

Chapitre IV

Écriture infinitésimale des principes de la thermodynamique

Pré-requis

- Thermodynamique de 1^{ère} année

Objectifs

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

On définit deux types de variables :

- **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 tout 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 :

- **Transformation fermée ou cyclique** : états initial et final identiques ;
- **Transformation ouverte** : états initial et final différents ;
- **Transformation quasistatique** : suite d'états d'équilibre (très proches) internes du système (le milieu extérieur peut ne pas être en équilibre avec le système) ;
- **Transformation réversible** : suite continue d'états d'équilibre du système, le milieu extérieur étant en permanence en équilibre avec le système ;
- **Transformation adiabatique** : le système n'échange pas d'énergie thermique avec le milieu extérieur.
Causes possibles d'une transformation adiabatique : système thermiquement isolé, système subissant une transformation plus rapide que les échanges thermiques ;
- **Transformation monobare** : transformation au cours de laquelle la pression exercée par le milieu extérieur reste constante ;
- **Transformation isobare** : la pression du système reste constante au cours de la transformation ;
- **Transformation monotherme** : la transformation s'effectue à température extérieure constante ;
- **Transformation isotherme** : la température du système reste constante au cours de la transformation ;
- **Transformation isochore** : le volume du système reste constant au cours de la transformation.

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 :

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

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

Représentation du diagramme d'Amagat pour SF_6 (gaz réel)

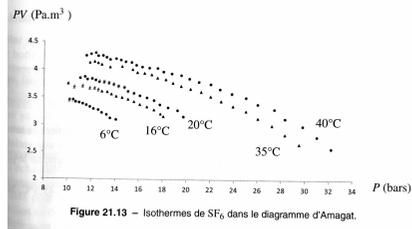


Figure 21.13 – Isothermes de SF_6 dans le diagramme d'Amagat.

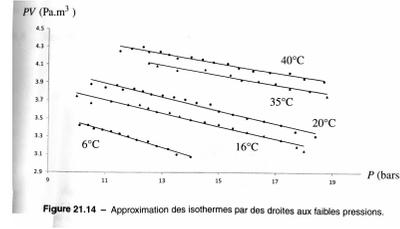


Figure 21.14 – Approximation des isothermes par des droites aux faibles pressions.

Diagramme de Clapeyron $P = f(V)$

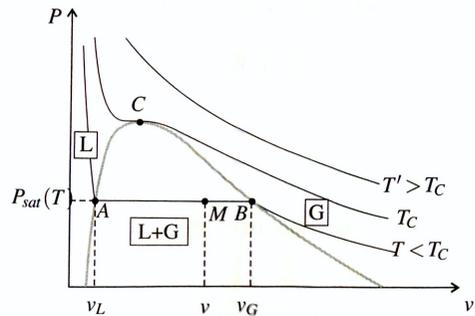
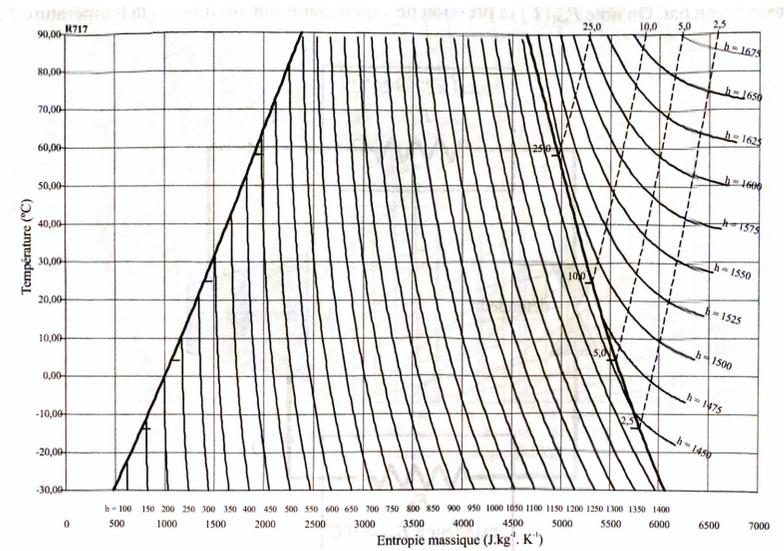


Figure 21.23 – Diagramme de Clapeyron ($P > P_r$, et $T > T_r$).

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 ρ 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 $p_i V = n_i RT$.

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 :

- δW : la **quantité élémentaire** de travail reçu par le système (hors actions mécaniques conservatives) ;
- δQ : 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 :

$$\delta W = -PdV$$

et

$$W_{AB} = \int_A^B -PdV$$

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^{ère} 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 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^{ème} 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 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 γ 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 sait que : $dH = dU + d(PV) = dU + nRdT$; donc, pour un gaz parfait : $C_p - C_v = nR$. On définit par ailleurs le coefficient γ tel que : $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$. Nous obtenons plusieurs expressions liant les différentes formes des capacités thermiques :

$C_v = \frac{nR}{(\gamma - 1)}$	$C_p = \frac{\gamma nR}{(\gamma - 1)}$
$C_{mv} = \frac{R}{(\gamma - 1)}$	$C_{mP} = \frac{\gamma R}{(\gamma - 1)}$
$c_v = \frac{R}{M(\gamma - 1)}$	$c_p = \frac{\gamma R}{M(\gamma - 1)}$

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

Expressions de ΔU et ΔH

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	cuivre
Capacité thermique massique (en $\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$)	4,18	2,46	2,06	0,385

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** :

$$PV^\gamma = cste$$

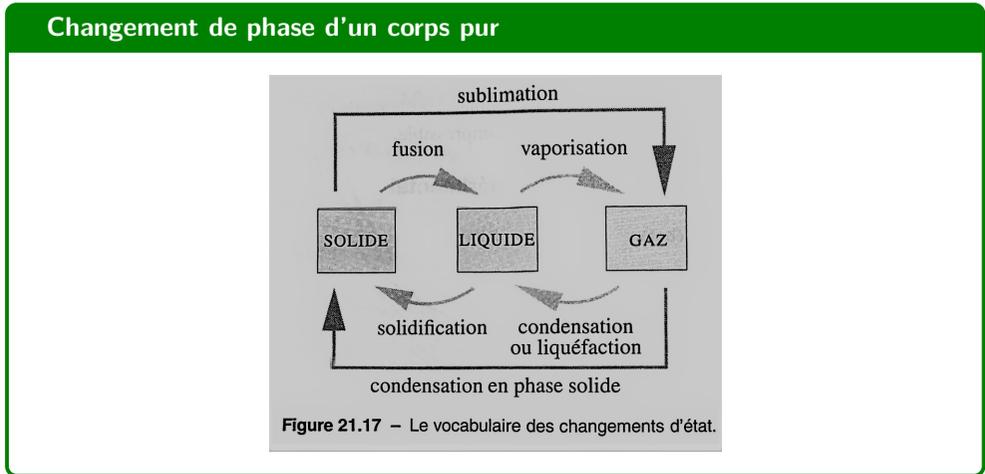
ou, de manière équivalente, à partir de la relation des GP : $TV^{(\gamma-1)} = cste$ et $T^\gamma P^{(1-\gamma)} = cste$.

