0, \quad (3)$$

condition qui conduit à :

$$T_1 = T_2. \quad (4)$$

L'équation (4) permet de déterminer E_1^f et E_2^f .

Mais la thermodynamique à l'équilibre n'indique pas comment l'énergie E_1 varie avec le temps t , ni quel est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

1.2 Exemple 2

On considère un système \mathcal{S} en contact avec un réservoir de température T et de potentiel chimique μ . La fonction thermodynamique à considérer pour le système est son grand potentiel $J = E - \mu N$. L'évolution du système se fera en sorte que :

$$\Delta J = J_f - J_i \leq 0. \quad (5)$$

Le système va échanger de l'énergie et des particules avec le réservoir jusqu'à ce que son grand potentiel soit minimum. À l'équilibre final, l'énergie E et le nombre de particules N du système \mathcal{S} seront donnés par les deux équations :

$$T_{\mathcal{S}} = T, \quad \mu_{\mathcal{S}} = \mu. \quad (6)$$

Mais on ne connaît, ni $E(t)$, ni $N(t)$.

1.3 Équilibre local. Régime linéaire

Il n'existe pas de principe général qui permette de répondre à la question de la détermination de $E(t)$ et de $N(t)$ (comme il en existe pour déterminer l'état d'équilibre final). On ne peut apporter de réponse générale à cette question qu'à deux conditions :

- les échanges entre les systèmes ou les sous-systèmes sont suffisamment lents (hypothèse de l'*équilibre local*),
- l'état initial et l'état final sont très proches. Le système \mathcal{S} considéré reste dans un état voisin d'un état d'équilibre (régime dit *linéaire*).

Cela ne veut pas dire que l'on ne sait rien faire si ces hypothèses ne sont pas vérifiées. Mais alors chaque cas doit être traité comme un cas particulier.

2 L'équilibre local

2.1 Deux systèmes faiblement couplés

On considère de nouveau l'exemple des deux systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 mis en contact thermique. La question de savoir ce que vaut $E_1(t)$ à chaque instant est une question parfaitement légitime, même si l'on ne sait pas toujours y répondre. En revanche, la question de savoir ce que vaut $T_1(t)$ à chaque instant n'a pas toujours un sens. En effet, la température n'est définie que pour un système à l'équilibre. Si l'on met tout à coup en contact \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 (initialement à des températures très différentes), la transformation sera brutale, irréversible, et la notion de température dans des états intermédiaires n'aura pas de sens. Si, en revanche, on met les deux systèmes en contact thermique *via* un fil très fin, l'évolution de \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 sera très lente. L'énergie $E_1(t)$ variera très lentement sur des temps caractéristiques bien plus longs que le temps de retour à l'équilibre de \mathcal{S}_1 (ou de \mathcal{S}_2). Autrement dit, la fuite d'énergie sera tellement faible que le système \mathcal{S}_1 aura le temps de s'adapter à chaque instant à son énergie instantanée et l'on pourra considérer qu'il se trouve pratiquement dans l'état d'équilibre correspondant à cette valeur de l'énergie instantanée. Son entropie¹, notée $S(t)$, sera l'entropie d'équilibre correspondant à $E(t)$, V et N :

$$S(t) = S_{\text{éq}}[E(t), V, N]. \quad (7)$$

À partir de $S(t)$, on pourra calculer toutes les grandeurs physiques correspondant à cet état d'équilibre. Par exemple, on définira la température $T(t)$ comme la température du système en équilibre quand son énergie est $E(t)$. À chaque instant, on pourra dire que \mathcal{S}_1 est dans un état d'*équilibre local* (et que \mathcal{S}_2 , lui aussi, est dans un état d'équilibre local). Mais \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 ne sont pas en équilibre l'un avec l'autre. Il n'y a pas d'équilibre global tant que $T_1 \neq T_2$.

L'équilibre local ne peut donc être réalisé que si l'on peut séparer clairement deux échelles de temps :

- une échelle de temps rapide (temps caractéristique de remise à l'équilibre de \mathcal{S}_1 ou de \mathcal{S}_2) ou temps court $\tau_{\text{éq}}$,
- une échelle de temps lente (temps caractéristique d'évolution des grandeurs physiques de \mathcal{S}_1 et de \mathcal{S}_2) ou temps long $\tau_{\text{év}}$.

On s'intéresse alors à l'évolution des grandeurs physiques de \mathcal{S}_1 et de \mathcal{S}_2 sur des intervalles de temps intermédiaires Δt , tels que :

$$\tau_{\text{éq}} \ll \Delta t \ll \tau_{\text{év}}. \quad (8)$$

¹Dans un but de généralité, on omet ici l'indice 1.

2.2 Système continu

Les considérations précédentes se généralisent au cas d'un système continu. Considérons un système \mathcal{S} continu, par exemple un fluide (liquide ou gaz) hors d'équilibre. La distribution de l'énergie à l'intérieur du système n'est pas celle qui correspond à l'équilibre. Il en est de même de la distribution des particules.

Soit par exemple un petit volume dv fixe autour du point \mathbf{r} . L'énergie contenue dans ce petit volume est

$$dE = e(\mathbf{r}, t) dv, \quad (9)$$

où $e(\mathbf{r}, t)$ est la densité locale d'énergie (densité d'énergie au point \mathbf{r} à l'instant t). De même, le nombre de particules contenues dans ce petit volume est

$$dN = n(\mathbf{r}, t) dv, \quad (10)$$

où $n(\mathbf{r}, t)$ est la densité locale de particules.

À l'intérieur du volume dv considéré, il n'y a pas nécessairement équilibre, mais les collisions entre particules à l'intérieur de ce petit volume vont établir cet équilibre au bout d'un temps très court (de l'ordre de quelques temps de collisions²). Si pendant ce temps $e(\mathbf{r}, t)$ et $n(\mathbf{r}, t)$ n'ont pratiquement pas évolué, on pourra considérer qu'il y a équilibre thermodynamique à chaque instant à l'intérieur du volume dv , même s'il n'y a pas équilibre avec les petits volumes voisins. Il y aura ainsi équilibre local au voisinage de chaque point \mathbf{r} . La densité locale d'entropie est :

$$s(\mathbf{r}, t) = s_{\text{eq}}[e(\mathbf{r}, t), n(\mathbf{r}, t)]. \quad (11)$$

On pourra alors définir une *température locale*

$$\frac{1}{T(\mathbf{r}, t)} = \frac{\partial s}{\partial e}, \quad (12)$$

et un *potentiel chimique local* :

$$\frac{\mu(\mathbf{r}, t)}{T(\mathbf{r}, t)} = -\frac{\partial s}{\partial n}. \quad (13)$$

Là encore, ceci n'a de sens que s'il y a deux échelles de temps bien distinctes :

- temps courts : temps de remise à l'équilibre sur des dimensions grandes à l'échelle microscopique mais petites à l'échelle macroscopique, de l'ordre de quelques τ_{coll} ,
 - temps longs : temps caractéristiques des évolutions macroscopiques $e(t)$, $n(t)$, $T(t)$,
- et que l'on étudie ces évolutions sur des intervalles de temps beaucoup plus grands que le temps de collision.

²Dans un gaz ou un liquide, on appelle temps de collision τ_{coll} l'intervalle de temps typique séparant deux collisions successives d'une même molécule.

