

Chapitre 10 LES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

Où l'on montre que dans leur marche au hasard, les molécules en diffusant dans un milieu y transportent de la quantité de mouvement, des charges ou de la chaleur. - Viscosité. - Conductivité électrique et thermique.

Les mécanismes introduits au chapitre précédent décrivent divers phénomènes de transport que nous évoquons dans le présent chapitre. Parmi ceux-ci, nous étudions de façon détaillée le transport de quantité de mouvement qui est à l'origine de la viscosité des fluides.

La viscosité introduit dans les fluides des forces de frottement. Celles-ci s'exercent entre les diverses parties du fluide lui-même lorsqu'elles sont animées de vitesses différentes. Elles s'opposent aussi aux mouvement relatif par rapport aux fluide des corps immergées lorsque ceux-ci sont entraînés par le champ de pesanteur ou un champ électrostatique par exemple.

10.1 Transport de quantités de mouvement : la viscosité

Considérons un fluide soumis à un écoulement laminaire, entre deux plateaux horizontaux, l'un immobile en $z = z_0$, l'autre, parallèle au précédent en $z = 0$, animé d'une vitesse constante v_0 horizontale (figure 10.1). On considère que le fluide au contact d'un plateau lui est solidaire. Entre les deux plateaux, la vitesse du fluide est donc comprise entre $v = 0$ en $z = z_0$ et $v = v_0$ en $z = 0$. Deux tranches de fluide voisines sont animées de vitesses différentes.

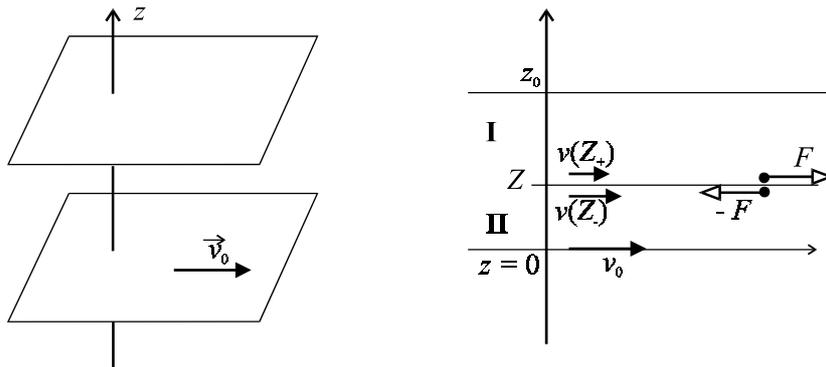


fig. 10.1

Le fluide de la région $z > Z$ (région I) frotte sur le fluide de la région $z < Z$ (région II). Comme il est plus lent, il le freine. Réciproquement, le fluide de la région $z < Z$ entraîne le fluide de la région $z > Z$.

Soit $F_{II/I}$ la force qu'exerce la région II sur la région I et $F_{I/II}$ la force qu'exerce la région I sur la région II. Compte tenu des orientations choisies (cf. figure 10.1), on démontre les relations

$$\boxed{F = F_{II/I} = -F_{I/II} \quad \text{et} \quad F = -\eta S \frac{dv}{dz}} \quad (10.1)$$

S est la surface de contact des régions I et II et η un coefficient caractéristique du fluide, que l'on appelle "**coefficient de viscosité**" et dont l'unité est le Pas, appelé parfois "*poiseuille*" (Pi).

On appelle "**fluides newtoniens**", les fluides qui présentent le phénomène de viscosité que nous avons décrit et qui satisfont la relation 10.1 où η ne dépend que de la nature du fluide et de la température sans être influencé par les conditions de l'expérience.

Tant que les contraintes restent faibles ($F/S < \Sigma_0$), les corps "plastiques" sont solides mais lorsqu'un le seuil est dépassé, ils se comportent comme des fluides visqueux. De tels corps ne sont pas newtoniens. D'autres corps non newtoniens présentent un coefficient de viscosité qui varie avec la vitesse. D'autres encore se présentent comme un corps très visqueux, voire pâteux, mais sont susceptibles de se briser comme du verre sous l'effet d'un choc. L'étude de l'écoulement des matériaux est un domaine de la physique appelé "**rhéologie**".

Nous nous limitons à l'étude des corps newtoniens. Nous nous proposons maintenant d'expliquer l'origine de la viscosité.

Supposons pour simplifier que le fluide ne soit formé que d'un seul type de particules. Le principe de la démonstration est le suivant. Dans l'écoulement du fluide, les particules des régions I et II sont entraînées dans un mouvement d'ensemble. L'agitation thermique subsiste cependant et ces particules diffusent. Des particules de la région II diffusent le long de Oz vers la région I. Chacune y apportent sa quantité de mouvement mv (en moyenne), soit au total $\delta p_{II \rightarrow I}$ pendant le temps δt . Dans le même temps, des particules diffusent de la région I vers la région II. Elles apportent à la région II la quantité de mouvement $\delta p_{I \rightarrow II}$ qu'elles retirent donc à la région I. Le bilan est l'apparition dans la région I d'une quantité de mouvement $\delta p_{II \rightarrow I} - \delta p_{I \rightarrow II}$. A l'échelle macroscopique, en ne tenant compte que des particules qui diffusent à travers la surface S , cette modification de la quantité de mouvement de la région I apparaît comme la conséquence de la force $F_{II/I} = (\delta p_{II \rightarrow I} - \delta p_{I \rightarrow II}) / \delta t$.

En l'absence de gradient de concentration moléculaire, le nombre de particules qui diffusent par unité de temps de la région I vers la région II est le même que le nombre de particules qui diffusent de la région II vers la région I. Cependant, les particules qui diffusent de II vers I possèdent une quantité de mouvement supérieure (en moyenne) à celle qui diffusent de I vers II car la vitesse v est plus grande dans la région II que dans la région I. Pour cette raison (avec les orientations de la figure 10.1), il vient $\delta p_{II \rightarrow I} > \delta p_{I \rightarrow II}$, ce qui implique $F := F_{II/I} > 0$.

Un raisonnement semblable, dans lequel les régions I et II sont échangées, conduit au résultat $F_{I/II} = -F_{II/I}$.

Remarquons enfin que le nombre de particules diffusées dans un temps donné est proportionnel à la surface S à travers laquelle ces particules diffusent. C'est la raison pour laquelle F est proportionnelle à S .

