

Thermodynamique

Chapitre 1

Thermodynamique phénoménologique

Thermodynamique phénoménologique

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la thermodynamique phénoménologique afin de poser quelques bases pour la thermochimie notamment en fin de chapitre.

Le début (toute la première partie) sera essentiellement consacrée à des rappels plus ou moins succincts. Dans la deuxième partie nous allons nous intéresser à la notion de potentiels thermodynamiques, notion qui nous amènera à l'introduction de nouvelles fonctions d'état. Enfin, dans la dernière partie, plus courte, nous nous pencherons sur les changements de phase en général et sur le changement liquide \longleftrightarrow vapeur en particulier.

Table des matières

Biographies succinctes	6
I Les deux principes	11
I-1 Approche microscopique	11
I-1·i modèle du gaz parfait monoatomique	11
I-1·ii grandeurs cinétiques	11
I-1·iii lois d'un gaz parfait	11
I-1·iv écarts au modèle	12
I-2 Énoncés des deux principes	12
I-2·i limitations usuelles	12
I-2·ii le premier principe ou principe de conservation	13
énoncé	13
interprétation microscopique	13
bilan	14
I-2·iii le second principe ou principe d'évolution	14
énoncé	14
interprétation microscopique	14
la réversibilité	15
faire un bilan	16
I-3 Les transformations	16
I-3·i les mono	16
I-3·ii les iso	17
I-3·iii les autres	17
I-4 Les transferts énergétiques	17
I-4·i travail	18
I-4·ii transfert thermique	18
I-5 Coefficients	19
I-5·i calorimétriques	19
I-5·ii élastiques	19
I-6 Identité thermodynamique	20
I-6·i fluide / corps thermoélastique	20
I-6·ii identité thermoélastique de base	20
I-6·iii les autres	21
I-7 Les détenteurs	21
I-7·i JOULE – GAY-LUSSAC	21
I-7·ii JOULE – THOMSON	22
I-8 Tout sur les gaz parfaits	22
I-8·i lois fondamentales	22
I-8·ii coefficients calorimétriques	22
I-8·iii bilans	23
énergétique	23
entropique	23
I-8·iv loi de LAPLACE	24
I-9 Machines thermiques	24
I-9·i définition	24
I-9·ii machines dithermes	24
moteur	24
pompe à chaleur	25

	réfrigérateur	26
	cycle de CARNOT	26
I.9.iii	relation de CLAUSIUS	27
II	Les potentiels thermodynamiques	28
II.1	Intérêt	28
II.1.i	exemple en mécanique	28
II.1.ii	critères retenus	28
II.2	Évolution d'un système isolé	29
II.2.i	critère d'évolution	29
II.2.ii	potentiel associé	29
II.3	Évolution monotherme sans équilibre initial	29
II.3.i	critère d'évolution	29
	situation	29
	travail récupérable	30
II.3.ii	idoinoton, début	30
	situation	30
	analyse	31
	travail récupérable	31
II.3.iii	le potentiel F^*	32
II.3.iv	évolution naturelle	32
	problème	33
	analyse	33
	F^*	33
	évolution et équilibre	34
	lecture	34
II.4	Évolution monotherme et monobare sans équilibre initial	34
II.4.i	critère d'évolution	34
	situation	34
	travail maximum	35
II.4.ii	idoinoton, suite et fin	35
	situation	35
	analyse	36
	travail vraiment récupérable	36
II.4.iii	le potentiel G^*	37
II.4.iv	évolution naturelle	37
	problème	37
	analyse	37
	vers l'équilibre	38
	lecture	38
II.5	Évolution monotherme avec équilibre initial	38
II.5.i	une nouvelle fonction d'état : l'énergie libre	38
II.5.ii	un potentiel pour les transformations isothermes et isochores	39
II.5.iii	faire parler l'énergie libre	39
	identité thermodynamique	39
	relations de GIBBS – HELMHOLTZ	40
II.5.iv	idoinoton	40
	équation d'état d'un plasma	41
	interprétation	41
II.6	Évolution monotherme et monobare avec équilibre initial	41

II.6.i	vers une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre	41
II.6.ii	un potentiel pour les transformations isothermes et isobares	42
II.6.iii	faire parler l'enthalpie libre	42
	identité thermodynamique	42
	relation de GIBBS – HELMHOLTZ	43
II.7	Bilan	43
II.7.i	système fermé soumis uniquement à des forces pressantes	43
II.7.ii	exemple d'un système soumis à des forces autres que pressantes	43
	situation	43
	recherche du potentiel	44
	explicitation du potentiel	44
	condition d'équilibre	46
	représentation graphique	46
	morale	47
III	Le corps pur sous plusieurs phases	48
III.1	Système de composition variable	48
III.1.i	réécrire l'énergie interne	48
III.1.ii	différentielles des autres fonctions d'état	48
III.1.iii	expression des fonctions énergétiques	49
	d'abord l'énergie libre	49
	puis les autres	50
III.2	Une fonction bien utile : l'enthalpie libre	50
III.2.i	enthalpie libre d'un système diphasé	51
	énoncé	51
	vérification	51
	différence avec la chimie	51
III.2.ii	sens d'évolution à T et P fixés	52
	différence en chimie	52
III.2.iii	coexistence de deux phases	52
	différence en chimie	52
III.2.iv	idoinoton	52
	problème	52
	analyse	53
	changer la température	53
	changer la pression	55
	réinterprétation	55
	critique	56
III.3	Formule de CLAPEYRON	56
III.3.i	elle donne l'enthalpie de changement de phase	56
	énoncé	56
	démonstration	56
III.3.ii	conséquences	57
	pente solide / liquide	57
	cas de l'eau	58
	changement d'état liquide / vapeur	58
	Fiche de révision	59

Biographies succinctes

Anders CELSIUS

(1701 Uppsala – 1744 Uppsala)



Anders était un physicien suédois. Son père et ses deux grands-pères étaient professeurs d'astronomie, il le fut aussi. À ce titre il voyagea beaucoup pour visiter différents observatoires de part l'Europe, il réalisa de nombreuses observations d'aurores boréales et des mesures précises du méridien... C'est pour ses observations météorologiques qu'il inventa l'échelle de température qui porte son nom en attribuant la température 0 à l'eau bouillante et 100 à la glace, échelle qui a été inversée après sa mort suite à la tuberculose.

Pierre Simon marquis de LAPLACE

(1749 Beaumont en Auge – 1827 Paris)



Né dans une famille aisée, Pierre Simon aurait dû devenir ecclésiastique mais il décide de lui-même de monter à Paris avec une lettre de recommandation. Il fait rapidement ses preuves et Jean le rond D'ALEMBERT lui trouve un poste rémunéré de professeur de mathématiques. Pierre Simon est élu à l'académie royale des sciences à 24 ans et à l'académie française en 1816. Entre temps son prestige international lui permettra de naviguer dans les hautes sphères aussi bien durant la monarchie que durant la révolution ou sous NAPOLÉON. Pierre Simon de LAPLACE est connu pour le « déterminisme laplacien » pour qui tout le futur et tout le passé est absolument connu à celui qui connaît les lois physiques et tous les mouvements de toutes les particules.

Louis Joseph GAY-LUSSAC

(1778 Saint-Léonard de Noblat – 1850 Paris)



Le père de Pierre, Joseph GAY, était procureur du Roi à Saint Léonard de Noblat et fut, à ce titre, emprisonné un an durant la révolution. Leur nom GAY-LUSSAC fut définitivement adopté en 1803 et vient du hameau de Lussac dans la Haute-Vienne dont ils étaient majoritairement propriétaires. Louis entre à l'école Polytechnique et en sort diplômé en 1800. Il apporte de nombreuses contributions à la physique et à la chimie, notamment sa loi sur la dilatation des gaz en 1802. Il fut l'un des premiers à essayer de vérifier expérimentalement la première loi de JOULE pour les gaz parfaits mais en vain. C'est en son hommage que la détente qui en a apporté la preuve expérimentale porte son nom.

Pierre Louis DULONG

(1785 Rouen – 1838 Paris)



Orphelin de père et de mère, Pierre est pris en charge par sa tante à Auxerre où il fait ses études. À 16 ans il entre à l'école Polytechnique mais arrête deux ans plus tard pour raison de santé. Ne pouvant se tourner vers les professions médicales pour des raisons financières, il trouve une place d'assistant dans un laboratoire de Chimie au collège de France. Suite à un accident de laboratoire, il perd un doigt et un œil. Plus tard il devient collaborateur de PETIT, professeur à l'école Polytechnique. Il prend la place de son directeur lorsque celui-ci décède la tuberculose en 1820. En 1830, sûrement pour des raisons de santé, Pierre arrête l'enseignement et obtient un poste administratif à l'école Polytechnique.

Alexis-Thérèse PETIT

(1791 Vesoul – 1820 Paris)



Alexis-Thérèse est un enfant particulièrement doué, « il avait les connaissances pour rentrer à l'école Polytechnique à 10 ans et demi » écrira BIOT dans sa notice nécrologique. Il n'entre major de promotion dans cette école qu'à l'âge minimal requis soit 16 ans. Ses résultats sont si exceptionnels qu'il est « hors-classement ». Il commence alors à enseigner comme assistant et devient professeur à l'école Polytechnique à l'âge de 24 ans ! Il collabore avec DULONG mais meurt à 29 ans de la tuberculose.

Nicolas Léonard Sadi CARNOT

(1796 Paris – 1832 Paris)



Fils d'un ingénieur mécanicien, Lazare CARNOT qui fut aussi expert militaire et député, Sadi présente très vite de grandes aptitudes en mathématiques et en physique. Il entre à 16 ans à l'école Polytechnique et est envoyé à l'école du génie de Metz pour sa formation d'ingénieur militaire. Plus tard, libéré de ses contraintes militaires, il revient sur Paris et c'est probablement suite à une discussion avec son père qu'il écrit un mémoire en 1824 sur les machines thermiques. Ce mémoire passera relativement inaperçu à l'époque mais constitue *a posteriori* une des pierres fondamentales de la thermodynamique.

Benoît-Pierre-Émile CLAPEYRON

(1799 Paris – 1864 Paris)



Élève de l'école Polytechnique puis de l'école des Mines, Benoît a commencé sa carrière à partir de 1820 en construisant des ponts (notamment suspendus) pour le gouvernement tsariste à Saint-Petersbourg. Suite aux tensions diplomatiques, il revient en 1830 et devient ingénieur dans une société de chemin de fer. C'est pour des raisons professionnelles qu'il s'intéressera aux machines thermiques et trouvera le mémoire de Sadi CARNOT qu'il sort de l'oubli. À partir de 1844 il enseigne à l'école des ponts et chaussées et devient membre de l'académie des sciences en 1858 suite à CAUCHY.

