

THERMODYNAMIQUE – TD n° 8:

Phénomènes de transport

Benjamin Langlois, Swann Piatecki et Guilhem Semerjian

Mai 2012

1 Interprétation microscopique des coefficients de transport des gaz

On va dégager dans cet exercice des propriétés qualitatives des phénomènes de transport dans les gaz dilués, à l'aide d'une modélisation microscopique simplifiée.

1. On appelle libre parcours moyen λ la distance moyenne parcourue par une molécule de gaz entre deux collisions. Exprimer λ en fonction de la densité volumique n et de la section efficace de collision σ_0 .
2. Pour un gaz parfait monoatomique, exprimer la vitesse quadratique moyenne $v = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ et l'énergie moyenne par particule ε en fonction de la température T et de la masse m des atomes.

On considère une situation inhomogène où les quantités thermodynamiques comme la densité volumique $n(\vec{r})$ ou la température $T(\vec{r})$ sont définies en moyennant sur une échelle de distance grande devant λ . Pour simplifier on supposera que cette dépendance spatiale est unidimensionnelle, le système est invariant par translation le long des axes x et y .

De plus on simplifie la description microscopique en supposant qu'autour d'un point donné, les vitesses des particules ont en première approximation toutes la même norme v et sont dirigées équiprobablement selon les 2×3 directions d'un repère orthonormé. Un peu plus précisément, on suppose que la norme de la vitesse de la particule est égale à la vitesse moyenne au point de sa dernière collision.

3. On s'intéresse d'abord à la conductivité thermique.
 - (a) Combien de particules traversent-elles une unité d'aire d'un plan $z = z_0$ pendant un temps infinitésimal dt dans le sens des z croissants? Même question pour le sens opposé. On suppose qu'il n'y a pas de transport macroscopique de matière dans le système; en déduire une condition sur le produit $n(z)v(z)$.
 - (b) Ecrire le bilan d'énergie transférée à travers le plan. En déduire la loi de Fourier :

$$j_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (1)$$

et l'expression du coefficient

$$\kappa = \frac{1}{3} n v c \lambda, \quad (2)$$

où c est la capacité calorifique par particule.

- (c) Expliciter κ en utilisant les résultats des deux premières questions. Discuter sa dépendance en pression et en température, et commenter l'adéquation du modèle au vu des données expérimentales ci-dessous.

Gaz	M_{mol} (g)	$T = 273 \text{ K}$		$T = 373 \text{ K}$	
		η (μPl)	κ ($\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	η (μPl)	κ ($\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$)
Néon	20.18	29.74	45.8	36.5	56.7
Argon	39.95	20.99	16.36	27.0	21.2
Xénon	131.3	21.1	5.19	28.1	7.02

4. On s'intéresse maintenant à la viscosité. Pour cela, on considère un écoulement macroscopique : le fluide s'écoule avec une vitesse $\mathbf{u} = u_x(z)\hat{\mathbf{x}}$. Le coefficient de viscosité η est défini par :

$$\mathbf{F} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \hat{\mathbf{x}}, \quad (3)$$

où \mathbf{F} est la force tangentielle exercée par une couche de fluide sur la couche supérieure, par unité de surface.

- Justifier la définition de η , et en particulier le signe $-$ dans l'équation (3).
- Ecrire la force \mathbf{F} en terme de bilan de quantité de mouvement.
- Par un raisonnement analogue à celui du paragraphe 3, montrer que :

$$\eta = \frac{1}{3} n v m \lambda. \quad (4)$$

- Discuter la dépendance en pression et en température de η pour un gaz. Comparer aux valeurs données ci-dessus.
- Que prédit la modélisation pour le rapport κ/η ? Est-ce en accord avec les données expérimentales?

2 Echanges entre deux compartiments

On considère dans cet exercice une enceinte contenant un gaz parfait monoatomique séparée en deux compartiments de volumes constants V_1 et V_2 , communiquant par un trou de surface A . Le trou est suffisamment petit pour que les échanges de particules et d'énergie soient très lents, les deux compartiments seront donc supposés chacun à l'équilibre thermodynamique. On note P_i et T_i ($i = 1, 2$) les pressions et températures des compartiments 1 et 2 ; ces paramètres sont a priori différents, le système n'est donc pas globalement à l'équilibre, un flux (stationnaire sur les échelles de temps considérées) de particules et d'énergie existe entre les deux compartiments. On notera aussi N_i et U_i le nombre de particules et l'énergie interne dans le compartiment i .

