

cinétique

Physique thermique et statistique (PHY2215)

Deux derniers cours
François Schiettekatte
Université de Montréal
Hiver 2008

1

transport

- jusqu'à maintenant: situations à l'équilibre
 - ex: au dernier cours, le champ moléculaire de Weiss inclus les interactions entre spins, mais donne la solution à $t \rightarrow \infty$
 - moteurs: on passe subitement d'une situation d'équilibre à une autre
 - changements de phase: lents \Rightarrow à l'équilibre, $g_1 = g_2$
- transport: phénomènes hors équilibre mécanique, thermique ou chimique (nombre de particules)
 - transport d'énergie entre deux points à T différentes
 - dans les gaz: interactions par collisions
 - applicable aux gaz dilués
 - de molécules
 - d'électrons de conduction
 - de phonons

2

Survol

- probabilité de collision
- section efficace de collision
- approximation collisions "cœur-dur"
- libre parcours moyen
- conductivité thermique
- diffusion: marche aléatoire
- viscosité
- conductivité électrique des électrons

3

transport

- les molécules d'un gaz atteignent l'équilibre par interactions collisionnelles
- le cas d'un gaz dilué permet les approximations suivantes
 - le temps *entre* les collisions est long par rapport au temps *d'interaction*
 - la probabilité que plus de deux molécules entrent en collision simultanément est négligeable
 - la distance entre les molécules est beaucoup plus grande que la taille des paquets d'ondes qui les décrivent:
 - on peut discuter le problème en terme de trajectoires de particules classiques

4

probabilité de collision

- soit $P(t)$ la probabilité qu'une molécule passe un temps t sans effectuer de collision
 - $P(0) = 1$ car aucun temps ne s'est écoulé
 - $P(\infty) = 0$ (sauf pour une molécule seule dans l'Univers!)
 - soit $w dt$ la probabilité qu'une collision ait lieu dans l'intervalle entre t et $t+dt$
 - w : probabilité d'effectuer une collision par unité de temps, i.e. un taux de collision, $\tau = 1/w$ temps moyen entre les collisions
 - donc $P(t+dt) = P(t)(1-wdt)$
 - ou $P(t) + \frac{dP}{dt}dt = P(t) - P(t)w dt \Rightarrow \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = -w$
 - ainsi $P(t) = Ce^{-wt} = Ce^{-t/\tau}$, mais $P(0) = 1 \Rightarrow C = 1$

5

probabilité de collision

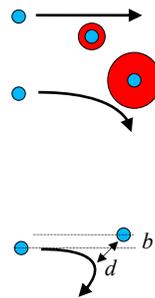
- finalement, la probabilité $P'(t)$ de
 - passer le temps t sans effectuer de collision,
 - puis de d'effectuer une collision entre t et $t+dt$ est

$$P'(t)dt = P(t)w dt = P(t)\frac{dt}{\tau} = e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau}$$

6

section efficace de collision

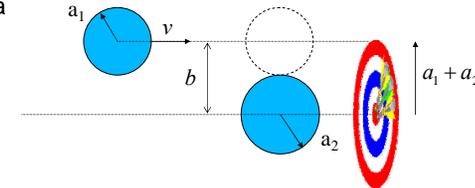
- Rapport du taux de particules diffusées par un centre diffuseur sur le flux φ incident: $\sigma_0 = \dot{N} / \varphi$
- le taux de collision sera dépendant de la section efficace de collision
 - petite section efficace: faible taux de collision
 - grande section efficace: taux élevé de collision
 - la section efficace dépend du travail effectué:
 - de l'intensité de la force interatomique
 - du temps pendant lequel cette force est exercée ($t \sim 1/v$)
 - plus deux particules s'approchent, plus elles seront déviées par la collision
 - paramètre d'impact b et distance minimale d'approche d



7

approximation collisions "cœur-dur"

- approximation collisions "cœur-dur"
 - interaction seulement si $b < a_1 + a_2$
 - Du flux φ de particules incidentes, seulement la fraction à l'intérieur d'un cercle de rayon $a_1 + a_2$ interagira



