

CORRECTION de la composition : autour de la diffusion

I. Préliminaires

1) Le moteur microscopique commun à tous les phénomènes de diffusion est l'agitation thermique : à une température fixée, chaque molécule possède une énergie cinétique et peut subir des chocs avec les molécules voisines. Plus l'agitation thermique est importante, plus les chocs sont nombreux et les transports diffusifs efficaces (diffusion de particules, de la chaleur, de la quantité de mouvement).

2) D , le coefficient de diffusion, est homogène à une $\boxed{\text{longueur}^2/\text{temps}}$.

3) Cette équation, étant non invariante par renversement du temps, est irréversible. Par ailleurs, cette équation est linéaire (une combinaison linéaire de solutions de cette équation est elle-même une solution de cette dernière).

Du fait de la première propriété, les systèmes subissant des transformations adiabatiques et des phénomènes de diffusion ont une entropie qui augmente.

Du fait de la deuxième propriété, on peut utiliser le théorème de superposition pour résoudre l'équation de diffusion.

4) Il découle directement de l'équation de diffusion : $\frac{A}{\tau} = D \frac{A}{L^{*2}}$, où A désigne l'ordre de grandeur caractéristique du champ scalaire $a(M,t)$. On en déduit : $\boxed{L^* = \sqrt{D\tau}}$, relation caractéristique des phénomènes diffusifs. Ces derniers sont peu efficaces pour des temps longs.

5) On parlera de régime stationnaire lorsque le champ scalaire $a(M,t)$ est indépendant du temps. Dans ce régime, l'équation de diffusion prend la forme suivante : $\boxed{\Delta a = 0}$. On reconnaît l'équation de Laplace qui admet une solution unique pour des conditions aux limites fixées.

6) En notation complexe, l'équation de diffusion s'écrit $j\omega a = -Dk^2 a$ ou encore $\boxed{k^2 = -j\omega/D}$, ce qui correspond à la relation de dispersion cherchée.

On en déduit : $\underline{k} = \pm e^{-j\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{\omega}{D}} = \pm \frac{1-j}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\omega}{D}} = \pm \frac{1-j}{\delta}$ avec $\delta = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$. Ainsi

$\underline{a}(M,t) = Ae^{j(\omega t \pm \frac{1-j}{\delta}z)} = Ae^{j(\omega t - \frac{1-j}{\delta}z)} = Ae^{j(\omega t - \frac{z}{\delta})} e^{-z/\delta}$ pour une onde se propageant dans le sens des z croissants.

La partie réelle de k dépendant de la pulsation ω de manière non linéaire, la propagation est dispersive.

Par ailleurs, le vecteur d'onde est complexe et possède une partie imaginaire non nulle négative lorsque l'onde se propage dans le sens des (Oz) croissant ; la propagation de l'onde s'accompagne donc d'une atténuation.

L'épaisseur de peau δ est la distance caractéristique sur laquelle s'effectue la propagation et

elle dépend de la fréquence : $\delta = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$.

II Etude de la diffusion de chaleur

II.1 La loi de Fourier

7) Une loi phénoménologique est une loi qui est déduite d'observations expérimentales et qui n'a pas de fondement théorique.

Conditions de validité de la loi de Fourier : gradient thermique pas trop élevés, pas trop rapides et matériaux isotropes.

8) J. Fourier est un mathématicien et physicien français du début du 19^{ième} siècle (1768-1830). Il est à l'origine de la décomposition des fonctions périodiques en séries trigonométriques et a conduit des études sur la propagation de la chaleur.

9) Le coefficient λ est appelé conductivité thermique. Son unité est : $[W.K^{-1}m^{-1}]$. Ce coefficient dépend naturellement de la nature du matériau considéré (bois, métal..etc..). Il peut également dépendre de la température, de la pression, de l'humidité...

10) Ordres de grandeurs :

	métal	eau	air
$\lambda (W.K^{-1}m^{-1})$	1×10^2	1	1×10^{-2}

11) On observe que le glaçon sur la poêle fond plus vite que le glaçon sur la plaque de bois. Ces deux glaçons n'ont donc pas reçu la même quantité de chaleur lors de cette transformation à pression extérieure constante. Pendant un même intervalle de temps, le glaçon sur la poêle a reçu une quantité de chaleur plus grande que celui sur le bois. Etant donné que les deux glaçons sont entourés d'un air à la même température ambiante, on peut supposer, que la poêle est meilleure conductrice de chaleur que la plaque en bois si on émet l'hypothèse que c'est que la diffusion thermique qui régit les échanges thermiques. Si la poêle et la plaque ont la même épaisseur, cette expérience montre que la conductivité thermique du bois est inférieure à la conductivité thermique du métal.

12) On considère un système immobile, constitué du matériau à étudier, délimité par une surface fixe Σ et indéformable et de volume V constant. On suppose donc que le système subit une évolution isochore et le travail des forces de pression, qui correspond au seul travail des forces extérieures non conservatives, est nul. Cette hypothèse est raisonnable si on considère des phases condensées (solide ou liquide) ou des systèmes gazeux confinés dans un volume fixé (air dans un double vitrage). On suppose également que le système a une énergie mécanique macroscopique constante (énergie cinétique macroscopique nulle, énergie potentielle des forces extérieures constante).

Appliquons le premier principe de la thermodynamique à ce système pendant une durée dt :

$$dU + dEm_{macro} = \delta Q + \delta W_{ext non conservatives} = \delta Q + \delta W_{forces ext pression}$$

$$D'où $dU = \delta Q$ et ainsi $dU = \iiint_V \mu c_v \frac{\partial T}{\partial t} dt = - \oiint_{\Sigma} \vec{j}_{th} \cdot d^2 \vec{S} dt = - \iiint_V div \vec{j}_{th} d^3 \tau dt$.$$

L'égalité devant être vraie quelle que soit la surface Σ choisie, il vient : $\mu c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -div \vec{j}_{th} = \lambda \Delta T$,

$$\text{ou encore } \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\mu c_v} \Delta T = D_{th} \Delta T \text{ avec } \boxed{D_{th} = \frac{\lambda}{\mu c_v}}$$

II.2 Mesure de conductivité thermique d'un solide : méthode de la plaque chaude gardée

13) On peut supposer que le modèle unidimensionnel est valable si la distance caractéristique e est très inférieure devant la dimension transversale $\sqrt{\Sigma}$. Ici $\sqrt{\Sigma}$ est de l'ordre de 600 mm et l'épaisseur e varie entre 20 mm et 100 mm donc le rapport $e/\sqrt{\Sigma}$ varie entre 0,03 et 0,2. Cette hypothèse semble donc raisonnable.

Par ailleurs cette hypothèse semble justifiée dans la mesure où le dispositif expérimental comporte un anneau de garde.

On peut imaginer que l'anneau de garde fonctionne de la manière suivante : cet anneau doit délivrer une densité de flux thermique supérieure à la densité de flux thermique φ_s délivrée par la plaque chauffante pour compenser les pertes latérales convectives. En pratique, l'anneau de garde et la plaque chauffante sont séparés par une mince couche d'air.