2.1 Approche microscopique

- Quelle est la loi de distribution des vitesses des particules dans chacun des deux compartiments ?
- Calculer le nombre de particules passant par unité de temps du compartiment 1 vers le compartiment 2 (on pourra dans cette question et la suivante utiliser les formules d'intégrales gaussiennes données à la fin de l'exercice). En déduire que le flux total de particules par unité de temps, compté positivement du compartiment 1 vers le compartiment 2, s'écrit

$$J_N = \alpha \left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right). \quad (5)$$

On donnera l'expression de α .

3. Montrer de même que le flux total d'énergie est donné par :

$$J_U = 2k_B \alpha' \left(P_1 \sqrt{T_1} - P_2 \sqrt{T_2} \right), \quad (6)$$

où l'on précisera la valeur de α' .

4. On impose $P_2 = 2P_1 = 2$ bars et $T_1 = 300$ K. Quelle doit être la température T_2 pour que le flux total de particules J_N s'annule? Que vaut alors J_U ? Commenter.
5. On applique $P_2 = 2P_1 = 2$ bars et $T_2 = T_1 = 300$ K. Quelle température T_2 faudrait-il choisir pour avoir le même flux d'énergie avec $P_1 = P_2 = 1$ bar et $T_1 = 300$ K? Comparer les flux de particules dans ces deux situations.
6. On suppose désormais que les différences de température $\Delta T = T_2 - T_1$ et de pression $\Delta P = P_2 - P_1$ sont faibles. En déduire des expressions simplifiées de J_N et J_U en fonction de ΔT et ΔP .

2.2 Approche macroscopique

On va reconsidérer le problème dans le cadre plus général de la thermodynamique linéaire des systèmes hors d'équilibre.

1. Exprimer les taux de variation $\frac{dU_1}{dt}$ et $\frac{dU_2}{dt}$ en fonction de J_U , puis $\frac{dN_1}{dt}$ et $\frac{dN_2}{dt}$ en fonction de J_N .
2. En déduire que le taux de création d'entropie peut s'écrire

$$\frac{dS}{dt} = \mathcal{F}_U J_U + \mathcal{F}_N J_N, \quad (7)$$

où l'on donnera l'expression des forces thermodynamiques \mathcal{F}_U et \mathcal{F}_N .

3. Les flux et forces étant supposés faibles on suppose qu'il existe une relation linéaire entre eux, encodée dans la matrice L définie par :

$$\begin{pmatrix} J_U \\ J_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{UU} & L_{UN} \\ L_{NU} & L_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{F}_U \\ \mathcal{F}_N \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Quelle propriété de L découle directement du second principe? Quelle autre propriété vient du principe de régression d'Onsager?

4. On se propose de vérifier ces deux propriétés à l'aide de l'expression explicite obtenue à partir de l'étude microscopique. Pour cela on exprimera les forces thermodynamiques \mathcal{F}_U et \mathcal{F}_N en terme de ΔT et de ΔP , en se servant éventuellement de l'expression du potentiel chimique pour un gaz parfait monoatomique,

$$\mu(T, p) = k_B T \left[\ln \left(\frac{p}{k_B T} \right) - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right]. \quad (9)$$

Montrer alors que l'expression de la question précédente devient

$$J_U = \frac{-L_{UU} + L_{UN} \frac{5}{2} k_B T}{T^2} \Delta T - L_{UN} \frac{k_B}{P} \Delta P, \quad (10)$$

$$J_N = \frac{-L_{NU} + L_{NN} \frac{5}{2} k_B T}{T^2} \Delta T - L_{NN} \frac{k_B}{P} \Delta P. \quad (11)$$

5. Déterminer la matrice L par identification avec les résultats de la première partie, et discuter ses propriétés.

Rappel sur les intégrales gaussiennes :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-au^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_0^{+\infty} du u e^{-au^2} = \frac{1}{2a}, \quad \int_0^{+\infty} du u^3 e^{-au^2} = \frac{1}{2a^2}. \quad (12)$$

3 Transport de l'oxygène à travers une membrane

1. On considère une membrane formée de deux cloisons, imperméables à l'eau mais laissant passer les gaz, infinies dans le plan (y, z) et placées en $x = 0$ et $x = h$. L'espace entre ces cloisons est rempli d'eau, tandis que l'extérieur est formée d'oxygène gazeux, avec une pression différente pour $x < 0$ et $x > h$. Les cloisons étant perméables pour l'oxygène une partie de ce gaz se dissout dans l'eau et diffuse. On note $n_1(x)$ la densité volumique d'oxygène dissous en régime stationnaire, et D_1 son coefficient de diffusion.

