

# Chapitre IV

## Écriture infinitésimale des principes de la thermodynamique

### Pré-requis

- Thermodynamique de 1<sup>ère</sup> année

### Objectifs

| Notions et contenus   | Capacités exigibles   |
|---|---|
| Premier principe ;<br>Deuxième principe : $dS = \delta S_e + \delta S_c$ avec $\delta S_e = \frac{Q}{T_0}$ pour une évolution monotherme. | Énoncer et exploiter les principes de la thermodynamique pour une transformation élémentaire<br>Utiliser avec rigueur les notations $d$ et $\delta$ en leur attachant une signification.  |
| Système ouvert, système fermé.  | Définir un système fermé approprié pour réaliser un bilan de grandeur extensive.  |
| <b>Bilans d'énergie</b>   |   |
| Bilans thermodynamiques.  | Exprimer les principes de la thermodynamique pour un écoulement stationnaire sous la forme : $\Delta h + \Delta e_c + \Delta(gz) = w_u + q$ ; $\Delta s = s_e + s_c$<br>Étudier les propriétés des machines thermodynamiques réelles à l'aide de diagramme $(P, h)$ . |

### Introduction

Ce chapitre a pour objectif de faire le lien avec le cours de thermodynamique de première année. Les principes fondamentaux et les applications de base de la thermodynamique sont revus, et l'écriture des deux principes de la thermodynamique pour une transformation élémentaire est abordée à la fin de ce chapitre.

### IV.1 Généralités

#### IV.1.1 Les trois échelles de longueurs

##### Définition : échelles de longueurs

- **Echelle macroscopique** : c'est notre échelle , ordre de grandeur 1 m , la matière paraît continue à cette échelle.
- **Echelle microscopique** : c'est celle des particules élémentaires du système, ordre de grandeur  $10^{-10}$  m , la matière est discontinue à cette échelle.
- **Echelle mésoscopique** : échelle intermédiaire , très petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique . Un volume de taille mésoscopique contient un très grand nombre de particules , à cette échelle la matière apparaît encore comme continue.

### IV.1.2 Système thermodynamique

#### Définition : systèmes thermodynamiques

Un système est dit thermodynamique lorsqu'il comporte **un très grand nombre de particules microscopiques**. On définit trois types de systèmes :

- **Système fermé** : pas d'échange de matière avec l'extérieur, mais peut échanger de l'énergie avec l'extérieur.
- **Système ouvert** : peut échanger matière et énergie avec le milieu extérieur.
- **Système isolé** : sans échange avec l'extérieur.

### IV.1.3 Variables d'état

L'état d'un système thermodynamique est défini par un certain nombre de grandeurs macroscopiques, les **variables d'état**. **Exemple** : température  $T$ , pression  $P$ ...

#### Définition : Variable d'état extensive et variable d'état intensive

- **Variable extensive** : variable dépendant de la taille du système (additive) :  $V, n \dots$
- **Variable intensive** : ne dépend pas de la taille du système :  $T, P$  etc.

### IV.1.4 Équilibre thermodynamique

#### Définition : Variable d'état extensive et variable d'état intensive

Un système est à l'équilibre thermodynamique si toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps en l'absence de transfert avec l'extérieur.

Ceci implique :

- l'équilibre **thermique** (la température est la même en tout point du système) ;
- l'équilibre **mécanique** (la pression est la même en tout point du système) ;
- l'équilibre **de diffusion** (la concentration en particules est la même en tout point du système) ;
- et l'équilibre **chimique**.

Ces deux derniers équilibres seront abordés dans les prochains chapitres.

### IV.1.5 Transformations d'un système

Voici pour rappel un ensemble de définitions propres à la thermodynamique :

|   |   |
|---|---|
| <b>Transformation fermée</b> •<br>(ou cyclique) | • états initial et final identiques   |
| <b>Transformation ouverte</b> •                 | • suite continue d'états d'équilibre du système, le milieu extérieur étant en permanence en équilibre avec le système             |
| <b>Transformation quasistatique</b> •           | • le volume du système reste constant au cours de la transformation   |
| <b>Transformation réversible</b> •              | • le système n'échange pas d'énergie thermique avec le milieu extérieur   |
| <b>Transformation adiabatique</b> •             | • la pression du système reste constante au cours de la transformation  |
| <b>Transformation monobare</b> •                | • la température du système reste constante au cours de la transformation   |
| <b>Transformation isobare</b> •                 | • la transformation s'effectue à température extérieure constante   |
| <b>Transformation monotherme</b> •              | • suite d'états d'équilibre (très proches) internes du système (milieu extérieur : peut ne pas être en équilibre avec le système) |
| <b>Transformation isotherme</b> •               | • états initial et final différents   |
| <b>Transformation isochore</b> •                | • transformation au cours de laquelle la pression exercée par le milieu extérieur reste constante                                 |

**Remarque : causes possibles d'une transformation adiabatique** : système thermiquement isolé, système subissant une transformation plus rapide que les échanges thermiques.

## IV.2 Propriétés thermoélastiques des gaz

### IV.2.1 Généralités

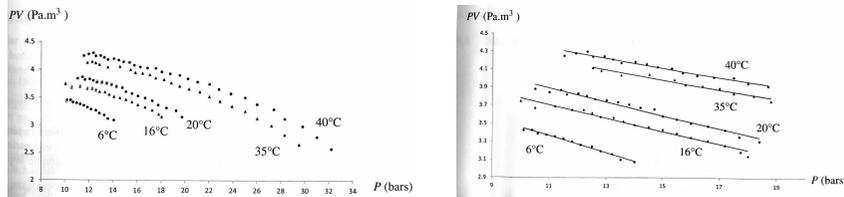
Soit un système thermodynamique de volume  $V$  constitué d'un gaz de température  $T$  et soumis à une pression  $P$ . On définit l'équation d'état de ce gaz comme étant :

$$f(P, V, T) = 0$$

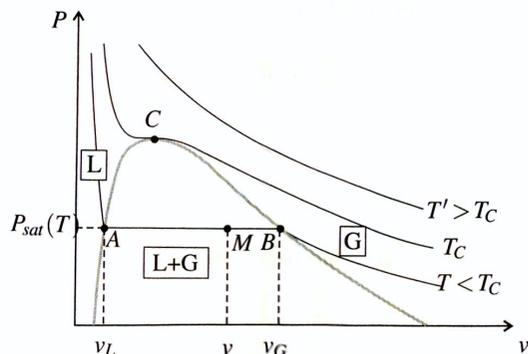
De nombreux diagrammes existent pour représenter le comportement thermodynamique d'un gaz. Sont représentés ci-après des diagrammes classiques : le diagramme d'AMAGAT  $PV(P)$ , celui de CLAPEYRON  $P(V)$  qui sera repris plus en détails dans la partie consacrée aux changements d'état, et le diagramme entropique  $T(S)$ .

#### Diagramme d'Amagat $PV = f(P)$

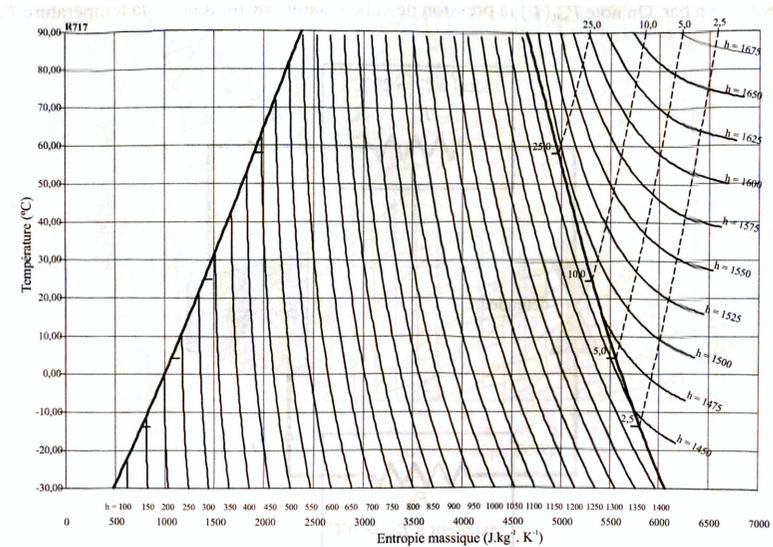
Représentation du diagramme d'Amagat pour  $SF_6$  (gaz réel) (à droite : zoom du diagramme de gauche dans le domaine des basses pressions)



#### Diagramme de Clapeyron $P = f(V)$



#### Diagramme entropique $T = f(S)$



### IV.2.2 Équation d'état des gaz parfaits

Pour  $n$  moles d'un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

ou, de manière équivalente, avec  $M$  la masse molaire du gaz et  $m$  sa masse totale :

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad \text{ou} \quad P = \frac{\rho}{M}RT$$

avec  $\rho$  la masse volumique du gaz.

L'équation des GP devient, pour une unité de masse :

$$Pv = \frac{RT}{M}$$

avec  $v$  le volume massique.

**Remarque :** les gaz réels se comportent comme des gaz parfaits lorsque leur pression tend vers 0 (cf. diagramme d'AMAGAT).

Pour un mélange parfait de gaz parfaits :

$$P = \sum_i p_i = \sum_i \frac{n_i}{n_{\text{tot,gaz}}} P$$

où  $p_i$  est la **pression partielle** du gaz  $i$ ,  $n_i$  la quantité de matière de gaz  $i$  et  $n_{\text{tot,gaz}}$  la quantité de matière totale **en espèce gazeuse**.

Chaque gaz est parfait, donc  $p_i$  vérifie  $p_i V = n_i R T$ .

## IV.3 Premier principe

### IV.3.1 Énoncé du premier principe

#### Définitions : énergies en thermodynamique

**Énergie interne d'un système  $U$**  : fonction d'état extensive ; elle comprend la **valeur moyenne de l'énergie cinétique** des particules microscopiques et de l'**énergie potentielle d'interaction** de ces particules.

**Énergie d'un système thermodynamique** : c'est la somme de son énergie interne  $U$ , de son énergie cinétique macroscopique  $E_c$  dans le référentiel d'étude, et de son énergie potentielle d'interaction avec un système extérieur  $E_p$  :

$$E = U + E_c + E_p$$

#### Énoncé du premier principe de la thermodynamique

Au cours d'une transformation **élémentaire** quelconque d'un système thermodynamique, la **variation élémentaire** d'énergie  $E$  d'un **système fermé** est donnée par la relation :

$$dE = \delta W + \delta Q$$

avec :

- $\delta W$  : la **quantité élémentaire** de travail reçu par le système (hors actions mécaniques conservatives) ;
- $\delta Q$  : la **quantité élémentaire** d'énergie thermique reçue par le système.

Dans la plupart des applications il n'y a ni variation d'énergie potentielle ni variation d'énergie cinétique. Ainsi  $dU = \delta W + \delta Q$

**Remarque** : La forme précédente du premier principe est souvent appelée "premier principe de la thermodynamique sous forme infinitésimale" ; le premier principe devient, pour une transformation macroscopique :  $\Delta E = W + Q$ .

### Enthalpie

On définit l'enthalpie  $H$ , fonction d'état extensive, par :

$$H = U + PV$$

### IV.3.2 Travail des forces de pression

**Transformation réversible** : à tout moment la pression extérieure est égale à la pression du gaz :

$$\delta W = -P dV$$

et

$$W_{AB} = \int_A^B -P dV$$

$W_{AB}$  est le travail reçu par le gaz quand il passe d'un état A à un état B.

**Transformation irréversible** :

$$\delta W = -P_{ext} dV$$

Pour une transformation monobare (pression extérieure constante) :  $W_{AB} = -P_{ext} \Delta V$

**Remarque 1** : lorsque le système est soumis à des actions mécaniques autres que les actions mécaniques de pression le calcul du travail se fait avec les relations de mécanique  $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$ . Les relations précédentes peuvent être utilisées en prenant pour  $P_{ext}$  l'ensemble des forces par unité de surface s'exerçant sur le système étudié.

**Remarque 2** : Pour une transformation quasistatique le travail des forces de pression vaut "aire sous la courbe décrivant la transformation subie par le gaz dans un diagramme (P,V)".

### IV.3.3 Thermostat

#### Définition : thermostat

Un **thermostat**, ou source de chaleur, est un système thermodynamique pouvant transférer n'importe quelle quantité d'énergie thermique **sans que sa température ne varie** (sa capacité thermique tend vers l'infini). Les transformations que subit un thermostat sont **toujours isothermes**.