Julius Robert VON MAYER

(1814 Heilbronn, Allemagne – 1878 Heilbronn, Allemagne)



Fils de pharmacien, Julius fait des études de médecine et c'est lors d'un voyage en Inde qu'il a l'idée que chaleur et travail sont de même nature. De retour en Allemagne il essaie de publier ses idées une première fois en vain et ce n'est que lors d'une deuxième tentative en 1842 qu'un éditeur acceptera son article. Il ne fut pas le seul à penser cette idée si fondamentale : il y eu en 1839 un certain COLDING aujourd'hui oublié, mais il y eu surtout JOULE qui le prouva en physique et HELMHOLTZ qui l'exprimera clairement pour le domaine du vivant en 1847.

James Prescott JOULE

(1818 Salford, Lancashire – 1889 Sale, Cheshire)



Fils de brasseur et brasseur lui-même jusqu'en 1854, James a eu une éducation privée avec notamment John DALTON, connu pour l'hypothèse atomique et la maladie qui porte son nom, le daltonisme. Passionné par l'électricité, James découvre en 1841 l'effet qui porte son nom. Deux ans plus tard, il prouve l'équivalence entre énergie mécanique et chaleur. Ses idées eurent du mal à s'imposer car elles allaient à l'encontre de LAVOISIER et CARNOT partisans de la théorie du calorique qui supposait que la chaleur ne pouvait être ni créée ni détruite.

Hermann Ludwig Ferdinand VON HELMHOLTZ

(1821 Postdam – 1894 Berlin)



Bien que passionné par la physique, Hermann a dû effectuer des études en médecine et a commencé sa carrière comme enseignant d'anatomie et de physiologie. Ce n'est qu'en 1871 qu'il devient professeur de physique à Berlin et a Max PLANCK comme étudiant qui dit de lui que « son enseignement l'ennuyait autant que nous ». Ses contributions en physique furent tardives mais nombreuses : bobines d'HELMHOLTZ, résonateur d'HELMHOLTZ, relation de GIBBS – HELMHOLTZ, introduction de l'énergie libre sont parmi les plus connues.

Rudolf Emmanuel CLAUSIUS

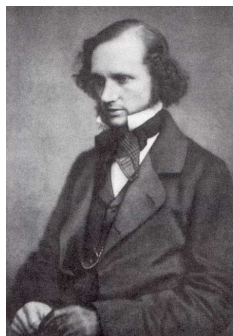
(1822 Koslin, Pruss – 1888 Bonn)



Rudolf fait ses études à Stettin avant d'entrer à l'université de Berlin en 1840. Après ses études, il sera enseignant dans une école d'ingénieur à Berlin, puis à l'école Polytechnique de Zurich en 1855, à l'université de Wurzburg en 1867 et à partir de 1869 et jusqu'à la fin de sa carrière, à l'université de Bonn. Rudolf s'intéresse particulièrement au statut de la chaleur et c'est en cherchant une grandeur conservée lors d'un cycle de CARNOT qu'il introduit le concept d'entropie, concept désormais considéré comme central à la thermodynamique.

William THOMSON, lord KELVIN

(1824 Belfast – 1907 Netherhall, Écosse)



William fait ses études à Glasgow où il enseignera dès 1845 de retour d'un voyage à Paris. William travaille beaucoup : en 67 ans de carrière il écrira 661 articles et déposera 70 brevets. Il s'intéresse ainsi à la seconde loi de la thermodynamique, à la taille des molécules, à l'échelle des températures, à la forme des sillages des navires... William THOMSON est connu pour avoir dit au début du XX^e siècle que la physique était terminée et que seul restaient à résoudre « deux petits nuages » : l'échec de l'expérience de MICHELSON et la catastrophe ultraviolette du rayonnement thermique. Ces deux nuages donneront naissance respectivement à la relativité restreinte et à la mécanique quantique.

Johannes Diderik VAN DER WAALS

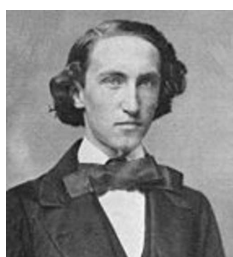
(1837 Leyde – 1923 Amsterdam)



Johannes commence par être instituteur à l'âge de 20 ans mais, suite à de gros efforts, il devient professeur dans un collège en 1863. Il profite alors de son temps libre pour suivre des cours à l'université. Il obtient ses diplômes et peut enseigner dans les lycées dès 1866. Son ambition le pousse toutefois à continuer la recherche et, grâce à une nouvelle réglementation, il peut présenter sa thèse en 1873. Celle-ci contient tout ce pour quoi il est connu (équation des gaz réels, forces intermoléculaires...). Cette thèse arrive à point nommé dans le contexte de l'époque et il devient très vite célèbre. Il est ainsi nommé à l'académie royale des sciences et des lettres des Pays-Bas en 1875 et est nommé professeur de physique à Amsterdam, ce qu'il restera jusqu'à sa retraite. Il obtiendra le prix Nobel en 1910.

Josiah Willard GIBBS

(1839 New Haven, Connecticut – 1903 New Haven, Connecticut)



Fils d'un professeur de littérature sacrée à Yale (l'université de New Haven), Josiah fait ses études dans cette même université et y obtient des récompenses en latin et en mathématiques. En 1863 il devient le premier américain docteur en ingénierie. De 1866 à 1869 il suit des cours de mathématiques et de physique à Paris, Berlin et Heidelberg. Ce seront les trois seules années de sa vie qu'il passera en dehors de New Haven (en dehors des vacances). De retour d'Europe, il devient professeur à Yale et le sera jusqu'à la fin de sa vie. Il est resté toute sa vie célibataire.

Ludwig BOLTZMANN

(1844 Vienne – 1906 Duino)



Ludwig étudie d'abord à Linz en Autriche avant d'entrer à l'université de Vienne où il obtient un doctorat en 1867 avec une thèse sur la théorie cinétique des gaz. En 1869 il obtient une chaire de physique théorique puis occupe à partir de 1873 une chaire de mathématique avant de retourner enseigner la physique expérimentale en 1876. Les échanges très vifs avec ses collègues qui ne croyaient pas à sa théorie l'affectent particulièrement. C'est très certainement une des causes de ses deux tentatives de suicide, la seconde lui étant fatale. Ludwig BOLTZMANN meurt avant d'avoir vu ses idées pleinement acceptées.

Erasto Barthlomeo MPEMBA

(1950 –)



À l'âge de 13 ans, Erasto, tanzanien, annonça à son professeur de physique que l'eau chaude gelait plus vite que l'eau froide mais il ne fut pas cru. Ce n'est que 6 ans plus tard, à l'université, qu'il publia avec OSBORNE comme co-auteur un article intitulé « Cool? » traitant justement de l'effet MPEMBA. Après ses études, Erasto a travaillé au ministère du tourisme et des ressources locales de Tanzanie et fut vice-président de la Commission des forêts et de la faune sauvage pour l'Afrique au sein de l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. Il est aujourd'hui retraité.

I – Les deux principes

I.1 – Approche microscopique

I.1.i – modèle du gaz parfait monoatomique

Les hypothèses de nature physique du modèle du gaz parfait monoatomique sont :

- des molécules ponctuelles ;
- des molécules monoatomiques ;
- aucune interaction entre particules ;
- isotropie de l'espace.

◇ « Aucune interaction » ni à distance (forces de VAN DER WAALS) ni de contact (chocs).

◇ Quant à l'isotropie de l'espace, cela implique que nous devons oublier le poids.

Les hypothèses de nature statistique du modèle du gaz parfait monoatomique sont

- le régime permanent est atteint ;
- le nombre de particules est suffisamment élevé ;
- le milieu considéré est uniforme.

◇ « Suffisamment élevé » signifie que les fluctuations statistiques doivent être plus faibles que ce qui est expérimentalement mesurable.

I.1.ii – grandeurs cinétiques

La *température cinétique* d'un gaz parfait monoatomique s'écrit

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{où :}$$

- $\langle e_c \rangle$ est la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'une particule ;
- $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$ est la constante de BOLTZMANN.

La pression cinétique d'un gaz parfait monoatomique s'écrit

$$P_c = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad \text{où :}$$

- n^* est la densité particulaire en m^{-3} ;
- m est la masse d'une molécule ;
- u est la vitesse quadratique moyenne.

◇ Il est important de connaître la méthode permettant de démontrer le résultat précédent car ce type de raisonnement sera utilisé en diffusion et en mécanique des fluides.

I.1.iii – lois d'un gaz parfait

◇ Aucune surprise. Et la relation est valable que le gaz parfait soit, ou non, monoatomique.

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit

$$P V = n R T \quad \text{où :}$$

- P est la pression en Pa ;
- V est le volume en m^3 ;
- n est la quantité de matière en mol ;
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits ;
- T est la température en K.

Les gaz parfaits suivent les deux lois de JOULE.

PREMIÈRE LOI DE JOULE

L'énergie interne ne dépend que de la température.

DEUXIÈME LOI DE JOULE

L'enthalpie ne dépend que de la température.

I.1.iv – écarts au modèle

◇ L'équation d'état d'un gaz de VAN DER WAALS est la suivante

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - n b) = n R T$$

◇ Cette loi montre que la pression réelle est inférieure à la pression cinétique.

◇ Rappelons aussi que :

- le terme en a traduit l'attraction à distance des particules ;
- le terme en b traduit l'impénétrabilité des particules.

I.2 – Énoncés des deux principes

I.2.i – limitations usuelles

- ◇ Une condition nécessaire pour pouvoir utiliser les résultats de la thermodynamique est que le système considéré *doit* être non microscopique.
- ◇ Il peut ainsi être mésoscopique (de taille caractéristique le micromètre) ou macroscopique (de taille caractéristique supérieure au millimètre).
- ◇ Il s'agit là d'une restriction fondamentale de la thermodynamique.
- ◇ En terme de système, pour limiter le domaine étudiable, nous nous limiterons, sauf précision contraire, à des système thermoélastique.

Un système est dit *thermoélastique* lorsque son comportement thermodynamique est entièrement décrit par les grandeurs P , V et T .

- ◇ Les solides, liquides et gaz usuels sont des corps thermoélastiques.
- ◇ Cela exclut essentiellement les corps magnétiques (aimants permanents).
- ◇ En ce qui concerne les transferts thermiques, pour limiter le champ d'étude, sauf indication contraire nous nous limiterons aux échanges par conduction :
 - les échanges par convection font intervenir des systèmes ouverts voire de la mécanique des fluides ;
 - les échanges par radiation font intervenir des lois spécifiques.

I·2·ii – le premier principe ou principe de conservation

★ énoncé

L'énergie se conserve.

- ◇ Difficile de faire plus simple comme loi.