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

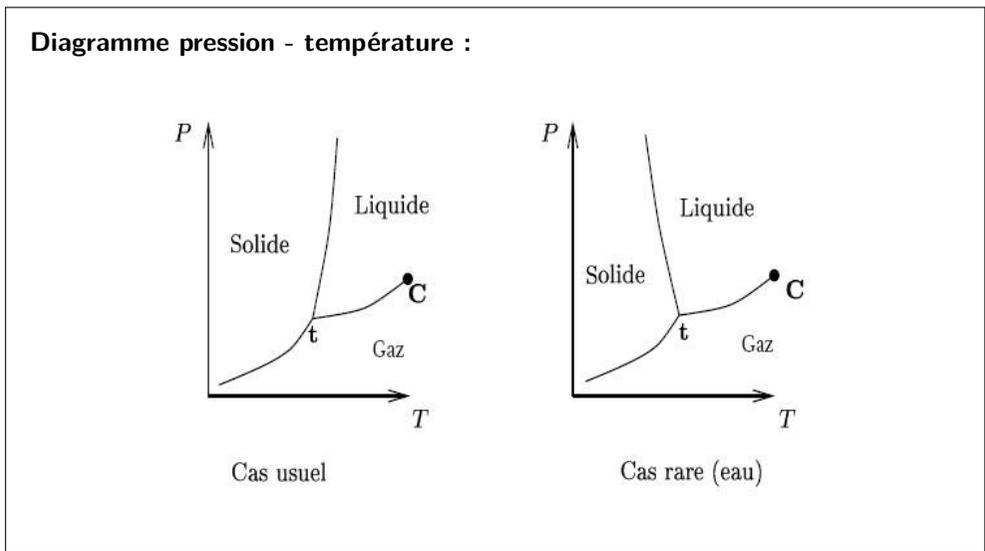
$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

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

IV.5.1 Vocabulaire du changement de phase



IV.5.2 Diagramme d'équilibre



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 :

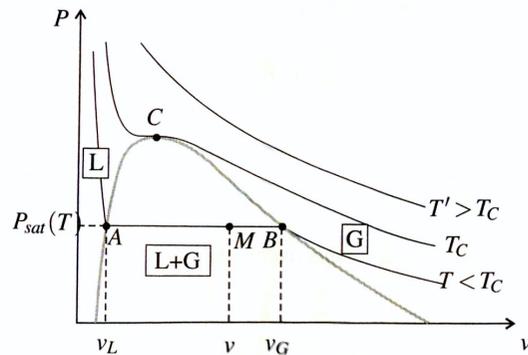


Figure 21.23 – Diagramme de Clapeyron ($P > P_T$, et $T > T_T$).

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 : $\Delta H = m L_{vap}(T)$

— pour une liquéfaction : $\Delta H = -m L_{vap}(T)$

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 : $\Delta S = \frac{Q}{T_{eb}} = \frac{\Delta H}{T_{eb}} = \frac{m L_{vap}(T)}{T_{eb}}$

— pour une liquéfaction : $\Delta S = -\frac{m L_{vap}(T)}{T_{eb}}$

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 :

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

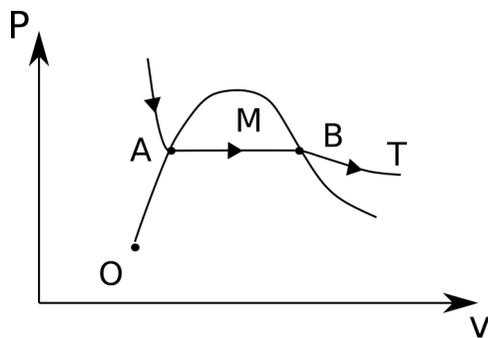
$$- \Delta S = S_M - S_A = \frac{mx_g L_{vap}(T)}{T}$$

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 reprendre 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 :

$$- \Delta H = mc(T_A - T_O) + mx_g L_{vap}(T_A);$$

$$- \Delta S = mc \ln \left(\frac{T_A}{T_O} \right) + mx_g \frac{L_{vap}}{T_A}.$$

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 :

$$\Delta U = W + Q = 0 \text{ et } \Delta S = S_{créee} + S_{éch} = S_{créee} + \frac{Q}{T_s} = 0$$

$$\text{avec } S_{créee} \geq 0 \Rightarrow Q \leq 0 \text{ et } W \geq 0.$$

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

$$\Delta U_M = W + Q_c + Q_f = 0 \text{ et } \Delta S_M = S_{\text{créée}} + S_{\text{éch}} = S_{\text{créée}} + \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0$$

$$\text{Or } S_{\text{créée}} \geq 0 \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 : \text{c'est l'inégalité de Clausius.}$$

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 : $W < 0$

Application des deux principes de la thermodynamique :

$$\Delta U_M = 0 \Rightarrow -W = Q_c + Q_f > 0$$

$$\Delta S_M = 0 \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0. \text{ Or : } -\frac{Q_c}{T_f} - \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

En additionnant les deux inégalités on obtient $Q_c \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right)$.

Or $T_f < T_c$ d'où $Q_c > 0$; d'après l'inégalité de Clausius : $Q_f < 0$

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 ρ de la machine par :

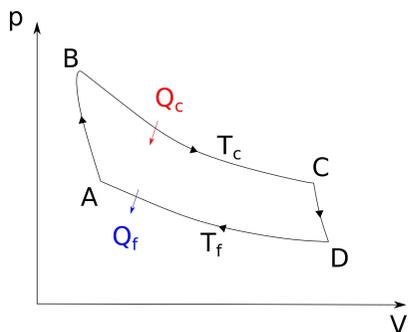
$$\rho = \frac{\text{ce que l'on veut}}{\text{ce que cela coûte}}$$

$$\text{Dans le cas du moteur : } \rho = \left| \frac{W}{Q_c} \right| = -\frac{W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

$$\text{Or, nous savons que } \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0, \text{ donc } -\frac{Q_c}{T_c} \geq \frac{Q_f}{T_f} \Rightarrow \frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}, \text{ d'où } \rho \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

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**.

$$W > 0 \text{ donc } Q_c + Q_f < 0 \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

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** : intérieur du réfrigérateur contenant les denrées à maintenir au froid ;
- **Source chaude** : air de la pièce contenant la machine ;
- **Système** : fluide caloporteur ; il reçoit de l'énergie de la source froide et fournit de l'énergie vers l'extérieur.

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 :

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

$$e = \frac{Q_f}{W} \text{ avec } W > 0 \text{ et } Q_f > 0. \text{ Or : } W = -Q_c - Q_f \text{ donc } e = \frac{-1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}} \text{ Or}$$

$$\frac{Q_c}{Q_f} \leq -\frac{T_c}{T_f} \text{ selon l'inégalité de CLAUSIUS, donc :}$$

$$e \leq \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

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

Exemple : systèmes à condensation (frigidaire).

Pompe à chaleur

- **Source froide** : air extérieur ou grande étendue d'eau (lac...);
- **Source chaude** : habitation à chauffer ($Q_c < 0$);
- **Système** : fluide caloporteur.