La forme explicite de l'expression 10.1 de F est démontrée en annexe I dans le cas particulier d'un gaz pour lequel on démontre la relation

$$\boxed{\eta = nmD} \quad (10.2)$$

où D est le coefficient de diffusion, m la masse des particules qui diffusent et n leur concentration moléculaire.

Remarquons que la relation 10.1 peut s'écrire sous une forme semblable à la relation 9.3 *mutatis mutandis*. En effet, la force F représente l'impulsion dP , transférée de la région II vers la région I, à travers la surface S , pendant le temps dt . L'expression 10.1 s'écrit alors

$$\frac{1}{S} \frac{dP}{dt} = -\eta \frac{dv}{dz} \tag{10.3}$$

A titre d'exemple donnons quelques valeurs de viscosité

	air à 20 °C	sang ^(†)	glace	manteau
$\frac{\eta}{\text{Pas}} =$	$1,8 \times 10^{-5}$	de $2 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-3}$	$\sim 10^{13}$	$\sim 10^{21}$

(†) variable selon la proportion d'hématies, modifié dans de nombreuses affections (outil de diagnostic).

Il est surprenant d'évoquer la viscosité de solides comme la glace ou le manteau terrestre, cependant, les matériaux qui à l'échelle de quelques heures ou même d'une vie humaine semblent indéformables se comportent généralement comme des fluides à l'échelle géologique.

$t = 20 \text{ °C}$	éthanol	benzène	eau	glycérine	huile de ricin
$\frac{\eta}{\text{Pas}} =$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	0,8	0,7

Les liquide voient leur viscosité diminuer quant la température s'élève; c'est le contraire pour les gaz. En règle générale, la viscosité varie beaucoup avec la température. La recherche de lubrifiant dont la viscosité est à peu près constante est de première importance pour l'industrie mécanique.

10.2 Conséquence de la viscosité des fluides

10.2.1 Perte de charge dans les écoulement de fluides

Les écoulement laminaires des fluides incompressibles dont on négligent la viscosité satisfont le théorème de Bernoulli[†]. Selon ce théorème, la "charge" le long d'une ligne de courant reste constante. Rappelons que la charge est la quantité $C = \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g z + P$ où les notations suivantes sont utilisées :

- ρ = masse volumique du fluide (en kg m^{-3})
- v = vitesse du fluide (en m s^{-1})
- g = accélération de la pesanteur ($\sim 10 \text{ m s}^{-2}$ sur Terre)
- z = altitude du point considéré
- P = pression (en Pa).

Le théorème de Bernoulli se démontre en supposant que le travail des forces de pression provoque une variation de l'énergie mécanique du fluide (énergie cinétique + énergie potentielle). Si l'on introduit la viscosité, il faut admettre que le travail des forces de pression est inférieur à la variation d'énergie mécanique du fluide. La différence est le travail des forces de frottement qui en fin de compte apparaît sous forme de chaleur. La figure 10.2 schématise deux observations effectuées avec deux fluides dont les viscosités sont très différentes.

[†]Le théorème de Bernoulli est au programme de l'unité d'enseignement LP104.

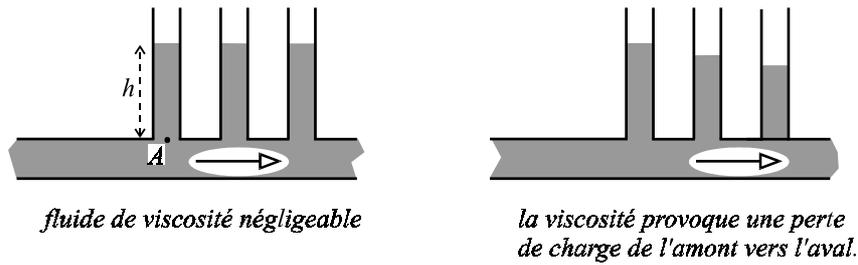


fig. 10.2

Le long du tuyau la section reste constante ; la masse volumique étant constante (fluide incompressible) il en est de même de la vitesse (conservation du débit). L'écoulement étant horizontal, l'altitude z ne varie pas le long du tuyau. Les variations de la charge ont donc pour conséquence une variation de la pression (car $\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g z$ est constant). La pression au point A est égale à $P_0 + \rho g h$ (pression atmosphérique + pression due à la colonne de liquide au dessus de A). Dans le premier cas, la viscosité étant négligeable, il n'y a pas de perte de charge le long du tuyau (h reste constant). Dans le second cas la perte de charge due à la viscosité provoque une diminution de la pression de l'amont vers l'aval (la hauteur de la colonne de liquide diminue).

10.2.2 La loi de Poiseuille

Considérons un écoulement cylindrique dans un tuyau dont la section est un cercle de rayon a . Nous admettons que la pression est répartie uniformément dans la section du tuyau. Considérons plus particulièrement le cylindre de fluide de rayon r et de longueur L (figure 10.3 a). Sur ce cylindre s'exerce les forces de pression $(P_A - P_B) \times \pi r^2$ ainsi que la force de viscosité qui s'oppose au déplacement et dont l'expression est : $F = \eta \times 2\pi r L \times \frac{dv}{dr}$ (N.B. $\frac{dv}{dr} < 0$; le signe de F tient aux orientations choisies).