14) En régime stationnaire $\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$. On en déduit que la fonction $T(x)$ est une fonction affine de x de type $\boxed{T_{\downarrow}(x) = a_{\downarrow}x + b_{\downarrow}}$ pour l'échantillon du bas et $\boxed{T_{\uparrow}(x) = a_{\uparrow}x + b_{\uparrow}}$ pour celui du haut, où a_{\downarrow} , b_{\downarrow} , a_{\uparrow} et b_{\uparrow} sont des constantes.

15) La résistance thermique d'un échantillon de surface s et d'épaisseur e en régime stationnaire est défini par l'expression suivante : $R_{th} = \frac{\Delta T}{\Phi_{th}}$, où Φ_{th} représente le flux total de chaleur traversant l'échantillon et $\Delta T = T_e - T_s$, l'écart de température auquel il est soumis, dans la convention récepteur de l'électricité.

D'après la question précédente, $\frac{\partial T}{\partial x}$ est une grandeur constante dans un échantillon d'épaisseur e et de surface s , le flux de chaleur dans les échantillons est donc constant et est donné par la loi de Fourier : $\Phi_{th} = \frac{\lambda \Delta T}{e} s$. On en déduit la résistance thermique d'un échantillon : $R_{th} = \frac{e}{\lambda s}$.

La résistance thermique est d'autant plus élevée que l'épaisseur e est grande, le matériau peu conducteur thermique et la surface s petite, ce qui est intuitif.

16) Le fait d'utiliser deux échantillons de part et d'autre de la zone de chauffe permet d'une part d'éviter de faire un calorifugeage sur une seule zone latérale de la zone de chauffe et d'avoir une plus grande incertitude dans l'évaluation du flux thermique traversant un unique échantillon.

Cela permet d'autre part de réduire l'incertitude sur la mesure de la conductivité thermique puisque l'on fait une moyenne sur deux échantillons.

17) Si on suppose que la puissance thermique générée par la plaque chauffante est intégralement transmise aux échantillons et que le régime stationnaire est bien atteint, il vient :

$$\Phi = 2S\varphi_s = \frac{\lambda \Delta T_{\downarrow} S}{e_{\downarrow}} + \frac{\lambda \Delta T_{\uparrow} S}{e_{\uparrow}}.$$

On en déduit alors : $\lambda = \frac{2\varphi_s}{\frac{\Delta T_{\downarrow}}{e_{\downarrow}} + \frac{\Delta T_{\uparrow}}{e_{\uparrow}}}$.

Pour obtenir la formule précédente, nous avons fait l'hypothèse que toute la puissance thermique générée par la plaque chauffante est intégralement transmise aux deux échantillons.

Afin de respecter expérimentalement cette hypothèse, il faut prendre quelques précautions expérimentales pour négliger les résistances thermiques au niveau des contacts (plaque de chauffe-échantillons) devant la résistance thermique de l'échantillon : on peut utiliser de la graisse conductrice pour assurer un meilleur contact thermique et exercer une pression entre les deux surfaces en contact.

Nous avons négligé les résistances thermiques de contact (plaque de chauffe-échantillons) devant la résistance thermique des échantillons. Ce dispositif fonctionne donc essentiellement pour des matériaux isolants.

18) On trouve : $\lambda = 3,79 \times 10^{-2} \text{ W.K}^{-1}\text{m}^{-1}$.

On trouve une conductivité thermique du même ordre de grandeur que celle de l'air, ce qui est plutôt attendu pour un matériau dans lequel est emprisonné de l'air (c'est le cas aussi pour d'autres matériaux isolants utilisés dans le bâtiment tel que la laine de verre, le polystyrène...).

19) En utilisant la question 4), la durée caractéristique du régime transitoire est $T = \frac{e^2}{D_{th}} = \frac{e^2 \mu c_v}{\lambda}$, soit de l'ordre de 4.10^3 s ou encore de l'ordre de 1h. Il faut donc attendre

plusieurs heures avant d'être surs expérimentalement d'avoir atteint le régime stationnaire. On peut remarquer ici que nous n'avons évalué que la durée temporelle nécessaire à la thermalisation des échantillons. En toute rigueur, Il faudrait également tenir compte de la thermalisation de tout le dispositif, ce qui doit nécessiter beaucoup plus de temps.

En pratique, les expérimentateurs conditionnent les échantillons plusieurs jours.

II.3 Dispositif des cylindres coaxiaux

20) Il existe trois modes de transferts thermiques : le rayonnement, la conduction (ou diffusion thermique) et la convection. Les transferts par convection sont accompagnés d'un mouvement macroscopique de la matière et n'existent donc pas dans un solide. Les transferts par conduction sont associés à un transport d'énergie sans déplacement macroscopique de la matière et ont pour moteur l'agitation thermique des particules. Le rayonnement est un transfert d'énergie dans un milieu transparent par l'intermédiaire d'un rayonnement électromagnétique (surtout les infrarouges).

Bilan :

	rayonnement	conduction	convection
solide	Possible si transparent	possible	impossible
fluide	Possible si transparent	possible	possible

Dans un fluide, contrairement au solide, les transferts thermiques peuvent être assurés par convection (mouvement macroscopique de la matière possible).

21) On note T^* l'échelle caractéristiques de la température et la grandeur l est plutôt la distance caractéristique de variation de la température (et non de l'écoulement).

Les ordres de grandeurs caractéristiques cherchée sont :

- pour le vecteur densité de courant thermique diffusif : $\frac{\lambda T^*}{l}$

- pour le vecteur densité de courant thermique convectif : $\mu c_v T^* V$.

On en déduit le nombre de Péclet thermique : $Pe_{th} = \frac{\mu c_v T^* V l}{\lambda T^*} = \frac{Vl}{D_{th}}$.

22) Ici $l = r_2 - r_1$.

On utilise un faible espace annulaire pour minimiser le transport de chaleur par convection.

23) Le problème admet une invariance par rotation autour de l'axe (Oz). Comme on néglige les effets de bord, il y a également invariance par translation parallèlement au même axe. On en déduit : $T(M) = T(r)$.

24) Appliquons, pendant une durée dt , le premier principe de la thermodynamique au volume compris entre deux cylindres quelconques de rayons a et b ($r_1 < a < b < r_2$) et de hauteur h_{tot} la hauteur totale des deux cylindres coaxiaux : $dU = 0 = (\varphi(a) - \varphi(b))dt$, puisque le régime est stationnaire et puisqu'il n'y pas de production de chaleur.

On en conclut que le flux de chaleur radial traversant une surface cylindrique quelconque de rayon r de hauteur fixée est constante, c'est-à-dire indépendant du rayon r de la surface.

Or $\varphi(r) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} 2\pi r h_{tot}$, on en déduit $\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{A}{r}$ et par conséquent $T(r) = A \ln(r) + B$, où A et B sont des constantes réelles.

25) Par continuité des températures, on a $T_1 = A \ln(r_1) + B$ et $T_2 = A \ln(r_2) + B$, d'où

$$A = \frac{T_1 - T_2}{\ln(r_1 / r_2)}. \text{ Il vient } \varphi(r) = -\lambda A 2\pi r h_{tot} = -\frac{T_1 - T_2}{\ln(r_1 / r_2)} \lambda 2\pi r h_{tot}.$$

La résistance thermique du fluide contenu dans ce dispositif étant définie par $R_{th}' = \frac{T_1 - T_2}{\varphi(r)}$, on

obtient pour la résistance thermique : $R_{th}' = \frac{\ln(r_2 / r_1)}{\lambda 2\pi h_{tot}}$.