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 :

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

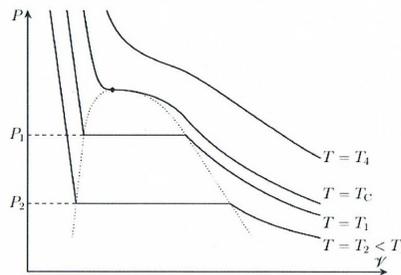
Exercice : Montrer que l'efficacité d'une pompe à chaleur respecte l'inégalité :

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

$$\text{On a : } e = -\frac{Q_c}{W} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}; \text{ or : } 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \geq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

$$\text{Donc : } e \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

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 : $dh = c dT$ 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 ;
- δW la quantité élémentaire de travail échangé lors de la transformation (grandeur algébrique) ;
- δQ 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 δ (exemple : δW , δQ).

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 (1^{ère} loi de JOULE) : $dU = C_v dT$
- pour une phase condensée : $dU = C dT$

Variation élémentaire d'enthalpie

- pour un gaz parfait (2^{nde} loi de JOULE) : $dH = C_p dT$
- pour une phase condensée : $dH = C dT$

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 :

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

avec :

- δS_{ech} l'entropie élémentaire échangé par le système ;
- δS_{cr} l'entropie élémentaire créée lors de la transformation.

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 $dS > \delta S_{ech}$ avec $\delta S_{ech} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_{si}}$ avec δQ_i l'énergie thermique reçue par le système de la part du i -ème 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 Principes de la thermodynamique en système ouvert : 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 échanges de matière. Afin d'étudier les systèmes ouverts et d'appliquer les lois connues, nous allons présenter une méthodologie permettant de ramener ces systèmes à des systèmes fermés. En description eulérienne, les bilans (d'énergie, de quantité de mouvement...) sont faits sur des volumes nommés volumes de contrôle.

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

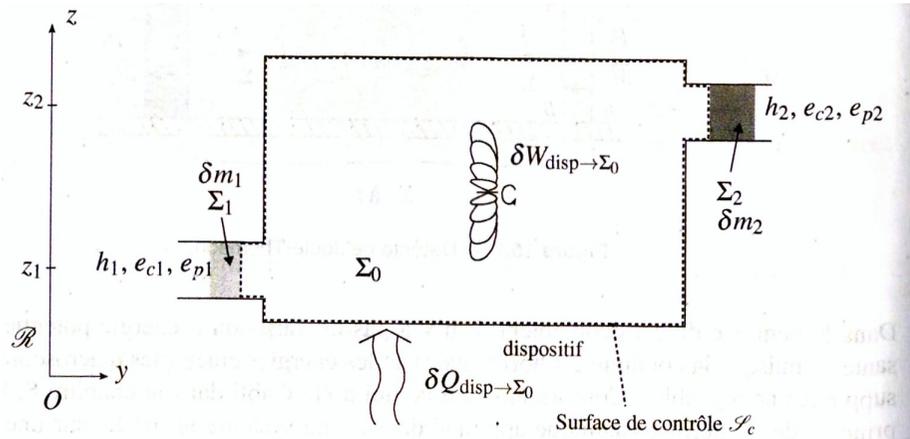
Cas général

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 :

- $\Sigma_0(t)$ est constitué du fluide présent dans le volume de contrôle à l'instant t ;
- Σ_1 est le fluide qui entre dans le volume de contrôle entre t et $t + dt$;
- Σ_2 est le fluide qui en sort dans le même intervalle de temps.

Schéma du système ouvert étudié



La surface de contrôle \mathcal{S}_c , représentée en pointillés sur la figure ci-dessous, est indéformable dans le référentiel d'étude, de même que le volume qu'elle délimite.

La surface \mathcal{S}_c permet de définir un système fermé Σ^* , constitué à l'instant t de $\Sigma_1 \cup \Sigma_0(t)$, et à $t + dt$, de $\Sigma_0(t + dt) \cup \Sigma_2$.

Notations :

- δV_1 ; δm_1 : volume et masse de Σ_1 ;
- δV_2 ; δm_2 : volume et masse de Σ_2 ;
- P_1 et P_2 : pressions des fluides en Σ_1 et Σ_2 ;
- δW_p : travail des forces de pression exercées par les deux éléments Σ_1 et Σ_2 ; également nommé travail de transvasement;
- δW_u : travail utile reçu pendant dt par Σ_0 (travail d'éléments actifs : turbines, hélices...);
- δQ : transfert thermique reçu par Σ_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 !):

Le premier principe de la thermodynamique appliqué dans le référentiel d'étude R au système fermé Σ^* sur une durée dt est :

$$dU_{\Sigma^*} + dE_{c\Sigma^*} + dE_{p\Sigma^*} = \delta W_p + \delta W_u + \delta Q$$

$dE_{c\Sigma^*}$ et $dE_{p\Sigma^*}$ sont les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle du système.

On détaille les contributions de chaque terme :

— $dU_{\Sigma^*} = U_{\Sigma^*}(t + dt) - U_{\Sigma^*}(t) = (U_{\Sigma_0}(t + dt) + U_2) - (U_{\Sigma_0}(t) + U_1)$ avec U_1 et U_2 les énergies internes des deux systèmes Σ_1 et Σ_2 . À partir des énergies internes massiques $U_i = \delta m_i u_i$, on obtient, en appelant $U_{\Sigma_0} = U_0$:

$$dU_{\Sigma^*} = dU_0 + \delta m_2 u_2 - \delta m_1 u_1$$

— $dE_{c\Sigma^*} = (\delta m_2 e_{c2} + E_{c0}(t + dt)) - (\delta m_1 e_{c1} + E_{c0}(t)) = dE_{c0} + \delta m_2 e_{c2} - \delta m_1 e_{c1}$

— $dE_{p\Sigma^*} = (\delta m_2 e_{p2} + E_{p0}(t + dt)) - (\delta m_1 e_{p1} + E_{p0}(t)) = dE_{p0} + \delta m_2 e_{p2} - \delta m_1 e_{p1}$

— $\delta W_p = P_1 \delta V_1 - P_2 \delta V_2$

Ainsi :

$$\begin{aligned} dU_0 + dE_{c0} + dE_{p0} + \delta m_2 (u_2 + e_{c2} + e_{p2}) - \delta m_1 (u_1 + e_{c1} + e_{p1}) \\ = P_1 \delta V_1 - P_2 \delta V_2 + \delta W_u + \delta Q \end{aligned}$$

On remarque que $\delta m_1 u_1 + P_1 \delta V_1 = \delta m_1 h_1$, où h est l'enthalpie massique. Ainsi :

$$dU_0 + dE_{c0} + dE_{p0} + \delta m_2 (h_2 + e_{c2} + e_{p2}) - \delta m_1 (h_1 + e_{c1} + e_{p1}) = \delta W_u + \delta Q$$

Dans le cas d'un **écoulement stationnaire**, les grandeurs étudiées sont indépendantes du temps. La masse de fluide dans Σ_0 est donc constante, ce qui implique que les systèmes Σ_1 et Σ_2 possèdent la même masse : $\delta m_1 = \delta m_2 = \delta m = D_m dt$, en faisant intervenir le débit massique D_m .