### IV.3.4 Énergie interne et enthalpie d'un gaz parfait

#### Définition : 1<sup>ère</sup> loi de Joule

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température :

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

$C_v$  est nommée capacité thermique à volume constant (ou isochore). Elle s'exprime en  $\text{J.K}^{-1}$ .

**Remarque importante** : l'expression "à volume constant" ne correspond pas à une transformation isochore !

On peut introduire selon les besoins d'autres capacités thermiques à volume constant :

- Capacité thermique massique à volume constant  $c_v$  telle que :  $C_v = mc_v$  ; unité de  $c_v$  :  $\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- Capacité thermique molaire à volume constant  $C_{mv}$  :  $C_v = nC_{mv}$  ; unité de  $C_{mv}$  :  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

**Remarque : relation entre  $C_{mv}$  et  $c_v$**  :  $C_{mv} = Mc_v$  avec  $M$  la masse molaire du gaz parfait.

#### Cas particuliers : gaz parfait monoatomique ou diatomique

Pour  $n$  moles de gaz parfait monoatomique, l'énergie interne  $U$  s'écrit :

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

La capacité thermique molaire à volume constant est donc :

$$C_{mv} = \frac{3}{2}R$$

Pour  $n$  moles de gaz parfait diatomique, l'énergie interne  $U$  s'écrit :

$$U = \frac{5}{2}nRT$$

La capacité thermique molaire à volume constant est donc :

$$C_{mv} = \frac{5}{2}R$$

**Remarque** : pour une transformation à volume constant d'un système soumis uniquement aux actions mécaniques de pression :  $\Delta U = Q_v$  avec  $Q_v$  le transfert thermique à volume constant.

#### Définition : 2<sup>ème</sup> loi de Joule

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

$C_p$  étant la capacité thermique à pression constante (ou isobare) ; elle s'exprime en  $\text{J.K}^{-1}$ .

On peut introduire selon les besoins d'autres capacités thermiques à pression constante :

- Capacité thermique massique à pression constante  $c_p$  telle que :  $C_p = mc_p$  ; unité de  $c_p$  :  $\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- Capacité thermique molaire à pression constante  $C_{mP}$  telle que  $C_p = nC_{mP}$  ; unité de  $C_{mP}$  :  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

**Remarque : relation entre  $C_{mP}$  et  $c_p$**  :  $C_{mP} = Mc_p$ .

#### Cas particuliers : gaz parfait monoatomique ou diatomique

Pour  $n$  moles de gaz parfait monoatomique, l'enthalpie  $H$  s'écrit :

$$H = \frac{5}{2}nRT$$

La capacité thermique molaire à pression constante est donc  $C_{mP} = \frac{5}{2}R$

Pour  $n$  moles de gaz parfait diatomique, l'enthalpie  $H$  s'écrit :

$$H = \frac{7}{2}nRT$$

La capacité thermique molaire à pression constante est donc  $C_{mP} = \frac{7}{2}R$ .

**Remarque :** pour une transformation à **pression constante** d'un système soumis uniquement aux **actions mécaniques de pression** :  $\Delta H = Q_p$  avec  $Q_p$  le transfert thermique à pression constante.

### Relations de Mayer

#### Exercice :

**Q.1** On considère  $n$  moles de gaz parfait. Montrer que les coefficients  $C_p$  et  $C_v$  de ce gaz sont liés par la relation dite **relation de Mayer** :  $C_p - C_v = nR$ .

**Q.2** Le gaz parfait caractérisé par le coefficient  $\gamma$  défini par  $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ . Montrer que :

$$C_v = \frac{nR}{(\gamma - 1)} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{\gamma nR}{(\gamma - 1)}$$

On montre également que  $C_{mv} = \frac{R}{(\gamma - 1)}$ ,  $C_{mP} = \frac{\gamma R}{(\gamma - 1)}$  et  $c_v = \frac{R}{M(\gamma - 1)}$ ,  
 $c_p = \frac{\gamma R}{M(\gamma - 1)}$ .

### IV.3.5 Énergie interne et enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible

#### Expressions de $\Delta U$ et $\Delta H$

Pour une **phase condensée**(liquide, solide) à la température  $T$  :

$$C_p = C_v = C \quad \text{d'où} \quad \Delta U = \Delta H = C\Delta T$$

**Données :** Quelques valeurs numériques de capacités thermiques massiques :

| Substance                                 | eau liquide | éthanol | glace | cuire |
|---|-------------|---------|-------|-------|
| Capacité thermique massique<br>(en .....) |             |         |       |       |

## IV.4 Second principe

### IV.4.1 Énoncé

#### Définition : entropie d'un système thermodynamique

L'évolution d'un système fermé est liée à la fonction d'état extensive nommée **entropie**, et notée **S**. Cette fonction quantifie l'état de **désordre** d'un système.

#### Énoncé du second principe de la thermodynamique

La variation élémentaire d'entropie  $dS$  au cours d'une transformation élémentaire entre deux états d'un système est telle que :

$$dS = \delta S_e + \delta S_{créée}$$

- $S_e$  est l'entropie d'échange :

$$S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_{si}}$$

avec  $Q_i$  l'énergie thermique reçue par le système de la part d'un thermostat de température  $T_{si}$ ,

- $S_{créée}$  est le terme de création d'entropie :

$$S_{créée} \geq 0$$

avec  $S_{créée} = 0$  pour une **transformation réversible** et  $S_{créée} > 0$  pour une **transformation irréversible**.

### IV.4.2 Système isolé

Pour un système isolé, l'entropie échangée est **nulle** :  $S_e = 0$ , donc  $\Delta S = S_{créée} \geq 0$  : l'entropie d'un système isolé ne peut que croître au cours d'une transformation. L'état d'équilibre d'un système isolé est celui où **son entropie est maximale**.

### IV.4.3 Transformations remarquables

#### Transformation adiabatique réversible

$S_e = \frac{Q}{T_s} = 0$  car adiabatique ;  $S_{créée} = 0$  car réversible, donc  $\Delta S = 0$  : l'entropie reste constante.

**Une transformation adiabatique et réversible est donc une transformation isentropique.**

#### Gaz parfait

La variation d'entropie d'un gaz parfait entre un état 1 ( $P_1, V_1, T_1$ ) et un état 2 ( $P_2, V_2, T_2$ ) est :

$$\Delta S = C_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

ou encore :

$$\Delta S = C_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$$

Dans le cas d'une transformation adiabatique réversible, on retrouve **la relation de Laplace** :

$$PV^\gamma = cste$$

ou, de manière équivalente, à partir de la relation des GP :  $TV^{(\gamma-1)} = cste$  et  $T^\gamma P^{(1-\gamma)} = cste$ .

Pour une phase condensée indilatable et incompressible, la variation d'entropie est :

$$\Delta S = C \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

## IV.5 Équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

### IV.5.1 Vocabulaire du changement de phase

#### Changement de phase d'un corps pur

### IV.5.2 Diagramme d'équilibre

#### Diagramme pression – température :

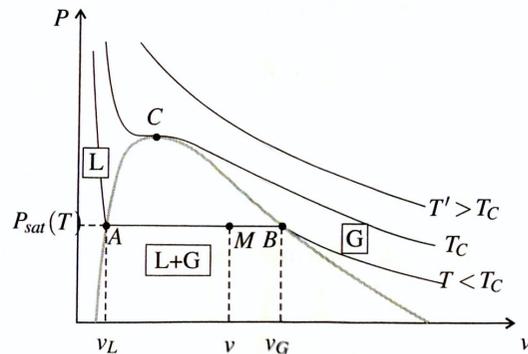
Il existe deux points remarquables :

- **T, le point triple.** En ce point coexistent les trois phases solide, liquide et gazeux ; il est caractéristique de chaque corps pur.

**Exemple : eau** :  $P_T = 611 Pa$  et  $T_T = 273,16 K$

- $C$ , le **point critique**. Au-delà de ce point il n'y a plus de différences entre les propriétés du liquide et de la vapeur.

#### Diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide vapeur :



$v$  = volume massique du système.

La courbe en cloche s'appelle **courbe de saturation**. La partie de la courbe de saturation située à gauche de  $C$  est appelée **courbe d'ébullition**. La partie de la courbe de saturation située à droite de  $C$  est appelée **courbe de rosée**.

#### Vocabulaire spécifique au diagramme de Clapeyron :

- Pour  $T$  donnée, l'ébullition se fait à pression constante nommée la **pression de vapeur saturante**, notée  $P_{sat}(T)$  ;
- Pour  $P$  donnée, l'ébullition se fait à température constante nommée la **température d'ébullition**, notée  $T_{eb}(P)$ .

#### Mélange liquide-vapeur :

Pour caractériser la composition d'un mélange liquide vapeur (point  $M$  du diagramme  $(P, v)$ ), on introduit les fractions massiques en vapeur  $x_g$  et en liquide  $x_l$  :  $x_g = \frac{m_g}{m_g + m_l}$  et  $x_l = \frac{m_l}{m_g + m_l}$ . Noter que  $x_g + x_l = 1$ .

En  $A$  :  $x_{g,A} = 0$ ,  $x_{l,A} = 1$  (phase liquide pure) ; en  $B$  :  $x_{g,B} = 1$ ,  $x_{l,B} = 0$  (phase gazeuse pure). Le volume massique au point  $M$  vaut  $v = x_g v_g + (1 - x_g) v_l$ , avec :

- $v_l$  = volume massique du liquide saturant seul.
- $v_g$  = volume massique de la vapeur saturante seule.

À partir du diagramme de CLAPEYRON, on peut calculer la fraction massique en un point  $M$  d'un mélange liquide vapeur à partir de la connaissance des volumes massiques à la température  $T$  de changement d'état :

$$x_G = \frac{AM}{AB} = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}$$

C'est le **théorème des moments chimiques**. On obtient de même :

$$x_l = (1 - x_g) = \frac{BM}{AB} = \frac{v_g - v}{v_g - v_l}$$

### IV.5.3 Les autres fonctions d'état

#### Enthalpie massique de changement d'état : chaleur latente massique de changement d'état

L'enthalpie massique de vaporisation est la **variation d'enthalpie au cours de la vaporisation d'un kilogramme de liquide, à pression et à température constante**. On la note  $L_{vap}$  ou  $h_{vap}$  :

$$L_{vap}(T) = \Delta h_{AB} = h_B - h_A$$

On introduit de même les enthalpies massiques ou chaleurs latentes massiques de fusion et de sublimation.

- **Variation d'enthalpie** : Pour une masse  $m$  de corps pur, les variations d'enthalpie sont :

- pour une vaporisation :  $\Delta H = mL_{vap}(T)$
- pour une liquéfaction :  $\Delta H = -mL_{vap}(T)$

#### Entropie de changement d'état

Le changement d'état étant réversible et à température constante (température d'ébullition du corps pur  $T_{eb}$ ) :

- pour une vaporisation :  $\Delta S = \frac{Q}{T_{eb}} = \frac{\Delta H}{T_{eb}} = \frac{mL_{vap}(T)}{T_{eb}}$
- pour une liquéfaction :  $\Delta S = -\frac{mL_{vap}(T)}{T_{eb}}$

### Changement d'état d'une partie d'un système thermodynamique

S'il n'y a vaporisation que d'une fraction massique  $x_g$  de la masse  $m$ , entre  $A$  et  $M$  du diagramme de Clapeyron par exemple :

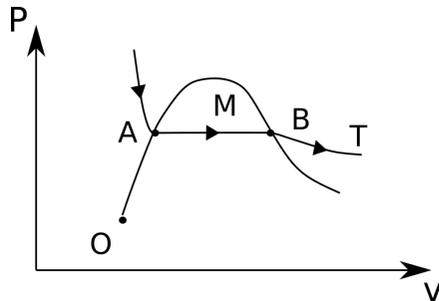
- $\Delta H = H_M - H_A = mx_g L_{vap}(T)$
- $\Delta S = S_M - S_A = \frac{mx_g L_{vap}(T)}{T}$

### IV.5.4 Capacité thermique du liquide saturant seul

Liquide saturant seul : point représentatif sur la **courbe d'ébullition**. On sait par ailleurs que  $c$  = capacité thermique massique du liquide saturant seul. Ainsi, pour un liquide passant de l'état  $O$  ( $T_O$ ) à l'état  $A$  ( $T_A$ ) :  $\Delta H = mc(T_A - T_O) = \Delta U$ .