Exprimer la densité $n_1(x)$ et le courant $j_1(x)$ associé, en fonction de $n_1(0)$ et $n_1(h)$, les concentrations au voisinage des deux parois.

On veut montrer dans la suite du problème comment la présence d'hémoglobine améliore le transport de l'oxygène à travers la membrane.

2. On considère un milieu contenant des espèces $A_1, \dots, A_r, A'_1, \dots, A'_{r'}$, les nombres de particules de chaque espèce étant notés $N_1, \dots, N_r, N'_1, \dots, N'_{r'}$. Exprimer la différentielle de l'enthalpie libre $G(T, p, N_1, \dots, N_r, N'_1, \dots, N'_{r'})$. Ces espèces interviennent dans une réaction chimique notée génériquement $\alpha_1 A_1 + \dots + \alpha_r A_r \rightleftharpoons \alpha'_1 A'_1 + \dots + \alpha'_{r'} A'_{r'}$, où les α désignent les coefficients stœchiométriques. Exprimer dG , à température et pression constantes, en fonction de la variation de l'avancement $d\xi$. En déduire la contrainte reliant à l'équilibre les potentiels chimiques des différentes espèces impliquées dans la réaction. En supposant que ces espèces sont très diluées dans le solvant, en déduire une relation entre les densités des différentes espèces.
3. L'hémoglobine Hb complexe l'oxygène selon la réaction $2O_2 + Hb \rightleftharpoons HbO_4$. Dans toute la suite on utilise les indices $\{1, 2, 3\}$ pour les grandeurs reliées à O_2 , Hb et HbO_4 respectivement. On suppose que dans la solution de dioxygène et d'hémoglobine les potentiels chimiques ne sont pas homogènes spatialement. Par contre on maintient la température constante et uniforme. On rappelle que dans un système continu où l'équilibre est localement assuré le taux de production locale d'entropie s'écrit

$$\sigma = \sum_i \vec{j}_i \cdot \vec{\nabla} F_i, \quad (13)$$

où la somme porte sur les différentes quantités conservées du système, \vec{j}_i est le flux de la quantité i , et F_i sa force conjuguée. Exprimer σ en fonction des j_i et μ_i , en utilisant les hypothèses simplificatrices du problème.

4. On suppose que l'équilibre chimique est réalisé en tout point de la solution. Quelle est la condition de validité de cette hypothèse? En écrire la conséquence pour les potentiels chimiques $\mu_1(x)$, $\mu_2(x)$ et $\mu_3(x)$.
5. Simplifier l'expression du taux de création d'entropie pour l'écrire en terme des gradients de μ_1 et μ_2 seulement. En déduire les courants associés j_1^* et j_2^* , et donner leur interprétation physique.
6. On se place dans l'approximation du régime linéaire. Exprimer les courants j_1^* et j_2^* en fonction des gradients de potentiel chimique, en introduisant une matrice L d'ordre 2. Quelles conditions doit vérifier cette matrice?
7. On suppose que chacune des trois espèces diffuse comme si elle était seule en solution (i.e. $\vec{j}_i = -\alpha_i \vec{\nabla} \mu_i$). Ecrire la matrice L correspondante. Les conditions de la question précédente sont-elles vérifiées?
8. On introduit de l'hémoglobine dans l'eau de la cellule de la première question. On suppose le régime stationnaire. Montrer que les courants j_1^* et j_2^* ne dépendent pas de x . En déduire la valeur de j_2^* à l'aide des conditions aux bords imposées par les cloisons.
9. Montrer que l'oxygène diffuse toujours selon une loi $j_1^* = -D \frac{dn_1}{dx}$. Donner l'expression de D en fonction de D_1 , D_2 , D_3 et des densités n_1 , n_2 et n_3 .
10. On suppose que le coefficient de diffusion de Hb est le même que celui de HbO_4 ($D_2 = D_3$) et que ces coefficients sont constants. Montrer que $n_2 + n_3$ est alors constant dans la membrane. Exprimer le flux de dioxygène à travers la cellule en fonction des densités d'oxygène aux deux parois. La présence d'hémoglobine favorise-t-elle le transport de dioxygène?