Par ailleurs, les variations d'énergie au sein de Σ_0 sont nulles. Il ne reste dans l'expression précédente plus que :

$$\delta m (h_2 - h_1 + e_{c2} - e_{c1} + e_{p2} - e_{p1}) = \delta W_u + \delta Q$$

On définit les quantités $\frac{\delta W_u}{\delta m} = w_u$ le **travail utile massique** (ou **travail massique indiqué**), qui représente le travail reçu par kg de fluide traversant le dispositif, de la part de celui-ci, et $\frac{\delta Q}{\delta m} = q$, le transfert thermique massique, qui représente l'énergie reçue sous forme thermique par kg de fluide traversant le dispositif, de la part de celui-ci.

En notant Δh , Δe_c et Δe_p les variations des grandeurs h , e_c et e_p entre l'entrée et la sortie du dispositif, l'expression précédente devient :

$$\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p = w_u + q$$

Dans le cas où l'énergie potentielle n'est que celle de pesanteur : $e_p = gz + \text{constante}$, (Oz) étant l'axe vertical ascendant.

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 δm de masse s'écoulant dans un système pendant la durée dt . D_m s'exprime en 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 δV 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

Si l'écoulement s'effectue avec un débit massique D_m , le premier principe en système ouvert peut se réécrire sous la forme :

$$D_m (\Delta h + \Delta e_c + \Delta(gz)) = P_u + P_{th}$$

avec $P_u = D_m w_u$ la puissance utile, et $P_{th} = D_m w_{th}$ la puissance thermique.

Généralisation

Cas de N entrées et M sorties

Dans le cas où N entrées et M sorties sont présentes, le bilan de puissance s'écrit :

$$\sum_i^N D_{me,i} (h_i + e_{c,i} + e_{p,i}) = \sum_j^M D_{ms,j} (h_j + e_{c,j} + e_{p,j}) + P_u + P_{th}$$

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 !)

On reprend le schéma du système étudié précédemment (démonstration du premier principe industriel).

Soient s_1 et s_2 les entropies massiques des systèmes Σ_1 et Σ_2 . On applique le second principe de la thermodynamique au système fermé Σ^* sur une durée dt :

$$dS^* = \delta S_e + \delta S_c$$

avec δS_e la quantité élémentaire d'entropie échangée lors du passage du fluide.

Ainsi :

$$dS^* = S_{\Sigma^*}(t + dt) - S_{\Sigma^*}(t) = (S_{\Sigma_0}(t + dt) + \delta m_2 s_2) - (S_{\Sigma_0}(t) + \delta m_1 s_1)$$

et donc :

$$dS_0 + \delta m_2 s_2 - \delta m_1 s_1 = \delta S_e + \delta S_c$$

Or, dans le cas d'un écoulement stationnaire, $dS_0 = 0$ et $\delta m_2 = \delta m_1 = \delta m$; la relation précédente devient donc :

$$\Delta s = s_2 - s_1 = s_e + s_c$$

avec $s_e \delta m = \delta S_e$ l'entropie massique reçue par le fluide lors de la traversée du dispositif, et $s_c \delta m = \delta S_c$ l'entropie massique créée dans le dispositif.

On retiendra donc que lorsqu'un fluide en écoulement stationnaire traverse un dispositif lui fournissant une entropie massique s_e , avec une création d'entropie massique s_c , le second principe s'écrit $\Delta s = s_e + s_c$.

Généralisation

Cas de N entrées et M sorties

Dans le cas où N entrées et M sorties sont présentes, le bilan de puissance s'écrit :

$$\sum_i^N D_{me,i} s_i = \sum_j^M D_{ms,j} s_j + \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_c}{dt}$$

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. Exploiter la continuité de la température pour un contact thermique parfait. Utiliser la relation de Newton (fournie) à l'interface solide-fluide.
Régime stationnaire, ARQS	
Résistance ou conductance thermique.	Définir la notion de résistance thermique par analogie avec l'électrocinétique et énoncer les conditions d'application de l'analogie. Établir l'expression de la résistance thermique d'un cylindre calorifugé latéralement. 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. Établir l'analogie avec un circuit électrique RC .
Ondes thermiques	
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. 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

Modalités de transfert thermique

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

- La **conduction thermique**, ou **diffusion thermique**, est un phénomène de propagation de l'énergie thermique de proche en proche, des zones de haute température aux zones de basse température. La conduction s'effectue sans mouvement macroscopique apparent : c'est un phénomène microscopique. elle est à rapprocher de la diffusion de particules vu dans le chapitre précédent. La conduction thermique est un moyen de transfert d'énergie privilégié dans les **milieux solides** ;
- La **convection thermique** est un moyen de transfert de l'énergie thermique lorsqu'un fluide (gaz ou liquide) est chauffé : sa densité diminue, entraînant une ascension du fluide chaud et une descente du fluide froid vers la source de chaleur. Ce fluide se réchauffe à son tour, s'élève, tandis que le fluide précédemment chaud se refroidit et redescend vers la source chaude pour se réchauffer etc. Dans ce mouvement d'ensemble, macroscopique, s'observe des structures caractéristiques **comme des cellules de convection** ;
- Le **rayonnement** est le troisième et dernier moyen de transporter de l'énergie. Une onde électromagnétique se propage et transporte de l'énergie, modélisée par le vecteur de Poynting. Ces ondes sont par exemple les ondes infra-rouges issues du Soleil ou d'un feu.

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 ϕ est la puissance thermique traversant une surface S :

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

où $d\vec{S}$ 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 ϕ

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

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \vec{\nabla} T$$

où T est la température locale du système, et λ un coefficient nommé **coefficient de conductivité thermique**.

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, supra-conductivité...).

Unité et valeurs numériques de λ

Étant donné que la température s'exprime en K , $\vec{\nabla} T$ s'exprime en $K.m^{-1}$. Ainsi, la conductivité thermique λ 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° C, on peut noter les valeurs suivantes pour quelques espèces typiques :

espèce	air (g)	eau (ℓ)	polystyrène expansé (s)	verre	béton	acier	Al	Cu
λ	0,026	0,61	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,6 à 2	0,92	16	237	401

La dépendance de λ 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.

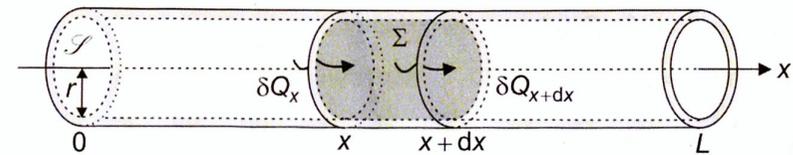
On introduit alors le concept de **champ de température** $T(M, T)$, la température du sous-système centré sur le point M à la date t .

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 ρ est la masse volumique du sous-système.