À tout système fermé \mathcal{S} , il est possible d'associer une fonction d'état extensive notée U appelée *énergie interne* telle qu'entre deux états d'équilibre

$$dE = d(E_m + U) = \delta W + \delta Q \quad \text{où :}$$

- δW est le travail fourni par les forces extérieures non conservatives ;
- δQ est le transfert thermique fourni par l'extérieur.

- ◇ δW et δQ ne sont pas des fonctions d'état mais représentent des *échanges* énergétiques.
- ◇ Bien sûr dans le cas fréquent où le système est au repos au début et à la fin et que la variation d'énergie potentielle est négligeable, nous arrivons à

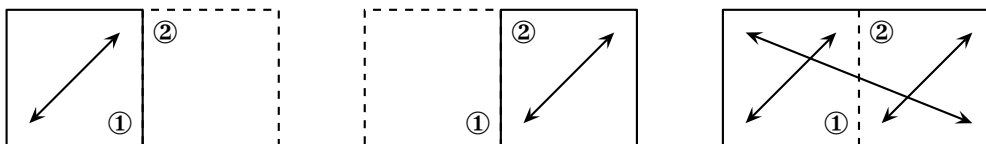
$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{ou} \quad \Delta U = W + Q$$

★ interprétation microscopique

- ◇ Microscopiquement l'énergie interne correspond à la somme des énergies cinétiques et potentielles des particules.
- ◇ Nous avons ainsi

$$U = \sum_{\text{molécules}} e_c^* + \sum_{\text{molécules}} e_{p,\text{int}}$$

- ◇ Remarquons que l'énergie cinétique intéressante est celle dans le référentielle barycentrique, *i.e.* il s'agit de celle qui correspond uniquement à l'agitation thermique.
- ◇ En toute rigueur l'énergie interne n'est pas extensive à cause de la partie « énergie potentielle ».
- ◇ En effet :
 - en considérant le système ① ci-dessous, il faut prendre en compte, pour U_1 , uniquement les interactions entre particules de ① ;
 - en considérant le système ② ci-dessous, il faut prendre en compte, pour U_2 , uniquement les interactions entre particules de ② ;
 - en considérant le système entier, il faut aussi prendre en compte, pour U , les énergies potentielles dues aux interactions entre une particule de ① et une particule de ②, énergies potentielles qui ne sont prises en compte ni dans U_1 , ni dans U_2 .



- ◇ En pratique comme les interactions se font à courte distance, seules les interactions entre particules proches de la frontière comptent et comme elles sont en quantité très négligeable, l'extensivité est respectée.
- ◇ La physique statistique montre que cette approximation revient à négliger $\ln N$ devant N où N est le nombre de particules du système : c'est là une des raisons qui font que la thermodynamique qui suit ne s'applique qu'à des systèmes de taille au moins mésoscopiques.
- ◇ Pour information

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \quad \rightsquigarrow \quad \ln N \simeq 55 \lll N$$

★ bilan

Il n'est pas possible ni de créer ni de détruire de l'énergie : elle ne peut que s'échanger ou changer de forme.

I.2.iii – le second principe ou principe d'évolution

★ énoncé

À tout système fermé, il est possible d'associer une fonction d'état extensive, notée S , appelée *entropie* telle que :

- l'entropie augmente pour un système **isolé** ;
- l'entropie soit maximale à l'équilibre pour un système **isolé**.

- ◇ Le critère d'évolution est là, il est dans

$$dS(\text{système isolé}) \geq 0$$

- ◇ C'est à partir de cette relation qu'il est possible de prévoir le sens des réactions chimiques.
- ◇ Même si les critères que doit respecter la fonction entropie se fondent sur l'exemple d'un système isolé, il est tout à fait possible de parler d'entropie pour un système non isolé.

★ interprétation microscopique

Pour un système fermé, l'entropie vaut

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{où :}$$

- k_B est la constante de BOLTZMANN ;
- Ω est le nombre de microétats accessibles.

- ◇ D'une certaine manière, S représente le désordre *dans l'espace des phases* du système.

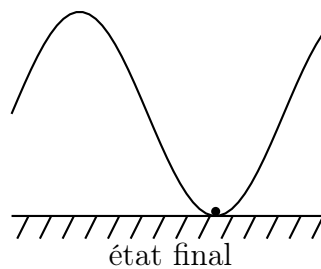
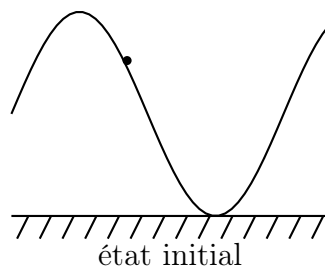
- ◇ L'image d'une chambre d'un étudiant¹ pour évoquer le désordre est très maladroit puisque physiquement parlant, vu que les affaires sont éparpillées mais immobiles, l'ordre est total. C'est ainsi qu'au grand désespoir de leurs parents, certains étudiants arrivent parfaitement à retrouver leurs affaires dans ce « chantier ».
- ◇ Pour mieux s'imaginer ce qu'est le désordre physique, il vaut mieux s'imaginer un tirage du loto avec le brassage incessant des boules ou bien Harry POTTER recevant ses lettres de Poudlard².



★ la réversibilité

Une transformation est dite *réversible* lorsque filmée et projetée « à l'envers » elle demeure physiquement plausible.

- ◇ Il y a certes des définitions qui font intervenir des notions d'équilibre, qui permettent de traduire analytiquement la réversibilité mais en terme d'interprétation nous nous contenterons de la définition précédente, bien plus fonctionnelle.
- ◇ Exemple : une bille qui roule sur une pente et se stabilise en bas ne constitue pas une transformation réversible.



- ◇ Les principales sources d'irréversibilité sont :
 - les inhomogénéités de température ;
 - les frottements mécaniques (solides ou fluides) ;
 - les réactions chimiques (et nucléaires) ;
 - l'effet JOULE.

1. Pas « étudiante » mais bien « étudiant ».

2. Sources :

→ http://whatiexpect.in/index.php?option=com_watch&Itemid=150&video=xe826v

→ http://images2.wikia.nocookie.net/__cb20080416094616/harrypotter/fr/images/e/ec/Lettres_de_Poudlard.

★ faire un bilan

La variation d'entropie d'un système fermé quelconque s'écrit

$$dS = S_e + S_c \quad \text{où :}$$

→ $S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{surf}}}$ est l'entropie échangée ;

→ $\delta S_c \geq 0$ est l'entropie créée, nulle si et seulement si la transformation est réversible.

◇ Comme nous aurons l'occasion de le revoir, ce bilan peut s'écrire sous la forme

VARIATION DANS LE TEMPS = ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE + CRÉATION EN VOLUME

Il n'est pas possible de *détruire* de l'entropie, il est seulement possible de la diminuer localement en l'envoyant ailleurs.

◇ En ce qui concerne les températures de surfaces, il y a deux cas simples.

La température de surface vaut :

→ la température du système dans le cas d'une transformation réversible ;

→ la température du thermostat si le système est en contact avec un thermostat.

◇ Cela s'explique très simplement.

→ Lorsqu'un système subit une transformation réversible, sa température ne peut qu'être uniforme et donc en particulier égale à celle de sa surface. La moindre inhomogénéité de température impliquerait de l'irréversibilité.

→ Comme un thermostat ne subit que des transformations réversibles, sa température de surface (qui n'est autre que la température de surface du système) est sa propre température.

I.3 – Les transformations

I.3.i – les mono

Les transformations *mono* caractérisent l'extérieur.

◇ C'est ainsi que :

→ monobare signifie $P_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$;

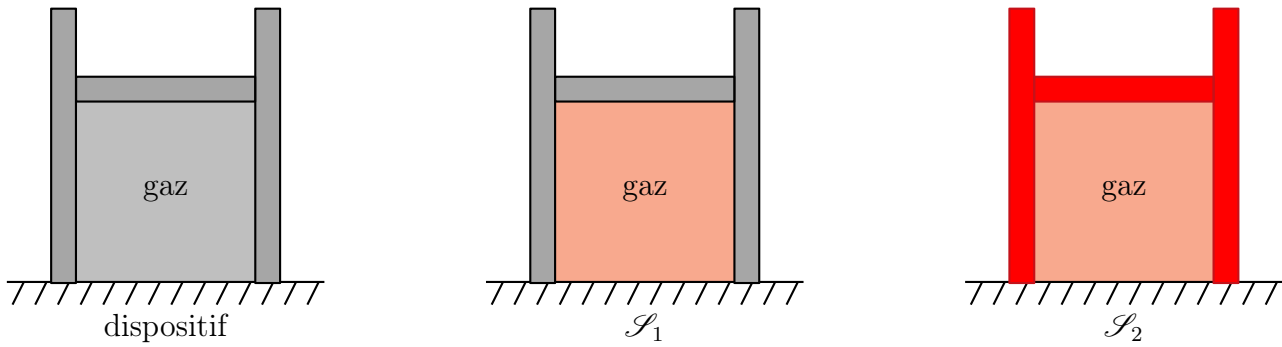
→ monotherme signifie $T_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$;

 Une des erreurs les plus courantes, erreur encouragée par le vocable « extérieur » qui a une signification populaire évidente, est de confondre « extérieur » et « atmosphère »³.

◇ En effet, l'« extérieur » est ce qui n'est pas dans le système, c'est donc une notion **relative**.

◇ Considérons l'exemple canonique du gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston.

3. Remarquons, hélas, que cette erreur est aussi présente dans les énoncés qui n'hésitent pas à appeler « pression extérieure » la pression atmosphérique.



- ◇ Si nous considérons le système \mathcal{S}_1 { gaz } (ce que nous avons souvent envie de faire) alors l'extérieur c'est { cylindre + piston }.
- ◇ Pour ce système \mathcal{S}_1 la pression extérieure est donc celle exercée par le piston et le cylindre, pression qui **n'est pas** connue *a priori*.
- ◇ En revanche, la loi des actions réciproques appliquée à n'importe quel morceau de surface du cylindre ou du piston nous permet de dire, ici, que $P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$ **sans pour autant avoir plus de renseignement** sur P_{ext} ; nous ne pouvons même pas affirmer que cette pression sera constante lors de l'évolution.
- ◇ Maintenant, si nous considérons le système $\mathcal{S}_2 = \{ \text{gaz} + \text{cylindre} + \text{piston} \}$, l'extérieur c'est l'atmosphère.
- ◇ Et là, comme toujours, nous pourrions dire que l'atmosphère est à pression constante ce qui fait de toute transformation de \mathcal{S}_2 une transformation monobare.

I.3.ii – les iso

Les transformations *iso* caractérisent le système.

- ◇ C'est ainsi qu'il y a isotherme, isobare, isochore, isenthalpique, isentropique...

I.3.iii – les autres

Une transformation est dite *adiabatique* lorsque le système n'échange pas d'énergie par transfert thermique.