### IV.5.5 Calcul de l'enthalpie et de l'entropie en un point du mélange

On reprend le diagramme ( $P, v$ ) précédent :



Pour calculer l'enthalpie en  $M$ , on part d'un point de référence  $O$  sur la courbe d'ébullition, puis on considère le chemin  $O \rightarrow A$  puis  $A \rightarrow M$ . Pour une masse  $m$  de fluide :

- $\Delta H =$
- $\Delta S =$

### IV.5.6 Expression des fonctions d'état à partir des grandeurs tabulées

Pour calculer les enthalpies et entropies d'un système liquide-vapeur on dispose de grandeurs tabulées : les enthalpies et entropies massiques du liquide saturant,  $h_l$  et  $s_l$ , et celles de la vapeur saturante,  $h_v$  et  $s_v$ , données à la **température de changement d'état**. Pour un système liquide-vapeur, de fraction massique en vapeur  $x_g$  :

- $H = m(x_g h_g + (1 - x_g) h_l)$
- $S = m(x_g s_g + (1 - x_g) s_l)$

## IV.6 Machines thermiques

### IV.6.1 Principe

Les machines thermiques permettent une conversion entre énergie thermique et énergie non thermique (mécanique, par exemple).

Le système (en général un fluide) décrit un cycle au cours duquel il échange de l'énergie thermique avec une ou plusieurs sources (ou thermostat).

### IV.6.2 Cycle monotherme

#### Bilan énergétique d'une machine monotherme

Le système **reçoit un travail**  $W$ , de **l'énergie thermique**  $Q$  de la part d'une source à la température  $T_s$ . L'ensemble système et source est **thermiquement isolé**.

Au cours d'un cycle, pour le système considéré :

Le système reçoit de l'énergie mécanique et fournit de l'énergie thermique à l'extérieur :  
**un cycle monotherme ne peut être moteur.**

### IV.6.3 Cycle ditherme

Il s'agit d'une machine thermique en contact avec **deux sources**.

#### Bilan énergétique d'une machine ditherme

La machine décrit un ou plusieurs cycles. Les relations entre grandeurs thermodynamiques permettent d'aboutir à l'inégalité de CLAUSIUS :

#### Inégalité de Clausius

#### Remarque :

Pour N sources :  $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$  : la machine ne peut fournir plus d'énergie qu'elle n'en reçoit.

Dans le cas où les **cycles sont réversibles** l'inégalité de CLAUSIUS devient une **égalité**.

Cette inégalité est valable uniquement pour des thermostats parfaits c'est à dire gardant une température constante le long d'un cycle.

#### Moteur thermique

La machine **fournit du travail mécanique** à l'extérieur : .....

#### Application des deux principes de la thermodynamique :

En additionnant les deux inégalités on obtient .....

Or ..... d'où ..... ; d'après l'inégalité de Clausius : .....

La machine **prélève de l'énergie thermique** à la source chaude, **fournit du travail mécanique et de l'énergie thermique** à la source froide.

On définit le rendement  $\rho$  de la machine par :

$$\rho = \frac{\text{ce que l'on veut}}{\text{ce que cela coûte}}$$

Dans le cas du moteur : .....

Or, nous savons que : ....., donc ....., d'où .....

Le rendement est maximum quand le moteur décrit **un cycle de Carnot réversible**.

### Cycle de Carnot

- AB : compression isentropique (adiabatique réversible)
- BC : détente isotherme réversible à  $T_c$
- CD : détente isentropique
- DA : compression isotherme à  $T_f$

### Machine frigorifique ou pompe à chaleur

On fournit du travail à une machine pour effectuer un transfert thermique dans le sens opposé au sens spontané c'est à dire **de la source froide vers la source chaude**.



Ces relations seront vérifiées lorsque  $Q_c < 0$  et  $Q_f > 0$ , c'est à dire lors d'un transfert de source froide vers source chaude.

### Machine frigorifique

- **Source froide :**
- **Source chaude :**
- **Système :**

Le but étant de prélever de l'énergie à la source froide, on définit l'efficacité  $e$  par :

$$e_{fri} = \left| \frac{Q_f}{W} \right|$$

**Exercice :** Montrer que l'efficacité d'une machine frigorifique respecte l'inégalité :

$$e_{fri} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

L'efficacité est maximale pour **un cycle réversible**.

**Exemple :** systèmes à condensation (frigorifère).

### Pompe à chaleur

- **Source froide :**
- **Source chaude :**
- **Système :**

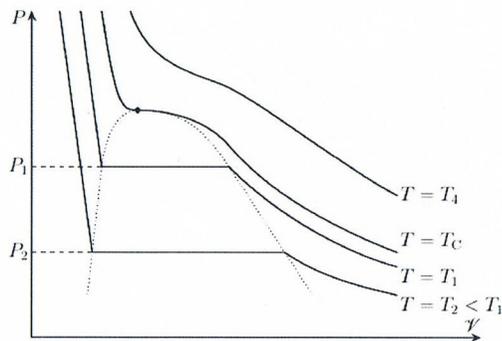
Le but est de fournir de l'énergie thermique à la source chaude. L'efficacité de la pompe à chaleur, encore nommée Coefficient de performance énergétique (COP), est donnée par :

$$e_{PaC} = COP = \left| \frac{Q_c}{W} \right|$$

**Exercice :** Montrer que l'efficacité d'une pompe à chaleur respecte l'inégalité :

$$e_{PaC} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

**Complément :** Forme des courbes dans un diagramme de Clapeyron :



**Dans le domaine vapeur :** Si on assimile la vapeur sèche à un gaz parfait, on peut écrire  $dh = c_p dT$  et  $ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{M} \frac{dv}{v}$ , avec  $M$  la masse molaire,  $c_v$  et  $c_p$  les capacités thermiques massiques.

- les isobares sont horizontales ;
- les isochores sont verticales ;
- les isothermes sont des arcs d'hyperbole avec constante ;
- les isenthalpes sont des isothermes ;
- les isentropes (ou isentropiques) sont des arcs d'hyperbole plus pentues que les isothermes .

**Dans le domaine liquide :**  $dh = cdT$  et  $ds = c \frac{dT}{T}$ ,  $c$  étant la capacité thermique massique du liquide.

- les isobares sont horizontales ;
- les isochores sont verticales ;
- les isothermes sont quasi verticales, ce sont des isenthalpes et également des isentropes.

## IV.7 Écriture des principes sous forme infinitésimale

### IV.7.1 Premier principe

#### Énoncé

Au cours d'une transformation infinitésimale, c'est-à-dire entre deux états infiniment voisins, le premier principe devient :

$$\Delta E = W + Q \Rightarrow dE = dU + dE_c + dE_p = \delta W + \delta Q$$

avec :

- $dE$  la variation élémentaire d'énergie totale du système,
- $dU$  la variation élémentaire d'énergie interne du système,
- $\delta W$  la quantité élémentaire de travail échangé lors de la transformation (grandeur algébrique),
- $\delta Q$  le transfert thermique élémentaire échangé lors de la transformation (grandeur algébrique).

Si les énergies cinétique et potentielle sont nulles ou négligeables, alors nous pouvons écrire :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

**Remarque importante :** nous distinguons en physique 2 grandeurs infinitésimales :

- les **variations infinitésimales**, notées avec un  $d$  (exemple :  $dU$ ).
- les **quantités infinitésimales**, notées avec un  $\delta$  (exemple :  $\delta W$ ,  $\delta Q$ ).

Il ne faut **surtout pas** confondre ces deux notations! Écrire  $dW$  ou  $dQ$  est un non-sens!

**Variation élémentaire d'énergie interne**

- pour un gaz parfait :  $dU = C_v dT$
- pour une phase condensée :  $dU = CdT$

**Variation élémentaire d'enthalpie**

- pour un gaz parfait :  $dH = C_p dT$
- pour une phase condensée :  $dH = CdT$

**IV.7.2 Deuxième principe****Énoncé**

La fonction d'état extensive nommée entropie varie d'une quantité  $dS$  lors d'une transformation infinitésimale d'un système thermodynamique. Cette variation peut être écrite sous la forme :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr}$$

**Transformation réversible**

$\delta S_{cr} = 0$  donc  $dS = \delta S_{ech} = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ , où  $T$  est la température du système (évolution monotherme).

**Transformation irréversible**

$\delta S_{cr} > 0$  donc  $dS = \delta S_{ech} = \sum \frac{\delta Q_i}{T_{si}}$  avec  $\delta Q_i$  l'énergie thermique reçue par le système de la part d'un thermostat de température  $T_{si}$ .

**Exemple**

Si l'on reprend la démonstration effectuée pour déterminer la variation d'entropie d'un gaz parfait passant d'un état  $(P_1, V_1, T_1)$  à un état  $(P_2, V_2, T_2)$ , nous avons obtenu, au cours de la démonstration :

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

soit, après intégration :

$$\Delta S = C_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

**IV.8 Bilans thermodynamiques d'énergie et d'entropie****IV.8.1 Définition du système**

On étudie un système susceptible d'échanger de la matière et/ou de l'énergie avec l'extérieur : ce système est donc par définition un **système ouvert**. Il peut s'agir, par exemple, d'un système dans lequel s'écoule un fluide. Cependant, nous n'avons étudié jusqu'à présent que des **systèmes fermés**, dans lesquels les principes de la thermodynamique s'appliquent puisqu'il n'y a pas d'échanges de matière. Il faut définir un volume de contrôle pour ramener les systèmes ouverts à des systèmes fermés.

**Surface et volume de contrôle**

Une surface de contrôle est une **surface fixe** d'un système ouvert. Le **volume indéformable** délimité par une telle surface est nommé le volume de contrôle.

**IV.8.2 Bilan d'énergie dans le cas d'un système ouvert****Cas général**

On considère un fluide en écoulement homogène et incompressible.

Afin de déterminer les échanges d'énergie ayant lieu lors de l'écoulement entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , on définit les trois sous-systèmes suivants :

- $\Sigma_0(t)$  :
- $\Sigma_1$  :
- $\Sigma_2$  :

**Schéma du système ouvert étudié**

La surface de contrôle  $S_c$ , représentée en pointillés sur la figure précédente, est indéformable dans le référentiel d'étude, de même que le volume qu'elle délimite. La surface  $S_c$  permet de définir le **système fermé**  $\Sigma^*$ , constitué :

- à l'instant  $t$  : de  $\Sigma_1 \cup \Sigma_0(t)$  ;
- à l'instant  $t + dt$ , de  $\Sigma_0(t + dt) \cup \Sigma_2$ .

#### Notations :

- $\delta V_1$  ;  $\delta m_1$  : volume et masse de  $\Sigma_1$  ;
- $\delta V_2$  ;  $\delta m_2$  : volume et masse de  $\Sigma_2$  ;
- $P_1$  et  $P_2$  : pressions des fluides en  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  ;
- $\delta W_p$  : travail des forces de pression exercées par les deux éléments  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  ; également nommé travail de transvasement ;
- $\delta W_u$  : travail utile reçu par l'écoulement pendant  $dt$  par  $\Sigma_0$  (travail d'éléments actifs : turbines, hélices...);
- $\delta Q$  : transfert thermique reçu par  $\Sigma_0$  pendant  $dt$  ;