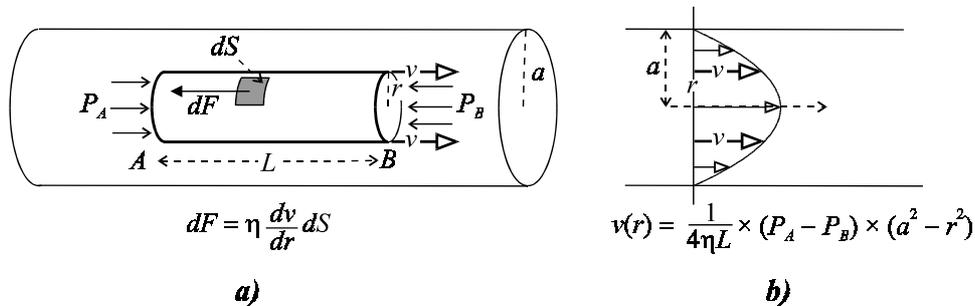


fig. 10.3

Le fluide étant incompressible et le débit étant constant, la vitesse d'écoulement est constante (fonction seulement de r); le cylindre ne subit aucune accélération; par conséquent la somme des forces qui agissent sur le cylindre est nulle (les forces de pression sont opposées aux forces de viscosité) : $(P_A - P_B) \times \pi r^2 + \eta \times 2\pi r L \times \frac{dv}{dr} = 0$. On en déduit $\frac{dv}{dr} = -\frac{(P_A - P_B)}{2\eta L} \times r$. La quantité $\frac{(P_A - P_B)}{L}$ est constante. En intégrant il vient $v = -\frac{(P_A - P_B)}{4\eta L} \times r^2 + C$. La constante d'intégration C est déterminée en écrivant que sur le tuyau (pour $r = a$) la vitesse est nulle (le fluide colle au tuyau!). Il vient

$v(a) = 0 = -\frac{(P_A - P_B)}{4\eta L} \times a^2 + C$, d'où $C = \frac{(P_A - P_B)}{4\eta L} \times a^2$ et par conséquent

$$v(r) = \frac{(P_A - P_B)}{4\eta L} \times (a^2 - r^2) \tag{10.4}$$

La répartition de vitesses dans la section du tuyau est donc parabolique (figure 10.3 b).

Pour calculer le débit nous considérons le fluide dans le "tube creux" entre les deux cylindres coaxiaux de rayon r et $r + dr$ (figure 10.4).

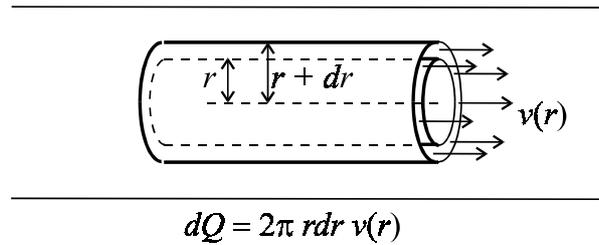


fig. 10.4

Le débit en volume de ce tube creux est $dQ = 2\pi r dr \times v(r)$. Le débit total est donc $Q = 2\pi \int_0^R v(r)rdr$. En remplaçant $v(r)$ par l'expression 10.4 et en intégrant, on obtient **la loi de Poiseuille** :

$$Q = \frac{\pi \Delta P}{8\eta L} a^4$$

où $\Delta P = P_A - P_B$ est la pression motrice qui s'exerce sur la longueur L . La quantité $-\frac{\Delta P}{L}$ est le gradient de pression le long du tube.

La loi de Poiseuille est très importante en biologie, elle régit les écoulement des liquides à travers les pores des membranes de toutes natures et le long des conduits biologiques de petites sections, vaisseaux capillaires des plantes et des animaux.

10.2.3 La formule de Stokes, la relation d'Einstein

La viscosité implique que tout corps animé d'une vitesse relative \vec{v} , par rapport au fluide, est soumise à une force de frottement $\vec{F} = -\alpha\vec{v}$ lorsque $\|\vec{v}\|$ est assez petit. Si la vitesse s'élève la force croît pour devenir proportionnelle à \vec{v}^2 .

Une approximation souvent pertinente consiste à assimiler le corps en mouvement à une sphère de rayon r . Dans ce cas on démontre la formule de Stokes :

$$\alpha_{sphère} = 6\pi\eta r \tag{10.5}$$

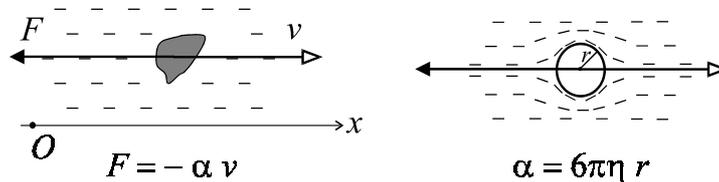


fig. 10.5

Le coefficient de frottement, α , associé à une particule s'exprime sous la forme

$$\alpha = \frac{k_B T}{D} \tag{10.6}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température, tandis que D est le coefficient de diffusion d'un soluté constitué de particules identiques à la particule considérée. Cette relation est connue comme "relation d'Einstein"[†]. On introduit parfois la "**mobilité**"

$$\mu := \frac{1}{\alpha} = \frac{D}{k_B T}.$$

Bien que ce soit hors programme, nous donnons en annexe II la démonstration de la relation 10.6.

10.3 Transports divers

La diffusion et le transport de quantité de mouvement dans un fluide fournit un exemple de loi que l'on retrouve très souvent en physique.

10.3.1 Conductivité électrique

Les électrons d'un métal sont soumis un champ électrique imposé, E . Ils ont alors une accélération $a = q_e E / m_e$ où q_e est la charge de l'électron ($q_e = -1,6 \times 10^{-19}$ C) tandis que m_e est la masse de l'électron (9×10^{-31} kg). Après un certain temps, l'électron entre en collision avec un ion du réseau. Dans la théorie de Drude et Lorentz, il cède toute son énergie cinétique à l'ion. Celle-ci se transforme en agitation thermique du réseau. Ce phénomène produit l'effet Joule (échauffement du conducteur) et explique pourquoi la vitesse des électrons reste finie dans un conducteur.

L'accélération d'un électron entre deux collisions est $a = q_e E / m_e$. Sa vitesse moyenne varie de $v = 0$ à $v = at_c$. Sur la durée du vol entre deux collisions la vitesse moyenne est $\bar{v} = \frac{1}{2} at_c$. S'il y a n électrons par unité de volume, la densité de courant est alors $J_{el} = nq_e \bar{v} = \frac{nq_e^2 t_c}{2m_e} E$. On obtient ainsi la loi d'Ohm (relation entre E et J_{el})

$$J_{el} = \sigma E \text{ avec } \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{nq_e^2 t_c}{2m_e}$$

σ est la "**conductivité**" tandis que $\rho = \frac{1}{\sigma}$ est la "**résistivité**" du métal. La résistivité s'exprime en ohm·mètre (en $\Omega \text{ m}$); la conductivité s'exprime en $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ou siemens· m^{-1} (S m^{-1}). Le champ électrique trouve son origine dans une différence de potentiel électrostatique : $E = -\frac{dV}{dx}$. La loi d'Ohm s'exprime sous la forme

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = J_{el} = -\sigma \frac{dV}{dx} \quad (10.7)$$

avec $J_{el} = i/S = \frac{dQ}{dt}$ où i est l'intensité du courant électrique (en A) engendré par la densité de courant J_{el} (en A m^{-2}) qui traverse la surface S tandis que dQ est la charge transférée à travers S pendant le temps dt . On retrouve la même forme de loi déjà rencontrée dans les expressions 9.4.

