

Session 2021

LP : Phénomènes de transport

Dihya SADI et Elio THELLIER

Contents

1	Introduction générale de la leçon	3
2	Proposition de plan	3
2.1	Phénoménologie des phénomènes de transport	3
2.1.1	Origine des phénomène de transport	3
2.1.2	Différents modes de transports	3
2.1.3	Cadre d'étude	4
2.2	Lois du transport	4
2.2.1	Equations de conservation	4
2.2.2	Lois phénoménologiques	4
2.2.3	Equation de diffusion	5
2.2.4	Modèle microscopique	5
2.3	Application à la dialyse	6
3	Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon	6
3.1	Taille critique d'une bactérie	6
3.2	Diffusion de neutron	6
3.3	Marche au hasard/aspect microscopique	7
3.4	Création d'entropie	7
4	Bibliographie pour construire la leçon	7

5	Questions potentielles	7
5.1	Celles auxquelles j'ai un peu réfléchi à partir des livres (les 1001 questions surtout) et des rapports de jury, et petites infos chouettes	7
5.2	Questions des correcteurs étudiants	8
5.3	Questions du correcteur	9

1 Introduction générale de la leçon

En thermodynamique on a défini les grandeurs caractéristiques d'un système (entropie, température, pression, potentiel chimique...) à l'équilibre. Pourtant la majorité des situations qu'on observe sont hors équilibre. A commencer par le corps humain : lorsqu'il fait froid dehors nos corps restent à 37 degrés : on n'est pas en équilibre thermique avec l'extérieur. Sinon on serait en hypothermie tout le temps... Par contre le système va chercher à aller vers un état d'équilibre, pour cela on va avoir mise en place de phénomènes de transport dont on va parler dans cette leçon.

2 Proposition de plan

2.1 Phénoménologie des phénomènes de transport

2.1.1 Origine des phénomènes de transport

Précisons les choses : il existe toujours des grandeurs conservées, et lorsqu'elles n'ont pas la répartition correspondant à un état d'équilibre, elles vont devoir évoluer pour l'atteindre. Or ces grandeurs conservées ont la particularité de ne pas être modifiée par les collisions à l'échelle microscopique. D'où la nécessité de mise en place de flux pour transporter ces grandeurs conservées !

Quelles sont-elles ?

L'énergie, la charge, le nombre de particules, la quantité de mouvement...

Comment vont-elles être conservées ?

Phénomènes de transport : Mode de progression d'un système jusqu'à un état d'équilibre final.

2.1.2 Différents modes de transports

Quand on a envie d'homogénéiser une solution, la concentration en sucre de notre café, etc, on a instinctivement tendance à agiter. Mode de transport mis en jeu :

La convection : Mode de transport avec déplacement macroscopique de matière. Ici il s'agissait de convection forcée, et la grandeur transportée c'était des particules !!! Mais il existe des phénomènes de convection naturelle. Exemple de la pièce avec les masses d'air : une variation de température modifie localement la masse volumique du fluide, ce qui entraîne un mouvement d'ensemble du fluide (les parties chaudes, plus légères, ont tendance à s'élever et inversement les parties froides plus denses ont tendance à descendre). Ici la grandeur transportée c'est de l'énergie sous forme thermique.

Imaginons maintenant que je débouche un flacon de parfum. Après quelques instants une odeur agréable va se répandre dans toute la pièce ! Et ceci même si il n'y a aucun courant d'air dans la pièce. C'est ce qu'on appelle :

La diffusion : sans déplacement macroscopique de matière, origine microscopique.

Bon on est pas sûr avec le parfum qu'il y ait pas de convection mise en jeu d'où la petite manip que je présente :

Manip : dans un tube pris en chimie (de chromatographie sur colonne) j'ai disposé plusieurs cotons espacés de quelques centimètres imbibés de phénophtaléine, qui se colore en rose en présence de base. Puis quelques minutes avant le début de la leçon j'ai injecté un coton imbibé d'ammoniaque à 70 pourcents, et j'ai immédiatement fermé hermétiquement les deux côtés de la colonne. Ainsi lors de la diffusion des molécules de NH_3 le long de la colonne on devrait voir les cotons se colorer en rose

Instinctivement on sait que la diffusion des particules qui composent le parfum dans l'air va prendre quelques instants et en effet on peut d'ores et déjà dire que la diffusion est un phénomène lent. C'est pourquoi il va falloir que je continue la leçon et on devrait voir les cotons se colorer au fur et à mesure.

