

# Chapitre 2

## Phénomènes de transport

### 2.1 Principe général

Comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent, le comportement des systèmes physiques dans leurs évolutions obéit à un principe général de *modération*. Ce principe se manifeste notamment par la tendance spontanée des systèmes à rendre uniforme les grandeurs qui les décrivent. Ainsi, un gaz se répand spontanément dans tout le volume qui lui est offert et n'aboutit à un équilibre global que lorsque sa densité volumique a atteint une valeur constante. Plus généralement, ce principe est à l'oeuvre dans tous les phénomènes où les systèmes se trouvent dans des situations de déséquilibre. Sa première formulation en 1884 est due au chimiste Le Châtelier à propos des réactions chimiques<sup>1</sup>. On peut l'énoncer ainsi :

**Une action extérieure mettant hors équilibre un système provoque en celui-ci des processus tendant à diminuer les résultats de cette action**

En élargissant le concept d'*homéostasie*<sup>2</sup>, on peut compléter ce principe par celui de l'*auto-régulation* :

**S'il n'est pas détruit, un système perturbé abandonné à lui-même développe des processus internes visant à établir un nouvel équilibre**

1. H. Le Châtelier, C.R. Acad. Sc. 99 (1884) pp. 786-789.

2. Le concept d'auto-régulation des systèmes apparaît pour la première fois dans l'*Introduction à l'étude de la médecine expérimentale* publiée par Claude Bernard en 1865. Pour le désigner, W.B. Cannon a créé le mot *homéostasie* dans "Physiological Reviews" IX (1929) 399-431.

lequel doit bien sûr être mis en relation avec le second principe de la Thermodynamique sous sa forme de principe d'évolution :

**L'entropie d'un système isolé ne peut que croître ou rester stationnaire**

En Physique, le principe de modération rend compte notamment des phénomènes d'induction en électromagnétisme (loi de Lenz)<sup>3</sup>, de la diffusion de particules (loi de Fick), de la conduction électrique (loi d'Ohm), des transferts de chaleur (loi de Fourier), de la viscosité des fluides (loi de Newton), mais il permet aussi de comprendre des situations et évolutions dans bien d'autres domaines. Les processus internes dont il est question dans ce principe vont toujours dans une direction bien déterminée, celle tendant à rapprocher les systèmes d'un équilibre, ce qui entraîne leur caractère *irréversible*. C'est à partir de 1931 que le physico-chimiste L. Onsager a entrepris leur étude systématique et les a formalisés dans une "Thermodynamique des phénomènes irréversibles"<sup>4</sup>, prenant tout particulièrement en compte les possibles couplages entre ces phénomènes, présents notamment dans les effets thermoélectriques : Seebeck, Peltier et Thomson<sup>5</sup>.

Les processus irréversibles ont un caractère commun : ils peuvent être décrits par un "écoulement" de quelque chose qui tend à réduire le déséquilibre qui l'a fait apparaître, et dont l'intensité est proportionnelle à la grandeur caractéristique du déséquilibre, tant que ce dernier n'est pas trop important. Ci-après, nous considérons l'exemple de l'apparition d'un courant électrique dans un conducteur solide aux bornes duquel on impose une différence de potentiel électrique, à l'aide d'un modèle classique, certes rudimentaire, mais amplement suffisant pour une illustration.

---

3. H. F. E. Lenz, *Über die Bestimmung der Richtung durch elektrodynamische Vertheilung erregten galvanischen Ströme*, Annalen der Physik und Chemie, 31 (1834) 483. Rappelons que l'ouverture brusque d'un circuit électrique peut provoquer en réaction une étincelle entre ses bornes, ayant pour but d'empêcher sa destruction : la violence de la réaction est à la mesure de celle de l'intervention qui l'a générée.

4. Lars Onsager, "Reciprocal Relations in Irreversible Processes", I Phys.Rev. 37 (1931) 406; II Phys. Rev. 38 (1931) 2265. Henrick Casimir, "On Onsager's Principle of Microscopic Reversibility", Review of Modern Physics, 17 (1945) 343.

5. Voir par exemple H.B. Callen, Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics, John Wiley & son, 2nd ed., 1985, chap. 14.

## 2.2 Conduction électrique dans les solides

Les *conducteurs* solides ont la propriété de permettre un passage facile d'un courant électrique. Cette propriété est due au fait essentiel que dans ces milieux il existe des électrons qui sont peu liés aux atomes. Leur *énergie de liaison* avec les atomes est relativement faible, ce qui fait qu'ils peuvent être facilement libérés de leur liaison par une perturbation extérieure, telle que, par exemple, la présence d'un champ électrique. Ils ne sont alors plus attachés à un atome particulier et peuvent circuler librement, de façon désordonnée, à travers le réseau d'ions constituant le solide; pas tout à fait librement cependant, puisque, pour les extraire complètement du solide, il faudrait leur fournir une énergie supplémentaire appelée *travail de sortie*. Ces électrons "libres" sont aussi appelés *électrons de conduction* car ils participent à la *conductivité* du solide. Leur proportion est en gros de un par atome, ce qui donne pour le Cuivre environ  $10^{29}$  électrons libres par mètre cube.

L'apparition d'un champ électrique dans le conducteur est capable de mettre ces électrons en mouvement en leur faisant subir la force  $\vec{F} = -e \vec{E}$  ( $-e$  est la charge d'un électron). Aussi, un conducteur est dit à l'équilibre (électrique) si, à l'échelle macroscopique, on n'observe pas de déplacement de charges à l'intérieur de celui-ci. Le champ électrique (macroscopique) y est alors nul et le potentiel électrique (macroscopique) y est le même partout.

Si, entre deux points du conducteur apparaît un déséquilibre en potentiel électrique, un champ électrique prend naissance et provoque le déplacement desdits électrons. Ce déplacement s'effectue conformément au principe général énoncé précédemment, c'est-à-dire, dans le sens visant à réduire le déséquilibre. En effet, le champ électrique, dont l'apparition est en fait due à un déséquilibre de charges électriques, est toujours orienté de la région comportant plus de charges positives que de charges négatives vers celle où la situation est inverse. Une charge négative, étant soumise à une force opposée au champ électrique, va donc se diriger vers la première région dans le but de combler le déficit en charges négatives, provoquant ainsi une atténuation du champ électrique.

Comment s'ordonne le mouvement des électrons libres d'un conducteur à l'intérieur duquel règne un champ électrique  $\vec{E}$ , que l'on supposera ici uniforme ?

Si l'on supposait que ces électrons pouvaient évoluer dans le milieu conducteur comme s'il était dans le vide, ils devraient être continûment accélérés et leur vitesse ne cesserait de croître. La conductivité serait alors infinie, contrairement à ce qu'on observe expérimentalement. On doit donc admettre que des processus de freinage leur font perdre épisodiquement de l'énergie et donc de la vitesse, les empêchant ainsi d'être indéfiniment accélérés.

Un électron libre dans un milieu conducteur n'a pas de mouvement régulier car il est soumis non seulement à l'influence du champ électrique extérieur mais aussi aux actions

des ions positifs du réseau cristallin constituant le solide conducteur, c'est-à-dire les atomes qui ont perdu leurs électrons de conduction<sup>6</sup>.

L'expérience montre que la mobilité des électrons est en fait limitée d'une part par les impuretés ou les défauts (lacunes, interstitiels, dislocations) inévitablement présents dans un milieu solide, et d'autre part par l'agitation thermique du réseau d'ions. Ce sont les deux causes majeures qui ont pour effet d'entraver la marche des électrons<sup>7</sup>. Il en résulte qu'un électron de conduction subit dans le milieu conducteur des collisions multiples incessantes qui lui font perdre l'énergie qu'il acquiert dans l'accélération par le champ électrique extérieur. Ce nombre peut être gigantesque et atteindre, en moyenne,  $10^{14}$  par seconde !