- taux de particules diffusées par un centre diffuseur: $\dot{N} = \varphi \sigma_0$ avec $\sigma_0 = \pi(a_1 + a_2)^2 = \pi(2a)^2$, si $a = a_1 = a_2$

8

approximation collisions "cœur-dur"

- fraction qui interagit

$$\varphi = \frac{\overbrace{n(\bar{V}dt \cdot dA)}^{\text{nombre de particule}}}{\underbrace{dA dt}_{\text{unités de surface et temps}}}, \quad n: \text{densité de molécules}$$

$$\Rightarrow \varphi = n\bar{V}, \quad \bar{V}: \text{vitesse relative moyenne}$$

- taux de collision par un centre diffuseur: $\dot{N} = \varphi\sigma_0 = n\bar{V}\sigma_0$
- probabilité de collision par molécule

$$w = \frac{1}{\tau} = \frac{n\bar{V}\sigma_0 \underbrace{nd^3r}_{\text{nombre de molécules dans l'élément de volume}}}{\underbrace{nd^3r}_{\text{toutes les collisions par unité de temps dans l'élément de volume}}}$$

libre parcours moyen

- libre parcours moyen: distance moyenne franchie sans collisions

$$\ell = \bar{v}\tau, \quad \bar{v}: \text{vitesse moyenne "tout court" } (\neq \text{relative})$$

$$= \frac{\bar{v}}{\bar{V}} \frac{1}{n\sigma_0}$$

- calculons le rapport des vitesses

$$\bar{V} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2$$

$$\bar{V}^2 = \bar{v}_1^2 - 2\bar{v}_1 \cdot \bar{v}_2 + \bar{v}_2^2$$

$$\bar{V}^2 = \bar{v}_1^2 - 2\bar{v}_1 \cdot \bar{v}_2 + \bar{v}_2^2 = \bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2$$

0 en moyenne pour des trajectoires aléatoires

$$\Rightarrow V_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{V}^2} = \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}$$

10

libre parcours moyen

- or, $V_{\text{rms}} \approx \bar{V}, \quad \sqrt{\frac{3kT}{m}} / \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} = 1.08$
- pour le rapport des vitesses
 - si les molécules sont identiques, $v = v_1 = v_2$ et $\bar{V} \approx \bar{v}\sqrt{2}$

ainsi $\ell = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma_0}$

- ceci constitue par ailleurs le résultat exact du calcul détaillé si on considère une distribution Maxwellienne des vitesses avec potentiel "cœur-dur"

11

libre parcours moyen

pause

- gaz parfait à TPN:

- densité: $n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = \frac{10^5}{1.38 \times 10^{-23} \cdot 300} = 2.4 \times 10^{25} \text{ molecules/m}^3$

- rayon: $a \sim 1 \times 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow \sigma_0 \approx 12 \times 10^{-20} \text{ m}^2$

- libre parcours moyen: $\ell = 3 \times 10^{-7} \text{ m} \gg a$ et $\ell \ll V^{1/3}$
 - donc approximation "temps long entre les collisions" valide
 - libre parcours beaucoup plus petit que le volume: une fraction minime des collisions a lieu avec les parois, qui n'ont d'ailleurs pas été considérées dans le calcul

12

conductivité thermique

□ conductivité thermique

- d'un gaz avec T non-uniforme
- par les électrons
 - causes de collision chez les électrons dans un matériau: brisure de symétrie dans le potentiel périodique
 - impuretés
 - défauts: ponctuels (0D), dislocations (1D), joints de grains (2D)
 - vibrations (phonons)
- isolants électriques
 - pas d'électrons de conduction
 - chaleur transmise par les phonons

13

conductivité thermique

■ Transport d'énergie vers $z = 0$

- Nombre de particule qui arrivent à $z = 0$ multiplié par leur quantité d'énergie