3 Lois de conservation

3.1 Grandeurs conservées

Certaines grandeurs physiques sont conservées. Cela signifie qu'une certaine quantité d'une telle grandeur ne peut pas apparaître ou disparaître spontanément dans une région de l'espace : si elle apparaît ou disparaît, c'est qu'elle a été échangée avec le voisinage.

C'est le cas par exemple du nombre de particules. Si dans le volume V considéré, le nombre de particules $N(t)$ varie, c'est que des particules sont entrées ou sorties de ce volume en traversant la surface qui le délimite. Si, pendant le temps dt , $N(t)$ a varié de dN , c'est que pendant le même temps il est passé dN particules à travers la frontière : le nombre de particules est une quantité conservée³. Il en est de même pour l'énergie. La charge électrique est aussi une quantité conservée. Enfin, nous aurons à considérer les composantes de la quantité de mouvement, quantités conservées qui jouent un rôle dans un fluide en mouvement.

Ces quantités conservées ne sont pas modifiées par les collisions entre les particules. Ces collisions conservent le nombre de particules, l'énergie, la charge et la quantité de mouvement. Si la répartition de ces grandeurs n'est pas celle correspondant à l'équilibre global, leurs valeurs ne pourront pas être modifiées par les collisions à l'intérieur d'un sous-système. L'équilibre global ne pourra être atteint que par transport d'une telle quantité d'un point à l'autre du système. À l'inverse, lorsqu'une quantité n'est pas conservée, l'équilibre peut être rétabli localement par les collisions sans qu'il y ait transport. Les phénomènes de transport ne concernent donc que les quantités conservées :

- diffusion des particules,
- transfert d'énergie, ou diffusion de la chaleur,
- transfert de charges électriques,
- transfert de quantité de mouvement dans les phénomènes de viscosité.

Dans ce chapitre, nous n'étudierons que les cas élémentaires où l'on ne s'intéresse qu'au transport d'une seule quantité à la fois.

3.2 Systèmes discrets. Notion de flux

Reprenons les deux systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 placés en contact thermique, l'ensemble des deux systèmes étant isolé. L'énergie $E_1(t)$ de \mathcal{S}_1 est bien définie à chaque instant. Soit $\Phi_E(\mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2)$ l'énergie qui passe par unité de temps de \mathcal{S}_1 vers \mathcal{S}_2 . Puisque l'énergie est

³Cela suppose qu'il n'y a pas de réaction chimique. Dans ce cas, c'est le nombre d'atomes de chaque espèce qui est conservé.

une quantité conservée, on a :

$$\frac{dE_1}{dt} + \Phi_E(\mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2) = 0. \quad (14)$$

La quantité $\Phi_E(\mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2)$ est le *flux d'énergie* qui passe de \mathcal{S}_1 vers \mathcal{S}_2 . On a de même :

$$\frac{dE_2}{dt} + \Phi_E(\mathcal{S}_2 \rightarrow \mathcal{S}_1) = 0. \quad (15)$$

L'ensemble des deux systèmes étant isolé, on a :

$$\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0. \quad (16)$$

On en déduit :

$$\Phi_E(\mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2) = -\Phi_E(\mathcal{S}_2 \rightarrow \mathcal{S}_1). \quad (17)$$

De façon générale, pour chaque grandeur A conservée échangée par le système \mathcal{S} avec le milieu extérieur, on a

$$\frac{dA_{\mathcal{S}}}{dt} + \Phi_A(\mathcal{S} \rightarrow \text{ext}) = 0, \quad (18)$$

où Φ_A est le flux de A de \mathcal{S} vers le milieu extérieur (c'est-à-dire que pendant le temps dt , une quantité $dA = \Phi_A(\mathcal{S} \rightarrow \text{ext})dt$ quitte le système). Le flux Φ_A dépend du temps en général. La relation (18) est la traduction mathématique de la loi de conservation de la grandeur A . Le flux Φ_A s'appelle aussi le *courant* de A (dirigé de \mathcal{S} vers l'extérieur).

3.3 Systèmes continus. Notion de densité de flux

Considérons un système continu avec une densité locale de particules $n(\mathbf{r}, t)$. Soit $d\boldsymbol{\Sigma}$ un élément de surface (orienté vers l'extérieur) situé au point \mathbf{r} . Le nombre d^2N de particules qui passent pendant le temps dt à travers l'élément de surface $d\boldsymbol{\Sigma}$ est :

$$d^2N = \mathbf{J}_N \cdot d\boldsymbol{\Sigma} dt. \quad (19)$$

Par définition, $\mathbf{J}_N(\mathbf{r}, t)$ est le vecteur *densité de flux* (ou *densité de courant*) de particules au point \mathbf{r} .

On écrit la conservation des particules dans un volume V quelconque du système. Le nombre de particules à l'intérieur du volume V est :

$$N(t) = \int_V n(\mathbf{r}, t) dv. \quad (20)$$

Le flux de particules qui sortent du volume V pendant le temps dt est :

$$\Phi_N(V \rightarrow \text{ext}) = \int_{\Sigma} \mathbf{J}_N \cdot d\mathbf{\Sigma}. \quad (21)$$

La conservation du nombre de particules s'écrit

$$\frac{dN}{dt} + \Phi_N(V \rightarrow \text{ext}) = 0, \quad (22)$$

c'est-à-dire :

$$\int_V \frac{\partial n}{\partial t} dv + \int_{\Sigma} \mathbf{J}_N \cdot d\mathbf{\Sigma} = 0. \quad (23)$$

En utilisant la formule de Green, on transforme l'intégrale de surface dans l'équation (23) en intégrale de volume, et il vient :

$$\int_V \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_N \right) dv = 0. \quad (24)$$

Cette propriété devant être vérifiée quel que soit le volume V , il en résulte :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_N = 0. \quad (25)$$

La formule (25) est l'équation de conservation locale du nombre de particules.

Cette formulation se généralise à une grandeur conservée A quelconque, de densité locale $a(\mathbf{r}, t)$. Si l'on désigne par $\mathbf{J}_A(\mathbf{r}, t)$ le flux de A , on a l'équation de conservation locale de A :

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_A = 0. \quad (26)$$

Par exemple, en électromagnétisme, on écrit l'équation de conservation locale de la charge électrique,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (27)$$

dans laquelle $\rho(\mathbf{r}, t)$ désigne la densité de charge et $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ la densité de courant électrique.

3.4 Remarques

3.4.1 Grandeurs non conservées

Il est possible qu'une grandeur ne soit pas conservée. Par exemple, si les particules considérées sont des neutrons, leur nombre n'est pas conservé, et ceci pour deux raisons :

- le milieu dans lequel les neutrons se déplacent peut les absorber,

- les neutrons ont une durée de vie finie et peuvent se désintégrer (un neutron se désintègre en un proton plus un électron).