Dans une grossière approche classique, on peut modéliser l'action de ces chocs par une force de freinage  $\vec{f} = -f \vec{v}$  opposée à la vitesse, semblable à une force de frottement fluide<sup>8</sup>. Si l'on applique alors la relation fondamentale de la dynamique classique à un électron libre, on obtient l'équation

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e \vec{E} - f \vec{v} \quad (2.1)$$

qui est analogue à celle qui régit le mouvement d'un parachute dans l'atmosphère terrestre, le champ de pesanteur terrestre prenant alors la place du champ électrique. On sait que si la hauteur de chute est suffisamment grande, le parachutiste prend une vitesse limite. Etant constante, celle-ci peut être obtenue simplement en posant  $\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{0}$  dans l'équation du mouvement. Pour l'électron, on obtiendrait ainsi la vitesse limite

$$\vec{v}_{\text{lim}} = -e \vec{E} / f \quad (2.2)$$

soit, une vitesse proportionnelle au champ électrique. En l'absence de champ électrique, la vitesse moyenne dans le temps d'un électron est nulle. Nous admettons ici qu'en présence d'un champ cette vitesse moyenne, ou *vitesse de dérive*, est la vitesse limite (2.2), généralement présentée sous la forme

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad (2.3)$$

où le coefficient de proportionnalité  $\mu$  est la *mobilité* des électrons. D'après le modèle classique utilisé ici, on trouve  $\mu = -e/f$ . Le vecteur densité volumique de courant

---

6. Notons qu'il faudrait également tenir compte des actions répulsives des électrons entre eux, mais dans une première approche grossière du phénomène, on peut négliger cet effet.

7. Cette entrave peut elle aussi être considérée comme conforme au principe de modération !

8. Modèle de Paul Drude : *Zur Elektronentheorie der Metalle*, I Teil, II Teil und Berichtigung, Annalen der Physik, 1 (1900) 556-613 ; ib. 3 (1900) 369-402 ; ib. 7 (1902) 687-692.

de charge est lui aussi proportionnel au champ appliqué, puisque,  $n$  étant la densité volumique (numérique) des électrons libres,

$$\vec{J} = -en \vec{v} = -ne\mu \vec{E}, \text{ soit}$$

$$\boxed{\vec{J} = \sigma \vec{E}} \quad (2.4)$$

où

$$\sigma = -en\mu = ne^2/f \quad (2.5)$$

est la *conductivité électrique* du matériau conducteur considéré. La relation (2.4) entre vecteur densité de courant et champ appliqué constitue la *forme locale de la loi d'Ohm*<sup>9</sup>.

Résumons le phénomène. En imposant une différence de potentiel électrique entre deux régions d'un milieu conducteur, on y fait apparaître un champ électrique  $\vec{E} = -\text{grad } V$  qui est la grandeur caractéristique du déséquilibre électrique dans le conducteur. En réaction, s'est mis en route un écoulement de charges tendant à le réduire. Cet écoulement est caractérisé par le vecteur densité volumique de courant  $\vec{J}$ , que l'on trouve opposé au champ, avec un facteur de proportionnalité  $\sigma$  positif.

Cette relation indique que la réaction est d'autant plus importante que le déséquilibre est grand. Cependant, un effet secondaire tempère l'importance de cette réaction. En effet, dans leurs collisions incessantes avec les ions du réseau solide, les électrons leur cèdent de l'énergie, augmentant ainsi leur agitation et donc aussi la température du solide. Ce surcroît d'agitation des ions a pour effet d'entraver encore plus l'avance des électrons, c'est-à-dire, a un effet de modération de la réaction. Au vu de la relation (2.5), une augmentation du freinage, caractérisé par  $f$ , fait décroître la conductivité. C'est ce qui est observé expérimentalement pour les métaux : leurs conductivités décroissent à mesure que la température augmente.

---

9. G. S. Ohm, *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeit*, Ed. T.H. Riemann, Berlin, 1827.

## 2.3 Autres exemples classiques

### 2.3.1 La conduction thermique : loi de Fourier

Un milieu continu quelconque n'est à l'équilibre thermodynamique macroscopique que si la température y est uniforme. Au niveau microscopique, cette uniformité est assurée par les interactions entre constituants élémentaires du milieu, au moyen desquelles ces derniers peuvent échanger de l'énergie. A une température donnée, les constituants sont en constant mouvement et la température est le paramètre qui permet justement d'estimer cette agitation, communément appelée *agitation thermique*. Si un constituant acquiert un surplus d'énergie, il va certainement le céder à ses voisins qui en ont moins, de telle sorte que l'agitation moyenne soit finalement la même pour tous les constituants.

Si dans ce milieu survient une différence de température entre deux régions, des processus internes se mettent en route pour contrer le déséquilibre. La température étant une indication de potentiel énergétique, le processus de réaction est un transfert énergétique de la région de plus haute température vers celle de plus basse température. via l'agitation thermique des constituants. C'est ce qu'on appelle un *transfert de chaleur*. Il existe cependant deux modes de transmission. L'un est une transmission d'énergie d'un constituant à ses proches voisins. Il est le seul possible pour les solides non conducteurs. Il s'agit d'un transfert par *conduction*. Le second, qui peut être le plus important pour les fluides, s'effectue par des mouvements macroscopiques de matière, l'énergie étant transportée par un mouvement d'ensemble de constituants d'une région vers une autre plus éloignée. Il s'agit d'un transfert de chaleur par *convection*.

La conduction thermique est régie par la *loi de Fourier*<sup>10</sup>. Comme il a été fait dans l'établissement de l'équation bilan du paragraphe §1.10, le transfert de chaleur est caractérisé par un vecteur densité de courant de chaleur  $\vec{J}$ , et ladite loi stipule que celui-ci est proportionnel et opposé au gradient de la température locale  $T$ , constituant ici la grandeur caractéristique du déséquilibre :

$$\vec{J} = -\lambda \vec{\text{grad}} T \quad (2.6)$$

où le coefficient *positif*  $\lambda$  est la *conductivité thermique* du milieu. Le signe “-” dans (2.6) signifie bien que le flux de chaleur s'effectue du “chaud” vers le “froid”, conformément au 2nd principe de la Thermodynamique<sup>11</sup>.

10. J. Fourier, *Théorie analytique de la chaleur*, Ed. F. Didot père et fils, Paris, 1822 ; Ed. J. Gabay, Sceaux, 1988.

11.  $J$  est un flux de chaleur par unité de surface, c'est-à-dire, une énergie par unité de temps et par unité de surface. Dans le système S.I.,  $\lambda$  s'exprime donc en watt par mètre-Kelvin.

Notons que dans un corps solide conducteur, la migration des électrons libres participe à la conduction thermique et constitue même le mécanisme le plus important pour les métaux purs. Pour ceux-ci, la conductivité thermique  $\lambda$  est liée à la conductivité électrique  $\sigma$  par la relation de Wiedemann-Franz<sup>12</sup> :

$$\lambda = \sigma L T \quad (2.7)$$

$T$  étant la température Kelvin et  $L$  la *constante de Lorentz* ou *rapport de Wiedemann-Franz*<sup>13</sup>.

Le transfert de chaleur par convection, lié intimement aux caractéristiques de l'écoulement fluide correspondant, est plus difficile à analyser. On peut néanmoins en donner un bilan global au moyen de la *loi de Newton* :

$$\Phi = -h S \Delta T \quad (2.8)$$

où  $\Phi$  est le flux de chaleur à travers une surface  $S$ ,  $\Delta T > 0$  est l'écart de température provoquant ce flux, et  $h$  est un coefficient de transfert par convection, positif, qui peut dépendre de façon compliquée d'un certain nombre de paramètres.