26) D'après la question précédente : $\lambda = \frac{\varphi(r)}{T_1 - T_2} \frac{\ln(r_2 / r_1)}{S_{eff}} r_1$.

On détermine le flux de chaleur radial $\varphi(r)$, en déterminant la puissance dissipée par effet Joule dans le cylindre interne, à partir de la connaissance de la résistance chauffante R_{chauf} et de la tension à laquelle elle est soumise U_{chauf} :

$$\varphi(r) = U_{chauf}^2 / R_{chauf}.$$

On en déduit $\lambda = \frac{r_1}{T_1 - T_2} \frac{\ln(r_2 / r_1)}{S_{eff}} \frac{U_{chauf}^2}{R_{chauf}}$.

Application numérique : $\varphi(r) = 29,91 \text{ W}$ et $\lambda = 0,142 \text{ W.K}^{-1}\text{m}^{-1}$.

27) On a $\frac{\Delta\varphi(r)}{\varphi(r)} = 2 \frac{\Delta U_{\text{chauf}}}{U_{\text{chauf}}}$ et $\Delta(T_1 - T_2) = \sqrt{2}\Delta T$.

D'où
$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\varphi(r)}{\varphi(r)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(T_1 - T_2)}{T_1 - T_2}\right)^2} = \sqrt{4\left(\frac{\Delta U_{\text{chauf}}}{U_{\text{chauf}}}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta T}{T_1 - T_2}\right)^2}$$

On trouve $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 6,5 \times 10^{-2}$ d'où $\lambda = 0,142 \pm 0,009 \text{ W.K}^{-1}\text{m}^{-1}$.

On remarque que l'incertitude sur la température est prépondérante.

II.3 La méthode flash

28) Equation de diffusion de la chaleur dans le matériau : $\frac{\partial T}{\partial t} = D_{\text{th}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$.

D'où, en réinjectant la solution cherchée dans l'équation de diffusion, il vient :

$f(x)g'(t) = D_{\text{th}}f''(x)g(t)$ ou encore $\frac{g'(t)}{g(t)} = D_{\text{th}} \frac{f''(x)}{f(x)} = cte$, où la grandeur *cte* est une

constante indépendante de *x* et *t* puisque les termes de droite et de gauche dépendent de deux variables différentes.

Suivant le signe de la constante *cte*, on a des solutions différentes (trigonométriques ou exponentielles) pour la fonction *f(x)*.

Quel que soit le signe de *cte*, la fonction *g(t)* a la forme suivante : $g(t) = De^{cte.t}$. Si $cte > 0$, *g(t)* diverge exponentiellement et si $cte < 0$, *g(t)* décroît vers 0 exponentiellement. Etant donné que l'on donne à l'échantillon une quantité de chaleur finie, seule la deuxième possibilité a un sens physique. La constante *cte* a nécessairement un signe négatif et peut s'écrire : $cte = -K^2 D_{\text{th}}$.

On en déduit la forme générale suivante pour *f(x)* et *g(t)* :

$f(x) = B \cos(Kx) + C \sin(Kx)$ et $g(t) = De^{-D_{\text{th}}K^2t}$.

29) Les faces avant et arrière étant isolées thermiquement, on peut écrire que le flux thermique est nul en $x=0$ et $x=L$.

Or $\vec{j}_{\text{th}}(M, t) = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) = -\lambda f'(x)g(t)\vec{u}_x$ et $f'(x) = -KB \sin(Kx) + CK \cos(Kx)$.

Les conditions aux limites s'écrivent donc : $f'(0) = CK = 0$ et $f'(L) = -KB \sin(KL) = 0$.

On en déduit $C=0$ et les valeurs quantifiées possibles pour la grandeur *K* ; $K_n = \frac{n\pi}{L}$.

On en déduit pour la solution générale de la forme cherchée :

$$T(x,t) = T_i + B_n \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-D_{th}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 t}$$

30) On utilise le théorème de superposition (linéarité de l'équation de diffusion) et on cherche maintenant à trouver une solution de la forme $T(x,t) = T_i + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-D_{th}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 t}$ vérifiant la condition initiale. : $T(x,t=0) = \Delta T_0 + T_i$ pour $0 < x < d$ et $T(x,t=0) = T_i$ pour $d < x < L$.

$$\text{Or } T(x,0) = T_i + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right).$$

Dans l'expression de $T(x,0)$, le terme $\sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$ correspond à un développement en série de Fourier d'une fonction, paire, $2L$ -périodique dont les harmoniques sont données par les coefficients B_n .

Pour déterminer les coefficients B_n , il suffit d'identifier cette dernière fonction $T(x,0)$ à la fonction $x \rightarrow h(x)$, définie dans l'énoncé, en prenant $C = \Delta T_0$.

$$\text{On en déduit } B_0 = \frac{d}{L} \Delta T_0 \text{ et } B_n = 2 \frac{d}{L} \Delta T_0 \frac{\sin\left(\frac{n\pi}{L}d\right)}{\frac{n\pi}{L}d}$$

Il vient finalement pour le champ des températures cherché :

$$T(x,t) = T_i + \frac{d}{L} \Delta T_0 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} 2 \frac{\sin\left(\frac{n\pi}{L}d\right)}{\frac{n\pi}{L}d} \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-D_{th}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 t} \right)$$

Ce champ de température vérifie bien l'équation de la chaleur, les conditions aux limites ainsi que la condition initiale.

31) Pour des temps infiniment longs, on obtient : $T(x,t \rightarrow \infty) = T_i + \frac{d}{L} \Delta T_0$ et la température

d'équilibre est donc : $T_{\text{eq}} = T_i + \frac{d}{L} \Delta T_0$. Cette température est d'autant plus importante que l'épaisseur d de la couche chauffée, l'élévation de température ΔT_0 due au flash sont élevées, ce qui est assez intuitif.

32) Si on suppose que l'épaisseur d est suffisamment petite pour faire des calculs à l'ordre le plus bas non nul en d/L on obtient : $T(L,t) = T_i + \frac{d}{L} \Delta T_0 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} 2(-1)^n e^{-D_{th} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 t} \right)$ puisqu'alors

$$\frac{\sin\left(\frac{n\pi}{L}d\right)}{\frac{n\pi}{L}d} \approx 1. \text{ D'où l'expression cherchée : } T(L,t) \approx T_i + (T_{eq} - T_i) \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-D_{th} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 t} \right].$$

33) Pour des temps longs, on peut ne considérer que le premier terme de la série infinie :

$$T(L,t) \approx T_i + (T_{eq} - T_i) \left[1 - 2e^{-D_{th} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 t} \right].$$

$$\text{Ainsi } T(L, t_{1/2}) \approx T_i + (T_{eq} - T_i) \left[1 - 2e^{-D_{th} t_{1/2} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2} \right] = T_i + (T_{eq} - T_i) / 2 \Leftrightarrow \left[1 - 2e^{-D_{th} t_{1/2} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2} \right] = 1/2$$

$$\Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{L^2 \ln(4)}{\pi^2 D_{th}}. \text{ Ainsi } t_{1/2} \approx 0,1406 \frac{L^2}{D_{th}}.$$

34) Sur la figure 6, on constate que la courbe expérimentale a l'allure attendue. L'équilibre thermique est atteint au bout de 0,5s environ. Toutefois, pour vérifier quantitativement que le modèle théorique explique les observations expérimentales, il faudrait faire un ajustement de la courbe expérimentale à l'aide d'une fonction de type $f(t) = a + be^{-ct}$ à l'aide d'un logiciel adapté et pour des temps t suffisamment longs.