Le nombre de neutrons n'est donc pas exactement conservé. Mais, si l'effet n'est pas trop rapide et si le phénomène est connu, on peut le décrire en considérant qu'il existe un "puits" de neutrons et en introduisant sa contribution. On appelle Φ_{puits} le nombre de neutrons qui disparaissent du système par unité de temps. On a :

$$\frac{dN_n}{dt} + \Phi_{N_n}(\mathcal{S} \rightarrow \text{ext}) = -\Phi_{\text{puits}}. \quad (28)$$

D'une façon générale, une variable A non conservée qui évolue lentement selon une loi connue obéit à une équation du type

$$\frac{dA}{dt} + \Phi_A(\mathcal{S} \rightarrow \text{ext}) = \Phi_{A,\text{source}}. \quad (29)$$

Dans l'équation (29), le flux source est la quantité de A qui apparaît par unité de temps à l'intérieur du système \mathcal{S} .

3.4.2 Action des forces extérieures

De la même façon, lorsque l'on écrit une relation du type

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_A = 0, \quad (30)$$

le vecteur \mathbf{J}_A traduit les échanges de la grandeur A entre le système et son voisinage. Cependant, s'il y a d'autres échanges, il convient de les inclure. Par exemple, si l'on s'intéresse à la composante P_x d'une quantité de mouvement \mathbf{P} , le changement de P_x peut être dû au fait que des particules entrent ou sortent en apportant ou en emportant leur quantité de mouvement, mais aussi à l'action de forces extérieures. Le travail éventuel de ces forces contribue aussi à la conservation de l'énergie. Si l'on désigne par p_x la densité de quantité de mouvement selon l'axe Ox , on a

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{p_x} = n f_x, \quad (31)$$

où f_x est la composante selon l'axe Ox de la force \mathbf{f} exercée de l'extérieur sur une particule.

4 Diffusion de particules : loi de Fick

Le transport de matière dans un mélange hors d'équilibre peut s'effectuer par divers mécanismes. Le mécanisme le plus courant dans les gaz et les liquides est celui de la

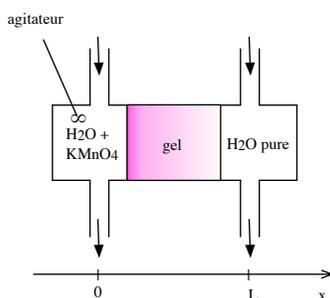


FIG. 1 – Dispositif pour l'étude expérimentale de la diffusion

convection libre ou forcée⁴.

On appelle *diffusion* le transfert de particules d'une région de l'espace à une autre tendant à rétablir l'équilibre thermodynamique en l'absence de mouvements de convection (il faut qu'il y ait au moins deux types de particules). Dans les gaz ou les liquides, le phénomène de diffusion est souvent masqué par les mouvements de convection, et pour l'observer il faut prendre des précautions particulières pour éviter ceux-ci.

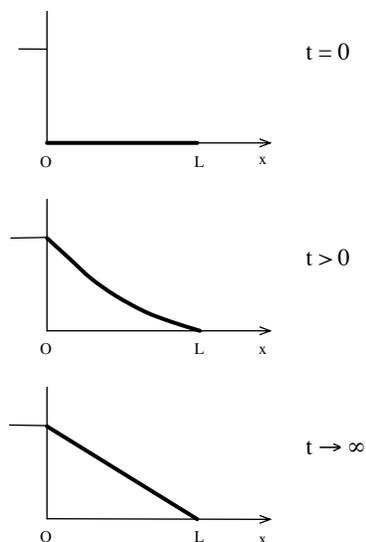
4.1 Exemples

Les exemples sont nombreux :

- goutte d'encre dans un récipient plein d'eau (évolution jusqu'à ce que la coloration soit uniforme),
- diffusion d'un gaz dans un autre (par exemple, on met ensemble de l'oxyde de carbone CO et de l'azote N₂, qui ont la même masse moléculaire, ce qui évite les effets dus à la différence de densités) ; on peut aussi considérer des molécules d'un même gaz, certaines étant celles d'un isotope radioactif (ce sont des molécules marquées),
- impuretés dans un solide (diffusion d'impuretés de phosphore dans du silicium par exemple).

Pour une étude expérimentale du phénomène de diffusion, on peut par exemple utiliser le dispositif représenté Figure 1. Deux réservoirs maintiennent des concentrations en KMnO₄ bien contrôlées. Le permanganate de potassium étant coloré, l'observation de la

⁴La convection est libre si les mouvements hydrodynamiques sont enclenchés par un mécanisme naturel, par exemple s'il y a des régions denses situées au-dessus de régions peu denses dans le champ de pesanteur. La convection est forcée si on la provoque, par exemple en agitant le fluide.

FIG. 2 – Concentration en fonction de x pour diverses valeurs de t

couleur du gel avec x permet de suivre l'évolution au cours du temps de la concentration de permanganate de potassium (fonction de x).

On peut ainsi étudier le phénomène de diffusion de façon précise (Figure 2).

4.2 Position du problème

On considère un système binaire isotherme (la température T est maintenue constante dans tout l'échantillon au cours du temps). Le système est supposé dilué : des particules de soluté diffusent dans un solvant.

On suppose qu'il y a équilibre local caractérisé par la densité $n(\mathbf{r}, t)$ des particules diffusantes. Leur potentiel chimique local dépend de \mathbf{r} et t via la densité locale $n(\mathbf{r}, t)$:

$$\mu(\mathbf{r}, t) = \mu[T, n(\mathbf{r}, t)]. \quad (32)$$

Dans la formule (32), $\mu(T, n)$ est le potentiel chimique des particules à l'équilibre.

L'équilibre global correspond à un potentiel chimique uniforme dans tout l'échantillon, c'est-à-dire en général (lorsqu'il y a une seule phase) à une densité uniforme. À l'équilibre, le système est homogène.

Si le potentiel chimique varie d'un point à un autre, il apparaît un courant de particules qui tend à rétablir l'équilibre. Les particules se meuvent depuis les régions à fort potentiel

chimique vers les régions à faible potentiel chimique. Ce mouvement des particules est caractérisé par une densité de courant de particules $\mathbf{J}_N(\mathbf{r}, t)$. Il est relié à $n(\mathbf{r}, t)$ par la loi de conservation locale du nombre de particules :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_N(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (33)$$

La formule (33) est une relation exacte, qui traduit le fait que les particules n'apparaissent ou ne disparaissent pas de façon spontanée.

4.3 Loi du transport en régime linéaire

Si le potentiel chimique μ des particules diffusantes varie d'un point à l'autre de l'espace, son gradient $\nabla\mu$ n'est pas nul. Si $\nabla\mu$ est suffisamment faible, la réponse du système est linéaire. Autrement dit, on a :

$$\mathbf{J}_N(\mathbf{r}, t) = -\alpha \nabla \mu(\mathbf{r}, t). \quad (34)$$

Le coefficient α est positif (les particules se déplacent dans le sens des potentiels chimiques décroissants). Il s'agit d'une loi phénoménologique approchée. On ne peut rien dire à ce stade sur son domaine de validité, mais on est pratiquement sûr qu'il existe un domaine où $\nabla\mu$ est suffisamment petit pour que cette loi s'applique (ce qui n'a d'intérêt pratique que si ce domaine est assez large).