Pour être complet, signalons qu'un corps porté à une température  $T$  émet des radiations électromagnétiques porteuses d'énergie, via des photons, et dont la source est encore l'agitation thermique de ses constituants élémentaires. Un transfert d'énergie peut donc s'effectuer sous cette forme entre deux corps de températures différentes  $T_1$  et  $T_2 < T_1$ , considérant le premier comme émetteur et le second comme récepteur, et qui est susceptible de modifier leurs températures, ce qui justifie qu'il soit interprété comme un flux de chaleur. Pour ce type de transfert, le flux net, par unité de surface, d'énergie allant du corps le plus chaud vers l'autre est donné par la loi

$$\phi = \sigma F_{12} (T_1^4 - T_2^4) \quad (2.9)$$

tirée de la loi de Stefan-Boltzmann concernant le rayonnement du corps noir. Dans cette formule,  $\sigma$  est ici la constante de Stefan-Boltzmann<sup>14</sup> et  $F_{12}$  une grandeur qui ne dépend que des surfaces des deux corps en regard (orientation et forme).

---

12. G. Wiedemann, R. Franz, "Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle", Annalen der Physik und Chemie, Bd. 139, Nr 8 (1853).

13.  $L = \pi^2 k_B^2 / (3e^2) = 2,44 \cdot 10^{-8}$  S.I.

14.  $\sigma = 2\pi^5 k_B^4 / (15h^3 c^2) = 5,67 \cdot 10^{-8}$  S.I., à ne pas confondre avec une conductivité électrique !!

### 2.3.2 Sur l'irréversibilité d'un transfert de chaleur

Montrons, à l'aide d'un exemple simple, comment se concrétise l'irréversibilité d'un transfert de chaleur. Deux corps indéformables  $A_1$  et  $A_2$ , de mêmes capacités calorifiques constante  $C_A$ , sont initialement aux températures respectives  $T_1$  et  $T_2$ . A  $t = 0$ , on les relie par une barre cylindrique indéformable  $B$ , de capacité calorifique  $C_B$  et de section droite  $\Sigma$ , et initialement à une température  $T_B$ . L'ensemble est isolé thermiquement du monde extérieur par un calorifugeage.

Etant des grandeurs extensives, l'énergie interne et l'entropie d'un corps quelconque peuvent être définies au moyen de densités volumiques au niveau *mésoscopique*, soit par  $u$  et  $s$  respectivement. Bien qu'en Thermodynamique usuelle l'énergie interne et l'entropie ne sont envisagées que comme des *grandeurs d'état*, c'est-à-dire, définies uniquement pour les équilibres thermodynamiques, nous admettrons que ces notions peuvent être étendues aux situations d'évolution des systèmes.

Les échanges énergétiques entre  $A_1$ ,  $A_2$  et  $B$  étant uniquement calorifiques les variations des  $u$  et  $s$  qui leur correspondent sont liées par la relation bien connue  $du = Tds$  où  $T$  est la température instantannée *locale* du corps. Ainsi, les variations par unité de temps de l'énergie interne  $U_B$  et de l'entropie  $S_B$  de la barre sont données par

$$\frac{dU_B}{dt} = \int_{V_B} dV_B \frac{\partial u_B}{\partial t}, \quad \frac{dS_B}{dt} = \int_{V_B} dV_B \frac{\partial s_B}{\partial t} = \int_{V_B} dV_B \frac{1}{T} \frac{\partial u_B}{\partial t}$$

D'après (1.71), où  $c = a = 0$ , on doit avoir

$$\frac{\partial u_B}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}_Q$$

où  $\vec{J}_Q$  est le vecteur densité de courant de chaleur, donné par (2.6) où  $\lambda$  est la conductivité thermique de la barre, supposée ici constante. Ecrivons alors

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_B}{\partial t} &= \frac{\lambda}{T} \text{div } \vec{\text{grad}} T = \lambda \left[ \text{div} \left( \frac{1}{T} \vec{\text{grad}} T \right) - \vec{\text{grad}} T \cdot \vec{\text{grad}} \frac{1}{T} \right] \\ &= -\text{div } \vec{J}_S + \lambda \frac{(\vec{\text{grad}} T)^2}{T^2}, \quad \text{avec } \vec{J}_S = \frac{1}{T} \vec{J}_Q \end{aligned}$$

Encore d'après (1.71), on obtient ici une équation bilan locale concernant l'entropie, avec un vecteur densité volumique de courant entropique  $\vec{J}_S$  et une densité volumique de création d'entropie

$$a = \lambda \frac{(\vec{\text{grad}} T)^2}{T^2}$$



On a des relations similaires pour les deux corps  $A_1$  et  $A_2$  de conductivités thermiques  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . On a ainsi

$$\frac{dS_B}{dt} = - \int_{\Sigma_+} \vec{J}_S \cdot d\vec{\Sigma}_+ + \int_{V_B} dV_B a_B$$

$$\frac{dS_{A_1}}{dt} = - \int_{\Sigma_{1+}} \vec{J}_S \cdot d\vec{\Sigma}_{1+} + \int_{V_1} dV_1 a_1, \quad \frac{dS_{A_2}}{dt} = - \int_{\Sigma_{2+}} \vec{J}_S \cdot d\vec{\Sigma}_{2+} + \int_{V_2} dV_2 a_2$$

où les flux sont *sortants* pour chacun des corps. On a notamment,

$$\int_{\Sigma_+} \vec{J}_S \cdot d\vec{\Sigma}_+ = - \int_{\Sigma_{1+}} \vec{J}_S \cdot d\vec{\Sigma}_{1+} + \int_{\Sigma_{2+}} \vec{J}_S \cdot d\vec{\Sigma}_{2+}$$

et finalement, l'entropie totale de l'ensemble,  $S_{\text{tot}} = S_1 + S_2 + S_B$ , a pour variation par unité de temps

$$\frac{dS_{\text{tot}}}{dt} = \int_{V_1} dV_1 a_1 + \int_{V_2} dV_2 a_2 + \int_{V_B} dV_B a_B \geq 0 \quad (2.10)$$

La positivité de (2.10) est conforme au principe d'évolution, le système total étant isolé du monde extérieur, et atteste l'irréversibilité de la transformation. L'entropie totale ne cesse d'évoluer que lorsque le gradient de température est partout nul, les conductivités thermiques étant positives : la température est alors uniforme partout. Inversement, l'exigence de positivité de  $dS_{\text{tot}}/dt$  implique celle des conductivités thermiques.

Dans cet échange thermique interne, l'énergie totale  $U_{\text{tot}} = U_1 + U_2 + U_B$  ne varie pas car le système est isolé :  $dU_{\text{tot}}/dt = 0$ . A l'état final, la température de l'ensemble est  $T_f$  et l'on a

$$\Delta U_1 = C_A(T_f - T_1), \quad \Delta U_2 = C_A(T_f - T_2), \quad \Delta U_B = C_B(T_f - T_B)$$

Pour simplifier, supposons  $C_B \ll C_A$ . On obtient

$$\Delta U_{\text{tot}} \simeq C_A(2T_f - T_1 - T_2), \quad \text{d'où } T_f \simeq \frac{T_1 + T_2}{2}$$

La variation de l'entropie totale est

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_B = C_A \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} + C_B \ln \frac{T_f}{T_B} \simeq 2C_A \ln \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} > 0$$

Elle est bien positive car  $T_1 + T_2 > 2\sqrt{T_1 T_2} > 1$ .

### 2.3.3 La diffusion de particules : loi de Fick

La diffusion de matière est une réaction spontanée à un déficit de densité particulaire  $n$ . On l'observe couramment dans les fluides (diffusion d'une odeur dans l'air, dispersion dans l'eau d'un colorant ou de poussières) sur un laps de temps relativement court. Elle peut aussi s'observer entre corps solides, mais dans ce cas son évolution est, de loin, beaucoup plus lente, sauf lorsque les températures mises en jeu s'approchent des températures de fusion. Dans tous les cas, le mécanisme à l'oeuvre dans ce phénomène est ici encore l'agitation thermique des constituants, dont, redisons-le, l'action a pour conséquence (ou but lointain) l'établissement d'une uniformité de tous les paramètres..