- ◇ La plupart du temps il s'agit d'une approximation possible dès lors que la transformation est rapide devant la durée caractéristique des échanges thermiques (qui sont, par nature, « lents »).
- ◇ Pour limiter les transferts thermiques il est possible de réaliser des transformations dans des récipients aux parois *calorifugées* (ou *athermanes*).



Adiabatique et isotherme sont deux notions pour ainsi dire contradictoires.

$$Q = 0 \implies \Delta T \neq 0 \quad \text{et} \quad \Delta T = 0 \implies Q \neq 0$$

- ◇ Les seules exceptions sont les transformations de JOULE – GAY-LUSSAC et JOULE – THOMSON pour un gaz parfait.

I.4 – Les transferts énergétiques

I.4.i – travail

◇ Le travail reçu se calcule **exactement comme en mécanique** avec l'expression

$$\delta W = \vec{f} \cdot d\vec{r} \quad \text{où :}$$

→ \vec{f} est la force qui s'exerce ;

→ $d\vec{r}$ est le déplacement élémentaire du point qui subit la force.



$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ est à réserver pour :

→ les gaz dans un volume confiné (gaz sans un cylindre sans soupape ouverte) ;

→ les démonstrations théoriques.

◇ Lorsque la transformation est non brutale (pas de choc, pas d'explosion), nous avons

$$\delta W = -P dV$$

◇ Pour que cette relation soit valable il faut que la pression soit uniforme et sachant qu'elle uniformise à la vitesse du son, nous pouvons dire que cela concerne quasiment toutes les transformations.

I.4.ii – transfert thermique

La *capacité thermique à volume constant* C_V vaut par définition

$$C_V \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

◇ C_V représente la quantité d'énergie à fournir pour augmenter la température de 1 °C à volume constant.

◇ La plupart du temps nous utiliserons la capacité thermique massique à volume constant.

◇ Nous avons de même

La *capacité thermique à pression constante* C_P vaut par définition

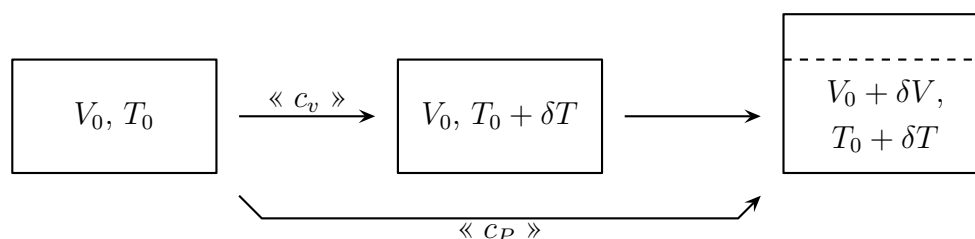
$$C_P \triangleq \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

Quel que soit le corps considéré, $c_P > c_V$.

◇ En effet pour augmenter la température d'un degré à pression constante, il faut :

→ augmenter la température d'un degré à volume constant ;

→ puis augmenter le volume à température constante.



◇ Dans les deux cas cela requiert de l'énergie.

Pour une transformation *isobare* nous avons

$$\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}} \quad \text{où :}$$

- Q_P est le transfert thermique reçu ;
- W_{autre} est le travail reçu des forces autres que celles de pression.

- ◇ En fait nous avons $Q = Q_P$, mais retenir Q_P permet de se rappeler que cette loi n'est valable **que** pour les transformations isobares.

I.5 – Coefficients

I.5.i – calorimétriques

- ◇ Comme seuls les gaz sont notablement dilatables, nous ne distinguerons C_V de C_P que pour eux.

Pour les phases condensées, comme la dilatation est négligée, les capacités thermiques à volume et à pression constantes se confondent et sont appelées *capacité thermique*.

$$C_P \sim c_v \stackrel{\text{not}}{=} c$$

- ◇ La loi de DULONG et PETIT donne

$$C_{\text{solide,m}} \sim 6 \times \frac{1}{2} R$$

- ◇ En fait de manière plus générale :

$$C_{V,m} = \text{nombre de termes énergétiques quadratiques} \times \frac{1}{2} R$$

- ◇ Dans « énergie » il faut compter aussi bien l'énergie cinétique que l'énergie potentielle.

- ◇ C'est ainsi que :

- pour un gaz parfait monoatomique il n'y a que trois termes d'énergie cinétique de translation d'où

$$C_{V,m}(\text{GPMo}) = 3 \times \frac{1}{2} R$$

- pour un gaz parfait diatomique, il y a trois termes d'énergie cinétique de translation et deux de rotation d'où

$$C_{V,m}(\text{GPDi}) = 5 \times \frac{1}{2} R$$

- pour un solide, il y a trois termes d'énergie cinétique de translation et trois termes d'énergie potentielle d'interaction élastique

$$C_{V,m}(\text{solide}) = 6 \times \frac{1}{2} R$$

I.5.ii – élastiques

- ◇ Rappelons juste les définitions.

Le *coefficient de dilatation isobare* α se définit par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

Le *coefficient de compressibilité isotherme* χ_T se définit par

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

◇ Nous utiliserons aussi, pour les ondes sonores

Le *coefficient de compressibilité isentropique* χ_S se définit par

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S$$

◇ Ainsi qu'une petite propriété, admise

Un corps est dilatable si et seulement s'il est compressible.

I.6 – Identité thermodynamique

I.6.i – fluide / corps thermoélastique

L'équation d'état d'un corps thermoélastique peut s'écrire sous la forme

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

◇ Pour un gaz parfait, cela marche très bien

$$P V = n R T \quad \rightsquigarrow \quad P V - n R T = 0$$

◇ Clairement la forme $f(P, V, T) = 0$ n'est utile que pour la généralisation car en pratique nous utiliserons toujours $P V = n R T$.

◇ Pour un solide de masse m l'équation d'état donne

$$m = V \times \rho(T)$$

◇ Et si nous négligeons la dilatation, l'équation d'état donne

$$V = \frac{m}{\rho_0} = C^{\text{te}}$$

☞ *Remarque.* Bien que de forme très simple, il s'agit d'une équation d'état et celle-ci est très souvent oubliée en tant que telle.

I.6.ii – identité thermoélastique de base

◇ Ce qui suit n'est valable que pour les corps thermoélastiques.

IDENTITÉ THERMODYNAMIQUE

Par définition de la température et de la pression, nous avons

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

La *température thermodynamique* est définie par

$$\frac{1}{T} \triangleq \frac{\partial S}{\partial U}|_V$$

La *pression thermodynamique* est définie par

$$\frac{P}{T} \triangleq \frac{\partial S}{\partial V}|_U$$

I.6.iii – les autres

Pour un corps thermoélastique

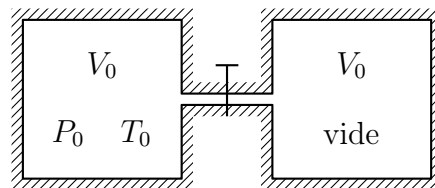
$$dU = T dS - P dV \quad \text{et} \quad dH = T dS + V dP$$

I.7 – Les détentes

I.7.i – JOULE – GAY-LUSSAC

◇ Le protocole est le suivant :

- deux enceintes calorifugées dont une vide à l'instant initial ;
- une mise en communication des deux enceintes.



☞ *Remarque.* Dans l'enceinte non vide, il peut très bien y avoir autre chose qu'un gaz parfait. Il peut même y avoir du liquide au début !

Lors d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC l'énergie interne se conserve.

◇ Et comme les gaz parfaits suivent la première loi de JOULE cela nous conduit au fait que, lors d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC la température d'un gaz parfait est la même au début et à la fin.

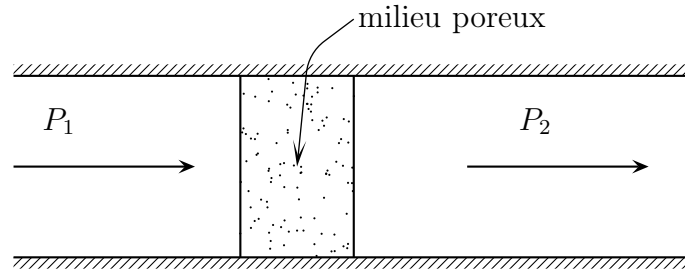
⛔ La transformation n'est **pas** isotherme : la température varie en cours de transformation mais à la fin, à l'équilibre, la température est redevenue la même qu'initialement⁴.

4. Le lecteur curieux pourra aller voir dans le cours de première année (chapitre 3 de thermodynamique, partie III) ce qui peut se passer lorsque la détente s'arrête « en cours de route ».

I.7.ii – JOULE – THOMSON

◇ Le protocole est le suivant :

- il y a un écoulement dans un tuyau calorifugé ;
- dans le tuyau calorifugé, il y a un milieu poreux ;
- l'écoulement est lent et stationnaire.



Lors d'une détente de JOULE – THOMSON l'enthalpie massique se conserve.

- ◇ Il est important de connaître la démonstration de ce résultat, pas tant pour le résultat lui-même que pour la méthode qui nous resservira à plusieurs reprises dans l'année.
- ◇ Là aussi comme les gaz parfaits suivent la 2^e loi de JOULE, leur température ne varie pas lors d'une détente de JOULE – THOMSON.

I.8 – Tout sur les gaz parfaits

I.8.i – lois fondamentales

- ◇ Il y a l'équation d'état et les deux lois de JOULE.
- ◇ Il y a aussi un résultat intéressant (admis) :

Un gaz est parfait si et seulement s'il suit les deux lois de JOULE.

I.8.ii – coefficients calorimétriques

Relation de Mayer (simplifiée)

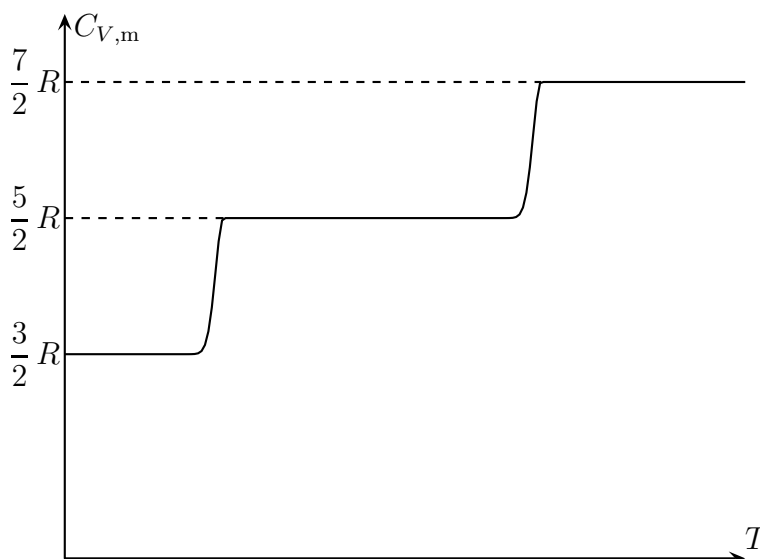
Pour un gaz parfait

$$C_P - C_V = n R$$

Pour un gaz parfait, nous avons

	monoatomique	diatomique
$C_{V,m}$	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$
$C_{P,m}$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$

- ◇ Comme dit plus haut, suivant la température, les gaz parfaits peuvent avoir plus ou moins de termes énergétiques quadratiques.
- ◇ Cela implique que pour un gaz parfait diatomique, l'allure de $C_V(T)$ ressemble à la courbe ci-dessous.