#### Premier principe en système ouvert

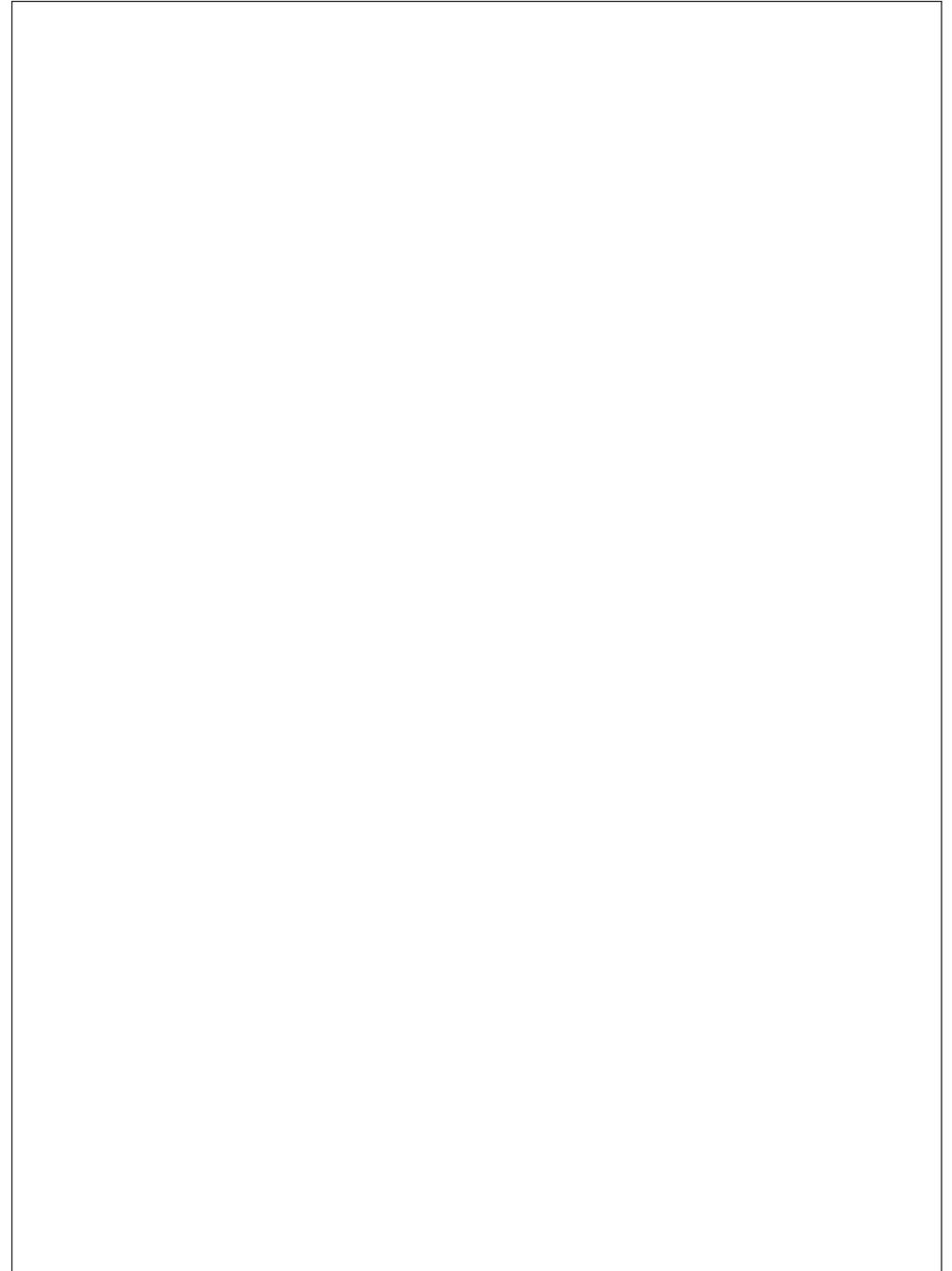
Lorsqu'un fluide en **écoulement stationnaire**, soumis à la pesanteur, traverse un dispositif lui fournissant un travail massique  $w_u$  et un transfert thermique massique  $q$ , le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\Delta h + \Delta e_c + \Delta(gz) = w_u + q$$

avec  $z$  l'altitude du fluide, repérée sur un axe  $(Oz)$  vertical ascendant.

On appelle aussi cette relation le **premier principe industriel**, puisqu'il est particulièrement adapté à l'étude des machines thermiques industrielles en fonctionnement stationnaire.

#### Démonstration (à connaître !) :



### IV.8.3 Bilan de puissance dans le cas d'un système ouvert

La puissance échangée lors du mouvement du fluide correspond à la quantité d'énergie fournie pendant un intervalle de temps donné. Pour obtenir la puissance à partir des grandeurs massiques précédemment définies, il faut introduire la notion de débit de masse.

#### Définition : débit de masse

Le débit de masse  $D_m$ , appelé aussi débit massique, est la quantité  $\delta m$  de masse s'écoulant dans un système pendant la durée  $dt$ .  $D_m$  s'exprime en  $\text{kg s}^{-1}$  et son expression est donnée par :

$$D_m = \frac{\delta m}{dt}$$

On définit de manière équivalente le débit de volume, ou débit volumique :  $D_v = \frac{\delta V}{dt}$ , avec  $\delta V$  la quantité de volume de fluide qui traverse le système pendant la durée  $dt$ . Cette grandeur s'exprime en  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$

#### Premier principe en système ouvert : bilan de puissance

#### Généralisation

##### Cas de $N$ entrées et $M$ sorties

### IV.8.4 Bilans d'entropie

Le raisonnement est le même que précédemment, en considérant cette fois la variation d'entropie entre l'entrée du système et sa sortie.

#### Second principe en système ouvert

La variation d'entropie massique d'un fluide en écoulement stationnaire est donnée par :

$$\Delta s = s_e + s_c$$

avec  $s_e$  l'entropie massique échangée au sein du système et  $s_c$  l'entropie massique créée.

On appelle aussi cette relation le **second principe industriel**.

#### Démonstration (à connaître !)

#### Généralisation

##### Cas de $N$ entrées et $M$ sorties



# Chapitre V

## Diffusion thermique

### Pré-requis

- principes de la thermodynamique ;
- descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre.

### Objectifs

| Notions et contenus   | Capacités exigibles  |
|---|--|
| Les différents modes de transfert thermique : diffusion, convection et rayonnement. | Citer les trois modes de transfert thermique.  |
| Flux thermique. Vecteur densité de courant thermique $\vec{j}_Q$                    | Exprimer le flux thermique comme le flux du vecteur $\vec{j}_Q$ à travers une surface orientée.  |
| Équilibre thermodynamique local (ETL).  | Énoncer l'hypothèse de l'ETL. Utiliser les champs scalaires intensifs (volumiques ou massiques) associés à des grandeurs extensives de la thermodynamique. |
| Loi de FOURIER.   | Énoncer et utiliser la loi de FOURIER. Citer quelques ordres de grandeur de conductivité thermique dans les conditions usuelles : air, eau, béton, acier.  |

| Notions et contenus                 | Capacités exigibles   |
|-------------------------------------|---|
| Bilan d'énergie.                    | Pour un milieu évoluant à volume constant, établir l'équation locale traduisant le premier principe dans le cas d'un problème ne dépendant que d'une seule coordonnée d'espace en coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques. Utiliser une généralisation admise en géométrie quelconque à l'aide de l'opérateur divergence et son expression fournie.  |
| Équation de la diffusion thermique. | Établir l'équation de diffusion avec ou sans terme source. Analyser une équation de diffusion en ordre de grandeur pour relier des échelles caractéristiques spatiale et temporelle. Relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité temporelle du phénomène. <i>Capacité numérique</i> : à l'aide d'un langage de programmation, résoudre l'équation de la diffusion thermique à une dimension par une méthode des différences finies dérivée de la méthode d'Euler explicite de résolution des équations différentielles ordinaires. |

| Notions et contenus                                    | Capacités exigibles   |
|--|---|
| Conditions aux limites.                                | Exploiter la continuité du flux thermique.<br>Exploiter la continuité de la température pour un contact thermique parfait.<br>Utiliser la relation de Newton (fournie) à l'interface solide-fluide.   |
| <b>Régime stationnaire, ARQS</b>                       |   |
| Résistance ou conductance thermique.                   | Définir la notion de résistance thermique par analogie avec l'électrocinétique et énoncer les conditions d'application de l'analogie.<br>Établir l'expression de la résistance thermique d'un cylindre calorifugé latéralement.<br>Exploiter des associations de résistances thermiques en série ou en parallèle. |
| ARQS, analogie électrocinétique avec un circuit $RC$ . | Mettre en évidence un temps caractéristique d'évolution de la température. Justifier l'ARQS.<br>Établir l'analogie avec un circuit électrique $RC$ .  |
| <b>Ondes thermiques</b>                                |   |
| Relation de dispersion.                                | Établir la relation de dispersion des ondes thermiques en géométrie unidirectionnelle.  |
| Effet de peau thermique.                               | Mettre en évidence le déphasage lié à la propagation.<br>Établir une distance caractéristique d'atténuation.  |

## Introduction

De nombreux exemples du quotidien existent pour montrer l'existence de la propagation d'un flux thermique dans un milieu donné : barre métallique qui chauffe progressivement quand une extrémité est placée près d'une source de chaleur, pierres chaudes après avoir été exposées au soleil, fuites thermiques dans des murs mal isolés...

Le but de ce chapitre est d'établir l'équation d'évolution de la température d'un milieu subissant un flux thermique. Nous allons pour cela commencer par décrire les différents modes de transfert de l'énergie thermique, puis nous concentrer sur un mode en particulier : la conduction thermique.

## V.1 Transfert d'énergie thermique

### V.1.1 Modes de transfert de l'énergie thermique

#### Modalité de transfert thermique

Il existe **trois modes** de transfert de l'énergie thermique :

- 
- 
-

### V.1.2 Vecteur densité de courant thermique

Quand on chauffe une barre de métal à une de ses extrémités, on observe une propagation de l'énergie thermique le long de la barre de métal. On associe à cette propagation d'énergie un vecteur, le vecteur **densité de courant thermique**, noté  $\vec{j}_{th}$ .

#### Définition

Le vecteur densité de courant thermique  $\vec{j}_{th}$  caractérise le sens du transfert thermique.

Ce vecteur a pour sens le déplacement de l'énergie thermique et sa norme sera d'autant plus grande que la quantité d'énergie transférée sera importante.

$\vec{j}_{th}$  traduit la quantité d'énergie qui traverse une surface unitaire par unité de temps. Sa norme s'exprime donc en  $J.m^{-2}.s^{-1}$ , soit en  $W.m^{-2}$ .

### V.1.3 Flux thermique

#### Définition

Le flux thermique  $\phi$  est la puissance thermique traversant une surface  $S$  :

$$\phi = \iint_S \vec{j}_{th} \cdot \vec{dS}$$

où  $\vec{dS}$  est un élément de surface, orienté dans le sens de  $\vec{j}_{th}$ . Le flux thermique s'exprime donc en  $W$ .

#### Orientation de la surface et signe de $\phi$

Le flux thermique est une grandeur **algébrique** :

- $\phi < 0$  : de l'énergie thermique est perdue par le système ;
- $\phi > 0$  : de l'énergie thermique est gagnée par le système.

#### Représentation schématique

### V.1.4 Loi de Fourier

#### Énoncé

La diffusion thermique ne s'effectue que des **hautes températures** vers les **basses températures** dans un système : ce fait expérimental est résumé par la loi phénoménologique dite **loi de Fourier**.

#### Définition : loi de FOURIER

#### Limites de la loi de Fourier

La loi de FOURIER est une loi **linéaire** donc limitée par un certain nombre de contraintes.

#### Limites de la loi de FOURIER

- le gradient de température ne doit pas être trop élevé ;
- les variations temporelles de température ne doivent pas être trop importantes ;
- la température ne doit être ni trop élevée (changement d'état  $\rightarrow$  plasma), ni trop faible (domaine de la mécanique quantique : atomes superfroids, supraconductivité...).

#### Unité et valeurs numériques de $\lambda$

Étant donné que la température s'exprime en  $K$ ,  $\vec{\nabla}T$  s'exprime en  $K.m^{-1}$ . Ainsi, la conductivité thermique  $\lambda$  s'exprime en  $\frac{W.m^{-2}}{K.m^{-1}} = W.m^{-1}.K^{-1}$ .

Sa valeur dépend du matériau considéré, et des conditions de la mesure. À  $25^\circ C$ , on

peut noter les valeurs suivantes pour quelques espèces typiques :

| espèce    | air (g)              | eau ( $\ell$ ) | polystyrène expansé (s) | verre   | béton | acier | Al  | Cu  |
|-----------|----------------------|----------------|-------------------------|---------|-------|-------|-----|-----|
| $\lambda$ | $2.6 \times 10^{-2}$ | 0.61           | $3.9 \times 10^{-3}$    | 0.6 à 2 | 0.92  | 16    | 237 | 401 |

La dépendance de  $\lambda$  avec la température existe (augmente avec  $T$  pour les gaz, diminue quand  $T$  augmente pour les liquides) mais ne sera pas abordée dans ce cours.

## V.2 Équation de la diffusion thermique

### V.2.1 Équilibre thermodynamique local

Nous avons vu qu'un système thermodynamique n'est à l'équilibre thermique que lorsque sa température est uniforme. Or, dans le cas de la diffusion thermique, il y a nécessairement **un gradient de température** à l'origine du processus de diffusion ; **le système n'est donc pas à l'équilibre**.

Il est ainsi impossible de définir la température du système à l'état initial, celle-ci n'étant pas uniforme dans tout le système. Pour lever cette difficulté, on divise le système en un grand nombre de volumes élémentaires  $d\tau$  **suffisamment petits pour considérer que la température y est uniforme**.

**Définition : Équilibre thermodynamique Local**

L'**équilibre thermodynamique local** (ou ETL) consiste à considérer un volume de système **infinitésimal**, dans lequel les grandeurs physiques sont définies, continues et homogènes.

On introduit alors le concept de **champ de température**  $T(M, T)$ , la température du sous-système centré sur le point  $M$  à la date  $t$ .