Lorsque dans un milieu la densité volumique  $n(M, t)$  d'une espèce de particules est inhomogène, il apparaît un courant de particules du même type allant des régions de plus haute densités vers celles où la densité est plus faible. Tant que ce déséquilibre n'est pas trop important, le vecteur densité volumique  $\vec{J} = n \vec{V}$  de ce courant est lié au gradient de densité selon la *loi de Fick*<sup>15</sup> ;

$$\boxed{\vec{J} = -D \vec{\text{grad}} n} \quad (2.11)$$

où  $D$  est une constante appelée *constante de diffusion*, dont la valeur dépend du milieu dans lequel se déroule le phénomène et du type de particule diffusante.

Pour ce type de diffusion, il est possible d'obtenir une équation différentielle pour  $n$  sans avoir recours à une modélisation particulière du milieu, rn faisant simplement appel à l'équation de conservation (1.49). On obtient en effet

$$\text{div } \vec{J} = -\frac{\partial n}{\partial t} = -D \text{div } \vec{\text{grad}} n, \quad \text{soit}$$

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n} \quad (2.12)$$

où  $\Delta$  est le Laplacien. C'est l'*équation de diffusion* moléculaire dont un aspect est décrit dans le complément 2.5.3. Cette équation, commune à tous les problèmes de diffusion, est couramment appelée *équation de la chaleur* en mathématiques.

15. A. Fick, *Über Diffusion*, Annalen der Physik und Chemie, 94 (1855) 59-86.

## 2.4 La viscosité

La viscosité exprime la résistance d'un fluide à sa mise en mouvement et ce phénomène relève aussi du principe de modération. Lorsqu'un fluide est en mouvement, il se manifeste par le fait que le champ des vitesses dans l'écoulement n'est généralement pas uniforme, certaines parties du fluide s'opposant plus que d'autres à ce mouvement. Le résultat est interprété comme dû à l'apparition de forces de frottement au sein du fluide, provoquant une dissipation d'énergie. Le phénomène n'existe pas si la vitesse de l'écoulement est partout uniforme. Pour le constater, il suffit de se placer dans un référentiel accompagnant le fluide à la même vitesse : dans celui-ci, le fluide est au repos. On peut donc prévoir que la viscosité est intimement liée à des gradients de vitesses dans l'écoulement. S'agissant d'un phénomène spontané, il ne peut être expliqué que par le comportement des constituants élémentaires du fluide. .

### 2.4.1 Modèle microscopique

Ici encore, c'est l'agitation thermique de ces constituants qui sert d'intermédiaire dans un phénomène de transport. De quoi s'agit-il ? Au regard de la relation fondamentale de la dynamique, une force est liée à un transfert de quantité de mouvement entre systèmes interagissant entre eux. Les forces de frottement dues à la viscosité doivent donc s'interpréter en ce sens. Du fait de gradients de vitesse, les constituants n'ont pas tous la même vitesse moyenne. Pour pallier ce déséquilibre, les constituants de plus grande vitesse (moyenne) vont céder une partie de leur quantité de mouvement à ceux de moindre vitesse (moyenne), en vue d'uniformiser celle-ci, autant que possible. Pour illustrer le phénomène, utilisons le modèle simplifié suivant.

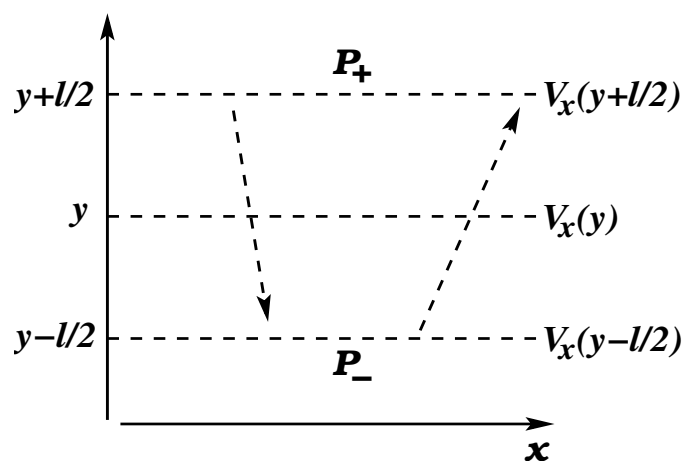


Figure 2.1

Il s'agit de l'écoulement d'un gaz parfait dans la direction  $x'x$ , avec un champ de vitesse  $V_x$  dépendant de la variable  $y$  (figure 2.1). Les molécules du gaz situées dans le plan  $P_+$  ont une quantité de mouvement moyenne égale à  $mV_x(y + \ell/2)$ , tandis que celles du plan  $P_-$  ont la quantité de mouvement moyenne  $mV_x(y - \ell/2)$ . Par le jeu de l'agitation thermique, des molécules de  $P_+$  vont s'échapper et s'orienter vers le plan  $P_-$  où, par collision(s), elles vont céder ou acquérir de la quantité de mouvement pour finalement revenir à la vitesse moyenne  $V_x(y - \ell/2)$  du plan  $P_-$ . De même, des molécules vont s'échapper de  $P_-$  pour acquérir ou céder par collision(s) la quantité de mouvement nécessaire pour revenir à la vitesse moyenne  $V_x(y + \ell/2)$ . Ces deux flux de molécules sont identiques car la distribution des vitesses moléculaires est isotrope et, pour cette raison, il y a autant de molécules traversant par unité de temps une surface donnée dans un sens ou dans le sens opposé.

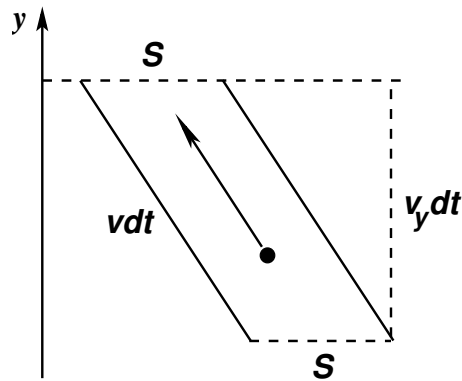


Figure 2.2

Calculons donc le nombre  $dN$  de molécules traversant un disque de surface  $S$  pendant une durée  $dt$ . Envisageons tout d'abord un flux de molécules ayant toutes la même vitesse  $\vec{v}$  et traversant ce disque (figure 2.2). On les suppose sans interaction entre elles. Ces molécules sont toutes celles qui initialement étaient à une distance du disque inférieure à  $v_y dt$  avec  $v_y \geq 0$ . Le nombre cherché est donc le nombre de molécules qui étaient initialement contenues dans le volume cylindrique de forme oblique ayant pour base  $S$  et pour arête  $\|\vec{v}\| dt$ . Ce volume a pour extension

$$\mathcal{V} = S v_y dt$$

Notons  $n_v$  le nombre de molécules par unité de volume dans le jet moléculaire. On a donc

$$dN_v = n_v \mathcal{V} = n_v S v_y dt$$

Dans un gaz, les molécules n'ont pas toutes la même vitesse instantanée, ni en orientation, ni en norme. La possibilité qu'une molécule ait une vitesse dont les composantes

cartésiennes sont comprises entre  $v_i - dv_i/2$  et  $v_i + dv_i/2$  ( $i = x, y, z$ ), est soumise à une loi de probabilité de densité  $P_v(\vec{v})$ , de sorte que ladite possibilité a pour probabilité

$$d\mathcal{P}(\vec{v}) = P_v(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