On peut également observer, que proche du flash, correspondant à l'instant $t=0$, la courbe expérimentale ne peut pas être modélisée par une fonction $f(t) = a + be^{-ct}$ puisque la pente de la courbe expérimentale à l'origine est nulle (la chaleur met un certain temps pour se propager dans l'épaisseur du matériau). Ceci n'est pas en contradiction avec le modèle théorique développée dans la question 33) puisque ce dernier n'est valable que pour des temps longs.

On peut observer que pour des temps supérieurs à 0,5s, il y a une petite décroissance de la température, preuve d'une perte thermique dans le dispositif. L'hypothèse d'adiabaticité du dispositif peut être remise en question.

35) Sur la figure 5, on mesure $t_{1/2} = (0,116 \pm 0,005) s$, soit $D_{th} = (4,7 \pm 0,1) \times 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$. C'est l'incertitude sur l'épaisseur L de l'échantillon qui limite la précision sur D_{th} .

36) Quatre sources d'erreurs majeures peuvent être responsables des incertitudes de mesure de la méthode flash en utilisant le modèle décrit dans ce sujet. Tout d'abord, les pertes thermiques radiatives et convectives de l'échantillon ont été négligées. L'inhomogénéité du flux thermique incident doit être considéré. Il faudrait également tenir compte de la durée et la forme exacte de l'impulsion flash et enfin considérer des effets de non linéarité.

De nombreux autres modèles ont été développés ces dernières années, tenant compte de la dissipation de chaleur dans le dispositif expérimental.

Il s'agit d'une méthode de mesure rapide ne nécessitant pas l'attente de l'installation du régime stationnaire. Cette méthode est facile à mettre en oeuvre et peut être utilisée pour un grand nombre de matériaux (isolant, conducteur, solide, liquide, granulaire) sur des grandes gammes de températures.

37) En appliquant le premier principe de la thermodynamique sur l'ensemble de l'échantillon entre l'instant $t=0$ et un instant où l'équilibre thermique final est atteint, il vient : $\Delta U = C\Delta T = C(T_{eq} - T_i) = Q$, où Q est la chaleur reçue par l'échantillon au cours du flash. On peut effectuer la même mesure avec le même flash, délivrant la même chaleur Q , sur un autre échantillon de référence, dont on connaît la capacité thermique, et en déduire la chaleur Q fournie par le flash au cours de la mesure. On peut alors déterminer expérimentalement une mesure de la capacité thermique de l'échantillon étudié.

Connaissant, la diffusivité thermique de l'échantillon, sa capacité thermique, sa masse volumique et son volume, il est alors possible d'en déduire une mesure de sa conductivité thermique.

III. Diffusion de la quantité de mouvement

III.1 Force de viscosité et approche microscopique de la diffusion de la quantité de mouvement

38) Exemples de fluides non newtoniens : ketchup, mayonnaise, dentifrice, peinture, mélange d'eau et de maïzena, mousse à raser, yaourt, ciment.

A l'échelle microscopique, le caractère non newtonien d'un fluide peut s'expliquer par la présence dans le fluide d'objets de grande taille par rapport à l'échelle atomique mais de dimension petite par rapport à la dimension de l'écoulement : exemples de particules en suspension, des macromolécules dans les solutions de polymères, des gouttelettes dans les émulsions. Ces objets peuvent eux-mêmes former des structures encore plus grandes qui influencent de manière importante les propriétés de l'écoulement.

39) L'expression de la force de viscosité exercée sur un élément de surface $d\vec{S} = dS\vec{u}_z$, situé à la côte z , par le fluide situé au-dessus de z sur le fluide situé en dessous de z en fonction du champ des vitesses $v_x(z)$ est : $d\vec{F} = \eta \frac{\partial v_x(z)}{\partial z} dS\vec{u}_x$.

Le coefficient de viscosité dynamique η a pour dimension : $[\eta] = MT^{-1}L^{-1}$.

On utilise souvent le Poiseuille (Pl) comme unité.

La viscosité dépend bien sûr du fluide considéré, de la température et de la pression.

Dans le cas du glycérol pur, l'ordre de grandeur de la viscosité dynamique est $\boxed{1\text{Pl}}$

40) Initialement, lorsque la plaque du dessus est fixe, tout le fluide est au repos. Lorsque la plaque est mise en mouvement brutalement, seule la couche de fluide au-dessous de la plaque accroche le solide et se met en mouvement. Il y a diffusion de la quantité de mouvement dans la mesure où c'est l'hétérogénéité du champ des vitesses qui est à l'origine de la mise en mouvement de toutes les couches de fluide et cette diffusion a pour rôle d'homogénéiser le plus possible le champ des vitesses, compte tenu des conditions aux limites. Cette diffusion s'effectue dans la direction (Oz), perpendiculairement à l'écoulement.

En régime stationnaire, on peut comparer ce type d'écoulement au cas de la conduction unidimensionnelle de la chaleur entre deux plaques parallèles portées à des températures différentes, le champ de vitesse $v_x(z)$ jouant alors le rôle du champ des températures $T(z)$. A la relation de Fourier se substitue une relation de proportionnalité entre $\frac{\partial v_x}{\partial z}$ et la force de viscosité surfacique exercée sur un élément de surface $\vec{dS} = dS\vec{u}_z$, situé à la cote z , par le fluide situé au-dessus de z sur le fluide situé en dessous de z .

41) Pendant la durée τ , le nombre de molécules venant du haut et traversant la surface dS à la cote z est donné par $\boxed{\frac{1}{6} nu \tau dS}$.

On en déduit la quantité de mouvement moyenne dans la direction (Ox) traversant pendant τ l'unité de surface dS à la cote z associé aux molécules venant du haut:

$$\boxed{dP_x^{\text{haut}} = \frac{1}{6} nu \tau dS (mv(z+l))}$$

De même, la quantité de mouvement moyenne dans la direction (Ox) traversant pendant τ l'unité de surface dS à la cote z associée aux molécules venant du bas:

$$\boxed{dP_x^{\text{bas}} = \frac{1}{6} nu \tau dS (mv(z-l))}$$

On en déduit : $\boxed{dP_x = dP_x^{\text{haut}} - dP_x^{\text{bas}} = \frac{1}{6} nu \tau dS (mv(z+l) - mv(z-l))}$

42) Comme le libre parcours moyen l est très inférieur à la distance caractéristique de variation du champ de vitesse, on peut écrire :

$$\frac{dF_x}{dS} = \frac{1}{\tau} \frac{dP_x}{dS} = \frac{1}{6} nu (mv(z+l) - mv(z-l)) = \frac{1}{6} num \left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_z . 2l = \frac{1}{3} numl \left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_z .$$

On en déduit : $\boxed{\eta = \frac{1}{3} numl}$.