Enfin :

Rayonnement : Tout corps émet un rayonnement électromagnétique qui transporte de l'énergie. Agit à distance et peut s'effectuer dans le vide. Seule l'énergie peut être transportée par rayonnement. Décrit par des outils que je vais supposer avoir déjà été vus.

Tableau récapitulatif sur slide

2.1.3 Cadre d'étude

Bon on se rappelle que les phénomènes de transport décrivent une dynamique hors équilibre donc pour pouvoir réinvestir les outils qu'on a déjà étudié il va falloir définir un cadre particulier (pas si particulier parce qu'en fait souvent vérifié en pratique) :

ETL et approximation linéaire sur slide

[Diu de thermodynamique p.461 chapitre 9]

Dans la suite on s'intéressera tout particulièrement au phénomène de diffusion car il est commun à beaucoup de grandeurs conservées, avec une origine microscopique commune qui est l'agitation thermique, et permet d'établir des lois intéressantes et explicites qu'on va pouvoir interpréter !

2.2 Lois du transport

2.2.1 Equations de conservation

On a vu qu'à l'origine du phénomène de transport il y avait une grandeur conservée... Flux, vecteur densité de courant, équation de conservation, généralisation et analogies

2.2.2 Lois phénoménologiques

[HPRÉPA CHAPITRE DIFFUSION DE PARTICULES] On a vu qu'on était dans un régime d'approximation linéaire ! Il existe une loi phénoménologique..... On la comprends bien avec les mains.... parler un peu de l'aspect microscopique ici sans forcément modéliser ça...

Animation du PHET pour expliquer ça avec les mains ! (cliquer !)

2.2.3 Equation de diffusion

[HPRÉPA CHAPITRE DIFFUSION DE PARTICULES]

En combinant tout cela on obtient ce qu'on appelle une équation de diffusion !!! Détailler ses caractéristiques importantes... OG... Généralisation...

2.2.4 Modèle microscopique

[THERMODYNAMIQUE 1ÈRE ET 2ÈME ANNÉE, GIÉ]

Cadre d'étude : on reprends la diffusion unidirectionnelle dans un cylindre d'axe Ox et section dS qu'on avait pris au début de la partie. On cherche à exprimer différemment δN = nombre de particules traversant la section d'abscisse x entre les instant t et t+dt mais cette fois ci avec un modèle microscopique pour pouvoir expliciter la densité de flux de particules j sans utiliser la loi phénoménologique de Fick. On part des hypothèses :

- Toutes les molécules du gaz diffusé ont la même norme de vitesse, égale à la vitesse quadratique moyenne
- Répartition isotropique des vecteurs vitesses dans les 6 directions $\pm \vec{u}_x \pm \vec{u}_y \pm \vec{u}_z$
- Seules interactions : choc des molécules du gaz diffusé sur celle du gaz support. On néglige les chocs entre particules diffusées. Entre deux choc, mouvement rectiligne uniforme selon une des 6 directions
- Chocs ont tous lieu au même instant. Faire un petit rappel sur la notion de libre parcours moyen et quelques ordres de grandeurs. Durée entre deux chocs : $t^* = \frac{v^*}{l^*}$ de l'ordre de 10^{-10} s.
- Rappel : on est toujours dans la situation de l'ETL : $dt \ll \tau$ où τ est la durée caractéristique des variation des grandeurs macroscopiques, et $dt \gg t^*$ pour qu'il y ai suffisamment de chocs pour qu'on puisse avoir émergence d'un comportement collectif macroscopique.