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

On considère un sous-système Σ , 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 (Σ)



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 Σ , que l'énergie interne massique $u(x, t)$ et le courant thermique $j_{th}(x, t)$ sont liés par :

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

Appliquons le premier principe de la thermodynamique au système Σ :

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

En ne considérant aucun mouvement macroscopique et aucune interaction potentielle extérieure au système, et en notant que le sous-système étant indéformable, $\delta W = 0$, il vient :

$$dU = \delta Q$$

Nous pouvons noter $u(x, t)$ l'énergie interne massique du sous-système : $U(x, t) = u(x, t)\rho d\tau$. La variation élémentaire d'énergie interne entre les instants t et $t + dt$ est donnée par :

$$dU = U(x, t + dt) - U(x, t) = [u(x, t + dt) - u(x, t)]\rho d\tau$$

soit :

$$dU = \frac{\partial u}{\partial t}(x, t) dt \rho d\tau$$

Par ailleurs, Σ reçoit un flux thermique positif en x et un flux thermique négatif en $x + dx$. Le transfert thermique élémentaire s'écrit ainsi :

$$\delta Q = \phi(x, t) - \phi(x + dx, t) = j_{th}(x, t)Sdt - j_{th}(x + dx, t)Sdt$$

soit

$$\delta Q = -\frac{\partial j_{th}}{\partial x}(x, t)Sdxdt$$

Au final, le premier principe de la thermodynamique devient :

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

soit

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

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 :

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

Nous cherchons à obtenir une équation d'évolution de la température du sous-système en fonction de x et de t . Pour cela, il nous faut exprimer les grandeurs $u(x, t)$ et $j_{th}(x, t)$ en fonction de T .

L'énergie interne massique $u(x, t)$ est liée à T par la capacité thermique massique à volume constant, c_v pour un gaz parfait (cf. 1^{ère} loi de Joule) ou c pour une phase condensée : $du = c_v dT$ donc $\frac{\partial u}{\partial t} = c_v \frac{\partial T}{\partial t}$.

Le courant de diffusion thermique $j_{th}(x, t)$ est lié à T par la loi de Fourier : $j_{th}(x, t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$, donc $\frac{\partial j_{th}}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$.

Ainsi, l'équation de la continuité devient l'équation de la diffusion :

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

soit

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

où l'on introduit la **diffusivité thermique** $D_{th} = \frac{\lambda}{\rho c_v}$.

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 $m^2 \cdot s^{-1}$ (à savoir démontrer !)

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 $W \cdot m^{-3}$.

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 γ 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 (Σ) défini précédemment :

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

On reprend le bilan spatial d'énergie :

$$\delta Q = -\frac{\partial j_{th}}{\partial x}(x, t) S dx dt + P_v S dx dt$$

et l'équation de la continuité devient :

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial j_{th}}{\partial x} + P_v$$

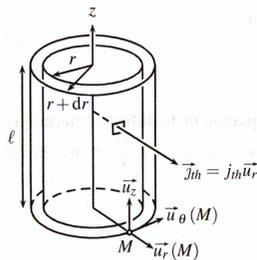
L'équation de la diffusion s'exprime alors de la manière suivante :

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

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 (Σ)

Le système étudié est le système Σ constitué par la matière contenue dans une couronne cylindrique de hauteur h , comprise entre les rayons r et $r+dr$, de volume $d\tau = 2\pi r dr h$.

Σ 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 :

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

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

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

Puisque le système est immobile et indéformable, le premier principe appliqué au système Σ donne : $dU = \delta Q$

De la même manière qu'en géométrie cartésienne, la variation élémentaire d'énergie interne entre les instants t et $t + dt$ peut s'écrire sous la forme :

$$dU = \rho c_v dt \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) d\tau$$

Le bilan de flux thermique nécessite de prendre en compte les surfaces des cylindres coaxiaux de rayons r , $S_r = 2\pi r h$ et $r + dr$, $S_{r+dr} = 2\pi(r + dr)h$. Du fait de l'orientation des flux choisie ici, le volume délimité par ces cylindres reçoit un flux

thermique en r et perd un flux thermique en $r + dr$; en incluant la présence de la source thermique, le transfert thermique élémentaire devient :

$$\delta Q = \phi(r, t)dt - \phi(r + dr, t) + P_v d\tau dt$$

$$\Rightarrow \delta Q = j_{th}(r, t)2\pi r h dt - j_{th}(r + dr, t)2\pi(r + dr)h dt + P_v d\tau dt$$

En développant au premier ordre (cf. chapitre diffusion de particules) :

$$\delta Q = -2\pi h dt \frac{\partial(rj_{th})}{\partial r}(r, t)dr + P_v 2\pi r dr h dt$$

Le premier principe appliqué à Σ entre t et $t + dt$ devient donc :

$$\rho c_v dt \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) d2\pi r dr h = -2\pi h dt \frac{\partial(rj_{th})}{\partial r}(r, t)dr + P_v 2\pi r dr h dt$$

soit, en divisant par $2\pi r dr h dt$:

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

En utilisant la loi de Fourier, on obtient l'équation de la diffusion en coordonnées cylindriques :

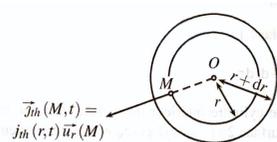
$$\frac{\partial T}{\partial t}(r, t) = \frac{\lambda}{\rho c_v} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r}(r, t) \right) + \frac{P_v}{\rho c_v}$$

où l'on peut de nouveau définir $D_{th} = \frac{\lambda}{\rho c_v}$.

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 (Σ)

Le système étudié est le système (Σ) 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 (Σ), immobile et indéformable.

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

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

Le calcul de dU est le même que lors des deux cas précédents : $dU = \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} dt d\tau$

Le bilan de flux thermique nécessite de prendre en compte les surfaces des sphères concentriques de rayons r , $S_r = 4\pi r^2$ et $r + dr$, $S_{r+dr} = 4\pi(r + dr)^2$. Du fait de l'orientation des flux choisie ici, le volume délimité par ces sphères reçoit un flux thermique en r et perd un flux thermique en $r + dr$; en incluant la présence de la source thermique, le transfert thermique élémentaire devient :

$$\delta Q = \phi(r, t)dt - \phi(r + dr, t) + P_v d\tau dt$$

soit

$$\delta Q = j_{th}(r, t)4\pi r^2 dt - j_{th}(r + dr, t)4\pi(r + dr)^2 dt + P_v d\tau dt$$

En développant au premier ordre (cf. chapitre diffusion de particules) :

$$\delta Q = -4\pi dt \frac{\partial(r^2 j_{th})}{\partial r}(r, t)dr + P_v 4\pi r^2 dr dt$$

Le premier principe appliqué à Σ entre t et $t + dt$ devient donc :

$$\rho c_v dt \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) d4\pi r^2 dr = -4\pi dt \frac{\partial(r^2 j_{th})}{\partial r}(r, t)dr + P_v 4\pi r^2 dr dt$$

soit, en divisant par $4\pi r^2 dr dt$:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 j_{th})}{\partial r}(r, t) + P_v$$

En utilisant la loi de Fourier, on obtient l'équation de la diffusion en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial T}{\partial t}(r, t) = \frac{\lambda}{\rho c_v} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r}(r, t) \right) + \frac{P_v}{\rho c_v}$$

où l'on peut de nouveau définir $D_{th} = \frac{\lambda}{\rho c_v}$.