43) L'énergie cinétique de la molécule étant associée à trois degrés de liberté, on a

$$\boxed{\frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}mu^2}$$

D'où $\eta = \frac{1}{3}numl = \frac{1}{3}nm\sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_c}$. Il vient : $\boxed{\eta = \sqrt{\frac{k_B T}{6}} \frac{\sqrt{m}}{\sigma_c}}$.

On constate que la viscosité dynamique, dans ce modèle, est indépendante de la concentration moléculaire. Cette viscosité augmente lorsque la température augmente. Cette situation est opposée à celle des liquides pour lesquels, la viscosité diminue lorsque la température croît, suivant une loi d'Arrhénius qui décrit le processus d'activation de saut à travers la barrière de potentiel d'interaction séparant deux molécules

44) On trouve $\eta = 4.10^{-6}$ Pl dans cas du gaz d'hélium à température ambiante.

III.2 Equation de diffusion

45) Le nombre de Reynolds est un nombre sans dimension caractérisant un écoulement et représentant le rapport du flux convectif de quantité de mouvement sur le flux diffusif de quantité de mouvement (analogie avec le nombre de Péclet thermique).

$$\boxed{Re = \frac{\mu U^* L^*}{\eta}}$$

46) On part de l'équation de Navier Stokes, en négligeant toutes les autres forces que les forces

de viscosité : $\mu \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right) = \eta \Delta \vec{v}$. Si $Re \ll 1$ alors on peut négliger $\mu (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v}$ devant la

force volumique de viscosité et il vient $\mu \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \eta \Delta \vec{v}$ ou encore $\boxed{\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \frac{\eta}{\mu} \Delta \vec{v} = \nu \Delta \vec{v} = D_{\text{visc}} \Delta \vec{v}}$.

Ainsi $\boxed{D_{\text{visc}} = \frac{\eta}{\mu}}$

Il n'est pas tout le temps nécessaire d'avoir la condition $Re = \frac{\mu U^* L^*}{\eta} \ll 1$ pour obtenir

l'équation de diffusion précédente. Il existe des écoulements (comme les écoulements de cisaillement) pour lesquels l'accélération convective est nulle.

Ordres de grandeurs :

	glycérol pur	eau	air
η (Pl)	1	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
μ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	1
D_{visc} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	10^{-3}	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-5}$

La diffusion de la quantité de mouvement est un peu plus efficace dans l'air que dans l'eau, même si l'eau est un fluide plus visqueux que l'air.

47) En reprenant le modèle microscopique :
$$D_{\text{visc}} = \frac{\eta}{\mu} = \frac{\eta}{nm} = \frac{1}{3}ul$$

On trouve le même type de formule que pour le coefficient de diffusion thermique. Ce résultat illustre l'unicité du mécanisme microscopique (agitation thermique) associé aux phénomènes de transport diffusif dans les gaz dilués.

III.3 Frottement fluide sur une plaque en mouvement rectiligne uniforme

48) La plaque étant supposée infinie, il y a invariance du système par translation parallèlement aux axes (Ox) et (Oy). On en déduit que le champ de pression ne dépend que de la coordonnée z : $P(M,t) = P(z,t)$.

Il en est de même pour le champ des vitesses : $\vec{v}(M,t) = \vec{v}(z,t)$. L'écoulement étant par ailleurs de cisaillement, on en déduit :
$$\vec{v}(M,t) = v_x(z,t)\vec{u}_x$$

49) On cherche un champ des vitesses de la forme $\vec{v}(M,t) = f(u)\vec{u}_x$ avec $u = \frac{z}{\sqrt{D_{\text{visc}}t}}$ un paramètre sans dimension.

On écrit l'équation de Navier Stokes :
$$\mu \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right) = -\text{grad}(P) + \mu \vec{g} + \eta \Delta \vec{v}$$
 . En

projection sur (Ox), il vient :

$$\left(\frac{\partial f(u)}{\partial t} \right) = D_{\text{visc}} \frac{\partial^2 f(u)}{\partial z^2} \Leftrightarrow -\frac{1}{2} f'(u) \frac{z}{\sqrt{D_{\text{visc}}t}} \frac{1}{t} = D_{\text{visc}} f''(u) \frac{1}{D_{\text{visc}}t}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{2} f'(u)u + f''(u) = 0$$

50) En posant $F(u)=f'(u)$, l'équation différentielle vérifiée par la fonction F est

$$\boxed{\frac{1}{2} F(u)u + F'(u) = 0}, \text{ dont la solution générale est } \boxed{F(u) = F_0 e^{-u^2/4}}.$$

51) $\int_0^u F(X)dX = f(u) - f(0)$ d'où

$$v(z,t) = \alpha + \int_0^u F_0 e^{-u^2/4} du = \alpha + 2 \int_0^{u/2} F_0 e^{-z^2} dz = \alpha + \sqrt{\pi} F_0 \operatorname{erf}(u/2).$$

Pour déterminer les constantes α et F_0 , il suffit de faire intervenir les conditions aux limites en $z=0$. et $z \rightarrow \infty$.

Pour $t>0$, $v(0,t) = \alpha + \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(0/2) = \alpha = U_0$ et

$$\lim_{z \rightarrow \infty} v(z,t) = \alpha + \sqrt{\pi} F_0 \lim_{u \rightarrow \infty} \operatorname{erf}(u/2) = 0 = \alpha + \sqrt{\pi} F_0.$$

D'où $\alpha = U_0$ et $F_0 = -\alpha / \sqrt{\pi}$.

On en conclut :
$$\boxed{v(z,t) = U_0 \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{\text{visc}}t}}\right)\right)}$$

La fonction $v(z,t)$ ne dépend que de la variable u . Tous les profils de vitesses se déduisent donc les uns des autres par dilatation de l'échelle des longueurs suivant (Oz) d'un facteur $2\sqrt{D_{\text{visc}}t}$. A un instant t donné, l'épaisseur caractéristique sur lequel le champ des vitesses varie, ou encore la distance sur laquelle le déplacement de la plaque se fait sentir est de l'ordre de $d = 2\sqrt{D_{\text{visc}}t}$. Comme tout phénomène diffusif, la diffusion de la quantité de mouvement est peu efficace pour les temps longs.

52)

	$t=10 \text{ s}$	$t=1 \text{ h}$
eau	$d=6 \text{ mm}$	$d=12 \text{ cm}$
air	$d=3 \text{ cm}$	$d=53 \text{ cm}$

La mise en mouvement d'un fluide par couplage visqueux est d'autant plus rapide que D_{visc} est grande c'est-à-dire que sa viscosité dynamique η est grande et sa masse volumique μ petite. De ce point de vue, comme on l'avait remarqué plus haut, la diffusion de la quantité de mouvement s'effectue un peu mieux dans l'air que dans l'eau.