La quantité α est un *coefficient de transport*, qui dépend *a priori* des valeurs locales de T (ici supposée uniforme) et de n . Il peut être calculé dans le cadre d'un modèle microscopique, ou bien déterminé expérimentalement. Puisque le potentiel chimique ne dépend de \mathbf{r} que par l'intermédiaire de la densité locale $n(\mathbf{r}, t)$, on a :

$$\nabla\mu = \left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T \nabla n. \quad (35)$$

On en déduit la *loi de la diffusion* ou *loi de Fick*,

$$\mathbf{J}_N(\mathbf{r}, t) = -D \nabla n(\mathbf{r}, t), \quad (36)$$

avec :

$$D = \alpha \left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T \quad (37)$$

Le *coefficient de diffusion* D est positif (car $\partial\mu/\partial n|_T > 0$). La loi de Fick suppose :

- l'absence de convection (donc de mouvements hydrodynamiques au sein du fluide),
- une variation lente de n dans le temps (équilibre local),
- ∇n faible (approximation linéaire),
- la température T uniforme.

4.4 Dimensions et ordres de grandeur de D

Les dimensions de D sont données par :

$$[D] = [L]^2[T]^{-1}. \quad (38)$$

Dans le système SI, un coefficient de diffusion s'exprime donc en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Les ordres de grandeur des coefficients de diffusion sont les suivants :

- *gaz*
 $D \simeq 0,1 \text{ à } 1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$,
- *liquides*
 $D \simeq 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$,
- *gaz dans les solides*
 $D \simeq 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (exemple : diffusion d'hélium ou d'hydrogène dans SiO_2),
- *solide dans solide*
 $D \simeq 10^{-30} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (exemple : Al dans Cu).

4.5 Équation de diffusion

En combinant la loi de Fick (36) avec l'équation de conservation locale (33), on obtient une équation aux dérivées partielles pour la densité locale de particules :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot [D \nabla n(\mathbf{r}, t)]. \quad (39)$$

Si le coefficient de diffusion D varie peu dans le domaine étudié, on peut écrire

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla \cdot [\nabla n(\mathbf{r}, t)], \quad (40)$$

soit :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \Delta n(\mathbf{r}, t). \quad (41)$$

L'équation de diffusion (41) est une équation aux dérivées partielles linéaire qui régit l'évolution de $n(\mathbf{r}, t)$. Pour la résoudre, il faut lui associer des conditions initiales et des conditions aux limites.

4.6 Résolution de l'équation de diffusion

4.6.1 Régime stationnaire

En régime stationnaire, la densité locale de particules ne dépend pas du temps. L'équation de diffusion (41) se réduit alors à l'équation de Laplace :

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 0. \quad (42)$$

Prenons l'exemple de la diffusion du permanganate de potassium dans l'eau (exemple à une dimension décrit ci-dessus), avec les conditions aux limites :

$$n(x = 0, t) = n_0, \quad n(x = L, t) = 0. \quad (43)$$

L'équation de Laplace s'écrit dans ce cas unidimensionnel :

$$\frac{d^2 n}{dx^2} = 0. \quad (44)$$

On a donc

$$n(x) = ax + b, \quad (45)$$

avec :

$$b = n_0, \quad aL + b = 0. \quad (46)$$

On obtient donc en régime stationnaire un profil linéaire de la densité locale de particules :

$$n(x) = n_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right). \quad (47)$$

4.6.2 Étalement d'une distribution initialement concentrée

Considérons pour simplifier le cas unidimensionnel. On suppose que, initialement, les particules sont concentrées à l'origine des coordonnées :

$$n(x, t = 0) = N \delta(x). \quad (48)$$

On suppose en outre que les particules peuvent diffuser jusqu'à l'infini. La densité locale de particules s'annule donc pour $x = \pm\infty$, et ceci à tout instant t . L'équation aux dérivées partielles (41) s'écrit, dans le cas unidimensionnel :

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}. \quad (49)$$

La solution cherchée doit être sommable. En effet, il y a conservation des particules :

$$\int n(x, t) dx = N. \quad (50)$$

Ces hypothèses suggèrent de résoudre l'équation (49) en utilisant la transformation de Fourier par rapport à l'espace. On définit donc :

$$\tilde{n}(k, t) = \int n(x, t) e^{-ikx} dx. \quad (51)$$

On a, par transformation de Fourier de la condition initiale (48) :

$$\tilde{n}(k, t = 0) = N. \quad (52)$$

La transformation de Fourier, appliquée à l'équation de diffusion (49) conduit à :

$$\frac{\partial \tilde{n}(k, t)}{\partial t} = -Dk^2 \tilde{n}(k, t). \quad (53)$$

L'équation (53) est en fait une équation différentielle⁵ du premier ordre, linéaire, à variables séparées. Elle a pour solution

$$\tilde{n}(k, t) = \tilde{n}(k, t = 0) e^{-Dk^2 t}, \quad t > 0, \quad (54)$$

soit, compte tenu de la condition initiale (48) :

$$\tilde{n}(k, t) = N e^{-Dk^2 t}. \quad (55)$$

L'équation (55) montre que la composante de Fourier de vecteur d'onde k de $n(x, t)$ relaxe vers 0 avec le temps de relaxation $\tau(k) = 1/Dk^2$. Le temps de relaxation $\tau(k)$ diverge lorsque $k \rightarrow 0$, ce qui est typique de la relaxation d'une quantité conservée.

On déduit de l'équation (55), par transformation de Fourier inverse :

$$n(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}. \quad (56)$$

Le *front de diffusion* est donc une gaussienne de largeur $\sqrt{2Dt}$.

On déduit de l'expression (56) de la densité locale des particules l'expression de leur position moyenne $\langle x(t) \rangle$,

$$\langle x(t) \rangle = \int x n(x, t) dx = 0, \quad (57)$$

et de leur *dispersion moyenne* $\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle$:

$$\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle = \int (x - \langle x \rangle)^2 n(x, t) dx = 2Dt. \quad (58)$$

L'*écart quadratique moyen* Δx , défini comme la racine carrée de la dispersion moyenne, est donné par :

$$\Delta x = \sqrt{2Dt}. \quad (59)$$

⁵Seule y figure une dérivation par rapport à t . Ce n'est donc plus véritablement une équation aux dérivées partielles, mais simplement une équation différentielle dans laquelle k joue le rôle d'un paramètre.

Cette croissance de Δx en racine carrée du temps est caractéristique d'un processus de diffusion⁶. Elle correspond à un étalement de la gaussienne décrivant à chaque instant la densité locale des particules en fonction de x .

Les ordres de grandeur du temps nécessaire pour arriver par diffusion à un étalement donné de la distribution des particules sont les suivants :

– *Cas d'un gaz*

On suppose que $D = 0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour avoir un étalement $\Delta x = 1 \text{ cm}$, il faut un temps $t = 5 \text{ s}$, tandis que, pour avoir un étalement $\Delta x = 1 \text{ m}$, il faut un temps 100^2 fois plus grand, soit $t = 5 \cdot 10^4 \text{ s}$.

– *Cas d'un liquide*

On suppose que $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour avoir un étalement $\Delta x = 1 \text{ cm}$, il faut un temps $t = 5 \cdot 10^4 \text{ s}$, tandis que, pour avoir un étalement $\Delta x = 1 \text{ m}$, il faut un temps 100^2 fois plus grand, soit $t = 5 \cdot 10^8 \text{ s}$ (soit plus de 10 ans).

– *Cas d'un solide*

On suppose que $D = 10^{-30} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (cas de la diffusion de Al dans Cu).