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 $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{th}$ (également écrit $\text{div}(\vec{j}_{th})$) 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 ;
- τ : la durée caractéristique du processus de diffusion.

Ordres de grandeur du processus de diffusion

L et τ sont liés par la relation :

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

Démonstration :

En l'absence de termes sources :

$$\frac{\partial T}{\partial t} \simeq \frac{T}{\tau} \quad \text{et} \quad D_{th} \Delta(T) \simeq D_{th} \frac{T}{L^2}$$

D'où :

$$\frac{T}{\tau} \simeq D_{th} \frac{T}{L^2} \quad \text{et} \quad L \simeq \sqrt{D\tau}$$

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 $D_{th,p} \simeq 2.10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

On obtient, avec la relation précédente, un temps $\tau \simeq 500 \text{ s}$ soit environ 8 minutes pour l'acier et 800 minutes pour le bambou !

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 : Changer t en $-t$ modifie l'équation de la diffusion. Celle-ci n'est donc pas invariante du temps : la diffusion thermique est donc également un phénomène irréversible.

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 :

En reprenant l'exemple développé précédemment de la diffusion avec une seule coordonnée cartésienne, la variation élémentaire d'énergie interne devient nulle :

$$dU = 0$$

Or, selon le premier principe de la thermodynamique, cette variation est liée au transfert élémentaire d'énergie thermique $\delta Q = \phi(x, t)dt + \phi(x + dx, t)dt$. Ainsi, puisqu'en régime stationnaire le flux ne dépend pas du temps, il vient :

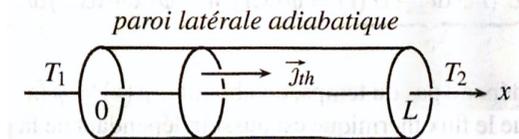
$$\phi(x, t) = -\phi(x + dx, t)$$

soit l'égalité des flux en valeur absolue. Ce raisonnement est valable de proche en proche le long de l'axe (Ox) : le flux est alors aussi indépendant de la position x dans le milieu ; il se conserve.

On démontre le même résultat en coordonnées cylindriques et sphériques pour lesquelles $\phi(r) = -\phi(r + dr)$: le flux est indépendant de la coordonnée radiale r , il se conserve.

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.

On cherche à déterminer la température dans le cylindre, notée $T(x)$. Deux méthodes existent pour trouver ce résultat :

Résolution de l'équation de diffusion thermique

En régime stationnaire :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \text{donc} \quad \frac{d^2 T}{dx^2} = 0$$

Après intégration, il vient : $T(x) = aT + b$ où a et b sont des constantes réelles.

En prenant en compte les conditions aux limites :

$$T(0) = T_1 \quad \text{et} \quad T(L) = T_2$$

il vient : $T(x) = (T_2 - T_1)\frac{x}{L} + T_1$ En notant que, selon la loi de FOURIER, $j_{th} = -\lambda \frac{dT}{dx} = -(T_2 - T_1)\frac{\lambda}{L} = \text{constante}$, on peut écrire que le flux thermique dans le

cylindre vaut :

$$\phi = j_{th} \cdot S = (T_1 - T_2) \frac{\lambda S}{L}$$

Application de la conservation du flux

Nous avons montré qu'en régime indépendant du temps, sans termes sources, le flux thermique se conserve. Ainsi : $\phi = \iint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} = j_{th} \cdot S = -\lambda \frac{dT}{dx} S$

$$\text{Ainsi : } \frac{dT}{dx} = -\frac{\phi}{\lambda S}$$

$$\text{Après intégration entre 0 et } x : T(x) - T_1 = -\frac{\phi}{\lambda S} x$$

Le flux thermique est déterminé à l'aide de la valeur de T en L , T_2 : $\phi = (T_1 - T_2) \frac{\lambda S}{L}$ d'où le résultat :

$$T(x) = (T_2 - T_1) \frac{x}{L} + T_1$$

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 ϕ sont liées par une relation simple :

$$(T_1 - T_2) = \frac{L}{\lambda S} \phi$$

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

$$R_{th} = \frac{L}{\lambda S}$$

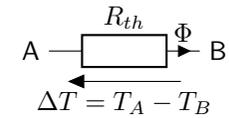
Définition : résistance thermique

En **régime indépendant du temps et en l'absence de sources thermiques**, un matériau soumis à la différence de température $\Delta T = T_1 - T_2$ et traversé par le flux thermique ϕ peut être modélisé par une résistance thermique R_{th} telle que :

$$\Delta T = R_{th} \phi$$

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 λ .

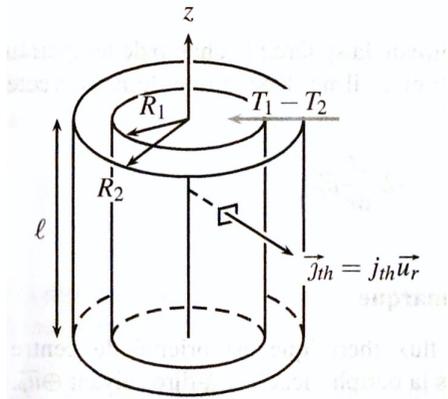
Géométrie cylindrique

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

Expression du vecteur densité de courant de diffusion thermique :

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \frac{dT}{dr} \vec{u}_r$$

Résistance thermique en géométrie cylindrique :



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

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

soit, après intégration :

$$T_2 - T_1 = -\frac{\phi}{2\pi\lambda} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)$$

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

$$T_1 - T_2 = \frac{\phi}{2\pi\lambda} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \quad \text{donc} \quad \boxed{R_{th} = \frac{1}{2\pi\lambda} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$$

Remarque : il faut savoir redémontrer ce résultat !

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

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

Remarque : la différence de température est bien opposée au flux, tout comme la différence de potentiel ΔV 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 θ et φ : $T = T(r, t)$. La seule différence avec précédemment revient à l'expression de la surface traversée par le flux ϕ , 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 ϕ 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 :

En effet, selon la loi de NEWTON, le flux thermique à travers l'interface est donné par :

$$\phi = hS(T_1 - T_2) \quad \text{soit} \quad R_{th} = \frac{1}{hS}$$

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 λ_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 :

$$R_{th,tot} = 2R_v + R_a = 2\frac{e}{\lambda_v S} + \frac{e}{\lambda_a S} = \frac{e}{\lambda_v S} \left(2 + \frac{\lambda_v}{\lambda_a} \right) \simeq 10^2 R_v$$

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

L'ajout de l'air entre les deux parois multiplie par près de 100 la résistance thermique de la vitre : ceci permet de diminuer d'un facteur 100 les pertes thermiques.

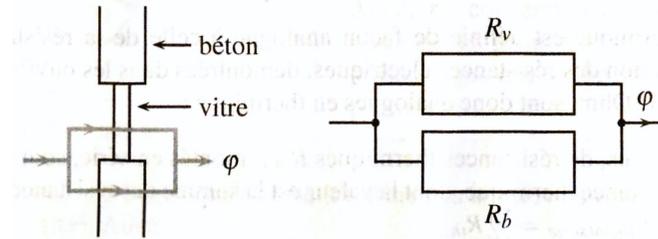
En parallèle

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 $\lambda_b = 9,2 \cdot 10^{-1} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, 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 $\lambda_v = 1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.