A titre d'exemple donnons les valeurs de la résistivité pour quelques matériaux usuels et quelques solutions ioniques.

[†]Elle fut établie par Albert Einstein en 1905.

conductivité électrique	Ag	Cu	Pb	eau de mer ^(†)
$\frac{\sigma}{10^7 (\Omega \text{ m})^{-1}} =$	6,21	5,88	0,48	$\sim 5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

(†) Valeur à la température ordinaire, pour une eau de mer contenant 34 g/l de sels, principalement du chlorure de sodium (NaCl).

La conductivité électrique de l'eau pure est très faible. La conductivité de l'eau dépend principalement de sa composition (en particulier de sa teneur en sel). On considère généralement que l'eau d'irrigation des cultures doit présenter une conductivité électrique $\sigma \lesssim 0,5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Dans le cas contraire, le rendement des cultures en serait affecté. De façon générale un accroissement de la conductivité d'une eau (rivières ou lacs) est le symptôme d'une pollution.

Signalons que la mesure de la résistivité (ou de la conductivité) des roches et des sols est d'un usage courant. Les argiles présentent une conductivité comprise entre $0,03 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ et $0,2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, la craie entre $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ et $3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, tandis que les grès ont une conductivité variant de $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ à $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. La plupart des sulfures (pyrite, galène, etc) sont de "bons conducteurs" ($10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} < \sigma < 10^3 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$), les minéraux non métalliques (gypse, quartz, etc) sont de "mauvais conducteurs" ($10^{-17} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} < \sigma < 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$).

10.3.2 Conductivité thermique

Dans un fluide, la diffusion s'accompagne d'un transport d'impulsion. Nous avons vu qu'un tel transport est à l'origine de la viscosité du fluide. L'impulsion transportée par les molécules en diffusant d'une tranche de fluide vers la tranche voisine, est la somme de deux termes $\vec{p} = m\vec{v} + m\vec{v}_{th}$ où m est la masse de la molécule qui diffuse, \vec{v} est la vitesse d'ensemble de la tranche de fluide en mouvement (fig. 10.1); v présente la même valeur pour toutes les molécules transférées tandis que \vec{v}_{th} est une vitesse qui change d'une molécule à l'autre et est nulle en moyenne sur l'ensemble des molécules transférées. C'est pour cette raison que nous avons considéré que chacune des molécules transfère seulement l'impulsion $m\vec{v}$.

Considérons ici l'énergie cinétique, E_c , transportée avec la molécule qui diffuse. Celle-ci est la somme de l'énergie cinétique de translation, E_{tr} , de l'énergie cinétique de rotation, E_{rot} et de l'énergie mécanique de vibration, E_{vib} : on trouve $E_c = E_{tr} + E_{rot} + E_{vib}$ avec $E_{tr} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 + \frac{1}{2}m\vec{v}_{th}^2 + m\vec{v} \cdot \vec{v}_{th}$. Le dernier terme de E_{tr} est nul, en moyenne sur l'ensemble des molécules, mais il n'en va pas de même pour le second. La diffusion des molécules s'accompagne donc du transfert d'une certaine énergie thermique (énergie cinétique désordonnée). Celle-ci est la somme des énergies thermiques des molécules qui diffusent. Soit en moyenne CT où C est la capacité calorifique moléculaire et T la température.

Un calcul semblable au calcul de transfert d'impulsion (cf. la section 10.1 ci-dessus) conduit à la loi

$$\frac{1}{S} \frac{dW}{dt} = J_{th} = -K \frac{dT}{dx} \tag{10.8}$$

où J_{th} est la densité de courant thermique (en $\text{Js}^{-1} \text{ m}^{-2}$) tandis que le nombre de joules qui traversent la surface d'aire S par unité de temps est $\frac{dW}{dt} = J_{th}S$. Dans le cas des gaz on trouve $K = DCn$ où n est la concentration moléculaire mais la formule 10.8 est très générale. La conduction peut en effet s'effectuer, sans qu'il y ait nécessairement un transport de matière, le long d'un objet quelconque, céramique, tige métallique, plaque chauffante, etc.

Ici encore la loi obtenue 10.8 présente la même forme que précédemment (cf. les expressions 10.7 et 9.4).

Conductivité thermique :	Ag	Cu	eau	béton	sapin	air
$\frac{K}{\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}}$	430	390	0,59	~ 0,2	0,12	0,024

On notera les unités du coefficient de conductivité thermique, K .

10.4 Conclusion

En guise de conclusion nous donnons un tableau récapitulatif des résultats obtenus. La figure 10.6 précise en toute généralité la forme des lois établies. Le tableau précise les notations utilisées.

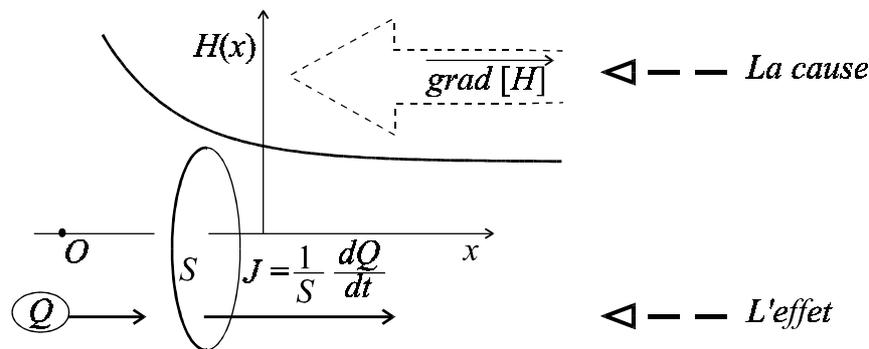


fig. 10.6

Le transport de Q à travers S , est dû à l'existence du gradient d'une quantité H . Il en résulte une densité de courant J qui exprime la quantité de Q transporté par unité de surface et par unité de temps. La loi qui régit le transport est alors de la forme

$$J = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = -\Lambda \frac{dH}{dx}$$

N.B. J et $\frac{dH}{dx}$ sont les projections sur l'axe Ox des vecteurs \vec{J} et $\overrightarrow{\text{grad}[H]}$.