On définit aussi l'énergie interne du sous-système de masse élémentaire  $dm$ , par le produit de l'énergie interne massique  $u(M, t)$  par la masse du sous-système  $dm = \rho d\tau$ , où  $\rho$  est la masse volumique du sous-système.

### V.2.2 Bilan d'énergie dans un sous-système

On considère un sous-système  $\Sigma$ , de volume élémentaire  $d\tau$  et de section  $S$ . On suppose que les grandeurs relatives à ce sous-système ne dépendent que de  $x$  et de  $t$ . On étudie

ainsi un système **unidimensionnel**.

Schéma du sous-système ( $\Sigma$ )

Ce corps est immobile et indéformable, et son champ de température est supposé s'écrire sous la forme  $T(x, t)$ . La température n'étant pas uniforme, nous supposons l'existence d'un courant de diffusion thermique  $\vec{j}_{th}$  dépendant aussi des variables  $x$  et  $t$ .

Pour établir la relation décrivant l'évolution de  $T(x, t)$ , il faut procéder en deux étapes :

- établir l'équation de conservation de l'énergie (**équation de la continuité**) ;
- utiliser la loi de FOURIER.

### Équation de la continuité

**Démonstration :** Montrer, à l'aide du premier principe de la thermodynamique et en effectuant un bilan d'énergie sur le système  $\Sigma$ , que l'énergie interne massique  $u(x, t)$  et le courant thermique  $j_{th}(x, t)$  sont liés par :

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t}(x, t) = - \frac{\partial j_{th}}{\partial x}(x, t)$$

## Équation de la diffusion thermique unidimensionnelle

L'équation de la diffusion thermique unidimensionnelle s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_v} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = D_{th} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

où  $D_{th}$  est la **diffusivité thermique** du milieu dans lequel se déroule le processus de diffusion.

$D_{th}$  est une grandeur caractéristique au milieu de diffusion. Elle s'exprime en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (à savoir démontrer !)

## Équation de la diffusion thermique

**Démonstration :** En appliquant la loi de FOURIER projetée selon l'axe ( $Ox$ ), et en exprimant  $du(x, t)$  en fonction de  $dT$ , montrer que la température  $T(x, t)$  respecte l'équation différentielle :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad D_{th} = \frac{\lambda}{\rho c_v}$$

## V.2.3 Présence d'une source thermique

Le système décrit précédemment était exempt de sources thermiques. Le transfert thermique ne s'effectue qu'à travers les surfaces en  $x$  et en  $x + dx$ . Afin de tenir compte des cas où le système est chauffé ou refroidi, par une production d'énergie interne, nous définissons la **puissance volumique**  $P_v$  créée à l'intérieur du système. Cette grandeur s'exprime en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Parmi les sources de chaleur fréquemment rencontrées se trouvent :

- le chauffage par effet JOULE : s'observe lorsque le matériau étudié est conducteur d'électricité. On établit, dans le chapitre traitant de l'électromagnétisme, que  $P_v = \frac{j_{elec}^2}{\gamma}$  où  $\vec{j}_{elec}$  est le vecteur densité de courant de charges et  $\gamma$  la conductivité électrique du matériau ;
- le chauffage (ou le refroidissement) provoqué par une réaction chimique exothermique (endothermique) ;
- le chauffage par désintégration radioactive ;
- le chauffage par absorption d'une onde électromagnétique ;
- le chauffage par un processus biologique (fermentation, inflammation...).

Pour prendre en compte ce terme source, il suffit de rajouter, dans le bilan de transfert thermique élémentaire, le terme  $P_v S dx dt$ .

**Exercice :** Montrer que l'équation de la diffusion thermique en présence d'une source de puissance volumique  $P_v$  s'écrit, pour le sous-système ( $\Sigma$ ) défini précédemment :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{P_v}{\rho c_v}$$

## V.2.4 Géométrie cylindrique

On considère un système pour lequel le champ de température admet une **invariance par translation et rotation** autour d'un axe ( $Oz$ ); il ne dépend que du temps et de la variable  $r$  des coordonnées cylindriques :  $T(r, t)$ .

Schéma du système en coordonnées cylindriques

On suppose l'existence d'une source thermique dans le volume du cylindre élémentaire, dont la puissance volumique est notée  $P_v$ . On posera  $P_v = 0$  en cas d'absence de terme source.

**À retenir :** Définition du système ( $\Sigma$ )

$\Sigma$  est immobile et indéformable. D'après la loi de FOURIER, le vecteur densité de courant thermique est porté le vecteur de base  $\vec{u}_r$  :  $\vec{j}_{th}(r, t) = -\lambda \vec{\nabla} T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r}(r, t) \vec{u}_r$ .

Pour établir l'équation de la diffusion thermique dans cette géométrie, nous commençons par établir l'équation de la continuité à l'aide des bilans d'énergie temporel et spatial.

### Équation de la continuité

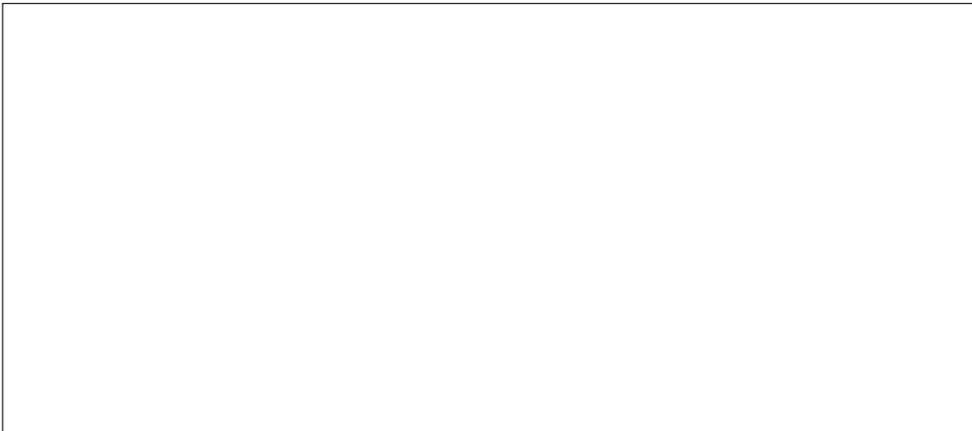
**Démonstration :**

**Q1.** Montrer que l'équation de la continuité s'écrit, en coordonnées cylindriques :

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t}(r, t) = -\frac{1}{r} \frac{\partial(rj_{th})}{\partial r}(r, t) + P_v$$

**Q2.** En déduire que l'équation de la diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t}(r, t) = \frac{\lambda}{\rho c_v} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r}(r, t) \right) + \frac{P_v}{\rho c_v}$$



### V.2.5 Géométrie sphérique

L'étude précédente peut être reprise en supposant cette fois un système invariant par rotation autour d'un point  $O$  (symétrie sphérique) : la température  $T$  d'un tel système ne dépend alors que de  $r$  et  $T$ .

#### Schéma du système en coordonnées sphériques



On suppose de nouveau l'existence d'un terme source de puissance volumique  $P_v$ .

#### À retenir : Définition du système ( $\Sigma$ )

Le système étudié est le système ( $\Sigma$ ) comprenant la matière entre les deux sphères concentriques de rayons  $r$  et  $r + dr$ ; le volume entre ces deux sphères est  $d\tau = 4\pi r^2 dr$ .

Selon la loi de FOURIER, le vecteur densité de courant thermique  $\vec{j}_{th}$  ne dépend que de  $r$  et de  $t$  et est dirigé suivant le vecteur de base  $\vec{u}_r$  :  $\vec{j}_{th} = -\lambda \vec{\nabla} T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r}(r, t) \vec{u}_r$ .

On considère de plus la présence d'une source thermique de puissance volumique  $P_v$  dans le système.

L'équation de la continuité est établie en considérant le système ( $\Sigma$ ), immobile et indéformable.

**Exercice :** Montrer que l'équation de la diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{D_{th}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{P_v}{\rho c_v}$$

## Généralisation

On admet que, dans le cas général, le bilan d'énergie conduit à :

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{th} + P_v$$

où  $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{th}$  correspond à la **divergence** du vecteur densité de courant thermique.

En utilisant la loi de Fourier et la relation d'analyse vectoriel  $\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla}(X)) = \Delta X$ , il vient :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \Delta T + \frac{P_v}{\rho c_v}$$

**Attention :**  $\Delta T$  correspond au **Laplacien** de la fonction  $T$  (cf. compléments mathématiques). En coordonnées cartésiennes :

$$\Delta T(x, y, z, t) = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

### Équation de la diffusion généralisée

L'équation de la diffusion s'écrit, de manière générale, pour un milieu caractérisé par sa diffusivité thermique  $D_{th}$  et soumis au terme source de puissance volumique  $P_v$  :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \Delta T + \frac{P_v}{\rho c_v}$$

## V.2.6 Interprétation de l'équation de diffusion

### Ordres de grandeurs

L'équation de la diffusion ne possède de solutions analytiques que dans quelques cas simplifiés. Il faut souvent recourir à une résolution numérique.

Il est cependant possible **d'évaluer** les grandeurs caractéristiques du processus de diffusion par une **analyse en ordre de grandeur**. On note :

- $L$  : la distance caractéristique de diffusion ;
- $\tau$  : la durée caractéristique du processus de diffusion.

### Ordres de grandeur du processus de diffusion

$L$  et  $\tau$  sont liés par la relation :

$$L \simeq \sqrt{D\tau}$$

### Démonstration :

On observe que la distance parcourue par le **phénomène de diffusion varie comme la racine carrée du temps écoulé** : ce résultat est caractéristique de tout processus de diffusion (cf. chapitre diffusion de particules).

**Exercice :** Combien de temps cela prend-il pour ressentir l'élévation de température dans une cuillère de 10 cm de long, en acier inoxydable de diffusivité thermique  $D_{th,a} \simeq 2.10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ? Faire de même pour une cuillère en bambou de diffusivité thermique  $D_{th,p} \simeq 2.10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Irréversibilité**

**Irréversibilité du phénomène de diffusion**

La diffusion est un phénomène **irréversible** : le système évolue vers l'homogénéisation de sa température. Il ne peut pas retourner de manière spontanée vers l'état initial.

**Démonstration :**

*Remarque* : cela signifie que la diffusion thermique s'accompagne d'une augmentation de l'entropie.

**V.2.7 Conditions aux limites**

L'équation de la diffusion thermique est une équation aux dérivées partielles, du second ordre dans les coordonnées de l'espace. Elle nécessite donc, pour être résolue, deux données spatiales nommées **conditions aux limites**. Ces conditions sont de deux sortes : celle sur le vecteur  $\vec{j}_{th}$  et celle sur la température.

**Continuité du flux thermique**

**Propriété : continuité du flux thermique**

À l'interface entre deux milieux, le flux thermique est continu :

$$\vec{j}_{th}(x_0^-) = \vec{j}_{th}(x_0^+)$$

où l'interface entre les deux milieux qui subit le flux thermique est située en  $x_0$ .

Pour s'en convaincre, il faut se rappeler que le flux thermique à l'interface  $x_0$  entre les deux milieux traverse une surface d'épaisseur nulle : il ne peut donc pas y avoir de stockage d'énergie à l'interface, donc tout le flux incident passe du milieu 1 au milieu 2.

**Continuité de la température - Loi de Newton**

Rien n'impose la continuité de la température au niveau d'une interface. Prenons l'exemple d'un bol de thé chaud : le liquide est à la température  $T_1 = 90^\circ\text{C}$  environ, et l'air au-dessus de l'interface est à la température de la pièce, soit  $T_2 = 20^\circ\text{C}$  environ. La température n'est pas continue à la traversée de l'interface : les échanges thermiques sont alors modélisés par la loi de NEWTON.

**Propriété : loi de NEWTON**

Soit un fluide en contact avec une paroi solide. La température du fluide au niveau de la paroi est  $T_1$ , et la paroi est à la température  $T_2$ . La loi de NEWTON stipule que la densité de courant thermique au niveau de la paroi est donnée par :

$$\vec{j}_{th} \cdot \vec{n}_S = h(T_1 - T_2)$$

avec  $\vec{n}_S$  le vecteur normal à l'interface considéré. Le flux associé est souvent nommé **flux conducto-convectif**.

Ce vecteur est orienté, dans le cas précédent, du thé vers l'air, si bien que le courant thermique est bien orienté de la **source chaude vers la source froide**.

$h$  est un coefficient de proportionnalité qui s'exprime en  $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . Il dépend de la nature des matériaux en présence et de la présence éventuelle d'une ventilation, la convection améliorant les transferts thermiques.