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

Sans lucarne : $R_b = \frac{L_b}{S_b \lambda_b} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ K.W}^{-1}$. Avec la lucarne, l'ensemble a une résistance thermique :

$$\frac{1}{R_{th,tot}} = \frac{1}{R_{béton}} + \frac{1}{R_{vitre}} = \frac{\lambda_b(S_b - a^2)}{L_b} + \frac{\lambda_v a^2}{L_v} \quad \text{soit} \quad R_{th,tot} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ K.W}^{-1}$$

soit une augmentation des pertes de près de 25%.

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 Δt 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 Δt , la température passe de T_1 à T_1' et qu'il faut attendre un certain temps τ pour retrouver l'état d'équilibre décrit

par :

$$T(x, \infty) = (T_2 - T_1) \frac{x}{L} + T_1$$

Le temps τ 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 ℓ et de diffusivité thermique D_{th} , est très inférieur au temps caractéristique Δt 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**.

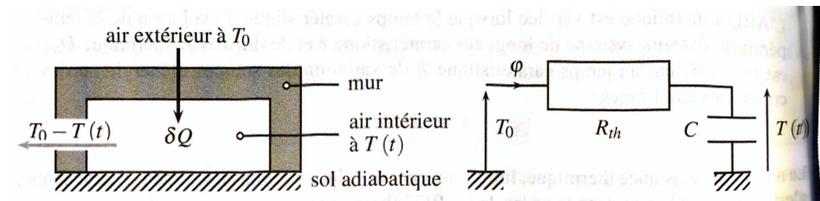
Exemple : Déterminer l'évolution thermique journalière d'un bâtiment en béton, murs de $L = 7$ cm d'épaisseur, capacité thermique volumique $c = \rho c_{massique} = 2,5 \cdot 10^3$ kJ.K⁻¹.m⁻³ et de conductivité $\lambda = 9,2 \cdot 10^{-1}$ W.m⁻¹.K⁻¹. Idem avec $L' = 30$ cm.

On a : $D_{th} = \frac{\lambda}{c} = 3,7 \cdot 10^{-7}$ m².s⁻¹ donc $\tau = 1,3 \cdot 10^4$ s \simeq 4 heures, et $\tau' = 2,4 \cdot 10^5$ s \simeq 3 jours.

Ainsi, pour des variations de température durant 24 heures, l'ARQS s'applique dans le premier cas. En revanche, il ne peut pas s'appliquer dans le deuxième cas car le processus de diffusion est trop lent devant la variation de température ; l'isolation thermique, dans ce deuxième cas, est bien meilleure que dans le premier.

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 :

$$dU = CdT = \delta Q$$

Equation différentielle sur la température :

$$\text{Or : } \delta Q = \phi dt = \frac{T_0 - T(t)}{R_{th}} dt$$

Ainsi :

$$R_{th} C \frac{dT}{dt} + T(t) = T_0$$

On reconnaît un système thermique du premier ordre de constante de temps $R_{th} C$:

$$T(t) = T_0 + (T(0) - T_0) e^{-\frac{t}{R_{th} C}}$$

Système analogue à un circuit électrique

$$u_0 - u(t) = Ri(t) \leftrightarrow T_0 - T(t) = R_{th} \phi$$

$$i(t) = C \frac{du(t)}{dt} \leftrightarrow \phi = C \frac{dT(t)}{dt}$$

car $dU = CdT = \delta Q = \phi dt$

Rôle des différents composants ?

Air : élément de stockage d'énergie ; parois : élément de résistance au transfert thermique = circuit RC de premier ordre.

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. Équation de diffusion.	Établir l'équation locale de bilan de particules avec ou sans terme source. Établir l'équation de diffusion. 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

La **diffusion de particules** est un phénomène de déplacement de la matière à l'échelle microscopique : les molécules se déplacent de proche en proche dans leurs milieux respectifs (air ou eau), sans mouvement macroscopique apparent.

La diffusion s'effectue des zones où les particules sont **les plus concentrées vers les zones les moins concentrées**.

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

La **convection de particules** est un phénomène de déplacement de la matière à l'échelle macroscopique : les particules sont entraînées par le mouvement global d'un fluide.

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

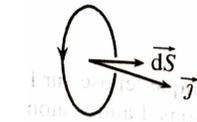
On cherche à déterminer le nombre de particules δN qui se déplace d'un point à un autre d'un milieu physique. Il est naturel de définir un vecteur afin de donner à la fois une direction, un sens et une valeur à ce déplacement : ce vecteur est nommé **vecteur densité de courant de particules**, et est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

Définition : Vecteur densité de courant de particules

Le vecteur \vec{j}_N est défini comme le nombre de particules δN qui traversent une surface orientée $d\vec{S}$ pendant la durée dt :

$$\delta N = d\vec{S} \cdot \vec{j}_N dt$$

On note que \vec{j}_N a pour unité $m^{-2} \cdot s^{-1}$, compte-tenu du fait que δN soit sans dimensions.



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 δQ par la quantité de particules δN .

VI.2.2 Débit de particules

Définition : Débit de particules

Le débit de particules, noté D , est la quantité de particules traversant une surface par unité de temps. Il s'agit donc d'un **flux de particules**. La relation entre D et \vec{j}_N est :

$$D = \iint_{\Sigma} \vec{j}_N \cdot d\vec{S}$$

où Σ est la section du milieu traversé par le flux de particules.

Ce flux peut être positif (gain de particules dans le système) ou négatif (pertes de particules dans le système).

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} m^3 pour un gaz à 298 K sous 1 bar, et de 10^{-25} m^3 pour un liquide.

Définition : Densité particulaire

On appelle **densité particulaire** la grandeur $n(M, t)$ représentant le nombre de particules δN contenues dans le volume $d\tau$ autour de M , à l'instant t :

$$n(M, t) = \frac{\delta N}{d\tau}$$

$n(M, t)$ s'exprime en m^{-3} .

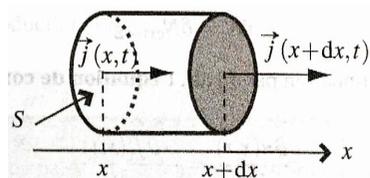
Maintenant que les grandeurs physiques d'intérêt ont été définies, réalisons un bilan de particules dans le volume élémentaire défini précédemment.

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 \vec{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 δN de particules échangée pendant la durée dt est :

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

Le nombre de particules à l'instant t est défini par :

$$\delta N(t) = n(x, t)d\tau = n(x, t)Sdx$$

De même, en $t + dt$:

$$\delta N(t + dt) = n(x, t + dt)Sdx$$

La variation de particules dans le volume $d\tau$ entre ces deux instants est donc :

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

Bilan de particules dans l'espace

Exercice : montrer que la quantité élémentaire δN de particules échangée entre x et $x + dx$ est donnée par :

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

On sait que, par définition du flux de particules (> 0 en x , < 0 en $x + dx$) :

$$d(\delta N) = D(x, t)dt - D(x + dx, t)dt = \iint_S \vec{j}_N(x, t) \cdot d\vec{S}dt - \iint_S \vec{j}_N(x + dx, t) \cdot d\vec{S}dt$$

Puisque \vec{j}_N est uniforme sur toute la section S pour x donné :

La variation de particules entre les positions x et $x + dx$ est donc :

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

Conclusion : équation de la continuité

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

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

La variation de particules au cours du temps doit être exactement égale à la variation de particules dans l'espace entre x et $x + dx$. Ceci implique :

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

soit :

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

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 δN_{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 réaction 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 :

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

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.