Diffusion :	$Q =$ nombre de molécules	$= N$
	$H =$ concentration moléculaire	$= n(x)$
	$\Lambda =$ coefficient de diffusion	$= D$
$\frac{1}{S} \frac{dN}{dt} = J = -D \frac{dn}{dx} \quad (9.3)$		

Viscosité ^{i†} _†	$Q =$ impulsion suivant Oz	$= P$
	$H =$ vitesse suivant Oz	$= v(x)$
	$\Lambda =$ coefficient de viscosité	$= \eta$
$\frac{1}{S} \frac{dP}{dt} = -\eta \frac{dv}{dx} \quad (10.3) \quad \text{i†} \substack{\dagger \\ \dagger}$		

([†]) Dans un but d'unification, nous avons modifié les notations de la section 10.1 en échangeant z et x .

<p>Conductivité électrique :</p> <p>$Q =$ charge électrique $= Q$</p> <p>$H =$ potentiel électrique $= V(x)$</p> <p>$\Lambda =$ conductivité électrique $= \sigma = \frac{1}{\rho}$</p> $\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = J_{el} = -\sigma \frac{dV}{dx} \quad (10.7)$
--

<p>Conductivité thermique :</p> <p>$Q =$ chaleur $= W$</p> <p>$H =$ température $= T(x)$</p> <p>$\Lambda =$ conductivité thermique $= K$</p> $\frac{1}{S} \frac{dW}{dt} = J_{th} = -K \frac{dT}{dx} \quad (10.8)$
--

Annexe I

Nous démontrons ici les relations 10.1 et 10.2. Ces démonstrations sont hors programme.

Supposons pour fixer les idées que le fluide soit constitué d'une seule espèce de molécule. La démonstration se déroule comme celle de la première loi de Fick (paragraphe 9.4.1 page 99). Cependant, il faut changer les notations ($X \rightarrow z - Z$) et tenir compte du fait que nous étudions ici les transferts d'impulsion et non les transferts de matière. Il convient donc d'effectuer les substitutions suivantes

<p>densités de particules \tilde{n} et n</p> <p>$\delta N = \delta N_+ - \delta N_-$</p> <p>$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta N}{\delta t} = -SD \frac{dn}{dx}$</p>	<p>\rightarrow</p> <p>\rightarrow</p> <p>\rightarrow</p>	<p>densités de quantité de mouvement $\tilde{n} m v$ et $n m v$</p> <p>$\delta P = \delta P_+ - \delta P_-$</p> <p>avec $\delta P_+ := \delta p_{I/I}$ et $\delta P_- := \delta p_{I/II}$</p> <p>$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta P}{\delta t} = -SD \frac{dnmv}{dz}$</p> <p>$F := \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta P}{\delta t} = -SDnm \frac{dv}{dz}$</p>	<p>equ. 9.5 et 9.7</p> <p>equ. 9.4</p> <p>equ. 9.4</p>
--	---	--	--

Annexe II

Bien que ce soit hors programme, nous donnons une démonstration de la relation 10.6.

Considérons la projection du mouvement suivant l'axe Ox . La particule est soumise à une force F dont l'origine est un champ extérieur, champ de pesanteur ou champ électrique par exemple. Outre la force F , la particule subit la force de frottement visqueux, $-\alpha \frac{dx}{dt}$ et une force aléatoire, F_{al} due aux collisions des particules de solvant. Sous l'effet de ces diverses forces le mouvement moyen de la particule satisfait la loi fondamentale de la dynamique qui s'écrit

$$m \frac{d^2 X}{dt^2} = -\alpha \frac{dX}{dt} + F \quad (10.9)$$

où X est l'abscisse moyenne de la particule à l'instant t .

L'abscisse de la particule est en fait la somme de l'abscisse moyenne, X , et d'une quantité x qui varie de façon aléatoire, représentant l'abscisse d'une marche au hasard, responsable de la diffusion. La loi fondamentale de la dynamique s'écrit

$$m \frac{d^2}{dt^2} (X + x) = -\alpha \frac{d}{dt} (X + x) + F_{al} + F$$

En utilisant la relation 10.9, il vient

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x}{dt^2} &= -\alpha \frac{dx}{dt} + F_{al} \Rightarrow \\ m x \frac{d^2 x}{dt^2} &= -\alpha x \frac{dx}{dt} + x F_{al} \end{aligned} \quad (10.10)$$

Utilisons les relations $x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$ et $x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} x^2$, on obtient

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{2} \frac{dx^2}{dt} \right) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{d}{dt} x^2 + x F_{al} \quad (10.11)$$

Considérons maintenant les multiples fonction $x(t)$ susceptibles de se réaliser. C'est sur cet ensemble que nous prenons les moyennes[†] des deux membres de l'équation 10.11. Nous utilisons la relation A 9-1 :

$$\left\langle \frac{d}{dt} \left(\frac{m}{2} \frac{dx^2}{dt} \right) \right\rangle - \left\langle m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = -\frac{\alpha}{2} \left\langle \frac{d}{dt} x^2 \right\rangle + \langle x F_{al} \rangle$$

La force \vec{F}_{al} qui résulte des collisions avec les molécules du solvant est nulle en moyenne (isotropie de la marche au hasard); il en est de même de sa projection sur l'axe Ox considéré. Il n'existe, en outre, aucune corrélation entre la position de la particule et la force \vec{F}_{al} (hypothèse d'homogénéité). On en déduit $\langle x F_{al} \rangle = 0$.

Nous utilisons les relations A 9-1 et A 9-2 :

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle - \left\langle m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = -\frac{\alpha}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle \quad (10.12)$$

La relation 9.1 donne $\langle x^2 \rangle = 2Dt$. On en déduit $\left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = 2D$ et $\frac{d}{dt} \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle = 0$.

La relation 10.12 s'écrit $\left\langle m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = \alpha D$.