(voir le complément 2.6). Si  $n$  est le nombre de molécules par unité de volume, les molécules, la densité  $n_v$  doit être identifiée à

$$n_v = n P_v(\vec{v}) d^3v \quad (d^3v = dv_x dv_y dv_z), \quad \text{d'où} \quad dN_v = n S dt v_y P_v(\vec{v}) d^3v.$$

On en déduit

$$dN = n S dt \int_{v_y \geq 0} v_y P_v(\vec{v}) d^3v = n S dt \frac{1}{2} \langle |v_y| \rangle$$

où le facteur  $1/2$  est dû à l'isotropie de la distribution des vitesses. Or, pour le gaz parfait, on a  $\langle |v_y| \rangle = \langle v \rangle / 2$ , Eq. (2.27), d'où, finalement,

$$dN = S dt \frac{n \langle v \rangle}{4}$$

Pour justifier que les molécules ne subissent pas de choc entre  $P_+$  et  $P_-$ , la distance  $\ell$  entre ces plans sera prise comme étant le *libre parcours moyen* des molécules, paramètre que l'on peut en outre considérer comme infinitésimal devant des dimensions mésoscopiques. Ainsi, le transfert de quantité de mouvement de  $P_+$  à  $P_-$  pendant  $dt$  et pour une surface  $S$  de  $P_+$  est

$$dp_x = m S dt \frac{n \langle v \rangle}{4} [V_x(y - \ell/2) - V_x(y + \ell/2)] \simeq -dt S \frac{\rho \ell \langle v \rangle}{4} \frac{\partial V_x}{\partial y}(y)$$

où  $m$  est la masse des molécules et  $\rho = m n$  la masse volumique du gaz. Le transfert par unité de temps  $dp_x/dt$  s'interprète comme une force  $F_x$  s'exerçant sur le gaz, dans le sens de son mouvement global :

$$F_x = -S \frac{\rho \ell \langle v \rangle}{4} \frac{\partial V_x}{\partial y}(y) \quad (2.13)$$

Comme  $F_x \frac{\partial V_x}{\partial y}(y) < 0$ , elle a un bien rôle de modération, freinant les régions où  $\partial V_x / \partial y > 0$  et accélérant celles où  $\partial V_x / \partial y < 0$ . La relation (2.13) est généralisable à tous les corps présentant une viscosité, sous la forme

$$F_x = -S\eta \frac{\partial V_x}{\partial y} \quad (2.14)$$

appelée *loi de Newton*, où  $\eta$  est la *viscosité dynamique* du corps<sup>16</sup>. Le modèle du gaz parfait utilisé plus haut a l'avantage d'en donner l'expression

$$\eta = \frac{\rho \ell \langle v \rangle}{4} \quad (2.15)$$

dont la confrontation avec les mesures expérimentales permet de prévoir la dépendance de cette grandeur vis-à-vis des paramètres macroscopiques que sont la densité massique  $\rho$ , la température  $T$  et la pression  $P$ , et, finalement, de tester la validité de ce modèle. Or, selon (2.17), ce modèle prévoit que le produit  $n\ell$  est une constante, et par suite, selon (2.26), que  $\eta$  ne dépend pas de la pression et varie comme  $\sqrt{T}$  avec la température, ce qui est vérifié expérimentalement pour les gaz, dans un domaine limité. Une formule empirique a été donnée par J. Arnold<sup>17</sup> :

$$\eta = \frac{T^{3/2}}{T + 1,47 T_e}$$

où  $T_e$  est la température d'ébullition du fluide. L'influence de la pression reste faible, jusque 20 bars environ. Pour de très basses pressions, le libre parcours moyen peut être de taille macroscopique et les molécules font surtout des collisions avec les parois du récipient contenant le gaz. Les collisions entre molécules sont alors rares, or ces dernières sont nécessaires pour établir un équilibre statistique. Pour les très hautes pressions, le libre parcours moyen devient de l'ordre de la distance entre les molécules. Dans ce cas, le gaz est plus proche d'un liquide.

La viscosité des liquides diminue lorsque la température augmente, et augmente avec la pression. Il existe une formule empirique donnant la viscosité d'un liquide en fonction de la température et de son volume molaire  $V^*$  :

$$\eta = \frac{hN_A}{V^*} \exp \left[ 3,8 \frac{T_e}{T} \right]$$

où  $T_e$  est la température d'ébullition du liquide,  $h$  la constante de Planck et  $N_A$  le nombre d'Avogadro (formule de Guzman-Andrade<sup>18</sup>).

16. Cette grandeur est homogène au produit d'une pression par un temps et s'exprime donc en Pa s dans le système S.I., où l'unité de viscosité est appelée le *Poiseuille*.

17. J. Arnold, J. Chem. Phys. 1 (1933) 170.

18. Andrade, E.N. da C., Nature, 125 (1930) 309.

### 2.4.2 Comparaison de (2.14) à (1.81)

Comme nous l'avons dit, la viscosité d'un fluide est à rechercher dans le comportement de ses constituants, et de ce fait, est nécessairement prise en compte dans l'équation (1.81) décrivant la diffusion de la quantité de mouvement et qui a été établie à partir d'un formalisme général. Le dernier terme du second membre de cette équation s'écrit, en termes de contraintes (Eq. 1.58), et de force (Eq. 1.59) :

$$\int_S dS n_\ell \sigma'_{k\ell} = F_{Ak}$$

ladite force s'exerçant sur toute la surface  $S$  du domaine  $A$  en mouvement. Rappelons que les quantités  $n_\ell$  sont les composantes du vecteur unitaire définissant la normale *sortante* en tout point de la surface  $S$ <sup>19</sup>. D'après (2.14) une partie de cette force est liée aux gradients de la vitesse hydrodynamique. Il s'ensuit qu'une partie du tenseur symétrique des contraintes doit certainement s'écrire sous la forme  $\eta [\partial_\ell V_k + \partial_k V_\ell]$ . Ceci sera explicité plus loin.

---

19. Selon cette normale, la force 2.14, par unité de surface, a pour composante  $+\eta\partial_y V_x$ .

## 2.5 Complément 1 : marche aléatoire d'une molécule de gaz parfait

### 2.5.1 Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen d'une molécule dans un gaz est la distance moyenne qu'elle peut parcourir entre deux collisions successives<sup>20</sup> avec ses congénères. Pour commencer, on peut se faire une idée préalable du volume moyen offert à chaque molécule. Soit  $V$  le volume du récipient contenant le gaz. Le nombre de molécules par unité de volume est  $n = N/V$ , et si  $d^3$  est le volume cherché, on a bien sûr  $nd^3 = 1$ , égalité qui exprime que dans ce volume on devrait ne trouver qu'une seule molécule. On en déduit la relation

$$d = \frac{1}{n^{1/3}} \quad (2.16)$$

Dans les conditions normales de température et de pression, la densité en nombre est de l'ordre de  $n \approx 2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . On en déduit  $d \approx 34 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Or, la taille d'une molécule est caractérisée par un rayon  $a$  de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}$ . Le rapport  $d/a$  est donc environ 34. Si l'on ramenait cette évaluation à l'échelle humaine, on trouverait qu'un individu de taille 1,7m devrait parcourir une trentaine de mètres pour rendre visite à un voisin immédiat. Cependant, après avoir atteint le domaine de ce dernier, il n'est pas assuré de le rencontrer réellement. Cette remarque suggère que le libre parcours moyen, qui est plutôt associé à une probabilité de rencontre, est sans doute plus grand que cette dimension  $d$ . Pour l'évaluer grossièrement, on a souvent recours à l'image suivante. Imaginons les molécules comme des sphères dures de rayon  $a$ . Deux molécules se dirigeant l'une vers l'autre effectueront une collision si les lignes de vol respectives des centres des sphères qui les représentent sont à une distance  $b$  l'une de l'autre<sup>21</sup> inférieure au diamètre  $2a$  (figure 2.3).