*Ordres de grandeur de  $h$  :*

| interface  | solide/gaz    | solide/eau           |
|--|---------------|----------------------|
| $h$ ( $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) (sans convection forcée) | 5 à 30        | $4.10^2$ à $10^3$    |
| $h$ ( $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) (avec convection forcée) | 10 à $3.10^2$ | $3.10^2$ à $12.10^3$ |

Le coefficient  $h$  est donc **plus élevé en cas de convection forcée**. Un four à chaleur tournante est donc plus efficace pour homogénéiser la température qu'un four classique.

**Contact solide-solide**

Dans le cas d'un contact entre deux milieux solides, on est parfois amené à faire l'hypothèse d'un **contact thermique parfait**.

Propriété : contact parfait entre deux solides

En cas de contact parfait entre deux solides, il y a continuité de la température.

Il y a donc à la fois continuité de la température et continuité du flux en cas de contact parfait entre deux solides. Cela revient à faire tendre  $h$  vers l'infini dans la loi de NEWTON.

**Remarque :** On utilise souvent cette hypothèse si, par exemple, une condition aux limites ne peut pas être exprimée (manque d'informations).

### Paroi calorifugée

Une paroi calorifugée ne laisse pas passer de flux thermique : il est considéré **comme nul** dans l'isolant. Il est donc nul à travers l'interface. La projection normale du vecteur densité de courant est donc nulle : le vecteur est parallèle à la surface de la paroi.

Propriété : contact avec un thermostat

En cas de contact avec un thermostat, le flux thermique normal à la paroi est nul.

## V.3 Régime stationnaire

On se place ici dans le cas simplifié d'absences de sources. En régime stationnaire, **toutes les grandeurs deviennent indépendantes du temps**. Les équations de la continuité et de la diffusion thermique se simplifient sous cette condition.

### V.3.1 Conservation du flux

Propriété : conservation du flux en régime stationnaire

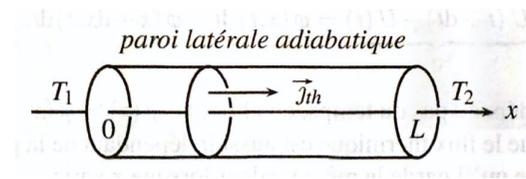
En régime stationnaire, et **en l'absence de termes sources**, le flux thermique se conserve.

Démonstration :



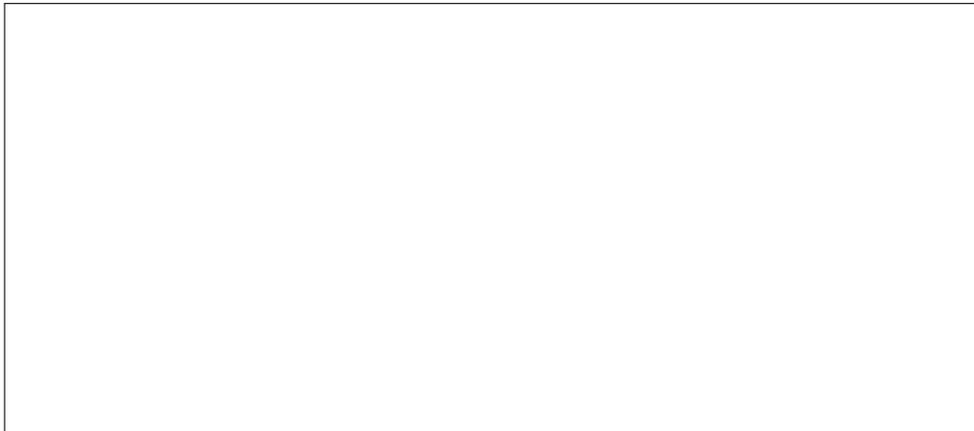
### Exemple en coordonnées cartésiennes

On considère un cylindre de section  $S$ , de longueur  $L$ , porté aux températures  $T_1$  et  $T_2$  aux deux extrémités et dont la surface latérale est calorifugée. On se place en régime permanent, sans termes sources.



**Exercice :** Montrer que  $T(x)$  s'exprime dans ces conditions  $T(x) = (T_2 - T_1) \frac{x}{L} + T_1$  :

- par résolution de l'équation de la diffusion ;
- par application de la conservation du flux thermique.



**Remarque :** ces deux méthodes sont parfaitement équivalentes.

Cependant, le traitement en coordonnées cylindriques ou sphériques se fait plus simplement à l'aide de la conservation du flux qu'avec la résolution de l'équation différentielle.

### V.3.2 Résistance thermique et analogie électrique

La différence de température et le flux  $\phi$  sont liées par une relation simple :



Par analogie avec les circuits électriques, on définit une **résistance thermique**  $R_{th}$  telle que :



Définition : résistance thermique



$R_{th}$  s'exprime en  $K.W^{-1}$

**Schéma équivalent :**



### V.3.3 Expressions de la résistance thermique

**Géométrie cartésienne**

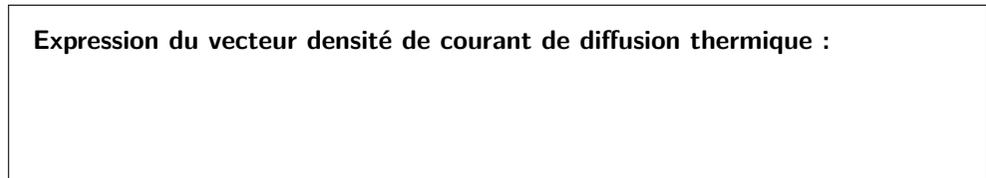
On vient de le démontrer :  $R_{th} = \frac{L}{\lambda S}$

avec  $L$  la longueur du cylindre de section  $S$  et de conductivité thermique  $\lambda$ .

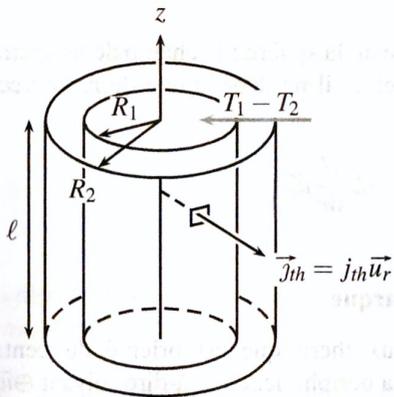
**Géométrie cylindrique**

On reprend la géométrie utilisée pour établir l'équation de la diffusion en coordonnées cylindriques.

**Expression du vecteur densité de courant de diffusion thermique :**



### Résistance thermique en géométrie cylindrique :



**Remarque :** la différence de température est bien opposée au flux, tout comme la différence de potentiel  $\Delta V$  est opposée au courant  $I$  en convention récepteur en électrocinétique.

### Géométrie sphérique

Cette fois-ci, le système est constitué de deux sphères concentriques de rayons  $R_1$  et  $R_2$ . Il est invariant par rotation autour de  $O$ , si bien que  $T$  est indépendante de  $\theta$  et  $\varphi$  :  $T = T(r, t)$ . La seule différence avec précédemment revient à l'expression de la surface traversée par le flux  $\phi$ , qui s'exprime  $S = 4\pi r^2$  avec  $R_1 < r < R_2$ .

Pour établir l'expression de  $T(r)$  dans ce cas, on utilise à nouveau la conservation du flux dans le système délimité par les deux sphères concentriques de rayons  $R_1$  et  $R_2$ . On a :  $\phi = j_{th} 4\pi r^2 = -\lambda \frac{dT}{dr} 4\pi r^2 = \text{constante}$ . En séparant les variables  $dT$  et  $dr$ , il vient :

$$dT = -\frac{\phi}{4\pi\lambda} \frac{dr}{r^2}$$

soit, après intégration :

$$T_2 - T_1 = -\frac{\phi}{4\pi\lambda} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$$

que l'on écrit en convention récepteur (différence de température opposée au flux) :

$$T_1 - T_2 = \frac{\phi}{4\pi\lambda} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{donc} \quad \boxed{R_{th} = \frac{1}{4\pi\lambda} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)}$$

**Remarque : il faut savoir aussi redémontrer ce résultat !**

Le champ de température est obtenu en intégrant l'expression  $dT = -\frac{\phi}{4\pi\lambda} \frac{dr}{r^2}$  entre  $R_1$  et  $r < R_2$  et en injectant l'expression de  $\phi$  trouvée précédemment :

$$T(r) = (T_2 - T_1) \frac{\left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{r} \right)}{\left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)} + T_1$$

### Loi de Newton

Le flux conducto-convectif décrit par la loi de Newton peut également être associé à une résistance thermique :



### V.3.4 Associations de résistances thermiques

#### En série

De manière analogue à la résistance électrique, il est possible de **sommer les résistances thermiques** de milieux différents mis en série. Ces milieux sont équivalents à un milieu de résistance thermique :

$$R_{th,tot} = \sum_i R_{th,i}$$

#### Exemple : double vitrage

Constitué d'une couche d'air d'épaisseur  $e$  et de conductance thermique  $\lambda_a$  et de deux parois en verre d'épaisseur  $e$  et de surface  $S$ , de conductivité thermique  $\lambda_v \simeq 10^2 \lambda_a$ . La résistance thermique de l'ensemble est donc :



**Conclusion sur l'ajout de l'air entre les deux parois de verre :**

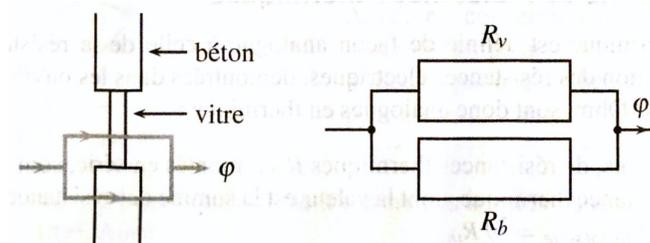
#### En parallèle

L'analogie avec l'électrocinétique est immédiate : la mise en parallèle de résistances thermiques revient à sommer leurs conductances :

$$\frac{1}{R_{th,tot}} = \sum_i \left( \frac{1}{R_{th,i}} \right)$$

#### Exemple d'une fuite thermique :

On perce, dans un mur en béton de surface  $S_b$  de dimensions 5 m par 3 m, d'épaisseur  $L_b$  de 30 cm, de conductivité thermique  $\lambda_b = 9,2 \cdot 10^{-1} \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , une lucarne carrée de côté  $a = 20 \text{ cm}$  dans laquelle on encastre une vitre en verre d'épaisseur  $L_v = 5 \text{ mm}$  et de conductivité thermique  $\lambda_v = 1,5 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .



**Exercice :** déterminer l'expression de la résistance thermique du mur en béton avec et sans la lucarne.

### V.3.5 ARQS thermique

Nous savons qu'en électrocinétique, les lois fondamentales (lois des nœuds, lois des mailles...) ne sont valables que dans le cadre de l'ARQS qui stipule que les variations de tension ou de courant d'un bout à l'autre d'un circuit, liées à la vitesse de propagation limitée du courant, sont négligeables. Cela signifie que **le circuit ne doit pas être grand devant la longueur d'onde de l'onde EM qui se propage dans le circuit électrique.**

De même, lors de la diffusion thermique, il est nécessaire de considérer une éventuelle variation de température dans les conditions aux limites, et voir son impact sur les résultats prévus. Soit  $\Delta t$  la durée caractéristique d'évolution de la température. Si l'on reprend l'exemple du cylindre de matière décrit dans la section "Régime stationnaire, coordonnées cartésiennes", on suppose, en  $x = 0$ , que pendant la durée  $\Delta t$ , la température passe de  $T_1$  à  $T'_1$  et qu'il faut attendre un certain temps  $\tau$  pour retrouver l'état d'équilibre décrit par :

$$T(x, \infty) = (T_2 - T'_1) \frac{x}{L} + T'_1$$

Le temps  $\tau$  peut être déterminée par analyse en ordre de grandeur :  $\tau \simeq \frac{L^2}{D_{th}}$

Si le système est incapable de s'adapter de manière instantanée à la nouvelle condition aux limites (diffusion thermique très lente), alors l'évolution de  $T(x)$  n'est plus décrite par une droite au cours du temps. Il est nécessaire qu'à chaque instant  $t$  pendant lequel le système évolue vers la température  $T'_1$ , **celui-ci puisse être considéré comme à l'équilibre**. Cela implique que le temps caractéristique de diffusion doit être plus petit que la durée de variation de la température :

$$\tau \ll \Delta t \quad \text{soit} \quad \frac{L^2}{D_{th}} \ll \Delta t$$

#### Propriété : ARQS thermique

L'ARQS thermique est vérifiée lorsque le temps caractéristique d'évolution de la température, dans un système de longueur cartésienne  $\ell$  et de diffusivité thermique  $D_{th}$ , est très inférieur au temps caractéristique  $\Delta t$  de variation des sources d'énergie ou de conditions aux limites :  $\ell^2 \ll D_{th} \Delta t$

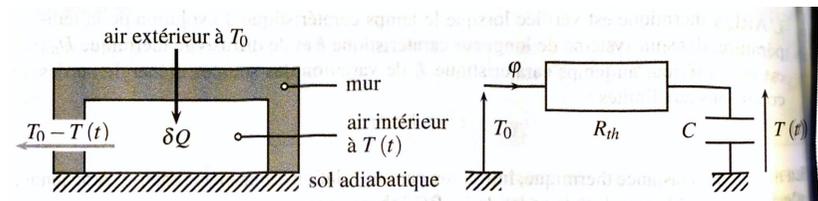
**ATTENTION!** La notion de résistance thermique n'est donc valable que **dans le cadre de l'ARQS thermique, en régime permanent**.