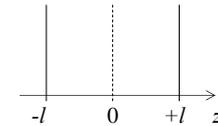
$$Q = \frac{1}{6} n \bar{v} [\varepsilon(z - \ell) - \varepsilon(z + \ell)] \quad Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$\approx \frac{1}{6} n \bar{v} \left[\varepsilon(z) - \ell \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} - \left(\varepsilon(z) + \ell \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right) \right]$$

$$= \frac{1}{6} n \bar{v} \left[-2\ell \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right] = -\frac{1}{3} n \bar{v} \ell \frac{\partial \varepsilon}{\partial z}$$

$$= -\frac{1}{3} n \bar{v} \ell \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{1}{3} n \bar{v} \ell c_V \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$= -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}, \quad \kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \ell c_V$$



14

conductivité thermique dans les gaz

■ Dans le cas d'un gaz

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \ell c_V, \quad \ell = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_0} \Rightarrow \kappa = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\bar{v}}{\sigma_0} c_V$$

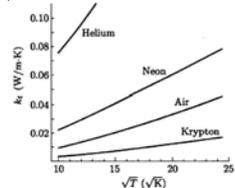
- indépendant de la pression

■ Si la distribution des vitesses est maxwellienne

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 kT}{\pi m}}, \quad c_V = \frac{3}{2} Nk \Rightarrow \kappa \sim \sqrt{\frac{T}{m}}, \quad (\text{mais } \sigma = \sigma(v))$$

- Schroeder:

Figure 1.19. Thermal conductivities of selected gases, plotted vs. the square root of the absolute temperature. The curves are approximately linear, as predicted by equation 1.65. Data from Lide (1994).



15

conductivité thermique des électrons dans un gaz de fermi

■ e.g. métal

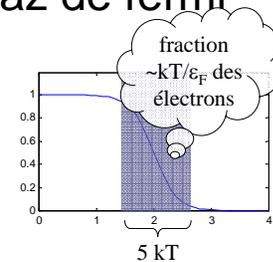
$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \ell c_V$$

■ les électrons qui participent à la conduction ont

$$\varepsilon \approx \varepsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

$$\bar{v} \approx v_F = \sqrt{2\varepsilon_F / m} = \frac{h}{2m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{1/3}$$

$$\text{et } c_V = \frac{\pi^2 k^2}{2\varepsilon_F} T$$



16

conductivité thermique des électrons

- à très basse température, faible nombre de phonons, mais nombre d'impuretés/défauts n_i fixe: $\ell \propto 1/n_i$
- donc

$$K_i = \frac{1}{3} n \bar{v} \ell c_V \propto \frac{1}{3} n \underbrace{\sqrt{2\varepsilon_F/m}}_{v_F} \underbrace{\frac{1}{n_i} \pi^2 k^2}_{c_V} T \propto T$$

- à température un peu plus élevée, le nombre de phonons augmente et domine la diffusion des électrons
- le nombre de phonon $n_p \sim T^3$ (cours 20)

$$K_{ph} = \frac{1}{3} n \bar{v} \ell c_V \propto \frac{1}{3} n \underbrace{\sqrt{2\varepsilon_F/m}}_{v_F} \underbrace{\frac{1}{n_p} \pi^2 k^2}_{c_V} T \propto \frac{1}{T^2}$$

17

conductivité thermique des électrons

- Au total $\frac{1}{K} = \frac{1}{K_i} + \frac{1}{K_{ph}} = \frac{a}{T} + bT^2$

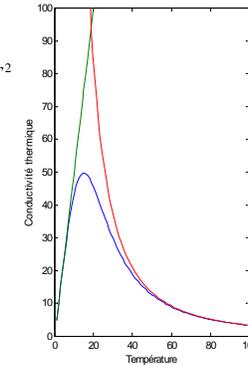
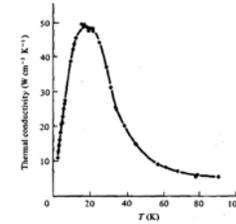