On raisonne sur une durée t^* . Toutes les molécules ont subi à choc à l'instant t et n'en subiront donc plus entre t et t+t*. Seules les molécules qui ont un vecteur vitesse selon $\pm \vec{u}_x$ vont franchir dS et donc participer à la diffusion. Pendant t^* elles parcourent une distance $l^* = v^* t^*$ soit dans un sens soit dans l'autre.

Les molécules qui vont franchir dS dans le sens de \vec{u}_x sont celles qui sont situées dans le cylindre de section dS et hauteur l^* , possèdent un vecteur vitesse dans la direction \vec{u}_x . En supposant que dans ce cylindre la densité moléculaire moyenne est $n(x - l^*, t)$ le nombre de ces molécules est donc :

$$\delta N_{g*} = \frac{1}{6} n(x - l^*) v^* t^* dS$$

De la même manière les molécules qui franchissent dS dans le sens de $-\vec{u}_x$ sont au nombre de ;

$$\delta N_{d*} = \frac{1}{6} n(x + l^*) v^* t^* dS$$

Finalement le nombre de molécules franchissant dS pendant la durée t^* est :

$$\delta N^* = \delta N_g^* - \delta N_d^* = -\frac{1}{6}v^*t^*dS(n(x+l^*) - n(x-l^*))$$

En utilisant l'hypothèse d'approximation linéaire faite en début de partie, on peut effectuer un développement limité à l'ordre 1 en l^* de la densité de particule, et on obtient :

$$\delta N^* = -\frac{1}{3}l^*v^*\frac{\partial n}{\partial x}dSt^*$$

On considère ensuite la dérivée indépendante du temps pendant dt et on somme les nombres de particules traversant dS entre t et $t+t^*$, $t+t^*$ et $t+2t^*$ etc jusqu'à atteindre $t+dt$ et on obtient :

$$\delta N = -\frac{1}{3}l^*v^*\frac{\partial n}{\partial x}dSdt$$

Puis par identification avec la définition donnée en début de partie $\delta N = j_N dSdt$ on en déduit j_N puis :

$$D = \frac{1}{3}l^*v^*$$

On peut remplacer la vitesse quadratique moyenne par son expression $v^* = \frac{3k_B T}{m}$ et discuter les dépendances du coefficient de diffusion avec la température, puis faire intervenir la pression etc.

2.3 Application à la dialyse

[EXERCICE TRAITÉ DANS LE HPRÉPA DE THERMODYNAMIQUE P.23]

Attention dans cette partie détailler énormément toutes les hypothèses faites parce que c'est vraiment pas si évident (cf phase de questions plus bas).

Vidéos de JBM :

Dialyse

Dialyse 2

3 Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon

3.1 Taille critique d'une bactérie

Rapide et intéressant, une bactérie se "nourrit" en consommant le dioxygène dissous dans l'eau au voisinage de sa surface et à cause du phénomène de diffusion on peut montrer qu'il y a une taille critique au delà de laquelle elle suffoque et meurt. L'exo est dans le Garing.

3.2 Diffusion de neutron

Permet d'illustrer ce qui se passe quand on a production et absorption en ajoutant des termes de création et d'annihilation dans l'équation de conservation ! Il est dans le Garing aussi.

3.3 Marche au hasard/aspect microscopique

Il aurait pu être très intéressant de faire un modèle de marche aléatoire pour expliquer l'origine microscopique de la diffusion, à la place de mon III). J'ai hésité.

3.4 Création d'entropie

On aurait pu compléter les commentaires qualitatifs sur l'irréversibilité du phénomène par des bilans d'entropie pour montrer que la diffusion est créatrice d'entropie. Cela réponds à la question du : pourquoi la fumée sort de la cigarette mais ne revient jamais dedans (cf Mister Nobody !)