Pour avoir un étalement $\Delta x = 1 \text{ cm}$, il faut un temps $t = 0,5 \times 10^{30} \text{ s}$, tandis que, pour avoir un étalement $\Delta x = 1 \mu$, il faut un temps 10^8 fois plus petit, soit $t = 0,5 \cdot 10^{22} \text{ s}$.

Il y a une centaine d'années, Lord Kelvin a rempli un très long tube vertical fixé à un mur d'un amphithéâtre de l'université de Glasgow : la moitié inférieure a été remplie avec une solution de sulfate de cuivre (de couleur bleu vert), la moitié supérieure avec de l'eau pure. Le tube n'est toujours pas de couleur uniforme.

5 Conduction électrique : loi d'Ohm

5.1 Réponse à un champ électrique. Conductivité

On considère des électrons de charge $-e$ soumis à un potentiel électrostatique ϕ . Le potentiel électrochimique des électrons (c'est-à-dire leur potentiel chimique en présence du champ électrique) est :

$$\bar{\mu} = \mu(T, n) - e\phi. \quad (60)$$

À l'équilibre, les électrons ne circulent pas. Le potentiel électrochimique est uniforme.

En établissant un courant, on peut maintenir la température et la densité uniformes dans tout le matériau conducteur dans lequel se trouvent les électrons, avec un potentiel

⁶Elle est à comparer à la croissance *ballistique* $\Delta x = Vt$ associée au mouvement de particules de vitesse donnée.

$\phi(\mathbf{r})$ variable. On a alors un champ électrique :

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi(\mathbf{r}). \quad (61)$$

Puisque le potentiel électrochimique n'est pas uniforme, il apparaît un courant de particules, de densité (dans le régime linéaire)

$$\mathbf{J}_N = -\alpha \nabla\bar{\mu}. \quad (62)$$

Il lui est associé une densité de courant électrique :

$$\mathbf{J} = -e\mathbf{J}_N = e\alpha \nabla\bar{\mu}. \quad (63)$$

On a donc :

$$\mathbf{J} = e^2\alpha \mathbf{E}. \quad (64)$$

La formule (64) n'est autre que la *loi d'Ohm* de la conduction électrique :

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}. \quad (65)$$

La conductivité électrique σ est donnée par :

$$\sigma = e^2 \alpha. \quad (66)$$

5.2 Mobilité

On a, si \mathbf{v} désigne la vitesse moyenne des électrons :

$$\mathbf{J} = -ne\mathbf{v}. \quad (67)$$

La mobilité de dérive μ_D des électrons est définie par la relation :

$$\mathbf{v} = \mu_D \mathbf{E}. \quad (68)$$

La conductivité électrique σ (quantité macroscopique) et la mobilité μ_D (quantité microscopique) sont donc reliées par :

$$\sigma = -ne\mu_D. \quad (69)$$

5.3 Relation d'Einstein

En comparant les expressions de la conductivité électrique (formule (66)) et du coefficient de diffusion (formule (37)), on obtient une relation entre σ et D :

$$\sigma = \frac{e^2 D}{(\partial\mu/\partial n)_T}. \quad (70)$$

La formule (70) est généralement réécrite sous la forme d'une relation entre la mobilité de dérive et le coefficient de diffusion :

$$D = \mu_D \frac{n}{-e} \left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T. \quad (71)$$

Dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré, les électrons se comportent comme un gaz parfait classique. On a :

$$\left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T = \frac{kT}{n}. \quad (72)$$

La relation (72) s'écrit alors :

$$\frac{D}{\mu_D} = \frac{kT}{-e}. \quad (73)$$

La formule (73), relation de proportionnalité entre le coefficient de diffusion et la mobilité, dans laquelle intervient la température, est la *relation d'Einstein*. La relation d'Einstein, avec ses généralisations, joue un rôle fondamental en physique statistique hors d'équilibre.

6 Conduction thermique : loi de Fourier

6.1 Les différents modes de transfert de l'énergie

L'énergie passe spontanément d'un corps chaud vers un corps froid. C'est un phénomène irréversible. On distingue différents modes de transfert de l'énergie.

6.1.1 Rayonnement

Tout corps (à $T \neq 0$) communique à son environnement de l'énergie électromagnétique. Les corps les plus chauds rayonnent plus d'énergie que les corps les plus froids. Pour un corps noir, l'énergie rayonnée est proportionnelle à T^4 (loi de Stefan). Cette énergie se propage dans le vide et est importante pour des températures élevées (soleil, etc). C'est l'objet de la *photométrie* que d'étudier les transferts d'énergie par rayonnement, absorption, réémission. Nous ne traiterons pas cette question ici.

6.1.2 Convection

Dans les gaz et les liquides, il y a très souvent des courants, dits de convection, qui transportent de l'énergie en même temps que de la matière. Nous n'en parlerons pas ici.

6.1.3 Conduction thermique

Il s'agit d'un transport d'énergie, sous la forme de chaleur, des régions chaudes vers les régions froides, sans transfert de matière. C'est ce mode de transfert de l'énergie que nous étudions ici.

6.2 Conduction de la chaleur

On considère un système de particules dans lequel les collisions conservent l'énergie. Dans un petit volume dv , il y a une énergie :

$$dE = e(\mathbf{r}, t) dv. \quad (74)$$

On suppose qu'il y a équilibre local. On peut donc définir, à l'intérieur du petit volume dv , une température locale $T(\mathbf{r}, t)$. Si la température n'est pas uniforme, la chaleur va s'écouler des régions chaudes vers les régions froides.

6.2.1 Courant de chaleur

On définit le courant de chaleur (ou flux de chaleur) \mathbf{J}_Q comme la quantité de chaleur qui passe par unité de temps à travers l'unité de surface dans la direction perpendiculaire. Plus exactement, la quantité de chaleur d^2Q qui passe pendant le temps dt à travers la surface élémentaire orientée $d\mathbf{S}$ vaut

$$d^2Q = \mathbf{J}_Q \cdot d\mathbf{S} dt, \quad (75)$$

ce qui définit le flux de chaleur \mathbf{J}_Q .

6.2.2 Régime linéaire : loi de Fourier

A priori, le courant de chaleur est une fonction du gradient de température. Si celui-ci est suffisamment petit, la réponse du flux de chaleur est linéaire. Autrement dit, on peut écrire :

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T. \quad (76)$$

La formule (76) est la *loi de Fourier*. Le coefficient $\kappa > 0$ est la *conductivité thermique* du système. Ce n'est pas toujours un scalaire (la conductivité thermique, comme d'ailleurs le coefficient de diffusion et la conductivité électrique, peut être un tenseur dans un milieu anisotrope).

6.3 Conservation de l'énergie

Pour exploiter la loi de Fourier, il faut lui associer l'équation de conservation locale de l'énergie.