Dans le cadre de la théorie cinétique, l'équipartition de l'énergie fournit les relations $\frac{1}{2} m \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \left\langle \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \left\langle \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right\rangle$ avec $\frac{1}{2} m \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$. On en déduit $\left\langle m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = k_B T$ et par conséquent $k_B T = \alpha D$. C'est précisément la relation 10.6 que nous voulions démontrer.

[†] Voir l'Annexe I. page 102.

Chapitre 11

APPLICATIONS DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

Nous montrons que l'équilibre thermodynamique résulte d'un compromis entre transport forcé et diffusion libre - Ultracentrifugation. - Electrophorèse.

Nous avons vu que les gradients de concentration provoquent des transports de matière par diffusion. Plus généralement la présence d'un gradient de potentiel chimique est à la cause des transports observés. Ce gradient de potentiel peut être dû à l'existence d'un champ de gravitation ou d'un champ électrique par exemple. Un tel transport dû à la présence d'un champ de force est parfois considéré comme un "transport actif". L'expression présente cependant une certaine ambiguïté dans la mesure où les équilibres de Donnan introduit au paragraphe 7.2.2 page 75 prennent en compte la présence des champs électriques (par l'intermédiaire des potentiels électrostatiques), tandis que nous avons défini les transports actifs comme les transports qui s'opposent aux équilibres de Donnan. La pompe sodium-potassium est l'exemple que nous avons donné pour un tel un mécanisme de transport actif. Nous pouvons également rappeler la circulation de la sève dans le cep de vigne. En effet les hautes pressions enregistrées avant l'apparition des feuilles ne peuvent s'expliquer que par l'action d'un mécanisme biologique spécifique.

Les transports que nous considérons dans ce chapitre trouvent leur origine dans la présence d'un champ de forces. Nous les définissons comme des transports "forcés" plutôt que comme des transports actifs. Dans une solution initialement homogène, naissent alors des gradients de concentrations qui engendrent des phénomènes de diffusion que nous qualifions de "transport libre" car aucune force ne préside à leur existence. Un compromis s'établit qui conduit à l'équilibre. Dans la première section nous verrons un exemple de ce mécanisme par lequel s'introduit le facteur de Boltzmann dans la répartition de l'énergie au sein des molécules de soluté à l'équilibre thermodynamique.

Dans la seconde section nous verrons comment tirer parti de la pesanteur artificielle créée par l'ultracentrifugation d'une solution pour séparer les diverses espèces qui la composent et mesurer leur masse molaire.

Enfin nous achèverons ce chapitre en évoquant l'électrophorèse.

11.1 La sédimentation

Une particule de masse m , de masse volumique ρ est immergée dans un fluide de masse volumique ρ_f . Le volume de cette particule est $V = m/\rho$; elle est soumise à son poids mg et à la poussée d'Archimède $\rho_f Vg = \frac{\rho_f}{\rho}mg$. En mouvement dans le fluide, cette particule atteint la vitesse limite v_s , que l'on appelle "*vitesse de sédimentation*" dans ce cas. elle est alors soumise à une force de viscosité supplémentaire αv_s (voir la figure 11.1). La vitesse de la particule étant constante, la somme des forces qui lui sont

appliquées est nulle ; on en déduit :

$$v_s = \frac{F}{\alpha} = \frac{m}{\alpha} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho} \right) g = \frac{1}{\alpha} m_{app} g \quad (11.1)$$

où F est la force totale qui agit sur la particule et m_{app} la masse apparente de la particule.

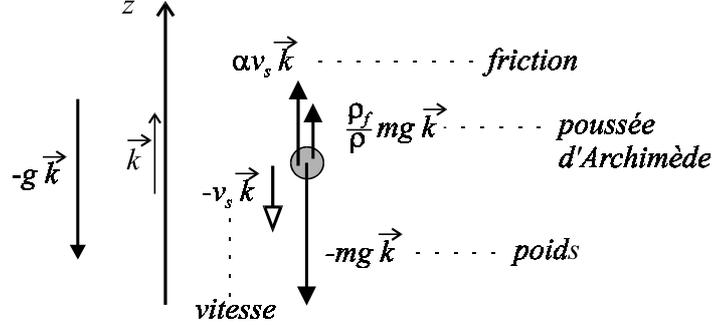


fig. 11.1

Nous considérons le cas $\rho_f < \rho$. La particule "tombe" donc avec la vitesse v_s (on aura remarqué que ce sont les valeurs absolues que nous avons introduit ; la mesure algébrique de la vitesse limite est $-v_s$ avec les conventions de la figure 11.1).

Supposons que la concentration soit $n(z)$. Le nombre de particules qui traversent le plan de cote z en se dirigeant vers le bas, à travers la surface S , pendant le temps dt est $dN = nSv_s dt$.

Les particules diffusent. En régime stationnaire, elles diffusent vers le haut de telle sorte qu'en moyenne, le nombre de particules qui diffusent vers le haut à travers la surface S , pendant le temps dt , soit $nSv_s dt$. Ainsi, aucun courant n'apparaît dans le fluide et $n(z) = cte$, ce qui est la caractéristique d'un régime stationnaire. En utilisant la loi de la diffusion 9.3, on obtient l'égalité

$$nv_s = -D \frac{dn}{dz} \Rightarrow \frac{1}{n} \frac{dn}{dz} = \frac{d}{dz} (\ln [n]) = -\frac{v_s}{D} = -\frac{1}{D\alpha} m_{app} g$$

Cette expression s'intègre sous la forme $\ln [n/n_0] = -\frac{m_{app} g z}{D\alpha}$ où n_0 est une constante d'intégration.

On utilise maintenant la relation $D\alpha = k_B T$ (relation d'Einstein 10.6 ci-dessus). Il vient

$$n(z) = n_0 e^{-(m_{app} g z)/(k_B T)}$$

La constante n_0 apparaît comme la concentration en $z = 0$, tandis que l'expression obtenue est identique à l'expression 4.17 aux notations près). Ce résultat justifie la validité du mécanisme de diffusion évoqué pour décrire la route vers l'équilibre thermodynamique.

La vitesse de sédimentation dépend de la masse molaire. La sédimentation pourrait donc permettre, en principe, de séparer les macromolécules car le fond d'un récipient qui contient une solution s'enrichit en molécules massives tandis que les molécules légères tombent plus lentement. Malheureusement la vitesse de sédimentation est trop lente.