On considère un milieu présentant une densité particulaire n non uniforme.

Loi de FICK

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).

Exercice : trouver la dimension de D

D s'exprime comme le rapport de j sur $\frac{\partial n}{\partial x}(x, t)$. Or, j s'exprime en $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $\frac{\partial n}{\partial x}(x, t)$ s'exprime en $\frac{\text{m}^{-3}}{\text{m}} = \text{m}^{-4}$. Au final, D s'exprime en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

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 ₂	H ₂ O	NaCl	saccharose	Al	électrons
Milieu de diffusion	air	air	eau (ℓ)	eau (ℓ)	Cu _(s)	Si _(s)
D (m ² .s ⁻¹)	6, 1.10 ⁻⁵	2, 2.10 ⁻⁵	1, 9.10 ⁻⁹	5, 2.10 ⁻⁶	1, 3.10 ⁻³⁰	3, 6.10 ⁻³
$T(K)$	273	273	298	298	293	298

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 :

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

En injectant la loi de FICK, projetée suivant \mathbf{u}_x , dans l'équation de la continuité, nous obtenons :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial n}{\partial x}(x, t) \right)$$

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

Cette dernière équation, très importante, est appelée **équation de la diffusion**.

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

Equation 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** :

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

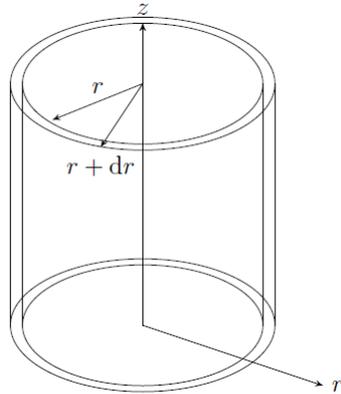
Il n'est cependant pas toujours recommandé de résoudre un problème de diffusion en coordonnées cartésiennes. Il est parfois préférable de traiter les problèmes en coordonnées cylindriques ou sphériques : c'est l'objet des deux prochains paragraphes.

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)

On considère une portion de milieu compris entre deux cylindres coaxiaux, de rayons r et $r + dr$, de longueur h , de volume élémentaire $d\tau = 2\pi r h dr$



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 :

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

Loi de Fick : La loi de FICK s'écrit simplement :

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

où le vecteur \mathbf{u}_r est le vecteur radial de la base cylindrique. Il est important de noter que \mathbf{j}_N est de cette forme car la symétrie du système l'impose (pas de dépendance angulaire ni suivant l'axe (Oz) de n).

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

la relation :

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

Par ailleurs, le volume reçoit algébriquement :

$$\delta N = j_N(r, t) S(r) dt - j_N(r + dr) S(r + dr) dt + p(r, t) d\tau dt$$

En effet, les particules traversent la surface $S(r) = 2\pi r h$ en r et la surface $S(r + dr) = 2\pi(r + dr)h$ en $r + dr$, pendant que d'autres particules sont créées (ou consommées, si $p(r, t) < 0$) dans tout le volume.

En factorisant par $2\pi h$ et en réalisant la même opération à l'aide des différentielles de fonction que précédemment :

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

En égalisant ces deux expressions, il vient donc :

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

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

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

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

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

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 :

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

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

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

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

Par ailleurs, le volume reçoit algébriquement :

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

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

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

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 $4\pi r^2 dr dt$:

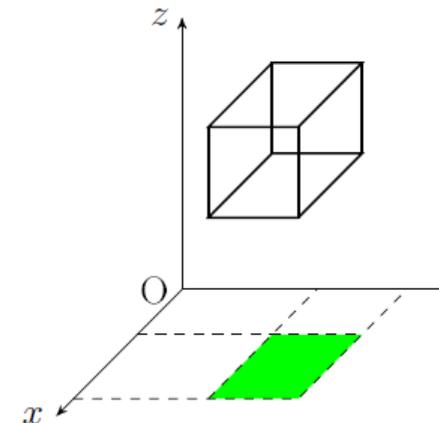
$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 j_N)}{\partial r} (r, t) + p(r, t)$$

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

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

VI.5.5 Généralisation

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



Face	$d\vec{S}$	ϕ_N
avant	$dy dz (-\vec{u}_x)$	$-j_{N,x}(x + dx, y, z) dy dz$
arrière	$dy dz \vec{u}_x$	$j_{N,x}(x, y, z) dy dz$
gauche	$dx dz \vec{u}_y$	$j_{N,y}(x, y, z) dx dz$
droite	$dx dz (-\vec{u}_y)$	$-j_{N,y}(x, y + dy, z) dx dz$
supérieure	$dx dy (-\vec{u}_z)$	$-j_{N,z}(x, y, z + dz) dx dy$
inférieure	$dx dy \vec{u}_z$	$j_{N,z}(x, y, z) dx dy$

Or $j_{N,x}(x + dx, y, z) - j_{N,x}(x, y, z) = \frac{\partial j_{N,x}}{\partial x} dx$ (idem sur y et z) d'où

$$\begin{aligned} \phi_{tot} &= \phi_{avant} + \phi_{arriere} + \phi_{gauche} + \phi_{droite} + \phi_{haute} + \phi_{basse} \\ &= -\frac{\partial j_{N,x}}{\partial x} dx(dy dz) - \frac{\partial j_{N,y}}{\partial y} dy(dx dz) - \frac{\partial j_{N,z}}{\partial z} dz(dx dy) \\ &= -\left(\frac{\partial j_{N,x}}{\partial x} + \frac{\partial j_{N,y}}{\partial y} + \frac{\partial j_{N,z}}{\partial z}\right) dx dy dz = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_N d\tau \end{aligned}$$

avec $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_N$ la divergence du vecteur \vec{j}_N . En coordonnées cartésiennes :

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

Équations généralisées

Soit un système soumis à un processus de diffusion de particules et possédant un terme source de densité volumique de particules p . L'équation de la continuité s'écrit, sous la forme générale :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_N + p$$

De plus, à l'aide de la loi de FICK : $\vec{j}_N = -D\vec{\nabla}n$, l'équation de la diffusion généralisée s'écrit :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta(n) + p$$

avec $\Delta(n)$ le laplacien de n .

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 τ 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 :

$$\frac{\partial n}{\partial t} \simeq \frac{n}{\tau}$$

et

$$\Delta(n) \simeq \frac{n}{L^2}$$

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 $L \simeq 1$ m, $D \simeq 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, il vient $\tau \simeq 10^5$ 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 τ le temps nécessaire pour que le régime de diffusion atteigne son état permanent. La distance L parcourue par les particules pendant la durée τ 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.