6.3.1 Transport de l'énergie dans un matériau solide

L'équation de conservation locale de l'énergie s'écrit :

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_Q = 0. \quad (77)$$

Le volume du matériau est invariable. Le transfert d'énergie ne peut donc se faire que sous la forme d'un transport de chaleur. Comme on a

$$e(\mathbf{r}, t) = e[T(\mathbf{r}, t), n], \quad (78)$$

il vient :

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\partial e}{\partial T} \Big|_{N,V} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (79)$$

Si ρ désigne la masse spécifique du matériau et c_V la chaleur spécifique à volume constant par unité de masse, on a :

$$\rho c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_Q = 0. \quad (80)$$

6.3.2 Cas général

En pratique, dans un fluide, le transfert de chaleur se fait plutôt à pression constante. On considère une masse de fluide $\delta m = \rho \delta v$. Pendant le temps dt , elle reçoit l'énergie

$$d\delta E = dW + dQ, \quad (81)$$

avec :

$$dW = -p d\delta v. \quad (82)$$

On a donc :

$$dQ = d(\delta E + p \delta v), \quad (83)$$

soit :

$$dQ = d\delta H. \quad (84)$$

Par suite, on a :

$$\frac{d\delta H}{dt} = \left. \frac{\partial \delta H}{\partial T} \right|_p \frac{\partial T}{\partial t} = \rho c_p \delta v \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (85)$$

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit donc dans ce cas

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_Q = 0, \quad (86)$$

où c_p désigne la chaleur spécifique à pression constante par unité de masse. Dans le cas d'un solide, on a $c_p \simeq c_V$, et l'on retrouve l'équation (80).

6.4 Équation de la chaleur

À partir de la loi de Fourier (76) et de l'équation de conservation locale de l'énergie (par exemple sous sa forme (86)), on obtient une équation aux dérivées partielles pour la température locale :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T). \quad (87)$$

Si la conductivité thermique κ ne varie pas trop dans le domaine étudié, on obtient :

$$\frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_{\text{th}} \Delta T(\mathbf{r}, t), \quad D_{\text{th}} = \frac{\kappa}{\rho c_p}. \quad (88)$$

L'équation de la chaleur (88) est une équation aux dérivées partielles linéaire pour la température locale $T(\mathbf{r}, t)$. L'équation de la chaleur est formellement similaire à l'équation de la diffusion, le *coefficient de diffusivité thermique* D_{th} jouant le rôle du coefficient de diffusion.

6.5 Conductivité et diffusivité thermiques : dimensions et ordres de grandeur

Les dimensions de κ sont données par :

$$[\kappa] = [M][L][T]^{-3}. \quad (89)$$

Dans le système SI, une conductivité thermique s'exprime en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Les ordres de grandeur des conductivités thermiques (dans les conditions normales) sont les suivants :

- *solides métalliques*
 $\kappa \simeq 10$ à $100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 Argent : 418
 Cuivre : 387
 acier : 36
 Plomb : 35
- *solides non métalliques*
 $\kappa \simeq 0,1$ à $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 marbre : 2,8
 quartz : 19,6
 glace : 2,2
 ciment : 0,9
 brique : 0,62
 bois : 0,12
- *liquides*
 Sodium : 83
 eau : 0,55
- *gaz*
 air (sec) : 0,024

Les dimensions de la diffusivité thermique sont celles d'un coefficient de diffusion :

$$[D_{\text{th}}] = [L]^2 [T]^{-1}. \quad (90)$$

Les ordres de grandeur de la diffusivité thermique sont les suivants :

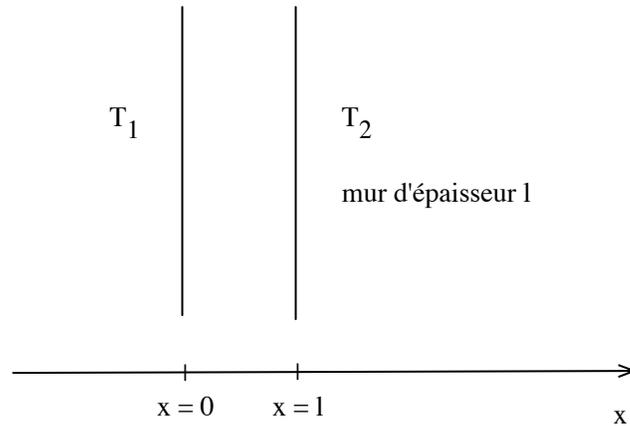
- *solides métalliques*
 $D_{\text{th}} \simeq 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (11, 6.10^{-5} pour le Cuivre),
- *solides non métalliques*
 $D_{\text{th}} \simeq 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (1, 7.10^{-7} pour le bois),
- *gaz (air)*
 $D_{\text{th}} \simeq 225.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

6.6 Résolution de l'équation de la chaleur

6.6.1 Régime stationnaire à une dimension

En régime stationnaire, la température locale ne dépend pas du temps. L'équation de la chaleur (88) se réduit alors à l'équation de Laplace :

$$\Delta T(\mathbf{r}) = 0. \quad (91)$$

FIG. 3 – Conduction de la chaleur à travers un mur d'épaisseur l

Dans le cas unidimensionnel (Figure 3), l'équation (91) s'écrit simplement

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0, \quad (92)$$

ce qui conduit pour la température locale $T(x)$ à une dépendance linéaire en x :

$$T(x) = ax + b. \quad (93)$$

Avec les conditions aux limites

$$T(x=0) = T_1, \quad T(x=l) = T_2, \quad (94)$$

on obtient :

$$T(x) = T_1 + (T_2 - T_1) \frac{x}{l}. \quad (95)$$

La densité de courant de chaleur correspondante est :

$$J_Q = \frac{\kappa}{l}(T_1 - T_2). \quad (96)$$

Le flux de chaleur à travers une paroi de surface A est :

$$I_Q = \frac{A\kappa}{l}(T_1 - T_2). \quad (97)$$

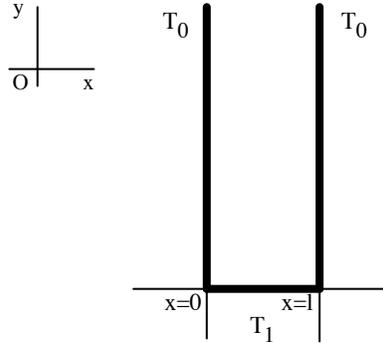


Figure 1

FIG. 4 – Distribution stationnaire de température dans une plaque rectangulaire

On peut donc définir une *résistance thermique* de l'échantillon de surface A et d'épaisseur l :

$$R_{\text{th}} = \frac{l}{A\kappa}. \quad (98)$$

Les résistances thermiques suivent les mêmes lois que les résistances électriques : des résistances thermiques en série s'ajoutent, des conductances⁷ thermiques en parallèle s'ajoutent.

6.6.2 Distribution stationnaire de température dans une plaque rectangulaire

Une longue plaque de métal rectangulaire a ses deux longs côtés et l'extrémité éloignée à la température T_0 et la base à la température T_1 . La largeur de la plaque est l . On cherche la distribution stationnaire de température à l'intérieur de la plaque. Pour simplifier, on suppose que la plaque est si longue par rapport à sa largeur que sa longueur dans la direction y peut être considérée comme infinie. On dit alors qu'on a une plaque *semi-infinie* (Figure 4).

La température T satisfait à l'équation de Laplace dans la plaque (où il n'y a aucune source de chaleur), qui s'écrit

$$\Delta T = 0, \quad (99)$$

soit :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0. \quad (100)$$

⁷La conductance est définie comme l'inverse de la résistance.

Nous avons écrit le laplacien en coordonnées cartésiennes, parce que les limites de la plaque sont rectangulaires.