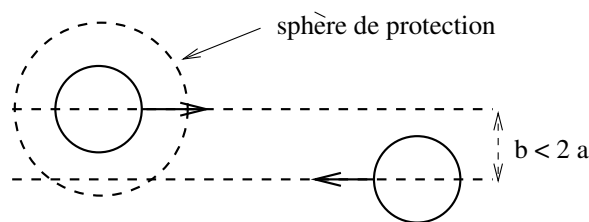


Figure 2.3

On peut ainsi attacher à chaque molécule une *sphère de protection* de rayon  $2a$ . Il n'y a collision que si le centre d'une autre molécule vient en contact avec cette sphère

20. Ce concept est dû à R. Clausius : Poggendorffer Annalen 100 (1857) p. 353 ; Poggendorffer Annalen 105 (1858) p. 239.

21. Cette distance  $b$  est appelée *paramètre d'impact*.



de protection. Imaginons alors toutes les sphères au repos, sauf une animée d'une vitesse égale à la vitesse moyenne  $v$  des molécules. Lors de son mouvement, la sphère de protection de la molécule mobile balaye pendant le laps de temps  $\Delta t$  un volume cylindrique dont la base est la section droite apparente  $\sigma = \pi(2a)^2$  et dont l'arête est  $v\Delta t$ , soit  $\mathcal{V} = \sigma v\Delta t$ . Ce volume contient  $\Delta N = n\mathcal{V}$  molécules, ce qui signifie que la molécule mobile aura subi  $\Delta N$  chocs pendant ce laps de temps. Elle aura parcouru en fait une distance égale au libre parcours moyen  $\ell$  si le nombre de chocs est égal à 1, c'est-à-dire si

$$\ell = v\Delta t = \frac{1}{n\sigma} \quad (2.17)$$

Ceci correspond d'ailleurs à une fréquence de chocs égale à

$$\nu = \frac{1}{\Delta t} = nv\sigma \quad (2.18)$$

La section droite  $\sigma$  de la sphère de protection est aussi appelée *section efficace*. Prenons  $a \approx 10^{-10}$  m,  $n \approx 2,5 \cdot 10^{25}$  m<sup>-3</sup>. On trouve  $\ell \approx 3 \cdot 10^{-7}$  m, ce qui donne un rapport  $\ell/a \approx 3 \cdot 10^3$ . Transcrit à l'échelle humaine, ce rapport indiquerait qu'un individu ne rencontrerait un comparse, en moyenne, que tous les 5 km. Ceci justifie l'appellation de "matière diluée" pour un gaz : si l'on prenait une photo du gaz, on ne verrait que très peu de molécules très rapprochées allant effectuer une collision. Cependant, la vitesse moyenne d'une molécule dans, par exemple, un gaz d'Hydrogène (H<sub>2</sub>) à 300 K, est environ de 1,8 km/s. On trouve alors une fréquence de collision par molécule de l'ordre de  $6 \cdot 10^9$ /s, ce qui est gigantesque : les collisions, rares sur une photo sont en revanche très fréquentes dans le temps. Ceci justifie la vision de "chaos moléculaire" dans un gaz, et la mise en œuvre d'une approche probabiliste dans l'étude de ce phénomène<sup>22</sup>.

## 2.5.2 Marche aléatoire et diffusion

La marche aléatoire est le modèle microscopique de base pour décrire les phénomènes de transport. Restons dans le cadre du modèle du gaz parfait en faisant les hypothèses suivantes. Les mouvements des molécules sont indépendants les uns des autres. Entre chaque choc, une molécule parcourt en ligne droite et avec une vitesse égale à la vitesse moyenne  $v$  une distance égale au libre parcours moyen  $\ell$  ; le temps de parcours  $\tau = \ell/v$  est donc constant. Au moment d'un choc, la vitesse d'une molécule change de direction

22. Un calcul plus complet du libre parcours moyen tenant compte du fait que les molécules sont en mouvement relatif confirme l'ordre de grandeur donné ci-dessus : d'après ce calcul, l'expression du libre parcours moyen donnée plus haut est simplement divisée par  $\sqrt{2}$ .

de façon aléatoire, indépendamment de ses orientations antérieures (perte de mémoire), toutes les orientations étant en outre *équiprobables*.

Soit  $P_r(M, t)$  la probabilité de trouver la molécule à la position  $M(x_1, x_2, x_3)$  à la date  $t$ . Cherchons la probabilité  $P_r(M, t + \tau)$  de la trouver au même endroit à la date  $t + \tau$ . A la date  $t$ , la molécule se trouvait en une position  $M'$  telle que  $\vec{OM}' = \vec{OM} - \ell \vec{u}$  où  $\vec{u}$  est un vecteur unitaire aléatoire. L'orientation de ce dernier est définie en coordonnées sphériques par les angles  $\theta$  et  $\phi$  qui sont aussi des variables aléatoires. Comme toutes les orientations de ce vecteur sont équiprobables, la probabilité d'une orientation dans un angle solide  $d\Omega = d\cos\theta d\phi$  est simplement  $d\Omega/(4\pi)$ . La probabilité de  $M'$  à la date  $t$  étant  $P_r(\vec{OM} - \ell \vec{u}, t)$ , on a donc

$$P_r(M, t + \tau) = \int \frac{d\Omega}{4\pi} P_r(\vec{OM} - \ell \vec{u}, t)$$

Considérant  $\ell$  comme infinitésimal à l'échelle macroscopique, utilisons le développement

$$P_r(\vec{OM} - \ell \vec{u}, t) \simeq P_r(M, t) + \ell \vec{u} \cdot \vec{\text{grad}} P_r(M, t) + \frac{\ell^2}{2} \sum_{i,j} u_i u_j \frac{\partial^2 P_r}{\partial x_i \partial x_j}(M, t). \text{ Or,}$$

$$\int \frac{d\Omega}{4\pi} u_i = 0, \quad \int \frac{d\Omega}{4\pi} u_i = \delta_{ij} \int \frac{d\Omega}{4\pi} u_i^2, \quad \text{et} \quad \int \frac{d\Omega}{4\pi} u_i^2 = \frac{1}{3} \int \frac{d\Omega}{4\pi} [u_1^2 + u_2^2 + u_3^2] = \frac{1}{3}.$$

car  $u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 = 1$ . On en déduit

$$P_r(M, t + \tau) \simeq P_r(M, t) + \frac{\ell^2}{6} \Delta P_r(M, t)$$

où  $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$  est le Laplacien. Considérant encore  $\tau$  comme infinitésimal et écrivant  $P_r(M, t + \tau) - P_r(M, t) \simeq \tau \frac{\partial P_r}{\partial t}$ , on aboutit à la formule simplifiée

$$\boxed{\frac{\partial P_r}{\partial t} = \frac{\ell^2}{6\tau} \Delta P_r} \quad (2.19)$$

qui est une équation de diffusion pour la probabilité  $P_r$ . Or, il est légitime de penser que la densité particulière  $n(M, t)$  doit être proportionnelle à la probabilité  $P_r(M, t)$ . En l'admettant, on retrouve alors l'équation de diffusion de la densité (2.12), avec en bonus une expression du coefficient de diffusion :

$$\boxed{D = \frac{\ell^2}{6\tau} = \frac{\ell v}{6}} \quad (2.20)$$

En utilisant encore le modèle du gaz parfait, l'expression (2.20) permet de prévoir la dépendance de  $D$  vis-à-vis de la température  $T$  et de la pression  $P$  : on trouve ainsi que  $D$  doit varier comme  $T^{3/2}/P$ .