4 Bibliographie pour construire la leçon

- H Prépa de Thermodynamique
- Les Milles et une Questions en Prépa, Garing
- Composition de 2017
- Thermodynamique, Diu
- Un cours sur internet sur la viscosité *voici le lien*

5 Questions potentielles

5.1 Celles auxquelles j'ai un peu réfléchi à partir des livres (les 1001 questions surtout) et des rapports de jury, et petites infos chouettes

- Les coquilles des oeufs des oiseaux sont percées de pores qui permettent à l'oeuf de respirer pendant l'incubation, car les gaz traversent la coquille par diffusion moléculaire dans les pores !
- Il existe des phénomènes de transport forcés c'est à dire qui trouvent leur origine dans la présence d'un champ de force extérieur (gravitation, ou champ électrique) : dans une solution homogène vont alors naitre des gradients de concentrations qui vont engendrer des phénomènes de diffusion. Applications à la sédimentation, à l'ultracentrifugation (méthode pour séparer des particules fines dispersées dans un liquide de densité pratiquement égale) ou l'électrophorèse (dans un milieu donné la séparation des espèces se fait en fonction de leur charge électrique et à même charge de leur taille)
- Pourquoi couvrir une piscine pendant la nuit ? La bâche empêche la dispersion de la vapeur d'eau par diffusion et convection → évaporation de l'eau qui est endothermique → diminution de la température de la piscine
- Dialyse : diffusion transmembranaire différentielle = diffusion du soluté entre deux compartiments séparés par une membrane poreuse contenant des solutions de concentration différentes. Or rôle majeur du rein = échange de molécules avec l'extérieur. lorsque cette

fonction de purification n'est plus assurée on utilise un rein artificiel constitué de deux compartiments séparés par une membrane dialysante. Dans l'un des compartiments le sang du patient circule et dans l'autre le liquide de dialyse dont la concentration en ions et micro-molécules est choisie en fonction du sens souhaité de l'échange pour éliminer les produits toxiques présent dans le sang et corriger la concentration anormale d'autres éléments

- Attention papier buvard fonctionne par capillarité et non diffusion
- Diffusion d'un soluté dans un solvant : loi d'Einstein

5.2 Questions des correcteurs étudiants

- Estimer si un phénomène est diffusif ou convectif ? Coefficient de Rayleigh = rapport du temps caractéristique de diffusion sur celui de convection. $> 10^2$ — $> rgimeconvectif$
- Hypothèse à faire lors de l'établissement de conservation ? Ni apparition ni destruction de particules, mais attention important il faut considérer un volume fixe et qui ne va pas varier dans le temps.
- Attention démonstration de l'équation de conservation il faut faire la démo en 1D puis généraliser car c'est la seule qui est au programme.
- Validités de la loi de Fick ? $\text{grad}(n)$ doit être suffisamment faible, variations pas trop rapides (ETL), milieu isotrope car sinon coefficients cinétiques sont des tenseurs.
- Aspect microscopique faire les développements limités étape par étape car trop compliqué sinon, y passer beaucoup plus de temps, bien faire le lien entre densité et probabilité. Essentiel en tout cas dans la leçon.
- Dépendance en température de D ? Si T augmente, D augmente. On peut le montrer car libre parcours moyen et temps de collisions reliés par une vitesse moyenne statistique qui dépend de T . Dépend aussi grandement de P .
- Hypothèse très forte que l'on fait dans la dialyse pour pouvoir dire que on a une : rien ne dit que la concentration au niveau de la paroi est la même que dans tout le reste du volume. Il faut faire l'hypothèse que le temps diffusif à travers la membrane est beaucoup plus lent que le temps diffusif dans chacun des réservoirs. Supposer qu'on est complètement à l'équilibre dans chacun des réservoirs ce qui est difficile. On peut s'en sortir en disant que pour avoir une concentration homogène dans chacun des compartiments on a des phénomènes d'advection qui homogénéisent le système ! Pompe, sang qui circule par exemple.
- cf Pression osmotique : ça y ressemble beaucoup.
- Autre problème soulevé sur la dialyse : de chaque côté c'est les mêmes fluides ?
- Y passer plus de temps en tout cas, clarifier les hypothèses etc, donner des OG