Fig. 6.18 The temperature variation of the thermal conductivity of Cu. (After Jernan and MacDonald (1952).)
Tiré de HP Myers, Introductory solid state physics, Taylor & Francis, 1990

18

conductivité thermique dans les isolants électriques

- Basse T

$$K = \frac{1}{3} n \bar{v} \ell c_V \propto \frac{1}{3} v_{son} \frac{1}{n_i} \underbrace{\frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3}_{c_V} \propto T^3$$

- Haute T

$$K = \frac{1}{3} n \bar{v} \ell c_V \propto \frac{1}{3} v_{son} \frac{1}{\underbrace{n_{phonons}}_{\sim kT/hv}} \frac{Nk}{c_V} \propto \frac{1}{T}$$



19

diffusion: marche aléatoire

- on peut traiter la diffusion comme une marche aléatoire en trois dimensions d'une molécule qui fait une série de pas de longueur ℓ dans des directions aléatoires

- dans la direction z , après L pas

$$z = \sum_{i=1}^L \ell_{i,z}, \quad \text{avec } \ell_{i,z} \text{ la composante } z \text{ du } i^{\text{ième}} \text{ pas}$$

- en moyenne, $\bar{\ell}_z = 0$ et $\bar{z} = 0$

- pour la dispersion

$$\begin{aligned} \overline{z^2} &= \sum_{i,j=1}^L \ell_{i,z} \ell_{j,z} = \sum_{i=1}^L \ell_{i,z}^2 + \sum_{i \neq j} \ell_{i,z} \ell_{j,z} \\ &= L \overline{\ell_z^2} = 0 \quad \text{si } \ell_{i,z} \text{ indépendant de } \ell_{j,z} \end{aligned}$$

diffusion: marche aléatoire

- la composante z du libre parcours est donné par

$$\ell_z = v_z t \Rightarrow \overline{\ell_z^2} = \overline{v_z^2} t^2$$

où t est le temps entre chaque collision

- or $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \Rightarrow$ par symétrie $\overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$

- pour le temps de collision

$$\overline{t^2} = \int_0^{\infty} P'(t) t^2 dt = \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} \frac{t^2}{\tau} dt = \tau^2 \int_0^{\infty} e^{-y} y^2 dy, \quad y = t/\tau$$

$$\Rightarrow \overline{t^2} = 2 \tau^2$$

- on obtient donc $\overline{\ell_z^2} = \frac{2}{3} \overline{v^2} \tau^2$

21

diffusion: marche aléatoire

- durant le temps t , il y aura en moyenne $L\tau$ collisions, donc on peut remplacer $L\tau$ par t

$$\overline{z^2} = L \overline{\ell_z^2} = \left(\frac{2}{3} \overline{v^2} L\tau^2 \right) = \left(\frac{2}{3} \overline{v^2} \tau \right) t$$

- voilà pour le traitement microscopique

- de façon macroscopique, on peut traiter le problème en utilisant l'équation de diffusion en 1D

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$$

- considérons un nombre N_{total} de molécules partant toutes du point $z = 0$
- (on pose ici les conditions aux frontières: solution particulière)

22

équation de diffusion

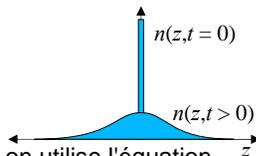
- après un temps t , on a une distribution de concentration $n(z,t)$ telle que

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(z,t) dz = N_{total}$$

- par définition $\overline{z^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} z^2 n(z,t) dz}{N_{total}}$

- pour la dépendance en t de $\overline{z^2}$, on utilise l'équation de diffusion grâce à laquelle on peut écrire

$$\int_{-\infty}^{\infty} z^2 \frac{\partial n}{\partial t} dz = D \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} dz$$