I.8.iii – bilans

★ énergétique

Pour un gaz parfait dont C_V ne dépend pas de la température, nous avons quelle que soit la transformation

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{et} \quad \Delta H = C_P \Delta T$$

★ entropique

- ◇ Là il ne faut pas retenir les résultats mais les retrouver « instantanément » avec les identités thermodynamiques.

$$\begin{aligned} dS &\stackrel{\text{TJS}}{=} \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \\ &\stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_V dT}{T} + \frac{n R}{V} dV \end{aligned}$$

- ◇ Puis, par sommation,

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{init}}} + n R \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{init}}}$$

- ◇ Et, de même,

$$\begin{aligned} dH &\stackrel{\text{TJS}}{=} T dS + V dP \\ dS &\stackrel{\text{TJS}}{=} \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \\ &\stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_P dT}{T} - \frac{n R}{P} dP \end{aligned}$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{init}}} - n R \ln \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{init}}}$$

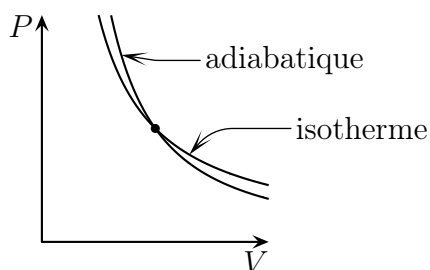
I.8.iv – loi de LAPLACE

LOI DE LAPLACE

Pour une évolution adiabatique réversible d'un gaz parfait, nous pouvons écrire

$$P V^\gamma = C^{\text{te}} ; \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = C^{\text{te}} \quad \text{et} \quad T V^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$$

Une adiabatique se représente par une courbe plus verticale qu'une isotherme dans le diagramme de WATT.



I.9 – Machines thermiques

I.9.i – définition

Une *machine thermique* est un dispositif fonctionnant en cycles et échangeant de l'énergie par travail et transfert thermique avec l'extérieur.

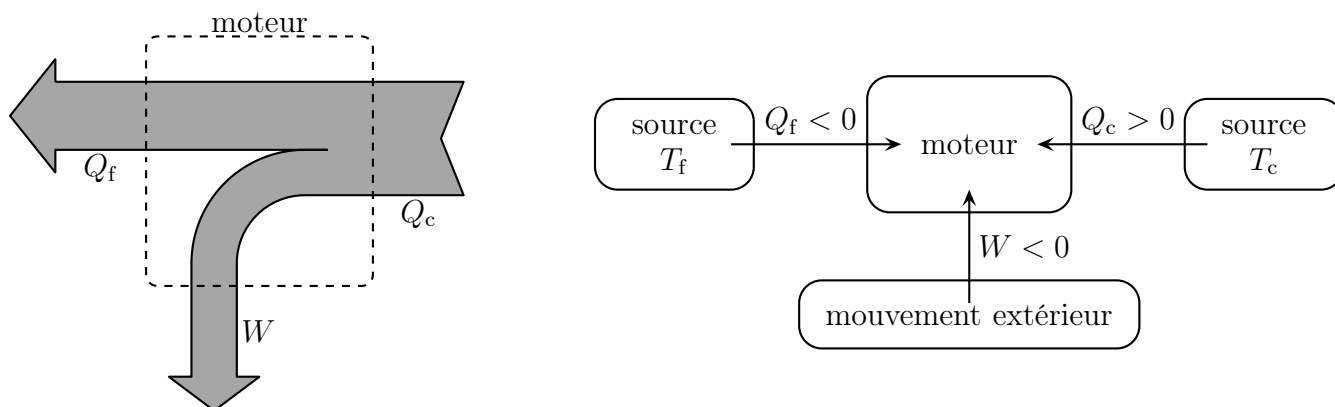
◇ La notion de cycle est ce qui distingue la machine thermique de « n'importe quoi ».

Il n'existe pas de moteur monotherme.

I.9.ii – machines dithermes

★ moteur

◇ Représentons le bilan énergétique d'un moteur ainsi que sa schématisation conventionnelle.



Pour un moteur ditherme, le rendement s'écrit :

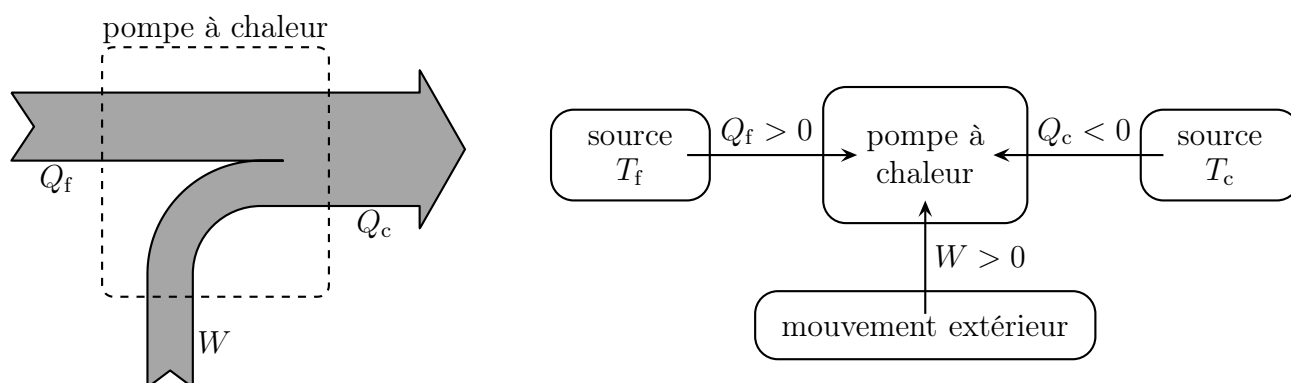
$$\eta = \left| \frac{W}{Q_c} \right| = -\frac{W}{Q_c}$$

Pour un moteur ditherme, le rendement est majoré :

$$\eta \leq \eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

★ pompe à chaleur

✧ Représentons le bilan énergétique d'une pompe à chaleur ainsi que sa schématisation conventionnelle.



Pour une pompe à chaleur ditherme, l'efficacité vaut :

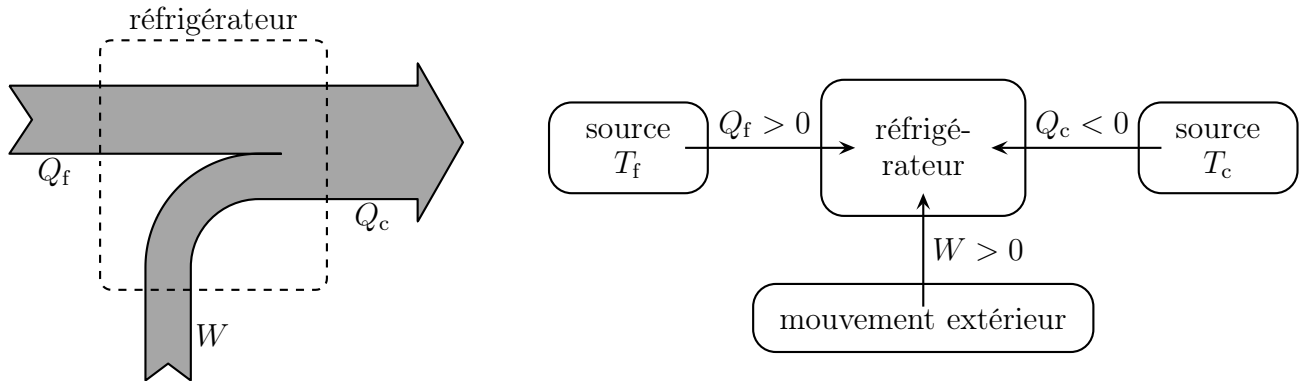
$$e = \left| \frac{Q_c}{W} \right| = -\frac{Q_c}{W}$$

Pour une pompe à chaleur ditherme, l'efficacité est majorée :

$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

★ réfrigérateur

◇ Représentons le bilan énergétique d'un réfrigérateur ainsi que sa schématisation conventionnelle.



◇ Il s'agit des mêmes représentations que pour la pompe à chaleur !

◇ La différence entre pompe à chaleur et réfrigérateur n'est pas physique mais technique : l'un est optimisé pour réaliser au mieux Q_c , l'autre pour réaliser au mieux Q_f .

Pour un réfrigérateur ditherme, l'efficacité vaut :

$$e = \left| \frac{Q_f}{W} \right| = + \frac{Q_f}{W}$$

Pour un réfrigérateur, l'efficacité est majorée :

$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

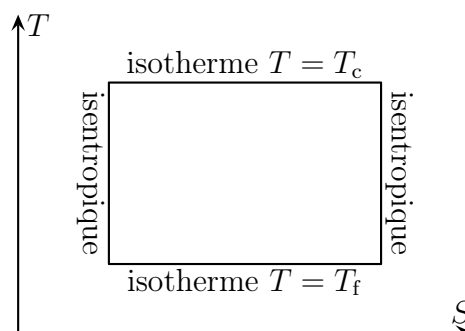
★ cycle de CARNOT

Le *cycle de CARNOT* est le cycle d'une machine ditherme fonctionnant de manière idéale, il est composé de :

- deux adiabatiques réversibles ;
- deux isothermes.

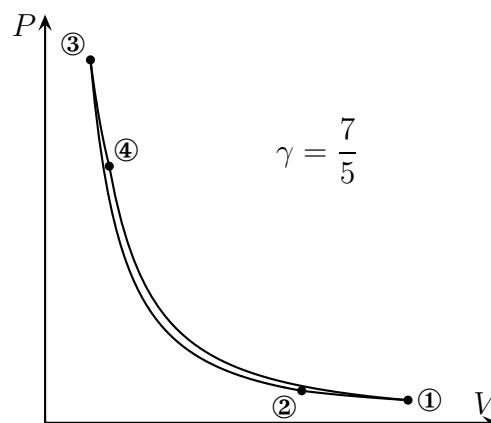
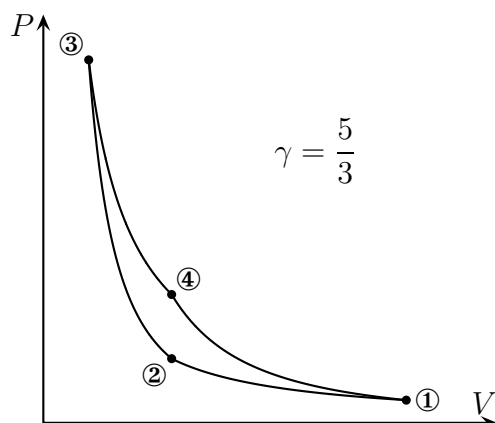
◇ Notons que ce cycle n'est **pas** réservé aux moteurs !