En remplaçant m par sa valeur M/N_{av} où M est la masse molaire et N_{av} est le nombre d'Avogadro, la relation 11.1 se met sous la forme généralement utilisée

$$v_s = \frac{M}{\alpha N_{av}} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho} \right) g \quad (11.2)$$

Considérons par exemple une macromolécule d'hémoglobine telle que $M = 6,8 \cdot 10^4$ g et $\rho = 1,33$ g cm⁻³. Afin d'obtenir l'ordre de grandeur de v_s , assimilons cette molécule à une sphère de rayon r . Il vient $m = \frac{M}{N_{av}} = 1,13 \cdot 10^{-22}$ kg = $\frac{4}{3}\pi r^3 \rho$ soit $r \simeq 30$ Å. Cette molécule immergée dans de l'eau à la température ordinaire présente un coefficient de friction $\alpha = 6\pi\eta r$ (cf. l'expression 10.5). Avec $\eta \simeq 10^{-3}$ Ω⁻¹ s⁻¹, on trouve $\alpha \simeq 5,7 \cdot 10^{-11}$ SI. La vitesse limite est atteinte en un temps très court dont on peut montrer qu'il est de l'ordre de $\frac{m}{\alpha} < 10^{-12}$ s. Posons $g \sim 10$ m s⁻² il vient $v_s \sim 5 \cdot 10^{-12}$ m s⁻¹. La chute de la macromolécule n'excède pas 5 μm en 10 jours! Pour utiliser la sédimentation à des fins d'analyse, il faut augmenter g . C'est le rôle de l'ultracentrifugation

11.2 L'ultracentrifugation

Pour accroître la pesanteur apparente dans la solution, on dispose le récipient qui la contient dans le compartiment d'une centrifugeuse, à la distance r de l'axe de rotation (figure 11.2)

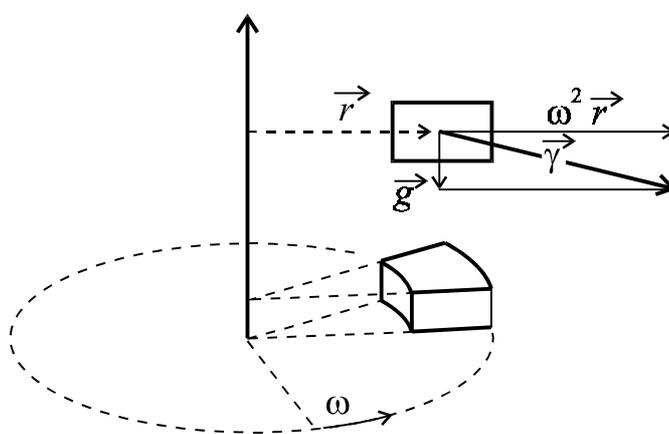


fig. 11.2

La centrifugeuse est animée d'un rapide mouvement de rotation à la vitesse angulaire ω . La pesanteur apparente dans le compartiment est la résultante de la pesanteur, \vec{g} et de l'accélération centrifuge $\omega^2 \vec{r}$. Avec $r = \|\vec{r}\| \sim 10$ cm et $\omega \sim 6 \cdot 10^3$ rad s⁻¹ (environ 60 000 tours par minute) on obtient $\omega^2 r = 3,6 \cdot 10^6$ m s⁻² $\sim 4 \cdot 10^5$ g. La pesanteur apparente, $\vec{\gamma}$, est pratiquement égale à l'accélération centrifuge $\omega^2 \vec{r}$.

La vitesse de sédimentation s'obtient en effectuant la substitution $g \rightarrow \gamma \simeq \omega^2 r$ à g dans l'expression 11.2 :

$$v_s = \frac{M}{\alpha N_{av}} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho}\right) \omega^2 r$$

Avec $\omega^2 r \sim 4 \cdot 10^5$ g on trouve $v_s \sim 4 \cdot 10^5 \times 5 \cdot 10^{-12}$ m s⁻¹ = 2 μm s⁻¹ soit environ 17 cm par jour. C'est lent mais c'est observable.

Le rapport $s := \frac{v_s}{\omega^2 r}$ est le "**coefficient de sédimentation**". La connaissance de ω et de r et la mesure de v_s permettent de mesurer s . Le coefficient s est homogène à un temps mais il reste très petit, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-13}$ s dans l'exemple précédent. Pour cette raison, on utilise le "**svedberg**" comme unité : 1 svedberg = 10^{-13} s.

Supposons qu'une solution contiennent deux solutés de coefficients de sédimentation différents s_1 et s_2 (avec $s_2 > s_1$). Initialement (fig. 11.3 a) la solution est homogène. Après une durée t de centrifugation, nous observons la solution (fig 11.3 b). Il n'est pas

nécessaire de se presser car les vitesses de sédimentation deviennent très faible avec la disparition de l'accélération centrifuge.

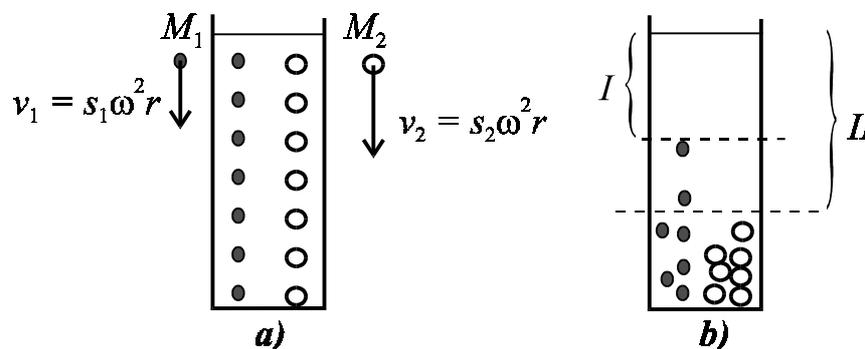


fig. 11.3

Les molécules M_2 ont quitté la région proche de la surface avec la vitesse v_2 . Elles sont donc pratiquement absentes de la région II de la figure 11.3. Les molécules M_1 ont également quitté la région proche de la surface, mais plus lentement. Elles occupent encore une partie de la région II. On conçoit que l'ultracentrifugation offre ainsi le moyen d'enrichir une solution en l'un de ses composants, dans la mesure où ceux-ci présentent des coefficients de sédimentation différents.