5.3 Questions du correcteur

- Dans mon expérience avec le verre d'eau pour montrer la convection, qu'est ce qui est en jeu comme phénomène de transport ? Est-ce que juste avec des mouvements d'advection j'aurais pu vraiment homogénéiser la solution ? Si il y a de l'advection les particules suivent les lignes de courant. Donc elles devraient finalement rester dans des zones assez limitées. En fait il y a aussi de la viscosité qui permet d'avoir de la turbulence aux petites échelles ie diffusion de quantité de mouvement, et enfin diffusion de particule ENTRE les lignes de courant aux petites échelles encore une fois. L'expérience est beaucoup plus compliqué que ce qu'on pense. Donc soit ne pas la faire soit le savoir.
- ATTENTION pour le correcteur, le phénomène de "convection" ne désigne que les phénomènes induits par des gradients thermiques etc, origine = gravité. Tandis que advection = transport de particules le long de lignes de courant donc plutôt ce que j'ai appelé convection forcée.
- Rayonnement = forcément lié au processus d'émission ? Transport par rayonnement qui ne soit pas du tout relié à un phénomène de corps noir ? Si on envoie un laser sur du lait ? On va avoir de la diffusion de lumière sur les particules du lait. Et on peut tout à fait écrire une équation de diffusion.
- Conduction et diffusion ? Diffusion thermique = conduction
- Pourquoi les métaux conduisent mieux que le bois ? Dans un métal c'est les électrons = porteurs de charge qui conduisent la chaleur, circulent librement. Tandis que dans le bois c'est quoi ? Dans un solide de manière générale ? Vibration des atomes sur la structure cristalline, donc c'est les phonons qui diffusent ! Ce sont les vibrations qui se déplacent. Par exemple diamant = très mauvais conducteur électrique mais très bon conducteur thermique pour cette raison !
- Convection naturelle est-elle toujours plus efficace que la diffusion ? Cas où il y a une compétition ? En chimie quand on fait des réactions d'oxydoréduction au niveau d'une électrode, très proche de l'électrode, il y a compétition. Notion de couche limite.
- Convection thermoalino ? Dans les océans, pas beaucoup de sel là où c'est froid et beaucoup de sel là où c'est chaud, compétition entre convection et diffusion : masses chaudes ont envie de s'élever mais alourdies par la quantité de sel. Compétition entre les différences de températures et différences de salinité.
- Diffusion de Mie Thompson et Rayleigh ? C'est de la diffusion de quoi ? Diffusion de rayonnement.

- Pour préciser la notion de diffusion de rayonnement : c'est de la diffusion d'énergie électromagnétique. Elle intervient à partir du moment où on a un rayonnement qui arrive dans un milieu matériel ! Complicé à mettre en équation mais ça se fait, modulo quelques approximations. A la base de toute la physique stellaire, donc très important !
- Diffusion de Thomson : diffusion d'un photon de faible énergie sur une particule chargée type électron libre. Diffusion élastique.
- Diffusion de Rayleigh : idem mais sur particules chargées liées à des atomes
- Diffusion de Mie : diffusion d'ondes EM sur des particules sphériques de grandes tailles ie grandes devant la longueur d'onde de la lumière incidente, élastique aussi
- Comment on mesure un coefficient de diffusion ? Ça dépend de quelle diffusion on parle. Pour particules : assemblée de particules soumise à un rayonnement très très intense et on observe la manière dont la fluorescence s'uniformise. Compter au microscope historiquement. Mesure de temps caractéristiques ce genre de chose. Cf Manip ; Viscosité : viscosimètre par ex ; Thermo : avec un thermomètre, ou bien expérience de la barre avec une excitation sinusoïdale.
- Fonctionnement des thermocouples : Jonction entre deux métaux \rightarrow apparition d'un potentiel en fonction de la température à laquelle on la plonge. Thermocouple : 2 jonctions des deux métaux, l'une est plongée dans la chose dont on souhaite connaître la température, l'autre maintenue à une température fixée. Puis on mesure la différence de potentiel électrique. On a ici équivalence flux thermique flux électrique : si on force un flux électrique on a apparition d'un flux thermique et vice-versa. Dans un sens c'est l'effet Peltier (déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique) et dans l'autre l'effet Seebeck (différence de chaleur entraîne différence de potentiel électrique). Décrit par coefficients d'Onsager. Voir cours de JBM.