### 2.5.3 Diffusion à partir d'un point

Le lecteur vérifiera sans peine que l'expression

$$P_r(M, t) = \frac{K}{t^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] \quad \text{avec } r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad t > 0, \quad (2.21)$$

est bien solution de l'équation (2.19) avec  $D = \ell^2/(6\tau)$ . En fait, la position de la molécule étant une variable aléatoire continue,  $P_r$  doit être considéré comme une densité volumique de probabilité : la probabilité que la molécule occupe à la date  $t$  une position dans l'élément de volume  $d^3r$  autour du point  $M$  est  $dP_r = P_r(M, t)d^3r$ . En outre, la probabilité que la molécule soit en un point quelconque à une date quelconque étant bien sûr égale à 1, on doit avoir

$$\int_{\text{espace}} P_r(M, t)d^3r = 1, \quad \text{ce qui impose } K = \frac{1}{8(\pi D)^{3/2}} \quad (2.22)$$

On voit que pour  $r \neq 0$ ,  $P_r$  tend vers zéro à mesure que  $t$  croît. Cependant, cette densité de probabilité présente une singularité : pour  $r = 0$ , elle est infinie à  $t = 0$  alors que son intégrale sur tout l'espace doit être égale à 1 à tout  $t$ . En fait, on montre que

$$\lim_{t \rightarrow 0} P_r(M, t) = \delta(x)\delta(y)\delta(z) = \delta(\vec{r})$$

où  $\delta$  est la distribution de Dirac,  $\delta(x)$ , représenté comme une fonction, étant nul pour tout  $x \neq 0$  et infini pour  $x = 0$ . La solution (2.21) est alors attachée au processus suivant. A  $t = 0$ , la molécule est localisée avec certitude au point origine  $r = 0$ . A mesure que le temps s'écoule, la probabilité de trouver la molécule à une distance  $r$  non nulle n'est plus nulle, mais diminue jusqu'à s'annuler lorsque  $t \rightarrow +\infty$  : c'est la représentation de la diffusion d'une molécule à partir d'un point. Il est intéressant de trouver l'évolution de la distance moyenne en fonction du temps. On trouve

$$\langle r \rangle = \int_{\text{espace}} r P_r(M, t)d^3r = 8\sqrt{\frac{D}{\pi}}\sqrt{t} \quad (2.23)$$

Ici, le fait notable est que  $\langle r \rangle$  est proportionnel à  $\sqrt{t}$  et non à  $t$  s'il s'agissait d'un mouvement à vitesse constante. C'est une caractéristique d'un phénomène de diffusion. On peut retrouver cette dépendance par les considérations suivantes. Partant du point

$O$ , au bout d'un temps  $t_N = N\tau$  la molécule est à une distance moyenne  $R_N$ . Pour  $N = 1$  on a évidemment  $\langle R_1^2 \rangle = \ell^2$ . Au bout du temps  $t_N$ , la molécule est à la position  $M_N$  et à  $t_{N+1}$  à la position  $M_{N+1}$ . On a

$$\begin{aligned} \vec{OM}_{N+1} &= \vec{OM}_N + M_N \vec{M}_{N+1} \quad \text{et} \\ \langle R_{N+1}^2 \rangle &= \langle R_N^2 \rangle + \ell^2 + 2 \langle \vec{OM}_N \cdot M_N \vec{M}_{N+1} \rangle \end{aligned}$$

Du fait de l'indépendance du saut  $N \rightarrow N + 1$  sur les sauts antérieurs, le produit scalaire dans cette expression a une valeur moyenne nulle, car il peut prendre de façon équiprobable autant de valeurs positives que de valeurs négatives. On obtient donc

$$\langle R_{N+1}^2 \rangle = \langle R_N^2 \rangle + \ell^2$$

En admettant que  $\langle R_N^2 \rangle = N\ell^2$ , on trouve  $\langle R_{N+1}^2 \rangle = (N + 1)\ell^2$ . Cette relation étant vraie pour  $N = 1$ , on démontre par récurrence qu'elle est vraie pour tout  $N$ . On trouve ainsi

$$\langle R_N^2 \rangle = \frac{\ell^2}{\tau} t$$

c'est-à-dire, que la moyenne quadratique de la distance par rapport à  $O$  est proportionnelle à  $\sqrt{t}$ .

## 2.6 Complément 2 : loi de distribution des vitesses de Maxwell

L'équilibre d'un gaz est caractérisé par une certaine loi de distribution des vitesses de ses molécules, d'origine statistique. Une telle loi fut découverte pour le gaz parfait par Maxwell en 1860<sup>23</sup>, sur la base d'arguments très généraux. Pour l'établir, Maxwell a considéré un espace symbolique, appelé *espace des vitesses*<sup>24</sup>, en faisant abstraction des positions des molécules dans l'espace physique. Cet espace des vitesses est repéré au moyen d'un trièdre trirectangle ayant une origine conventionnelle  $O$  et sur les trois axes  $Ox, Oy, Oz$  duquel sont respectivement portées les composantes  $v_x, v_y$  et  $v_z$  du vecteur vitesse d'une molécule. La position dans cet espace de l'extrémité  $M$  de ce vecteur vitesse définit l'état de la molécule du point de vue des vitesses. La loi de distribution des vitesses caractérise la répartition des points  $M$  de l'ensemble des molécules du gaz. Si, du fait de l'agitation thermique la position et la vitesse d'une molécule varient constamment, la loi de distribution est cependant invariable au cours du temps : il y aura toujours le même nombre de points représentatifs  $M$  dans une région donnée de l'espace des vitesses. Soit alors autour d'un point  $M$  de coordonnées  $v_x, v_y$  et  $v_z$  un parallélépipède rectangle infinitésimal de côtés  $dv_x, dv_y$  et  $dv_z$ . Pour une date quelconque, soit  $dN$  le nombre (infinitésimal) de molécules dont les vecteurs vitesses ont leurs extrémités dans ce parallélépipède. La densité  $n(v_x, v_y, v_z)$  de points représentatifs des vitesses sera définie par

$$n(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN}{dv_x dv_y dv_z}$$

et si  $N$  est le nombre total de molécules du gaz, le rapport

$$F(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{N} n(v_x, v_y, v_z)$$

peut servir à définir une loi de probabilité dans l'espace des vitesses. Plus précisément, la probabilité qu'une molécule ait un vecteur vitesse dont les composantes sont comprises, respectivement, entre  $v_x$  et  $v_x + dv_x$ , entre  $v_y$  et  $v_y + dv_y$ , et entre  $v_z$  et  $v_z + dv_z$  est

$$F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

On vérifie sans peine que cette loi de probabilité continue est bien normalisée, puisque

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z F(v_x, v_y, v_z) &= \\ \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z n(v_x, v_y, v_z) &= \\ &= \frac{N}{N} = 1 \end{aligned}$$

23. Et dont il donna une démonstration plus rigoureuse en 1867.

24. Voir aussi le chapitre 1.

L'établissement de la forme de la fonction  $F(v_x, v_y, v_z)$  repose sur les deux hypothèses fondamentales suivantes, valables uniquement à l'équilibre thermodynamique :

- ♣ les répartitions des différentes composantes des vitesses sont indépendantes ;
- ♣ la loi de répartition des vitesses est isotrope.