L'ultracentrifugation fournit également un moyen pour mesurer la masse molaire des macromolécules.

Nous utilisons la relation d'Einstein 10.6 ($\alpha D = k_B T$) dans l'expression de s :

$$s = \frac{M}{\alpha N_{av}} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho} \right) = \frac{DM}{k_B T N_{av}} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho} \right)$$

avec $k_B N_{av} = R$, constante des gaz parfaits il vient

$$s = \frac{DM}{RT} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho} \right)$$

Il convient de mesurer séparément le coefficient de diffusion, D , et la masse volumique ρ des molécules considérées. La mesure de s permet alors de déterminer la masse molaire M .

11.3 L'électrophorèse

Parmi les moyens d'analyse en biochimie, l'électrophorèse occupe une place importante. L'électrophorèse est le phénomène de migration sous l'effet d'un champ électrique, des macroparticules chargées, dissoutes ou en suspension dans un électrolyte aqueux.

Les macroparticules, macromolécules, virus, bactéries, etc, présentent souvent une charge électrique. C'est le cas des anions des acides faibles de la chimie organique (dont la masse molaire est souvent élevée), mais cette propriété est beaucoup plus générale. Elle est utilisée aussi bien pour analyser une solution que pour en séparer les divers composants.

Le mécanisme de l'électrophorèse est semblable à celui de la sédimentation mais il ne suffit pas ici de substituer la force électrique à la force de pesanteur car un phénomène spécifique à l'électrophorèse intervient et en complique la description.

Les macroparticules chargées attirent les ions légers de la solution (H^+ par exemple), ce qui constitue un halo comme celui de la figure 11.4. L'épaisseur du halo est de l'ordre de la longueur de Debye que nous avons introduite au paragraphe 7.1.2 page 72.

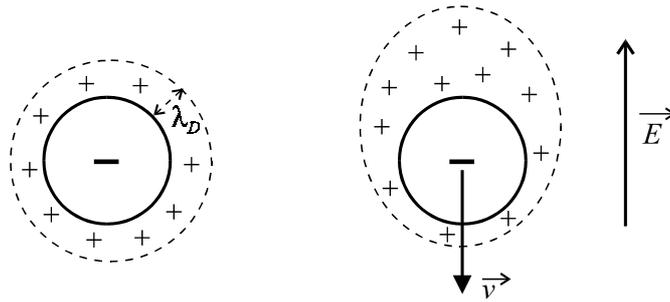


fig. 11.4

La force d'origine électrique qui agit sur la macroparticule est de la forme $\vec{F} = f \times Q\vec{E}$ où Q est la charge de la macroparticule, \vec{E} le champ électrique et f un terme d'écran dû à la présence du halo.

La vitesse limite, \vec{v}_ℓ , est rapidement atteinte, l'accélération est alors nulle, la force \vec{F} compense donc la force de friction $\alpha\vec{v}_\ell$. On en déduit la relation

$$v_\ell = \mu E$$

où $v_\ell = \|\vec{v}_\ell\|$ et $E = \|\vec{E}\|$, tandis que μ est la "**mobilité électrique**" de la macroparticule considérée.

La mobilité électrique s'exprime en $(\text{m s}^{-1}) / (\text{V m}^{-1}) = \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Nous donnons ci-après un ordre de grandeur de μ .

Dans un milieu donné, la mobilité électrique caractérise la macroparticule. Soumis à un champ électrique, le milieu initialement homogène devient hétérogène, les macroparticules progressant à des vitesses différentes. De ce point de vue le mécanisme physiquement utile est semblable à celui de l'ultracentrifugation.

Les charges des diverses protéines sont très variables, de $Q \sim -100 e$ à $Q \sim 100 e$. En outre chaque molécule se dissocie de diverses façon donnant non pas une seule valeur pour Q mais un spectre dont la valeur moyenne est corrélée au pH de la solution.

Le coefficient α dépend de la viscosité de la solution, en particulier de sa température.

La mobilité dépend de la longueur de Debye. Celle-ci est une fonction de "la force ionique" de l'électrolyte, quantité que l'on peut mesurer directement.

Les conditions de l'analyse sur un électrolyte de composition inconnue doivent se dérouler dans des conditions précises où sont mesurés et connus le pH, la force ionique et la température de l'électrolyte. Dans ces conditions, la mobilité d'une macroparticule ne dépend que de cette macroparticule. Des études préalables fournissent la valeur de μ pour diverses particules dans les conditions de l'expérience. En observant la progression des molécules dans un champ électrique imposé, on peut en déterminer la mobilité et par conséquent la nature.

Pour maintenir la température constante dans l'électrolyte, il faut éviter l'effet Joule dû aux courants ioniques. On limite donc les champs électriques à des valeurs "modestes" de l'ordre de quelques milliers de volts par mètres.

Pour estimer la vitesse limite v_ℓ , nous prenons la longueur de Debye égale à $\lambda_D = 10 \text{ \AA}$; nous assimilons la macromolécule à une sphère de rayon $r = 30 \text{ \AA}$, tandis que sa charge est supposée égale à $Q = 10e$.

Nous supposons que la viscosité de l'électrolyte est celle de l'eau à 25°C , soit $\eta = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$.

Dans ces conditions, les modèles mathématiques et l'expérience conduisent à la valeur $\mu = 8,5 \times 10^{-10} \text{ (ms}^{-1}\text{) / (Vm}^{-1}\text{)}$.

En posant $E \sim 1000 \text{ Vm}^{-1}$ on obtient la vitesse de progression $v_\ell = \mu E \sim 8,5 \times 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$.

Les ordres de grandeur ci-dessus montrent que les vitesses de progression restent faibles (plus de 2 heures pour 1 centimètre).

Conclusion

Ici s'achève le cours de thermodynamique. Si vous avez convenablement assimilé ce cours, il vous est possible d'approfondir et d'étendre vos connaissances avec les livres suivants

François Rothen : *Physique générale -La physique des sciences de la nature et de la vie.* Presses polytechniques et universitaires romandes - CH - 1015 Lausanne (1999)

G. B. Benedek et F. M.H. Villars : *Physics With Illustrative Examples From Medicine and Biology.* Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg (seconde édition - 3 tomes)