53) La force df subie par un élément de surface dS de la plaque mobile a pour expression :

$$\eta \frac{\partial v}{\partial z} \Big|_{z=0} \vec{u}_x dS = \eta dS f'(u) \frac{1}{\sqrt{D_{\text{visc}} t}} \vec{u}_x = \eta dS F(u) \frac{1}{\sqrt{D_{\text{visc}} t}} \vec{u}_x = \eta dS \frac{1}{\sqrt{D_{\text{visc}} t}} \frac{-U_0}{\sqrt{\pi}} \vec{u}_x .$$

Ainsi :
$$\boxed{d\vec{f} = \eta dS \frac{1}{\sqrt{D_{\text{visc}} t}} \frac{-U_0}{\sqrt{\pi}} \vec{u}_x .}$$

Il s'agit bien sûr d'une force qui s'oppose au mouvement de la plaque. Cette force diminue lorsque le temps augmente (puisque le gradient du champ des vitesses diminue grâce à la diffusion de la quantité de mouvement).

54) Ce dispositif est rigoureusement identique à celui de la diffusion de la chaleur dans un demi-espace à partir d'un plan dont la température est fixée et subit une variation brutale de température à $t=0$. Le champ de température est alors l'analogue de $v(z,t)$ et D_{visc} est remplacé par D_{ther} .

Ce dispositif est également l'analogue de la diffusion de particules en régime non stationnaire entre deux réservoirs contenant deux concentrations de particules différentes.

III.4 Viscosimètre de Couette

55) Le cylindre en rotation met en mouvement la couche de fluide juste au-dessous de lui. Puis il y a diffusion de la quantité de mouvement dans la direction radiale car les couches de fluide successives se mettent en mouvement par l'intermédiaire de la force de viscosité. La couche de fluide en contact avec le cylindre interne met en mouvement ce dernier. Comme ce dernier est retenu par un couple de force de moment $\Gamma < 0$ par rapport à l'axe (Oz), en régime permanent, ce cylindre est à l'équilibre, le couple Γ compensant la force de viscosité s'exerçant de la part du fluide sur le cylindre. En mesurant l'angle dont a tourné le cylindre interne, on peut déterminer la viscosité du fluide étudié.

Le transport diffusif de la quantité de la quantité de mouvement s'effectue radialement. Le transport convectif de la quantité de mouvement se fait quant à lui, dans la direction de l'écoulement, c'est-à-dire dans la direction orthoradiale.

56) Il y invariance par rotation autour de l'axe (Oz). Le champ de pression ne dépend donc que des coordonnées cylindriques r et z : $P(M) = P(r, z)$. De même $\vec{v}(M) = \vec{v}(r, z)$.

57) On considère le référentiel du laboratoire galiléen. Les forces extérieures s'appliquant sur le système sont : les forces de viscosité, les forces de pression et la force de pesanteur. Seules les forces de viscosité ont un moment non nul par rapport à l'axe (Oz). En régime permanent le moment cinétique du système par rapport à (Oz) est constant.

Il vient :

$$\frac{dL_{\Delta}}{dt} = 0 = -\eta r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta}}{r} \right)_r 2\pi r H + \eta (r + dr)^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta}}{r} \right)_{r+dr} 2\pi (r + dr) H = 2\pi H \eta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^3 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta}}{r} \right) \right).$$

$$\frac{dL_{\Delta}}{dt} = 0$$

D'où $\frac{\partial}{\partial r} \left(r^3 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta}}{r} \right) \right) = 0$ et en intégrant par rapport à la variable r , on obtient :

$$v_{\theta}(r) = -\frac{A}{2r} + Br.$$

Pour déterminer les constantes A et B , il suffit ensuite de réinjecter les conditions aux limites : $v_{\theta}(R_1) = 0$ et $v_{\theta}(R_2) = R_2 \Omega$.

Après calculs, on obtient le champ des vitesses suivant :
$$v_{\theta}(r) = \frac{R_2^2 \Omega (r^2 - R_1^2)}{r(R_2^2 - R_1^2)}.$$

58) Appliquons maintenant le théorème du moment cinétique au cylindre interne par rapport à

l'axe (Oz) lorsque celui-ci est en équilibre : $\Gamma + \eta R_1^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta}}{r} \right) \Big|_{R_1} 2\pi R_1 H = 0.$

$$\text{D'où, } \Gamma = -\eta H 2\pi R_1^3 \frac{A}{R_1^3} = -4\pi \eta H \frac{\Omega R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}.$$

$$\text{On en déduit } \eta = -\Gamma \frac{R_2^2 - R_1^2}{4\pi H \Omega R_1^2 R_2^2}.$$

59) Application numérique $\eta = 6,12 \times 10^{-2} \text{ Pl}.$

60) On veut retrouver l'écoulement laminaire entre deux plaques planes dont celle du dessus est en mouvement et celle du dessous est immobile, c'est-à-dire l'écoulement de Couette plan décrit dans la partie III.1, pour lequel le profil des vitesses est linéaire en fonction de z .

On pose donc $r = R_1 + \varepsilon(r)$ avec $\varepsilon(r) \ll R_1$.

$$v_{\theta}(r) = \frac{R_2^2 \Omega (r^2 - R_1^2)}{r(R_2^2 - R_1^2)} = \frac{R_2^2 \Omega}{(R_2^2 - R_1^2)} \left(r - \frac{R_1^2}{r} \right) \approx \frac{R_2^2 \Omega}{(R_2^2 - R_1^2)} \left(R_1 + \varepsilon(r) - \frac{R_1^2}{R_1 + \varepsilon(r)} \right) \approx \frac{R_2^2 \Omega}{(R_2^2 - R_1^2)} 2\varepsilon(r)$$

$$v_{\theta}(r) \approx \frac{R_2^2 \Omega}{(R_2^2 - R_1^2)} 2\varepsilon(r) \approx \frac{R_2^2 \Omega}{e_c (R_1 + R_2)} 2\varepsilon(r) \approx \frac{R_2 \Omega}{e_c} \varepsilon(r).$$

On retrouve bien le même profil des vitesses que celui dans la partie III.1 avec les correspondances suivantes : $R_2 \Omega \leftrightarrow V_0$, $e_c \leftrightarrow a$ et $\varepsilon(r) \leftrightarrow z$.

61) On trouve les deux types de dispositifs dans les rhéomètres industriels. A grande vitesse de rotation, le rhéomètre avec cylindre interne en rotation peut être moins stable à cause des instabilités de Taylor-Couette.

IV Diffusion de la matière

IV. 1 Loi de Fick et diffusion de particules

62) La loi de Fick permet de relier le gradient de concentration au flux de particules d'une espèce. Elle s'écrit :

$$\vec{j} = -D_{\text{mol}} \overrightarrow{\text{grad}c}$$

où, comme précisé dans l'énoncé, j s'exprime en $\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$, D en m^2/s et c en mol/m^3 .

63) On peut penser aux expériences suivantes :

- Diffusion d'une vapeur d'ammoniac dans un tube placé verticalement. Ceci conduit à un ordre de grandeur.

- La diffusion d'une solution de glycérol dans de l'eau (expérience avec la nappe laser).

IV. 2 Evaporation d'une goutte d'eau sphérique

Cas a) Evaporation d'une goutte d'eau sphérique en atmosphère humide.

64) En électrostatique dans une région vide de charges, le potentiel électrostatique V vérifie $\Delta V = 0$ et pour une distribution de charges admettant la symétrie sphérique, en dehors de cette distribution, le potentiel prend la forme : $V(r) = \frac{A}{r} + B$.