La première des hypothèses conduit à admettre que la fonction  $F(v_x, v_y, v_z)$  se présente comme le produit de trois fonctions  $f_1$ ,  $f_2$  et  $f_3$  dont chacune ne dépend que d'une composante de vitesse donnée :

$$F(v_x, v_y, v_z) = f_1(v_x) f_2(v_y) f_3(v_z)$$

La seconde affirme que toutes les directions dans l'espace des vitesses autour de l'origine  $O$  sont équivalentes. Il en résulte d'une part que la fonction  $F$  doit avoir la symétrie sphérique et s'exprime en fait comme une fonction du module  $v$  du vecteur vitesse, ou encore de son carré :

$$F(v_x, v_y, v_z) = \phi(v^2) \quad \text{avec} \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

et que, d'autre part, les fonctions  $f_1$ ,  $f_2$  et  $f_3$  doivent être identiques à une même forme  $f$

$$f_1(v_x) = f(v_x), \quad f_2(v_y) = f(v_y), \quad f_3(v_z) = f(v_z)$$

Ces deux hypothèses suffisent pour déterminer la forme générale de la fonction  $F$ . En effet, on a par exemple

$$\frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial v_x} = \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = 2v_x \frac{\phi'(v^2)}{\phi(v^2)}$$

où  $f'$  est la dérivée première de  $f$  et  $\phi'$  celle de  $\phi$ . On en déduit

$$\frac{\phi'(v^2)}{\phi(v^2)} = \frac{1}{2v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = \frac{1}{2v_y} \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} = \frac{1}{2v_z} \frac{f'(v_z)}{f(v_z)}$$

Or, un terme tel que

$$\frac{1}{2v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)}$$

ne dépend que de la variable  $v_x$ . Il ne peut s'identifier au terme

$$\frac{1}{2v_y} \frac{f'(v_y)}{f(v_y)}$$

qui lui ne dépend que de la variable  $v_y$ , que s'il est finalement indépendant de  $v_x$ , sinon les répartitions des différentes composantes de vitesse ne seraient pas indépendantes. On est donc conduit à écrire

$$\frac{\phi'(v^2)}{\phi(v^2)} = \frac{1}{2v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = \frac{1}{2v_y} \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} = \frac{1}{2v_z} \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} = \text{constante} = \lambda$$

d'où, après intégration,

$$f(u) = A \exp \lambda u^2$$

où  $u$  est l'une quelconque des composantes de la vitesse et  $A$  une constante ; puis

$$\phi(v^2) = A^3 \exp \lambda v^2$$

La loi de probabilité ne peut donner plus de poids aux grandes vitesses. On doit donc imposer au paramètre  $\lambda$  d'être négatif<sup>25</sup>. Posons donc  $\lambda = -a$  où  $a$  est positif. Les constantes  $A$  et  $a$  sont corrélées par la condition de normalisation rappelée plus haut :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z F(v_x, v_y, v_z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) dv_z \\ &= A^3 \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \exp -au^2 du \right)^3 = 1 \end{aligned}$$

et comme  $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp -au^2 du = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ , il vient  $A = \sqrt{\frac{a}{\pi}}$

d'où la densité de probabilité

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \exp -a(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Cette loi nous permet de calculer les moyennes de grandeurs dépendant de la vitesse, et au premier chef, l'énergie cinétique moyenne d'une molécule, définie comme

$$\langle E_c \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \frac{1}{2} m v^2 F(v_x, v_y, v_z)$$

Il vient

25. A ce propos, rappelons que la théorie de la relativité impose aux vitesses d'être inférieures à la vitesse  $c$  de la lumière dans le vide et que de ce fait les limites que nous donnons aux vitesses devraient être  $\pm c$  plutôt que  $\pm \infty$ . Cependant, la théorie présentée ici prévoit que la proportion des particules de vitesse supérieure à  $c$  est si négligeable que l'on peut conserver des limites infinies.

$$\begin{aligned} \langle E_c \rangle &= \frac{m}{2} A^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z v^2 \exp -av^2 \\ &= \frac{m}{2} A^3 \frac{d}{da} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \exp -av^2 = \frac{m}{2} A^3 \frac{d}{da} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

soit

$$\langle E_c \rangle = \frac{m}{2} A^3 \frac{3}{2} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{3/2} \frac{1}{a} = \frac{3}{2} \frac{m}{2} \frac{1}{a}$$

Or, la température cinétique  $T$  est définie par la relation

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Ceci nous permet de relier le paramètre  $a$  à cette température :

$$\boxed{a = \frac{m}{2 k_B T}} \quad (2.24)$$

La loi de distribution de Maxwell s'écrit ainsi sous la forme

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp -\frac{mv^2}{2k_B T}$$

Notons que l'on peut déduire de cette expression la loi de distribution sur une composante de vitesse. Celle-ci est obtenue par intégration de la loi de probabilité générale sur les deux autres composantes de la vitesse. Pour ce qui concerne la loi de distribution de la composante  $v_x$ , son expression est simplement

$$f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp -\frac{mv_x^2}{2k_B T} dv_x$$

D'après ce qui précède, la *vitesse quadratique moyenne*, définie comme

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

a donc pour expression

$$\boxed{v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}} \quad (2.25)$$

$M$  étant la masse molaire du gaz étudié et  $R$  la constante des gaz parfaits. Calculons ensuite la *vitesse moyenne*, moyenne de la norme de la vitesse. En introduisant des coordonnées sphériques dans l'espace des vitesses et posant  $K = A^3$ , on écrit



$$u = \langle v \rangle = K \int d \cos \theta d\varphi \int_0^\infty v^3 dv \exp -av^2 = 2\pi K \int_0^\infty s ds \exp -as = \frac{2\pi K}{a^2}, \text{ soit}$$

$$\boxed{u = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}} \quad (2.26)$$

Elle diffère peu de la vitesse quadratique moyenne. Ainsi, on trouve que pour le gaz hydrogène pris à 300 K (dihydrogène H<sub>2</sub>), la vitesse moyenne de ses molécules est voisine de 2 km/s.

Une autre moyenne intéressante est celle d'une composante de vitesse limitée à des valeurs positives, qui intervient notamment dans l'évaluation d'un flux de molécules à travers une surface. Il suffit de calculer

$$\langle |v_x| \rangle = 2A \int_0^{+\infty} |v_x| dv_x \exp -av_x^2 = A \int_0^\infty ds \exp -as = \frac{A}{a}, \text{ d'où}$$

$$\boxed{\langle |v_x| \rangle = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} = \frac{\langle v \rangle}{2}} \quad (2.27)$$

## 2.7 Complément 3 : Relation d'Einstein

Envisageons un système dont les constituants sont soumis à un champ de forces extérieur uniforme  $\vec{F} = F \vec{e}_x$  dérivant de l'énergie potentielle  $U = -Fx$ . La Thermodynamique prévoit que si un équilibre s'établit, la densité particulaire n'est pas uniforme et prend la forme

$$n(x) = n_0 \exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right] = n_0 \exp\left[\frac{Fx}{k_B T}\right] \quad (2.28)$$

Comment un équilibre peut-il s'établir? D'une part, le champ extérieur induit un gradient de densité et par conséquent il doit apparaître un courant de densité

$$\vec{J}_n = -D \vec{\text{grad}} n = -D n \frac{F}{k_B T} \vec{e}_x$$

D'autre part, le champ met en mouvement les constituants et, par l'effet de l'agitation thermique du milieu, ceux-ci ont une vitesse moyenne de dérive proportionnelle au champ :

$$\vec{V} = \mu^* \vec{F}$$

où  $\mu^*$  est leur mobilité relativement au champ. Cette vitesse donne le vecteur densité de courant

$$\vec{J}_F = n \mu^* \vec{F} = n \mu^* F \vec{e}_x$$

Un équilibre ne peut être obtenu que si ces deux courants se compensent, c'est-à-dire, si  $\vec{J}_n + \vec{J}_F = \vec{0}$ , soit

$$D = \mu^* k_B T \quad (2.29)$$

C'est la *relation d'Einstein*<sup>26</sup>, très utilisée en Physique des semi-conducteurs. Notons que si l'on admet (2.29), la condition d'équilibre permet de retrouver la loi de distribution (2.28). Cette loi s'applique notamment au cas où le champ extérieur est le champ de gravitation terrestre tant que celui-ci peut être considéré comme uniforme. On retrouve ainsi la loi du nivellement barométrique pour une atmosphère isotherme :

$$n(z) = n_0 \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right].$$

26. A. Einstein, Ann. Phys. Lpz, 17 (1905) 549.