**Exemple :** Déterminer l'évolution thermique journalière d'un bâtiment en béton, murs de  $L = 7$  cm d'épaisseur, capacité thermique volumique  $c = \rho c_{massique} = 2,5 \cdot 10^3$  kJ.K<sup>-1</sup>.m<sup>-3</sup> et de conductivité  $\lambda = 9,2 \cdot 10^{-1}$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Idem avec  $L' = 30$  cm.



### V.3.6 Circuits RC thermiques dans l'ARQS

On considère un bâtiment dont les parois, de résistance  $R_{th}$ , isolent de l'air de capacité thermique  $C$  et à la température  $T(t)$ , de l'air extérieur de température  $T_0$ . Ce système est équivalent à un circuit  $RC$  dont on cherche à déterminer la "différence de potentiel" (ici, de température) aux bornes de  $C$  :



Premier principe :

Equation différentielle sur la température :

**Analogie avec circuit électrique :**

**Rôle des différents composants ?**



# Chapitre VI

## Diffusion de particules

### Pré-requis

- bilans d'énergie ;
- descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre.

### Objectifs

| Notions et contenus  | Capacités exigibles  |
|--|--|
| Les différents modes de transfert de particules : diffusion et convection. | Citer les deux modes de transfert.   |
| Vecteur densité de courant de particules $\vec{j}_N$ .                     | Exprimer le débit de particules comme le flux du vecteur $\vec{j}_N$ à travers une surface orientée.   |
| Loi de FICK.   | Énoncer et utiliser la loi de FICK.  |
| Bilan de particules.<br>Équation de diffusion.                             | Établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source.<br>Établir l'équation de diffusion.<br>Relier l'équation de diffusion à l'irréversibilité temporelle du phénomène. |

### Introduction

Ce chapitre se situe dans le cadre plus général des phénomènes physiques appelés **phénomènes de transport**.

Nous avons déjà étudié, dans le chapitre précédent, le transport de l'énergie thermique dans un système hors équilibre thermique. Les exemples de phénomènes de transport de matière sont également nombreux : propagation d'une odeur dans une pièce, d'un colorant dans l'eau, ou d'atomes dans certains matériaux (dopage des semi-conducteurs au Si, à la base des transistors, donc des ALI!).

Ce chapitre traite d'un phénomène de transport particulier : celui de la matière non chargée. Nous décrivons dans un premier temps les deux processus physiques assurant ce transport, puis établissons l'équation permettant de prévoir l'évolution d'un système soumis au transport par diffusion.

### VI.1 Modes de transfert de particules

#### VI.1.1 Transport par diffusion

On expérimente au quotidien la diffusion de particules : un parfum d'ambiance dans une pièce où il n'y a pas de mouvements d'air occupera tout le volume de la pièce au bout d'un certain temps. De même, un colorant dans l'eau finira par colorer toute la solution pour un temps suffisamment long.

**Définition : Diffusion de particules**

Le processus de diffusion s'arrête une fois la concentration en molécules **uniforme** dans le milieu.

**VI.1.2 Transport par convection**

Ce mode de transport est également très représenté dans le quotidien. Le temps nécessaire pour que la concentration en molécules devienne uniforme par un processus de diffusion est long, parfois plusieurs heures ! Pour homogénéiser plus rapidement la solution, on peut favoriser la dispersion des particules en **mélangeant la solution** : ce phénomène s'appelle **transport par convection**.

**Définition : Phénomène de convection**

Pour caractériser ce déplacement de particules, on définit le vecteur densité de courant de particules.

**VI.2 Vecteur densité de courant de particules****VI.2.1 Définition**

On cherche à déterminer le nombre de particules  $\delta N$  qui se déplace d'un point à un autre d'un milieu physique. Il est naturel de définir un vecteur afin de donner à la fois une direction, un sens et une valeur à ce déplacement : ce vecteur est nommé **vecteur densité de courant de particules**, et est noté  $\vec{j}_N$ .

**Définition : Vecteur densité de courant de particules**

**Remarque** : il s'agit d'une définition analogue au vecteur densité de courant de diffusion thermique  $\vec{j}_{th}$ , en remplaçant l'énergie thermique transférée  $\delta Q$  par la quantité de particules  $\delta N$ .

**VI.2.2 Débit de particules****Définition : Débit de particules**

Ce flux peut être positif (particules traversant la surface dans le sens du vecteur surface) ou négatif (particules traversant la surface dans le sens opposé).

Il est souvent plus intéressant de discuter de transfert de particules à partir de la concentration de ces particules en différents points du milieu : il est alors nécessaire de définir la densité de particules.

**VI.2.3 Densité de particules**

On considère un volume élémentaire de matériau, noté  $d\tau$ , centré autour d'un point  $M$ .  $d\tau$  est défini à l'échelle **mésoscopique**. À cette échelle, les effets quantiques sont négligeables (contrairement à l'échelle microscopique), et les grandeurs du système sont homogènes (contrairement à l'échelle macroscopique).

À titre d'exemple, ce volume est de l'ordre de  $10^{-20} \text{ m}^3$  pour un gaz à 298 K sous 1 bar, et de  $10^{-25} \text{ m}^3$  pour un liquide.

#### Définition : Densité particulaire

Maintenant que les grandeurs physiques d'intérêt ont été définies, réalisons un bilan de particules dans le volume élémentaire défini précédemment.

## VI.3 Bilan de particules

Nous cherchons à obtenir une relation qui rende compte du fait que la diffusion s'effectue des régions du milieu les plus concentrées en particules aux régions les moins concentrées en particules. Pour cela, nous souhaitons établir une relation entre la densité particulaire  $n(M, t)$  et le vecteur densité de courant de particules  $\mathbf{j}_N$ .

### VI.3.1 Schématisation du problème

On considère une portion de matériau de forme cylindrique, de volume élémentaire  $d\tau = Sdx$ , au sein du milieu.

#### Schéma : diffusion de particules en géométrie cartésienne unidimensionnelle

Ce cylindre est traversé par un flux de particules représenté par les vecteurs  $\vec{j}_N(x)$  et  $\vec{j}_N(x+dx)$ . On effectue un bilan de particules entre les instants  $t$  et  $t+dt$ , période durant laquelle le système a pu perdre ou gagner des particules du fait de la présence du flux.

Par analogie avec le processus de diffusion thermique, on réalise deux bilans de particules : un bilan temporel d'une part, et un bilan spatial d'autre part.

Nous supposons dans un premier temps qu'aucune source de particules n'est présente dans le volume ainsi défini.

### VI.3.2 Équation de continuité

#### Bilan de particules dans le temps

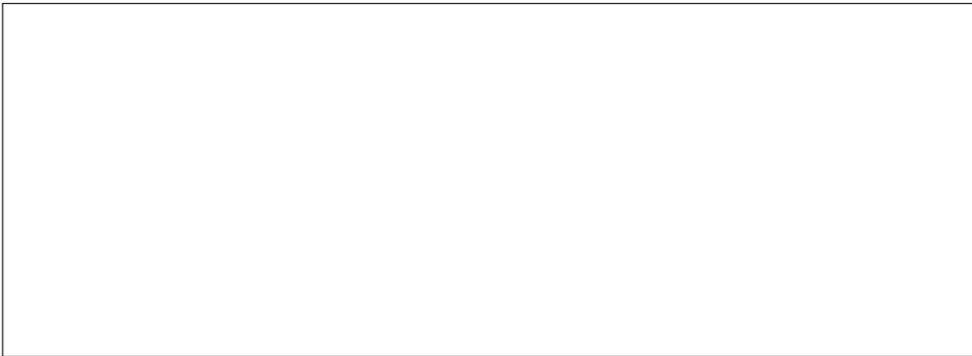
**Exercice** : montrer que la quantité élémentaire  $\delta N$  de particules échangée pendant la durée  $dt$  est :

$$d(\delta N) = \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) d\tau dt$$

#### Bilan de particules dans l'espace

**Exercice** : montrer que la quantité élémentaire  $\delta N$  de particules échangée entre  $x$  et  $x+dx$  est donnée par :

$$d(\delta N) = \delta N(x, t) - \delta N(x+dx, t) = -\frac{\partial j_N}{\partial x}(x, t) dx dt$$



### Conclusion : équation de la continuité

**Exercice :** montrer que les bilans temporel et spatial aboutissent à la relation :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial j_N}{\partial x}(x, t) = 0$$

Cette dernière équation est l'**équation de conservation de la matière**, ou **équation de continuité**.

### Présence d'une source de particules

Que se passe-t-il lorsque le volume élémentaire  $d\tau$  contient une source de particules ? Le raisonnement précédent doit être modifié ; soit  $\delta N_{\text{prod}}$  le nombre de particules produites dans le volume élémentaire. Nous définissons  $p(x, t)$  comme le nombre de particules produites **par unité de temps et de volume** (unité : la même que  $n(x, t)$ , soit  $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

**Remarque :**  $p(x, t)$  est une grandeur algébrique : positive si production de particules (ex. : production de neutrons lors d'une réaction nucléaire, création de produits de réac-

tion chimique), négative si disparition de particules (consommation de réactifs lors d'une réaction chimique).

On peut écrire ainsi écrire :

$$\delta N_{\text{prod}} = p(x, t)d\tau dt$$

Ainsi, nous devons rajouter au calcul précédent le terme  $p(x, t)d\tau dt$  correspondant au nombre de particules issues de la source pendant la durée  $dt$ . Ce terme se rajoute au bilan spatial de particules :

$$d(\delta N) = -\frac{\partial j_N}{\partial x}(x, t)d\tau dt + p(x, t)d\tau dt$$

Finalement, l'équation de continuité devient :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial j_N}{\partial x}(x, t) = p(x, t)$$

Cette équation contient une idée très importante en physique : **la conservation du nombre total de particules dans l'espace et dans le temps**.

Elle n'est cependant pas suffisante en tant que tel pour décrire l'ensemble du système : cette équation présente quatre inconnues (1 scalaire et un vecteur à trois composantes (les 3 coordonnées de l'espace)). Il manque donc trois équations scalaires, ou une équation vectorielle. Cette équation est donnée par la **loi de Fick**.

## VI.4 Loi de Fick

### VI.4.1 Loi phénoménologique de Fick

La loi de FICK est une loi phénoménologique : elle rend avant tout compte d'une réalité expérimentale, sans démonstration théorique à l'origine. Cette réalité expérimentale est que la diffusion de particules s'effectue des zones à forte densité particulaire vers les zones à faible densité particulaire.

#### Loi de FICK

On considère un milieu présentant une densité particulaire  $n$  non uniforme. Le vecteur densité de courant particulaire  $\vec{j}_N$  est lié à la densité particulaire du milieu  $n$  par la relation :

$$\vec{j}_N = -D\vec{\nabla}n$$

avec  $D$  un coefficient nommé **coefficient de diffusion**.

$\vec{\nabla}n$  est le gradient de densité particulaire. Il est dirigé des régions les moins concentrées vers les régions les plus concentrées. Dans le cas où  $n$  ne dépend que de  $x$  et de  $t$  (cas étudié précédemment), la loi de FICK devient :

$$\vec{j}_N = -D \frac{\partial n}{\partial x}(x, t) \vec{u}_x$$

avec  $\vec{u}_x$  le vecteur unitaire porté par l'axe ( $Ox$ ).

On remarque par ailleurs la grande similitude entre la loi de FICK et la loi de FOURIER associée au transfert d'énergie thermique :  $\vec{j}_{th} = -\lambda \vec{\nabla}T$ .