Par analogie, la solution de l'équation $\Delta c = 0$ ayant une symétrie sphérique est de la forme en régime quasi-stationnaire : $c(r, t) = \frac{A(t)}{r} + B(t)$,

On insère les conditions aux limites $c(r_g, t) = c_{\text{sat}}$ et $c(\infty, t) = Hc_{\text{sat}}$. On obtient alors :

$$c(r, t) = c_{\text{sat}}(1 - H) \frac{r_g(t)}{r} + Hc_{\text{sat}}.$$

65) La variation de masse de la goutte par unité de temps peut se calculer à partir du nombre de particules qui s'échappent de la surface :

$$I(t) = 4\pi r_g^2 M j(r_g) = 4\pi r_g M D_{\text{mol}} c_{\text{sat}} (1 - H)$$

On observe de façon non totalement intuitive que le taux instantané d'évaporation n'est pas proportionnel à la surface de la goutte à un instant donné mais plutôt à la racine carrée de la surface de la goutte.

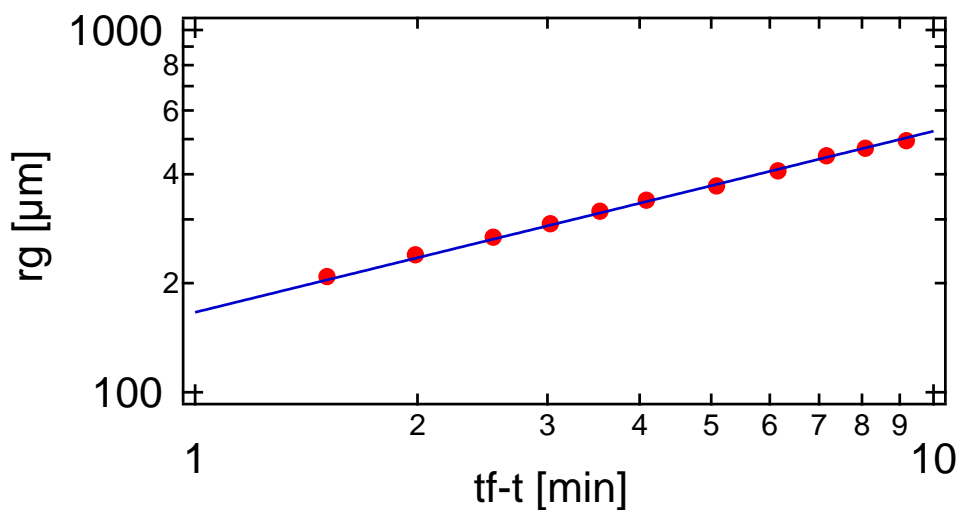
66) On écrit naturellement $\frac{dm}{dt} = \frac{d\left(\frac{4}{3}\mu\pi\right)}{dt} r_g^3$.

On en déduit :

$$r_g^2(t) = r_{g0}^2 - \frac{2M}{\mu} D_{\text{mol}} c_{\text{sat}} (1 - H) t \text{ ou } r_g^2 = \frac{2M}{\mu} D_{\text{mol}} c_{\text{sat}} (1 - H) (t_f - t).$$

En représentation log-log, on s'attend à ce que la pente de la droite soit égale à 0,5. En effet :

$$\log(r_g(t)) = \frac{1}{2} \log\left(\frac{2M}{\mu} D_{\text{mol}} c_{\text{sat}} (1 - H)\right) + \frac{1}{2} \log(t_f - t).$$



Sur le graphe, la pente de la droite en trait continu est 0.5 comme attendu.

On cherche alors à déterminer la valeur du coefficient de diffusion. On lit que pour $t_f - t = 1$ min, on a $r_g = 170 \mu\text{m}$. On calcule $c_{\text{sat}} \sim 0,94 \text{ m}^{-3}$. On trouve $D_{\text{mol}} = 3,0 \text{ m}^2/\text{s}$.

67) Pour réaliser une telle expérience, on peut attacher une gouttelette d'eau à un capillaire très fin. La forme d'une goutte sur un capillaire très fin est essentiellement sphérique car, même en situation de mouillage total, il y a peu de gain énergétique à s'étaler. Une autre solution est de placer la goutte en lévitation acoustique.

68) Pour utiliser l'hypothèse d'un profil stationnaire établi, il faut comparer la vitesse de l'interface dr_g/dt à l'échelle de vitesse D_{mol}/r_g associée à la fabrication du profil de concentration autour de la goutte. La première vitesse est typiquement de $100 \cdot 10^{-6} / (10 \cdot 60) \sim 10^{-7} \text{ m/s}$. La seconde vitesse est $10^{-5} / 100 \cdot 10^{-6} = 0,1 \text{ m/s}$ qui est bien plus rapide. L'approximation du régime quasi stationnaire était donc bien justifiée.

Cas b) Evaporation d'une goutte d'eau sphérique en atmosphère saturée

69) La tension de surface est due au fait que l'environnement moléculaire d'une molécule à la surface n'est pas la même qu'une molécule dans le volume du liquide. En conséquence, il faut apporter de l'énergie pour placer une molécule à la surface.

Typiquement, on s'attend donc à ce que la tension de surface soit de l'ordre de l'énergie d'une liaison intermoléculaire par taille de molécule :

$$\gamma \sim \frac{E}{a^2} \sim \frac{kT}{a^2} \sim \frac{4 \cdot 10^{-21}}{(3 \cdot 10^{-10})^2} \sim 0.04 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}.$$

Pour l'eau, les liaisons sont un peu plus énergétiques (liaisons H plutôt que liaisons de van der Waals, d'où un nombre un peu plus élevé).

Quelques ordres de grandeur : eau 72 mN/m, éthanol : 22 mN/m, eau savonneuse : 30 mN/m.

70) La différence de pression des deux côtés d'une interface courbée est liée à la courbure moyenne de cette interface On a la relation :

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R}.$$

On en déduit ici que : $p_l - p_v(r_g^+) = \frac{2\gamma}{r_g}$.

71) On a la relation : $\left(\frac{d\mu}{dp}\right)_T = v$. Si on fait l'hypothèse que le **liquide est incompressible** :

$$\mu_l(p_l, T) = \mu_l(p_{\text{sat}}, T) + V_m(p_l - p_{\text{sat}})$$

72) En faisant l'hypothèse que **le gaz est un gaz parfait**, on obtient l'équation (9). On égalise les deux potentiels chimiques et on obtient :

$$RT \ln \left(\frac{p_v}{p_{\text{sat}}} \right) = V_m(p_l - p_{\text{sat}}) = V_m \left(p_v - p_{\text{sat}} + \frac{2\gamma}{r_g} \right)$$

$\frac{2\gamma}{r_g}$ pour une goutte d'eau de 1 μm vaut typiquement 105 Pa, ce qui est beaucoup plus grand que la pression de vapeur saturante de l'eau (quelques kPa).

D'où : $RT \ln \left(\frac{p_v}{p_{\text{sat}}} \right) \sim RT \frac{p_v - p_{\text{sat}}}{p_{\text{sat}}} = V_m \left(\frac{2\gamma}{r_g} \right)$. Ainsi : $p_v - p_{\text{sat}} = p_{\text{sat}} V_m \left(\frac{2\gamma}{RT r_g} \right)$.