◇ Dans le diagramme entropique, la représentation de ce cycle est très simple





Attention ! Les représentations « usuelles » telles que celles ci-dessous ne sont valables que pour les gaz parfaits.



I.9.iii – relation de CLAUSIUS

INÉGALITÉ DE CLAUSIUS

Pour une machine thermique échangeant les transferts thermiques Q_k avec les thermostats de température T_k , nous avons :

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$

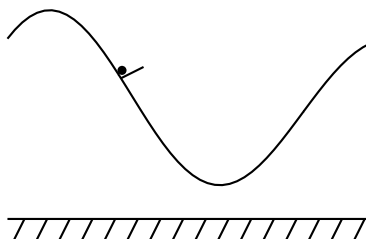
L'égalité est vérifiée lorsque **toutes** les transformations sont réversibles.

II – Les potentiels thermodynamiques

II.1 – Intérêt

II.1.i – exemple en mécanique

◇ Considérons l'exemple ci-dessous où une bille est placée dans une pente et maintenue par une calle.



- ◇ Nous savons que si la bille est immobile c'est parce qu'elle est soumise à une contrainte extérieure, la calle.
- ◇ Que va-t-il se passer si la calle est retirée ?
 - de quel côté part la bille ?
 - où va-t-elle s'arrêter ?
- ◇ Nous savons que si la calle est enlevée, la bille ira « vers le bas », *i.e.* vers les zones d'énergie potentielle faible, ce qui se traduit par

$$dE_p \leq 0$$

- ◇ L'arrêt va correspondre à une position d'équilibre, que nous savons être un minimum d'énergie potentielle

$$dE_p = 0$$

- ◇ Nous allons nous inspirer de ces résultats pour les évolutions thermodynamiques.

II.1.ii – critères retenus

- ◇ Nous allons faire en sorte qu'une fonction Z puisse nous indiquer l'évolution d'un système de la manière suivante :
 - $dZ \leq 0$ pour une évolution spontanée ;
 - Z est minimale à l'équilibre.

Une fonction, pas forcément d'état, notée Z est un *potentiel thermodynamique* pour une évolution lorsque :

- $dZ \leq 0$ pour une évolution spontanée ;
- Z est minimale à l'équilibre.

- ◇ Et maintenant cherchons et trouvons des potentiels thermodynamiques.
- ◇ Ces potentiels peuvent dépendre du système, un peu, mais vont surtout dépendre des transformations et des contraintes envisagées.

II.2 – Évolution d'un système isolé

II.2.i – critère d'évolution

Un système est dit *isolé* lorsqu'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

◇ Techniquement, le caractère « isolé » d'un système se traduit par

$$\delta W = 0 \quad \text{et} \quad \delta Q = 0$$

◇ Nous savons aussi que **le** critère d'évolution fondamental c'est

$$\delta S_c \geq 0$$

◇ Nous avons donc

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{surf}}} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad dS = \delta S_c \geq 0$$

◇ Ce qui implique immédiatement

$$d(-S) = -\delta S_c \leq 0$$

◇ Seul ce critère suffit pour montrer qu'une fonction est un potentiel.

II.2.ii – potentiel associé

La *néguentropie* est la fonction d'état $-S$.

Le potentiel associé à une évolution d'un système isolé est la néguentropie.

◇ En pratique, l'évolution d'un système isolé n'est pas très intéressant.

II.3 – Évolution monotherme sans équilibre initial

II.3.i – critère d'évolution

★ situation

- ◇ Considérons un système \mathcal{S} quelconque en contact avec un thermostat de température T_0 .
- ◇ Supposons qu'au début la température du système soit $T_1 \neq T_0$.
- ◇ Nous nous doutons alors qu'il va y avoir une évolution et que celle-ci va être telle que $T_{\text{final}} = T_0$, mais posons-nous la question de l'existence d'un potentiel le prouvant.
- ◇ Pour ce faire, nous allons comme précédemment (et comme dans le futur) partir de **la** relation d'évolution

$$\delta S_c \geq 0$$

◇ Nous avons ainsi, à l'aide du bilan entropique et en tenant compte du contact avec un thermostat,

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \rightsquigarrow \quad \delta S_c = dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{surf}}} \quad \rightsquigarrow \quad \delta S_c = dS - \frac{\delta Q}{T_0} \geq 0$$

◇ Le premier principe nous permet d'écrire

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \rightsquigarrow \quad \delta Q = dU - \delta W \quad \rightsquigarrow \quad dS - \frac{dU - \delta W}{T_0} \geq 0$$

◇ Cela nous mène à

$$T_0 dS - dU + \delta W \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad dU - T_0 dS \leq \delta W$$

◇ Posons

$$F^* = U - T_0 S$$

◇ F^* n'est pas une fonction d'état puisque F^* dépend de l'extérieur (T_0).

◇ Nous avons ainsi

$$dF^* \leq \delta W$$

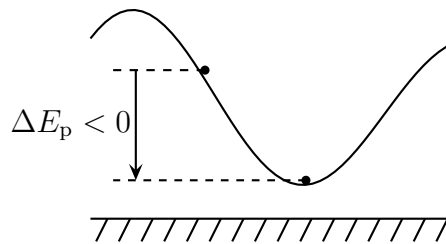
★ travail récupérable

◇ Comme δW est le travail *reçu*, $-\delta W$ est le travail *fourni* par le système et ainsi

$$-\delta W \leq -dF^* \quad \rightsquigarrow \quad -W \leq -\Delta F^*$$

Pour une évolution monotherme, la quantité $(-\Delta F^*)$ représente le travail maximal récupérable de la part du système.

◇ Il en est ni plus ni moins qu'en mécanique où $-\Delta E_p$ est l'énergie maximale récupérable.



II.3.ii – idoinoton, début

★ situation

◇ Considérons une bouteille d'air comprimé initialement à

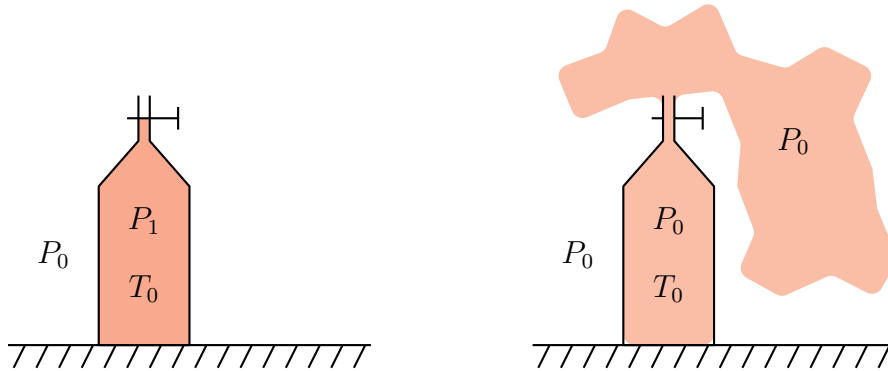
$$V_1 = 50 \text{ L} ; \quad P_1 = 20 \text{ bar} \quad \text{et} \quad T_0 = 300 \text{ K}$$

◇ Cette bouteille est ouverte dans l'atmosphère à la pression $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ et à la température T_0 .

◇ Quel est le travail maximal récupérable ?

★ analyse

- ◇ Commençons par dessiner la situation en isolant (en rouge) le système \mathcal{S} { air initialement dans la bouteille }.



- ◇ Nous voyons alors que le volume n'est clairement pas la grandeur pertinente pour décrire \mathcal{S} .
 ◇ C'est pourquoi le rectangle des transformation s'écrit

$$\boxed{\text{air : } n \text{ à } P_1, T_0} \xrightarrow[\text{mono}T, \text{ irrév}]{Q \neq 0; W \neq 0} \boxed{\text{air : } n \text{ à } P_0, T_0}$$

- ◇ Étant donné que la transformation est monotherme, la réponse à la question du travail maximal récupérable est immédiate

$$W_{\max} = -\Delta F^*$$

★ travail récupérable

- ◇ Pour déterminer W_{\max} il suffit maintenant d'exprimer puis calculer $-\Delta F^*$.
 ◇ Comme T_0 est une constante en tant que contrainte extérieure, nous avons déjà

$$\begin{aligned} \Delta F^* &= \Delta(U - T_0 S) \\ &= \Delta U - \Delta(T_0 S) \\ &= \Delta U - T_0 \Delta S \end{aligned}$$

- ◇ Nous en sommes donc réduit à calculer ΔU et ΔS pour le système (un gaz parfait) ce qui, en tant que fonction d'état ne pose aucune difficulté.
 ◇ Nous avons tout d'abord

$$\Delta U \stackrel{\text{gp}}{=} C_V \Delta T \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = 0$$

- ◇ Pour déterminer ΔS , étant donné que V n'est pas la grandeur pertinente, nous allons partir de dH

$$dH = T dS + V dP \quad \rightsquigarrow \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{P}{T} dV$$

- ◇ Et pour un gaz parfait cela donne

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - n R \frac{dP}{P}$$

- ◇ En sommant

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_0}{T_0} - n R \ln \frac{P_0}{P_1} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S = -n R \ln \frac{P_0}{P_1}$$

◇ Et ainsi

$$\Delta F^* = 0 - T_0 \Delta S \quad \rightsquigarrow \quad \Delta F^* = n R T_0 \ln \frac{P_0}{P_1} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta F^* = P_1 V_1 \ln \frac{P_0}{P_1}$$

◇ Finalement

$$W_{\max} = -\Delta F^* \quad \rightsquigarrow \quad W_{\max} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_0}$$

◇ Numériquement

$$W_{\max} = 300 \text{ kJ}$$

II.3.iii – le potentiel F^*

◇ Nous en étions à

$$dF^* \leq \delta W$$

◇ Pour assurer $dF^* \leq 0$, il faut donc imposer $\delta W = 0$

$F^* \triangleq U - T_0 S$ est le potentiel thermodynamique associé à l'évolution monotherme et isochore d'un système n'échangeant du travail que par force pressante.

◇ Le caractère « isochore » est là pour assurer que le travail échangé est nul.

◇ Remarquons que, dans l'idioton précédent, la transformation n'est pas isochore, ce qui signifie que F^* n'y est **pas** un potentiel.