23

équation de diffusion

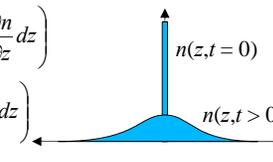
$$\int_{-\infty}^{\infty} z^2 \frac{\partial n}{\partial t} dz = D \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} dz$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 n dz = D \left(\left[z^2 \frac{\partial n}{\partial z} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} 2z \frac{\partial n}{\partial z} dz \right)$$

$$N_{total} \frac{\partial \overline{z^2}}{\partial t} = D \left(0 - [2zn]_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} 2n dz \right)$$

$$N_{total} \frac{\partial \overline{z^2}}{\partial t} = D(0 - 0 + 2N_{total})$$

$$\frac{\partial \overline{z^2}}{\partial t} = 2D \Rightarrow \overline{z^2} = 2Dt \text{ à comparer avec } \overline{z^2} = \left(\frac{2}{3} \overline{v^2} \tau \right) t$$

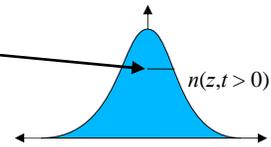


24

équation de diffusion

- on a donc $\overline{z^2} = 2Dt$
- à comparer avec $\overline{z^2} = \left(\frac{2}{3} \overline{v^2} \tau\right) t$
- ainsi $D = \frac{1}{3} \overline{v^2} \tau \approx \frac{1}{3} \overline{v^2} \tau = \frac{1}{3} \overline{v} \ell$

- à remarquer: $\sqrt{\overline{z^2}} = \sqrt{2Dt}$



z 25

viscosité

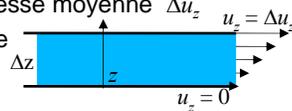
■ viscosité

- dans un écoulement, l'interaction entre les molécules et la paroi fait en sorte qu'il y a une résistance au mouvement
- les molécules qui touchent à la paroi ont une vitesse moyenne nulle
- à mesure qu'on s'éloigne de la paroi, les molécules vont, en moyenne, de plus en plus vite dans la direction de l'écoulement

26

viscosité

- on peut se représenter le problème de la façon suivante:
- considérons deux plans très proches, l'un arrêté, et l'autre en mouvement à la vitesse moyenne Δu_z
- dans un écoulement laminaire chaque "plan" de liquide ou de gaz va exercer une force (par unité de surface) sur le plan suivant: un cisaillement dans la direction z



$$p_z \propto \frac{\Delta u_z}{\Delta z} \Rightarrow p_z = \eta \frac{\partial u_z}{\partial z}, \quad \eta \text{ étant le coefficient de viscosité}$$

27

viscosité

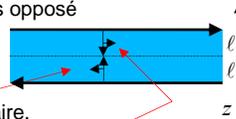
- plus le coefficient de viscosité est grand, plus il y a opposition au mouvement
- quelques exemples:
 - l'eau a une viscosité de
 - 18 mPa s à 0°C,
 - 28 mPa s à 100°C
 - l'huile à moteur (SAE 10): 250 mPa s
 - l'air à 20°C: 19 μPa s

28

viscosité

- calcul du coefficient de viscosité pour un gaz parfait

- soit un référentiel suivant le liquide, le plan supérieur exerce une force dans un sens, alors que le plan inférieur exerce une force dans le sens opposé
- dans le référentiel, à distance ℓ des deux plans, le cisaillement exercée dépendra de la quantité de particules atteignant le plan intermédiaire, multiplié par leur quantité de mouvement



$$p_z = \frac{1}{6} n\bar{v}m u_z(z+\ell) - \frac{1}{6} n\bar{v}m u_z(z-\ell)$$

$$p_z = \frac{1}{6} n\bar{v}m(u_z(z+\ell) - u_z(z-\ell)) = \frac{1}{6} n\bar{v}m \frac{\partial u_z}{\partial z} 2\ell = \eta \frac{\partial u_z}{\partial z}, \quad \eta = \frac{1}{3} n\bar{v}m\ell$$