73) On voit que $p_v > p_{\text{sat}}$ donc une goutte d'eau peut s'évaporer, même en présence d'air totalement humide.

74) En refaisant le même calcul que précédemment, on peut calculer le taux d'évaporation $I(t)$:

$$I(t) = \frac{8\pi\gamma M D_{\text{mol}} p_{\text{sat}} V_m}{(RT)^2}$$

Dans ce cas-là, on trouve $I = \text{cte}$. On déduit donc que le temps de vie est :

$$\Delta t = \frac{\frac{4}{3} \mu \pi r_g^3}{I}$$

On trouve pour $D_{\text{mol}} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$, $V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, $I = 2,1 \cdot 10^{-15} \text{ kg/m}^3$, d'où une durée de vie pour une goutte de masse $5,2 \cdot 10^{-19} \text{ kg}$: $\Delta t = 0,2 \text{ ms}$.

75) Les effets de courbure ne sont des effets qui n'apparaissent que pour des courbures nanométriques ou très très proche de la saturation. On a donc eu raison de négliger ces effets de correction de courbure.

IV. 3 Mouvement brownien

76) Une particule colloïdale est une particule dans un solvant de **taille comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres** afin de ne pas sédimenter et d'être soumises au mouvement brownien.

77) Les équations (12) et (13) signifient qu'un premier effet systématique du solvant a été pris en compte sous la forme d'un terme systématique qui est le terme de friction. Les équations (12) et (13) signifient alors d'une manière mathématique le caractère aléatoire des collisions des molécules du solvant sur la particule colloïdale.

Une hypothèse importante du calcul est le fait que les temps caractéristique des chocs sur la particule est bien plus faible que le temps d'évolution des vitesses.

Temps caractéristique des chocs :

La vitesse moyenne d'une molécule d'eau à 20 °C peut être estimée à partir du théorème d'équipartition :

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T$$

Pour une molécule d'eau ($M = 18 \text{ g/mol}$), cela donne $v \sim 640 \text{ m/s}$. Donc, pour une molécule de rayon b , le temps typique de collision des molécules entre elles est b/v . La taille typique d'une molécule d'eau peut être obtenue en écrivant $\mu = 1 \text{ g/cm}^3$, ce qui conduit à un volume moléculaire de $1,5 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ et donc un rayon de molécule de $0,2 \text{ nm}$.

On trouve donc :

$$\tau \sim \frac{b}{v} \sim 30 \text{ ps}$$

Le temps de décorrélation des vitesses est typiquement le temps de diffusion d'une particule colloïdale sur sa taille. Pour une particule de $1 \text{ }\mu\text{m}$ ce temps vaut typiquement 1 ms . Pour une particule de 10 nm , ce temps est de 0.001 ms .

Sur les temps typiques d'intérêt, les forces exercées par le solvant sur la particule sont des **variables indépendantes décorrelées**.

78) On peut supposer que la friction sur la particule est une friction de type Stokes, *i.e.* :

$$6\pi\eta a = m\zeta, \text{ où } a \text{ est le rayon de la particule.}$$

79) On peut résoudre l'équation de Langevin par la méthode de variation de la constante :

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0) \exp(-\zeta t) + \frac{1}{m} \int_0^t \vec{f}(s) \exp(-\zeta(t-s)) ds$$

On déduit simplement que

$$\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(t) \rangle = \langle v_0^2 \rangle \exp(-2\zeta t) + \frac{1}{m^2} \int_0^t ds' \int_0^t ds \exp(-\zeta(2t-s-s')) \langle \vec{f}(s) \cdot \vec{f}(s') \rangle$$

Car $\langle \vec{f}(s) \cdot \vec{v}(0) \rangle$ s'annule.

80) On en déduit ainsi en utilisant les propriétés du bruit que la limite à grand t vaut :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle = \frac{3g_0}{m^2\zeta}$$

En utilisant le théorème d'équipartition de la mécanique statistique d'équilibre, on sait que le terme de droite de cette équation vaut : $3kT/m$ soit :

$$m\zeta kT = g_0$$

Ceci signifie qu'il existe une relation simple entre l'amplitude de la force fluctuante g_0 et la dissipation ζ . Cette relation thermodynamique montre qu'il existe une relation entre la dissipation caractérisée par la viscosité à l'échelle macroscopique et la force fluctuante microscopique.

81) On cherche à calculer $\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(t') \rangle$. Le système est supposé à l'équilibre thermodynamique. Il est donc invariant par symétrie temporelle. On a donc :

$$\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(t') \rangle = \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t-t') \rangle.$$

On en déduit alors pour $t-t' > 0$:

$$\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(t') \rangle = \langle v_0^2 \rangle \exp(-\zeta(t-t'))$$

En utilisant le théorème d'équipartition, on tire :

$$\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(t') \rangle = \frac{3kT}{m} \exp(-\zeta|t-t'|)$$

On en déduit que ζ^{-1} est le temps typique au-delà duquel la particule perd la mémoire de sa vitesse. C'est le « temps de relaxation de la vitesse ».

82) On développe :

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(t'))^2 \rangle = \langle r^2(t) \rangle + \langle r^2(t') \rangle - 2 \langle \vec{r}(t) \cdot \vec{r}(t') \rangle$$

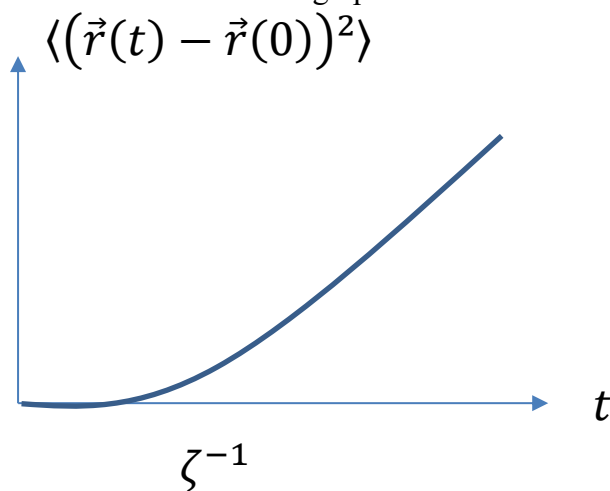
En notant que :

$$\langle \vec{r}(t) \cdot \vec{r}(t') \rangle = \int_0^t ds \int_0^{t'} ds' \langle \vec{v}(s) \cdot \vec{v}(s') \rangle$$

On tire :

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(t'))^2 \rangle = \frac{6kT}{m\zeta} (|t - t'| + \zeta^{-1}(\exp(-\zeta|t - t'|) - 1))$$

On en déduit l'allure de graphe suivante :



On observe à temps court ($t \ll \zeta^{-1}$) un régime balistique. A temps, long ($t \gg \zeta^{-1}$), un régime diffusif. On identifie

$$6D_{\text{mol}} = \frac{6kT}{m\zeta}$$

D'où $D_{\text{mol}} = \frac{kT}{m\zeta}$.

83) $D_{\text{mol}} = \frac{kT}{6\pi\eta a} = 4,4 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-2}$. C'est le bon ordre de grandeur.