Pour résoudre l'équation (100), nous allons essayer une solution de la forme

$$T(x, y) = X(x)Y(y), \quad (101)$$

où, comme indiqué, la fonction X ne dépend que de x et la fonction Y ne dépend que de y (*méthode de séparation des variables*). En substituant la forme (101) de $T(x, y)$ dans l'équation de Laplace (100), on obtient

$$Y \frac{d^2 X}{dx^2} + X \frac{d^2 Y}{dy^2} = 0, \quad (102)$$

soit :

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = 0. \quad (103)$$

L'étape suivante est réellement la clef de la procédure de séparation des variables. Chacun des termes du premier membre de l'équation (103) est une constante, parce que le premier terme est une fonction de x seul, tandis que le second est une fonction de y seul. On peut donc écrire

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = \text{Cste} = -k^2, \quad k \geq 0, \quad (104)$$

ou :

$$X'' = -k^2 X, \quad Y'' = k^2 Y. \quad (105)$$

La constante k^2 est appelée la *constante de séparation*. Les solutions des équations (105) sont

$$X = \begin{cases} \sin kx \\ \cos kx \end{cases}, \quad Y = \begin{cases} e^{ky} \\ e^{-ky} \end{cases}, \quad (106)$$

et les solutions de l'équation de Laplace (100) de la forme (101) sont :

$$T = XY = \begin{cases} e^{ky} \sin kx \\ e^{-ky} \sin kx \\ e^{ky} \cos kx \\ e^{-ky} \cos kx. \end{cases} \quad (107)$$

Aucune de ces quatre solutions, dites *solutions fondamentales*, ne satisfait aux conditions aux limites données. Nous allons maintenant chercher une combinaison de ces solutions, avec la constante k choisie convenablement, qui satisfasse aux conditions aux limites. Cette méthode de résolution est basée sur le *principe de superposition* : l'équation de Laplace étant linéaire, toute combinaison linéaire de solutions de cette équation est également une solution.

Pour simplifier les calculs, nous allons prendre $T_0 = 0$. Nous supposons $k > 0$ et nous ne gardons donc pas les solutions contenant e^{ky} puisque $T \rightarrow 0$ lorsque $y \rightarrow \infty$. Ensuite, nous ne gardons pas les solutions contenant $\cos kx$ puisque $T = 0$ lorsque $x = 0$. Ceci nous laisse juste la solution $e^{-ky} \sin kx$, mais la valeur de k doit encore être déterminée. Lorsque $x = l$, nous avons $T = 0$. Ceci sera vrai si :

$$k = \frac{n\pi}{l}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (108)$$

Donc pour n'importe quel n entier, la solution

$$T(x, y) = e^{-n\pi y/l} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad (109)$$

satisfait les conditions aux limites données sur les trois côtés où la température a été supposée nulle.

Nous devons aussi avoir $T = T_1$ lorsque $y = 0$. Cette condition n'est pas satisfaite par la formule (109) pour n'importe quel n . Mais nous allons écrire pour $T(x, y)$ une série infinie :

$$T(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n e^{-n\pi y/l} \sin \frac{n\pi x}{l}. \quad (110)$$

Pour $y = 0$, nous devons avoir $T = T_1$:

$$T_1 = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin \frac{n\pi x}{l}. \quad (111)$$

L'expression ci-dessus est le développement en série de Fourier de sinus de la fonction $f(x) = T_1$ sur l'intervalle $(0, l)$. Les coefficients de cette série sont donnés par les formules de Fourier :

$$b_n = \frac{2}{l} \int_0^l f(x) \sin \frac{n\pi x}{l} dx. \quad (112)$$

On obtient :

$$b_n = \frac{2}{n\pi} T_1 [1 - (-1)^n] = \begin{cases} \frac{4T_1}{n\pi}, & \text{n impair,} \\ 0, & \text{n pair.} \end{cases} \quad (113)$$

On en déduit la solution :

$$T(x, y) = \frac{4T_1}{\pi} \left(e^{-\pi y/l} \sin \frac{\pi x}{l} + \frac{1}{3} e^{-3\pi y/l} \sin \frac{3\pi x}{l} + \dots \right). \quad (114)$$

6.6.3 Variations périodiques de la température à une surface

À la surface du sol, il existe des variations périodiques de la température. On peut distinguer deux types de variations, qui se superposent, des variations diurnes de période 24 heures, et des variations annuelles de période 365 jours. Pour déterminer la température du sol en fonction du temps et de la profondeur z , on doit résoudre l'équation de la chaleur, qui s'écrit⁸

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (115)$$

avec la condition aux limites :

$$T(z = 0, t) = T_m + T_0 \cos \omega t. \quad (116)$$

On cherche des solutions de la forme

$$T(z, t) = \Re e [T_m + T_0 e^{i(\omega t - kz)}]. \quad (117)$$

Il vient, en reportant la forme complexe de la solution dans l'équation (115) :

$$i\omega T_0 e^{i(\omega t - kz)} = -Dk^2 T_0 e^{i(\omega t - kz)}. \quad (118)$$

On a donc la relation

$$i\omega = -Dk^2, \quad (119)$$

d'où l'on déduit :

$$k = \pm \sqrt{\frac{\omega}{2D}} (1 - i). \quad (120)$$

La solution pour la température $T(z, t)$ est donc :

$$T(z, t) = T_m + T_0 e^{i(\omega t \mp z\sqrt{\omega/2D})} e^{\mp z\sqrt{\omega/2D}}. \quad (121)$$

En prenant la partie réelle de l'expression du second membre de l'équation (121), on obtient finalement (le demi-axe $z > 0$ étant orienté vers l'intérieur du sol) :

$$T(z, t) = T_m + T_0 \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} z\right) e^{-z\sqrt{\omega/2D}}. \quad (122)$$

On définit une profondeur de pénétration, dite *longueur de diffusion thermique*,

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}, \quad (123)$$

⁸Le coefficient de diffusion thermique est désigné ici simplement par D .

et une longueur d'onde de modulation :

$$\lambda = 2\pi\sqrt{\frac{2D}{\omega}}. \quad (124)$$

Par exemple, pour une diffusivité thermique du sol $D_{\text{sol}} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on obtient, pour la variation diurne de période $T_d = 86400 \text{ s}$,

$$\Lambda_d \simeq 6 \text{ cm}, \quad (125)$$

et, pour la variation annuelle, de période $T_a = T_d \times 365$:

$$\Lambda_a = \lambda_d \times \sqrt{365} \simeq 1,2 \text{ m}. \quad (126)$$

7 Échanges de quantité de mouvement : loi de Newton

7.1 Position du problème et simplifications

On étudie l'échange de quantité de mouvement entre deux systèmes, ou plutôt d'un point à un autre d'un système. C'est un problème plus complexe que le précédent, car la quantité de mouvement \mathbf{P} (ou sa densité \mathbf{p}) est un vecteur. La densité de courant associée est donc un tenseur.