◇ Nous aurions très bien pu définir, pour la même évolution le potentiel

$$Z^* = \frac{U}{T_0} - S$$

◇ Nous ne le faisons pas pour deux raisons :

- parce que conventionnellement il est préférable, dans la mesure du possible, que le potentiel soit dimensionnellement parlant avec une énergie⁵ ;
- parce que F^* ressemble comme une cousine à une fonction d'état très utilisée F que nous verrons plus bas.

II.3.iv – évolution naturelle

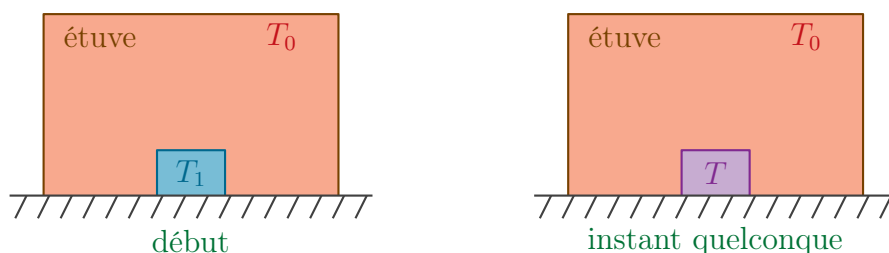
◇ Nous allons *montrer* dans cet exemple qu'un contact thermique implique que l'équilibre ne soit atteint que lorsque les températures sont égales.

◇ Certes nous le savons déjà mais nous pourrions ainsi constater que la notion de potentiel est intéressante puisqu'elle contient en elle-même des lois que nous devons, sinon, rajouter.

5. La néguentropie n'est pas dimensionnellement égale à une énergie mais vue que la néguentropie ne sert à rien en pratique, ce n'est pas très grave.

★ problème

- ◇ Considérons l'exemple d'un morceau de métal dans une étuve thermostatée à T_0 .
- ◇ Initialement la température du morceau de métal est T_1 et nous supposons que sa température d'équilibre soit T *a priori* différente de T_0 .



- ◇ Cherchons l'évolution du métal ainsi que sa température finale.

★ analyse

- ◇ Il n'y a que des échanges thermiques entre le métal et l'étuve.
- ◇ L'étuve se comporte comme un thermostat et le métal est indilatable.
- ◇ Nous pouvons donc dire que la fonction F^* constitue un potentiel pour cette transformation.
- ◇ Nous allons donc chercher l'expression de ΔF^* en fonction de T (la température finale) et nous pourrons ensuite conclure.

★ F^*

☺ expression

- ◇ Résumons la situation par le rectangle des transformations

$$\boxed{\text{métal : } m \text{ à } T_1} \xrightarrow[\text{isoV}]{\substack{Q \neq 0; W = 0 \\ \text{mono}T, \text{ irrév}}} \boxed{\text{métal : } m \text{ à } T}$$

- ◇ Nous avons tout de suite

$$\Delta F^* = \Delta U - T_0 \Delta S$$

- ◇ Pour un corps condensé nous avons

$$\Delta U = C (T - T_1)$$

- ◇ De même, pour déterminer ΔS nous repartons de l'identité thermodynamique

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad \xrightarrow{\text{iso}V} \quad dS = C \frac{dT}{T} + 0$$

- ◇ En sommant

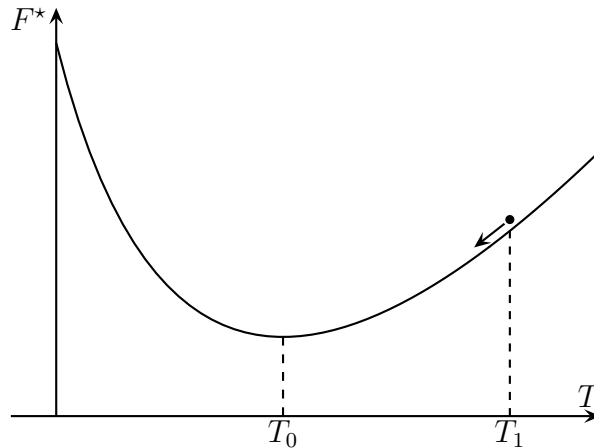
$$\Delta S = C \ln \frac{T}{T_1}$$

- ◇ Finalement

$$\Delta F^* = C (T - T_1) - T_0 C \ln \frac{T}{T_1} \quad \rightsquigarrow \quad F^*(T) = F^*(T_1) + C (T - T_1) - T_0 C \ln \frac{T}{T_1}$$

🔗 représentation graphique

◇ Graphiquement $F^*(T)$ ressemble à



★ évolution et équilibre

◇ En différenciant $F^*(T)$ nous obtenons

$$\begin{aligned} dF^* &= C dT - \frac{T_0}{T} C dT \\ &= C \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) dT \leq 0 \end{aligned}$$

◇ Il y a donc deux cas possibles :

- si $T > T_0$ alors $1 - \frac{T_0}{T} \geq 0$ et donc $dT \leq 0$;
- si $T < T_0$ alors $1 - \frac{T_0}{T} \leq 0$ et donc $dT \geq 0$.

◇ L'équilibre est pour

$$dF^* = 0 \quad \rightsquigarrow \quad 1 - \frac{T_0}{T} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad T_{\text{eq}} = T_0$$

⛔ Attention de ne pas se tromper de critère d'évolution : c'est $dF^* \leq 0$ et non $\frac{dF^*}{dT} \leq 0$. Comme nous pouvons le voir ci-dessus, nous pouvons avoir en même temps $dF^* \leq 0$ et $\frac{dF^*}{dT} \geq 0$.

★ lecture

◇ Le résultat que nous avons obtenu dans le cas particulier d'une phase condensée se démontre aussi pour n'importe quel système thermoélastique mais nous admettrons le résultat.

II.4 – Évolution monotherme et monobare sans équilibre initial

II.4.i – critère d'évolution

★ situation

◇ Considérons un système quelconque subissant une transformation monotherme T_0 et monobare P_0 et cherchons s'il existe un potentiel associé à cette transformation.

◇ Comme l'évolution est monobare, le travail échangé par force pressante avec l'extérieur s'écrit

$$\Delta W_p = -P_{\text{ext}} dV \quad \rightsquigarrow \quad \Delta W_p = -P_0 dV$$

◇ Pour cela, comme d'habitude, nous allons partir **du** critère d'évolution

$$\delta S_c \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad dS - \delta S_e \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad \delta S_e - dS \leq 0$$

◇ Comme l'évolution est monotherme, cela donne

$$\frac{\delta Q}{T_0} - dS \leq 0 \quad \rightsquigarrow \quad \delta Q - T_0 dS \leq 0$$

◇ Avec le premier principe nous avons

$$\delta Q = dU - \delta W \quad \rightsquigarrow \quad dU - \delta W - T_0 dS \leq 0$$

◇ En séparant les contributions dues au travail des forces pressantes δW_p et le travail fourni par les autres forces δW_a cela donne

$$dU - \delta W_p - \delta W_a - T_0 dS \leq 0 \quad \overset{\text{mono}P}{\rightsquigarrow} \quad dU + P_0 dV - \delta W_a - T_0 dS \leq 0$$

◇ Et ainsi

$$dU + P_0 dV - T_0 dS \leq \delta W_a \quad \rightsquigarrow \quad d(U + P_0 V - T_0 S) \leq \delta W_a$$

◇ Posons

$$G^* \triangleq U + P_0 V - T_0 S$$

★ travail maximum

◇ Nous avons immédiatement, par sommation

$$dG^* \leq \delta W_a \quad \rightsquigarrow \quad \Delta G^* \leq W_a \quad \rightsquigarrow \quad -W_a \leq -\Delta G^*$$

Pour une évolution monotherme et monobare, la quantité $(-\Delta G^*)$ représente le travail maximal récupérable de la part du système par des forces autres que celles de pression.

II.4.ii – idoinoton, suite et fin

★ situation

◇ Reprenons la bouteille d'air comprimé initialement à

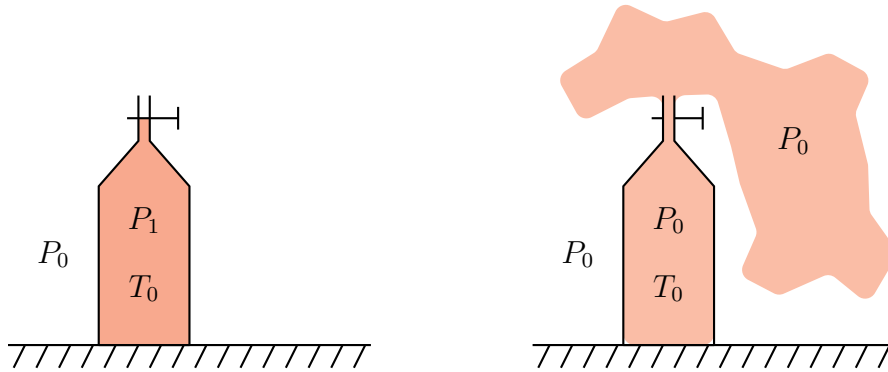
$$V_1 = 50 \text{ L} ; \quad P_1 = 20 \text{ bar} \quad \text{et} \quad T_0 = 300 \text{ K}$$

◇ Cette bouteille est ouverte dans l'atmosphère à la pression $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ et à la température T_0 mais elle doit d'abord « lutter » contre l'atmosphère pour se détendre ce qui fait que, de toute manière, il n'est pas possible de récupérer toute l'énergie calculée précédemment, à moins d'être dans le vide.

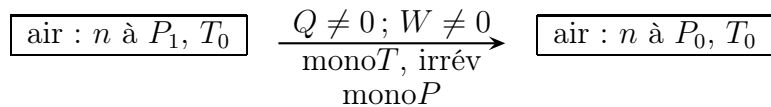
◇ Quel est le travail maximal vraiment récupérable ?

★ analyse

◇ La situation est la même qu'au-dessus.



◇ Le rectangle des transformation est toujours le même sauf que nous précisons cette fois que la transformation est monobare.



★ travail vraiment récupérable

◇ Le résultat précédent nous donne

$$W_{a,\max,\text{récup}} = -\Delta G^*$$

◇ Or l'expression de G^* nous permet d'écrire

$$\Delta G^* = \Delta(U - T_0 S + P_0 V) \rightsquigarrow \Delta G^* = \Delta(U - T_0 S) + \Delta(P_0 V) \rightsquigarrow \Delta G^* = \Delta F^* + \Delta(P_0 V)$$

◇ Comme nous avons déjà exprimé ΔF^* nous pouvons reprendre les résultats et

$$\Delta(P_0 V) = P_0 (V_f - V_i) \quad \text{et} \quad \frac{P_1 V_0}{T_0} \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{P_0 V_f}{T_0} \rightsquigarrow \Delta(P_0 V) = P_0 V_i \left(\frac{P_1}{P_0} - 1 \right)$$

◇ Finalement

$$W_{a,\max,\text{récup}} = +P_1 V_i \ln \frac{P_1}{P_0} - \underbrace{P_0 V_i \left(\frac{P_1}{P_0} - 1 \right)}_{\geq 0}$$

◇ Nous voyons donc bien que le travail maximal vraiment récupérable est inférieur à celui prévu avec l'analyse (incomplète) précédente.