**Exercice :** trouver la dimension de  $D$

**Remarque :** il s'agit de la même unité que le coefficient de diffusion thermique

$$D_{th} = \frac{\lambda}{\rho c}$$

**Quelques valeurs de  $D$  :**

| Espèce diffusée                        | H <sub>2</sub>       | H <sub>2</sub> O     | NaCl                 | saccharose           | Al                    | électrons            |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| Milieu de diffusion                    | air                  | air                  | eau ( $\ell$ )       | eau ( $\ell$ )       | Cu <sub>(s)</sub>     | Si <sub>(s)</sub>    |
| $T(K)$                                 | 273                  | 273                  | 298                  | 298                  | 293                   | 298                  |
| $D$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) | 6,1.10 <sup>-5</sup> | 2,2.10 <sup>-5</sup> | 1,9.10 <sup>-9</sup> | 5,2.10 <sup>-6</sup> | 1,3.10 <sup>-30</sup> | 3,6.10 <sup>-3</sup> |

## VI.4.2 Limite de validité de la loi de Fick

La loi de FICK est une loi linéaire; elle n'est donc valable que dans conditions "moyennes", c'est-à-dire :

- quand la densité de particules n'est ni trop faible (problème de statistiques), ni trop élevée (prise en compte d'interactions de courte portée entre particules);
- quand la concentration ne varie pas trop rapidement dans le temps (système en permanence hors-équilibre);
- quand la densité de particules ne possède pas une variation spatiale importante.

## VI.5 Équation de la diffusion

### VI.5.1 Établissement de l'équation

On reprend le système précédemment défini, dans lequel  $n$  ne dépend que de  $x$  et du temps  $t$ . On suppose qu'aucune source n'est présente dans le système.

**Exercice :** Montrer que les relations définies précédemment permettent d'aboutir à l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x, t)$$

Cette dernière équation est l'**équation de la diffusion**.

Il est possible de la compléter en considérant le terme source  $p(x, t)$  déjà rencontré précédemment.

#### Équation de la diffusion (géométrie cartésienne unidimensionnelle)

Soit un milieu décrit par une densité de particules  $n(x, t)$  non-uniforme. Il existe dans ce milieu une source de particules de densité volumique  $p(x, t)$ .  $n(x, t)$  est régie par l'**équation de diffusion** :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x, t) + p(x, t)$$

Il n'est cependant pas toujours recommandé de résoudre un problème de diffusion en coordonnées cartésiennes. Il est parfois préférable de traiter les problèmes en coordonnées cylindriques ou sphériques : c'est l'objet des deux prochains paragraphes.

### VI.5.2 Géométrie cylindrique

On suppose que le système étudié est **invariant par rotation autour d'un axe** et **invariant par translation le long de cet axe**. Un tel système est décrit dans un repère

cylindrique  $(O, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$ .

Description et schéma du système (géométrie cylindrique)

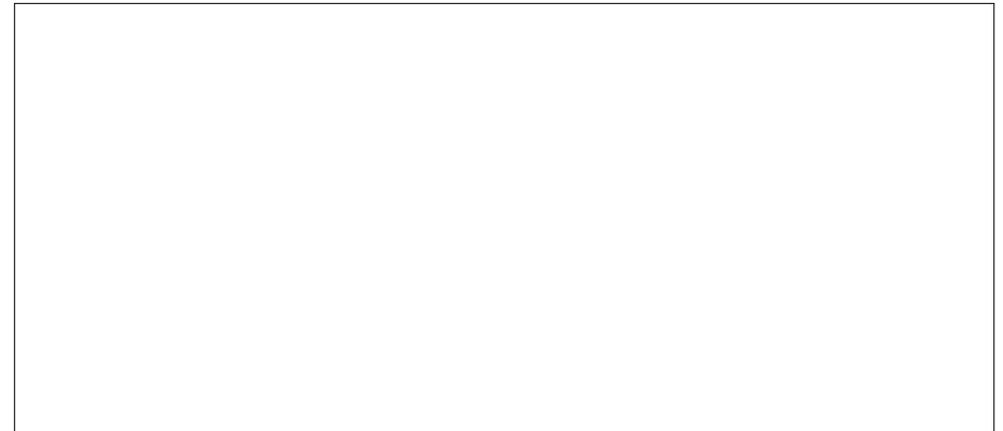


$n$  ne dépend donc que du temps  $t$  et de la distance par rapport à l'axe  $(Oz)$  :  $n \rightarrow n(r, t)$ .  
On considère par ailleurs que  $p(r, t)$  particules sont créées dans le volume  $d\tau$ .

### VI.5.3 Équation de la diffusion

**Démonstration** : Démontrer que l'équation de la diffusion de particules s'écrit, dans ces conditions :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial n}{\partial r} \right) (r, t) + p(r, t)$$



**Remarque** : on ne développe pas  $r \frac{\partial n}{\partial r}(r, t)$  : cette forme est la plus simple à intégrer.

### VI.5.4 Géométrie sphérique

On reprend le même raisonnement que précédemment, en considérant cette fois une sphère de centre  $O$ . La densité de particules possède une symétrie sphérique dès qu'elle est invariante par rotation autour de ce point  $O$ . Elle ne dépend alors que du temps et de la variable  $r$  des coordonnées sphériques :  $n(r, t)$ .

Description et schéma du système (géométrie sphérique)

On considère une portion de milieu compris entre deux sphères concentriques, de rayons  $r$  et  $r + dr$ , de volume élémentaire  $d\tau = 4\pi r^2 dr$

**Démonstration** : Démontrer que l'équation de la diffusion de particules s'écrit, dans ces conditions :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n}{\partial r} (r, t) \right) + p(r, t)$$

**Loi de Fick :** La loi de FICK s'écrit comme précédemment :

$$\vec{j}_N(r, t) = -D \frac{\partial n}{\partial r}(r, t) \vec{u}_r$$

où le vecteur  $\vec{u}_r$  est le vecteur radial de la base sphérique.

**Équation de la continuité :** Comme dans les paragraphes précédents, le nombre  $\delta N(t)$  de particules dans le volume  $d\tau$  varie de  $d\delta N$  pendant la durée  $dt$ . On redémontre, de la même manière que précédemment, que cette variation s'exprime selon la relation :

$$d(\delta N) = dt \frac{\partial n}{\partial t} d\tau$$

Par ailleurs, le volume reçoit algébriquement :

$$d(\delta N) = j_N(r, t) 4\pi r^2 dt - j_N(r + dr) 4\pi (r + dr)^2 dt + p(r, t) d\tau dt$$

En factorisant par  $4\pi$  et en réalisant la même opération à l'aide des différentielles de fonction que précédemment :

$$d(\delta N) = 4\pi \left( -\frac{\partial(r^2 j_N)}{\partial r}(r, t) dr + p(r, t) r^2 dr \right) dt$$

En égalisant ces deux expressions, il vient donc :

$$dt \frac{\partial n}{\partial t} 4\pi r^2 dr = 4\pi \left( -\frac{\partial(r^2 j_N)}{\partial r}(r, t) dr + p(r, t) r^2 dr \right) dt$$

soit, après simplification par  $4\pi r^2 dr dt$  :

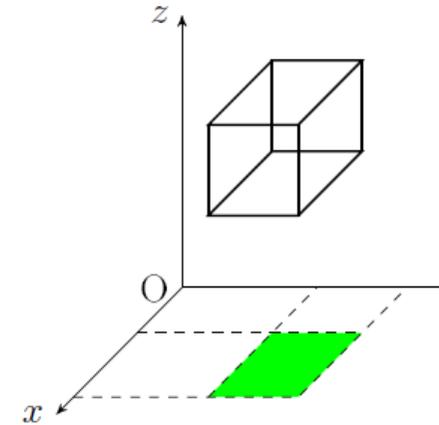
$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 j_N)}{\partial r}(r, t) + p(r, t)$$

En injectant la loi de FICK, on obtient l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n}{\partial r}(r, t) \right) + p(r, t)$$

### VI.5.5 Généralisation

On effectue un bilan sur un petit volume  $d\tau$  (que l'on choisira cartésien par commodité, mais qui peut être quelconque). Les surfaces sont orientées dans le même sens que le vecteur densité de particules.



| Face       | $d\vec{S}$ | $\phi_N$ |
|------------|------------|----------|
| avant      |            |          |
| arrière    |            |          |
| gauche     |            |          |
| droite     |            |          |
| supérieure |            |          |
| inférieure |            |          |

### Calcul du flux total dans le système :

En coordonnées cartésiennes :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_N = \frac{\partial j_N}{\partial x}(x, y, z, t) + \frac{\partial j_N}{\partial y}(x, y, z, t) + \frac{\partial j_N}{\partial z}(x, y, z, t)$$

#### Équations généralisées

Soit un système soumis à un processus de diffusion de particules et possédant un terme source de densité volumique de particules  $p$ . Les équations de la continuité et de la diffusion thermique s'écrivent, de manière générale :

$$\text{En coordonnées cartésiennes : } \Delta n = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}.$$

## VI.6 Caractéristiques de l'équation de la diffusion

### VI.6.1 Irréversibilité de la diffusion

Nous avons déjà étudié, dans le chapitre concernant la diffusion thermique, que l'équation de la diffusion n'est pas réversible en temps.

Ainsi, si nous remplaçons la variable  $t$  par son opposée  $-t$ , l'équation globale change de signe ; ce n'est pas le cas si nous remplaçons les coordonnées de l'espace par leurs opposés, car la dérivée seconde implique une double multiplication par "-", ce qui revient à multiplier par "+".

#### Irréversibilité de la diffusion de particules

Le phénomène de diffusion de particules est **irréversible** : un retour spontané à l'état initial (milieu non homogène) ne peut pas se faire.

### VI.6.2 Solution en ordre de grandeur

On cherche à obtenir un **ordre de grandeur** du temps que peut mettre, par exemple, un parfum à se diffuser dans toute une pièce. Pour ce faire, on considère la distance  $L$  entre le point source du parfum  $O$  et un observateur placé en  $M$ , et  $\tau$  la durée nécessaire pour que le parfum atteigne  $M$  depuis  $O$ . Travailler en ordre de grandeur revient à remplacer les dérivées par des taux d'accroissement grossièrement évalués :

$$\frac{\partial n}{\partial t} \simeq \frac{n}{\tau} \quad \text{et} \quad \Delta n \simeq \frac{n}{L^2}$$

L'équation de la diffusion en ordre de grandeurs devient donc :

$$\frac{n}{\tau} \simeq D \frac{n}{L^2} \Leftrightarrow \tau \simeq \frac{L^2}{D}$$

ou  $L = \sqrt{D\tau}$

Ainsi, pour une distance  $L \simeq 1 \text{ m}$ ,  $D \simeq 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , il vient  $\tau \simeq 10^5 \text{ s}$  soit environ 1 journée.

En pratique, le phénomène de convection accélère le processus de propagation des molécules dans la pièce.

#### Ordres de grandeur du processus de diffusion

Soit  $\tau$  le temps nécessaire pour que le régime de diffusion atteigne son état permanent. La distance  $L$  parcourue par les particules pendant la durée  $\tau$  est tel que :

$$L = \sqrt{D\tau}$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion du milieu de propagation.

Ainsi la distance parcourue par un phénomène de diffusion est proportionnel à la racine carrée du temps écoulé.

### VI.6.3 Solutions

#### Solutions mathématiques

L'équation de diffusion est une équation différentielle. Il convient d'en rechercher les solutions mathématiques. Cette résolution n'est pas possible dans le cas général et les problèmes posés seront des approximations qui simplifieront les calculs (géométrie simple, régime permanent, forme donnée *a priori*).

Une fois la solution générale obtenue, il faut prendre en compte les conditions aux limites (géométriques et/ou temporelles)

#### Conditions aux limites

Les conditions aux limites peuvent concerner la densité de particules :

- densité fixée sur une des interfaces du milieu ;
- densité nulle à l'infini.

Il faudra également s'assurer que la densité de particules ne diverge en aucun point de l'espace. Si tel est le cas, l'annulation d'une constante d'intégration doit lever cette impossibilité physique.

Les conditions aux limites peuvent aussi imposer la densité de courant de particules :

- densité de courant nulle sur une paroi imperméable ;
- densité imposée par l'injection de particules ;
- continuité de la densité de courant à l'interface entre deux milieux (obtenu en annulant l'épaisseur du volume à l'interface).

**Remarque** : on pourra également parfois être amené à supposer un "contact parfait" à l'interface entre deux milieux, c'est à dire une perméabilité totale de l'interface et donc une égalité des densités de particules de part et d'autre de cette interface.