On considère un fluide, dont la vitesse \mathbf{u} est dirigée selon Ox , et telle que :

$$\mathbf{u}(x, y, z, t) = u(z, t) \mathbf{x}. \quad (127)$$

Autrement dit, u_x dépend de z et t , mais pas de x et y . Le flux de particules est :

$$\mathbf{J}_N = n\mathbf{u}. \quad (128)$$

On a :

$$J_N^z = 0, \quad J_N^y = 0. \quad (129)$$

La composante $J_N^x = nu_x$ du flux de particules ne dépend que de z et t , pas de x et y . Dans un petit volume dv situé autour du point de coordonnées x, y, z , on a donc :

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_N = 0, \quad \frac{\partial n}{\partial t} = 0. \quad (130)$$

Nous supposons d'autre part qu'aucune force extérieure de volume (gravité ou autres) ne s'exerce sur un petit élément de fluide. Les seules forces qui s'exercent sur l'élément

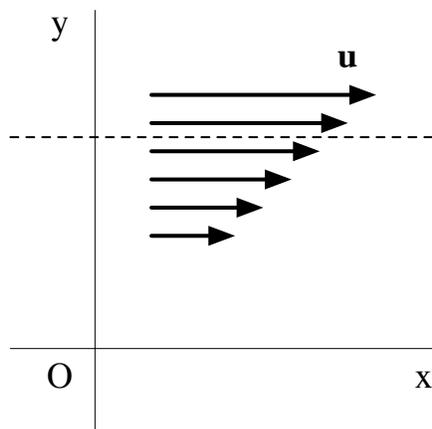


FIG. 5 – Écoulement horizontal de couches de fluide “glissant ” les unes sur les autres

dv sont donc celles qui sont dues à son environnement, c’est-à-dire au fluide qui l’entoure. Parmi celles-ci, il y a les forces de pression qui s’exercent perpendiculairement à la surface de l’élément de volume considéré. D’autres forces s’exercent parallèlement à la surface : ce sont les forces de viscosité.

En régime stationnaire, u_x ne dépend pas de t , mais seulement de z . Une façon simple de réaliser cette situation est de mettre le fluide entre deux plaques parallèles, de laisser la plaque inférieure immobile, et de tirer la plaque supérieure à vitesse constante \mathbf{V} (l’écoulement ainsi réalisé est appelé *écoulement de cisaillement simple* ou *écoulement de Couette plan*). Les molécules de fluide proches des deux plaques les suivent, ce qui se traduit par un gradient vertical de u_x . La plaque du dessous, pour rester immobile, doit être retenue par une force qui s’oppose à celles exercées par les molécules qui cherchent à l’entraîner. C’est ce transfert de quantité de mouvement de la plaque du haut vers la plaque du bas que l’on souhaite étudier.

7.2 Conservation de la quantité de mouvement

Soit $d\mathbf{P}$ la quantité de mouvement contenue dans l’élément de volume dv , et \mathbf{p} la densité de quantité de mouvement, définie par :

$$\mathbf{p} = \frac{d\mathbf{P}}{dv}. \quad (131)$$

À cette quantité de mouvement est associée une densité de courant. Plus précisément, à chaque composante de \mathbf{p} est associé un vecteur densité de courant. Ainsi, à p_x est associé le vecteur \mathbf{J}_{p_x} . La loi de conservation de p_x s'écrit, s'il n'y a pas de forces extérieures

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{p_x} = 0, \quad (132)$$

soit, comme \mathbf{J}_{p_x} ne dépend que de z et t :

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} + \frac{\partial J_{p_x}^z}{\partial z} = 0. \quad (133)$$

La composante selon Ox de la quantité de mouvement ne peut se transférer dans l'élément de volume dv qu'en passant à travers les plans perpendiculaires à Oz .

7.3 Loi de Newton

Si u_x n'est pas uniforme (dans le cas considéré, on a $\partial u_x / \partial z \neq 0$), alors on a :

$$J_{p_x}^z \neq 0. \quad (134)$$

Si l'écart à l'équilibre n'est pas trop grand (c'est-à-dire si $\partial u_x / \partial z$ n'est pas trop grand), $J_{p_x}^z$ peut être obtenu par un développement à l'ordre le plus bas, c'est-à-dire :

$$J_{p_x}^z = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}. \quad (135)$$

L'équation (135) est la *loi de Newton* de l'écoulement visqueux. Le *coefficient de viscosité dynamique* η est une quantité positive, car le transfert de quantité de mouvement s'effectue dans le sens des u_x décroissants. La quantité de mouvement qui passe par unité de temps dans la direction Oz représente la force par unité de surface exercée par la couche du dessous sur la couche supérieure. On a :

$$\frac{F_x}{A} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}. \quad (136)$$

Dans l'équation (136), F_x représente la force exercée par la couche inférieure sur une surface A de la couche supérieure, selon la direction Ox . Le rapport F_x/A est appelé *contrainte de cisaillement* et a les dimensions d'une pression.

7.4 Dimensions et ordres de grandeur de la viscosité

Les dimensions de η sont données par :

$$[\eta] = [M][L]^{-1}[T]^{-1}. \quad (137)$$

Dans le système SI, un coefficient de viscosité dynamique s'exprime donc en $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ soit en Pa.s. Cette unité, le Pa.s, porte le nom de *Poiseuille* (Pl). On rencontre souvent dans la littérature l'unité CGS qui est le *Poise* (Po) ($1 \text{ Po} = 0,1 \text{ Pl}$).

– *liquides*

Eau : $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$

Glycérine : $\eta \simeq 0,85 \text{ Pa.s}$

(à température ordinaire)

– *gaz*

Azote : $\eta \simeq 2.10^{-5} \text{ Pa.s}$ (à température ordinaire et à la pression d'une atmosphère)

Pour les liquides, la viscosité décroît lorsque T augmente, tandis que pour les gaz, la viscosité croît lorsque T augmente.

7.5 Équation de diffusion de la quantité de mouvement

On se place en régime non stationnaire. La vitesse u_x dépend de z et t . On écrit le bilan des forces s'exerçant sur un élément de volume limité par deux surfaces planes, de section A , et de cotes z et $z+dz$. La paroi à la cote z est soumise à une force de cisaillement $-\eta A \partial u_x(z)/\partial z$ exercée par le fluide situé au-dessous, et dirigée vers les x négatifs. La paroi à la cote $z+dz$ est soumise de même à une force $\eta A \partial u_x(z+dz)/\partial z$ exercée par le fluide au-dessus, et dirigée vers les x positifs. Il existe donc une force résultante sur le volume Adz donnée par :

$$-\eta A \frac{\partial u_x(z)}{\partial z} + \eta A \frac{\partial u_x(z+dz)}{\partial z} = \eta A \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} dz. \quad (138)$$

Cette force communique à l'élément de volume considéré une accélération $\partial u_x/\partial t$. On a donc

$$\rho A dz \frac{\partial u_x}{\partial t} = \eta A \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} dz, \quad (139)$$

où ρ désigne la masse volumique du fluide. Cette équation peut donc être mise sous la forme :

$$\frac{\partial u_x}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}. \quad (140)$$

L'équation (140) peut être généralisée au cas de géométries à deux et trois dimensions (tant que n'interviennent pas des termes convectifs). Il suffit pour cela de remplacer la dérivée par rapport à la coordonnée spatiale par un laplacien.

L'équation obtenue représente l'équivalent pour la vitesse des équations de diffusion de la masse (équation (41)) et de la chaleur (équation (88)). L'équation (140) fait intervenir le coefficient

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (141)$$

appelé *viscosité cinématique*, qui joue le rôle d'un coefficient de diffusion de la quantité de mouvement. Les dimensions de ν sont :

$$[\nu] = [L]^2[T]^{-1}. \quad (142)$$