29

viscosité

- ...calcul du coefficient de viscosité pour un gaz parfait

- on a ainsi $\eta = \frac{1}{3} n\bar{v}m\ell$
- d'autre part, nous avons vu que $\ell = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma_0}$
- aussi, considérant une distribution maxwellienne $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$
- on obtient $\eta = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma_0}$ (valide pour $d \approx \sqrt{\sigma_0} \ll \ell \ll L$)
- cette expression est indépendante de la concentration, et donc de la pression si $p = nkT$, $n = N/V$
- ceci s'explique par le fait que si on augmente n le nombre de molécules, on réduit d'autant ℓ le libre parcours moyen

30

viscosité

- calcul du coefficient de viscosité pour un gaz parfait

- il est intéressant de noter que

$$\kappa = \frac{1}{3} n\bar{v}\ell c \text{ et } \eta = \frac{1}{3} n\bar{v}m\ell \Rightarrow \frac{\kappa}{\eta} = \frac{c}{m}$$

- finalement, un calcul de η pour l'air à 20°C donne 60 $\mu\text{Pa s}$, à comparer à 19 $\mu\text{Pa s}$ la valeur mesurée

31

conductivité des électrons dans un métal

- un électron en mouvement à une vitesse v fera au bout d'un temps τ une collision qui rendra en moyenne sa vitesse nulle:

$$v = v_0 e^{-t/\tau} \text{ ou } \frac{dv}{v} = -\frac{dt}{\tau}$$

- Cela équivaut à une friction dans l'équation du mouvement

$$m \frac{dv}{dt} + m \frac{v}{\tau} = 0$$

- Si on soumet l'électron à un champ électrique E

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{mv}{\tau} = -eE$$

32

conductivité des électrons dans un métal

- lors de l'application de E , on constate que les électrons s'écoulent à taux constant: les collisions contrebalancent la force d'accélération eE

$$\frac{m\upsilon}{\tau} = -eE \Rightarrow \upsilon = -e\tau E / m$$

- La densité de courant d'électrons est donnée par

$$J = -ne\upsilon = \frac{ne^2\tau}{m} E$$

- et la conductivité électrique est le facteur de proportionnalité entre J et E , soit

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

33

conductivité des électrons dans un métal

- on trouve donc pour la conductivité

$$\sigma = \frac{ne^2}{m} \tau, \quad \tau = \frac{\ell}{v_F}, \quad v_F = \frac{h}{2m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

- ici, n représente l'ensemble des électrons
- ainsi la conductivité ne dépend de la température qu'à travers le libre parcours moyen ℓ , qui lui dépend de la densité d'impuretés et de phonons
- expérimentalement pour le cuivre,

$$\sigma = 5,9 \times 10^7 / \Omega\text{m} \Rightarrow \ell = 3,9 \times 10^{-8} \text{ m} = 390 \text{ \AA}$$

34

lien entre conductivité thermique et électrique des électrons

- on remarque que $\sigma = \frac{ne^2}{m} \frac{\ell}{v_F}$ et $\kappa = \frac{1}{3} n v_F \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{2\varepsilon_F} \right) \ell$

$$\text{donc } \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\frac{1}{3} n v_F \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{2\varepsilon_F} \right) \ell}{\frac{ne^2}{m} \frac{\ell}{v_F} T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B^2}{e^2} \right) = 2,45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$$

Experimental Lorenz numbers:

$L \times 10^8 \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$		$L \times 10^8 \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$			
Element	L at 273 K	L at 373 K	Element	L at 273 K	L at 373 K
Ag	2.31	2.37	Pb	2.47	2.56
Au	2.35	2.40	Pt	2.51	2.60
Cd	2.42	2.43	Sn	2.52	2.40
Cu	2.23	2.33	W	3.04	3.20
Mo	2.61	2.79	Zn	2.31	2.33

35

à retenir

- notion de section efficace & approximation "cœur dur"
- influences sur le libre parcours moyen
- comment le coefficient de diffusion, de conductivité thermique et électrique et la viscosité sont liés au libre parcours moyen
- lien entre conductivité thermique, électrique et viscosité

- Présentations: si vous voulez la faire sur mon ordi
**svp me l'envoyer au plus tard
la veille avant 16h**

36