◇ Numériquement

$$W_{a,\max,\text{récup}} = 205 \text{ kJ}$$

II.4.iii – le potentiel G^*

◇ Comme précédemment, nous avons

$$dG^* \leq \delta W_a$$

◇ Donc, pour en faire un potentiel, il faut imposer $\delta W_a = 0$.

À un système en évolution monotherme, monobare et qui n'échange pas de travail autrement que par force pressante, il est possible d'associer le potentiel G^* défini par

$$G^* \triangleq U + P_0 V - T_0 S \quad \text{où :}$$

- T_0 est la température du thermostat ;
- P_0 est la pression du pressostat.

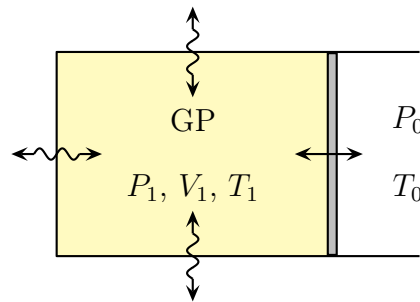
◇ Avec les conditions précédentes, déterminons ΔG^*

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \\ &\stackrel{\text{1er pcp}}{=} Q + W_{\text{pression}} + \cancel{W_{\text{autre}}} - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \\ &\stackrel{\text{bilan } S}{=} Q + W_{\text{pression}} - T_0 \left(\frac{Q}{T_0} + S_c \right) + P_0 \Delta V \\ &\stackrel{\text{mono}P}{=} Q - P_0 \Delta V - T_0 \left(\frac{Q}{T_0} + S_c \right) + P_0 \Delta V \\ &= -T_0 S_c \leq 0 \end{aligned}$$

II.4.iv – évolution naturelle

★ problème

◇ Considérons un gaz parfait enfermé dans un cylindre – piston mobile et en contact avec un thermostat de température T_0 .



◇ Nous allons chercher le critère d'évolution ainsi que la condition d'équilibre.

◇ Bien entendu, nous savons qu'à l'équilibre nous aurons $T = T_0$ et $P = P_0$ mais nous allons le prouver.

★ analyse

◇ Il s'agit ici d'une évolution monotherme et monobare et il n'y a pas de forces qui travaillent autres que celles de pression.

◇ Dans ces conditions le potentiel G^* est tout indiqué.

◇ Dans ces conditions le rectangle des transformations donne

$$\boxed{\text{GP} : n \text{ à } P_1, T_1} \xrightarrow[\text{mono}P]{Q \neq 0; W \neq 0; \text{mono}T, \text{irr\'ev}} \boxed{\text{GP} : n \text{ à } P, T}$$

★ vers l'équilibre

- ◇ Contrairement à ce que nous avons fait précédemment, nous allons chercher directement dG^* sans passer par l'expression de G^* .
- ◇ Nous avons ainsi, puisque T_0 et P_0 sont des constantes

$$G^* = U + P_0 V - T_0 S \quad \rightsquigarrow \quad dG^* = dU + P_0 dV - T_0 dS$$

- ◇ Pour un gaz parfait cela donne donc

$$\begin{aligned} dG^* &= C_V dT + P_0 dV - T_0 \left(\frac{C_V dT}{T} + \frac{P}{T} dV \right) \\ &= C_V \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) dT + P_0 \left(1 - \frac{T_0 P}{T P_0} \right) dV \end{aligned}$$

- ◇ En ce qui concerne l'évolution, il est juste possible de dire $dG^* \leq 0$ mais nous ne pouvons rien en tirer de manière systématique sur dT et dV car cela dépend du rapport des pressions et des températures.
- ◇ Pour l'équilibre, en revanche, nous savons que nous devons avoir $dG^* = 0$ quelles que soient les fluctuations dT et dP de température et de pression.
- ◇ Cela implique

$$1 - \frac{T_0}{T} = 0 \quad \text{et} \quad 1 - \frac{T_0 P}{T P_0} = 0$$

- ◇ La première condition donne donc

$$T_{\text{éq}} = T_0$$

- ◇ Et cette relation introduite dans la 2^e condition fournit le résultat attendu

$$1 - \frac{T_0 P_{\text{éq}}}{T_{\text{éq}} P_0} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{éq}} = P_0$$

★ lecture

- ◇ Le résultat que nous avons obtenu dans le cas particulier du gaz parfait peut se démontrer aussi pour n'importe quel système thermoélastique mais nous admettrons le résultat.
- ◇ Le lecteur intéressé pourra aisément faire la démonstration dans le cas de la phase condensée indilatable.

II.5 – Évolution monotherme avec équilibre initial

II.5.i – une nouvelle fonction d'état : l'énergie libre

- ◇ Considérons un système quelconque en contact avec un thermostat de température T_0 .
- ◇ Imposons cette fois $T_{\text{init}} = T_0$.
- ◇ Regardons une évolution complète quelconque.

✧ Nous savons déjà parce que l'évolution est monobare que

$$\Delta F^* \leq W$$

✧ Or dans ce cas particulier

$$\Delta F^* = F_{\text{final}}^* - F_{\text{init}}^* \quad \text{avec} \quad F_{\text{final}}^* = U_{\text{final}} - T_0 S_{\text{final}} \quad \text{et} \quad F_{\text{init}}^* = U_{\text{init}} - T_0 S_{\text{init}}$$

✧ Sauf qu'ici T_0 est non seulement la température du thermostat mais aussi, pour les états initial et final, la température du système.

L'énergie libre d'un système est une fonction d'état notée F extensive et qui s'écrit

$$F = U - T S$$

✧ Donc dans le cas **particulier** que nous avons choisi, nous avons


$$F_{\text{final}}^* = F_{\text{final}} \quad \text{et} \quad F_{\text{init}}^* = F_{\text{init}} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta F^* = \Delta F$$

✧ C'est pourquoi nous pouvons dire qu'ici

$$\Delta F \leq W$$

✧ Et dans le cas particulier où le travail reçu est nul, cela donne

$$\Delta F \leq 0$$

 Cela ne fait **pas** de l'énergie libre une fonction d'état puisque nous n'avons pas prouvé que $dF \leq 0$.

II.5.ii – un potentiel pour les transformations isothermes et isochores

✧ Pour faire de F un potentiel il faut $dF \leq 0$.

✧ Or dF est aux transformations infinitésimales ce que ΔF est aux transformations complètes.

✧ Donc pour avoir $dF \leq 0$ il faut prendre, pour une transformation élémentaire, les mêmes conditions que celles nécessaires pour obtenir $\Delta F \leq 0$ pour la transformation complète.

✧ Pour la transformation complète, il faut $T_{\text{init}} = T_{\text{final}}$.

✧ Cette condition vue de manière infinitésimale s'écrit

$$T_{\text{init}} = T_{\text{init}} + dT \quad \rightsquigarrow \quad dT = 0$$

✧ Cela signifie ni plus ni moins que la transformation *doit* être isotherme.

L'énergie libre F est le potentiel associé à une évolution isotherme sans échange de travail.

II.5.iii – faire parler l'énergie libre

★ identité thermodynamique

La différentielle de l'énergie libre s'écrit

$$dF = -S dT - P dV$$

◇ Nous avons en effet

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) \\ &\stackrel{\text{id thd}}{=} T dS - P dV - T dS - S dT \\ &= -S dT - P dV \end{aligned}$$

Les variables naturelles de l'énergie libre sont T et V .

◇ En effet, étant donné sa différentielle nous avons

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV$$

◇ Nous en déduisons donc immédiatement, par identification

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad -P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$$

★ relations de GIBBS – HELMHOLTZ

◇ C'est une relation utilisée en chimie notamment.

RELATION DE GIBBS – HELMHOLTZ

$$U = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right|_V$$

◇ La relation semble assez extraordinaire et elle est difficilement « intuitionable », c'est là la puissance de la thermodynamique, établir des relations inattendues entre grandeurs différentes.

◇ Pour le montrer commençons par remplacer $-S$ par l'expression trouvée ci-dessus

$$F = U - TS \quad \rightsquigarrow \quad F = U + T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

◇ Isolons U et factorisons par $-T^2$

$$U = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad \rightsquigarrow \quad U = -T^2 \left(-\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \right)$$

◇ Et comme nous reconnaissons la dérivée de la définition, la démonstration est terminée

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right|_V = -\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

II.5.iv – idoinoton

◇ L'idoinoton qui suit n'est là que pour montrer l'intérêt de la relation $P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$.

★ équation d'état d'un plasma

- ◇ Pour un plasma (gaz totalement ionisé) de N électrons chargés $-e$ et N ions chargés $+e$, la physique statistique permet d'aboutir à

$$F(T,V) = F(T_0,V_0) - 3 N k_B T \ln \frac{T}{T_0} - 2 N k_B T \ln \frac{V}{V_0} - \frac{1}{6 \pi} \left(\frac{N e^2}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \left(\sqrt{\frac{2}{k_B T V}} - \sqrt{\frac{2}{k_B T_0 V_0}} \right)$$

- ◇ Utilisons l'expression de la pression

$$\begin{aligned} P &= - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T \\ &= 0 + \frac{2 N k_B T}{V} + \frac{1}{6 \pi} \left(\frac{N e^2}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \times \sqrt{\frac{2}{k_B T}} \times \left(-\frac{1}{2} \times \frac{1}{V^{3/2}} \right) \\ &= \frac{2 N k_B T}{V} - \frac{1}{12 \pi} \left(\frac{N e^2}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \times \sqrt{\frac{2}{k_B T}} \times \frac{1}{V^{3/2}} \end{aligned}$$

- ◇ Cela donne

$$P V = 2 N k_B T - \frac{1}{12 \pi} \left(\frac{N e^2}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \times \sqrt{\frac{2}{k_B T}} \times \frac{1}{\sqrt{V}}$$

★ interprétation

- ◇ En remarquant que le nombre de particules vaut $2 N$ et que $2 N k_B = n R$ nous avons donc

$$P V = n R T - \frac{1}{12 \pi} \left(\frac{N e^2}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \times \sqrt{\frac{2}{k_B T}} \times \frac{1}{\sqrt{V}}$$

- ◇ Autrement dit

$$P V = \text{gaz parfait} - \text{influence électrostatique}$$

- ◇ Nous pouvons être sûrs qu'il s'agit d'une influence électrostatique grâce à la présence de la constante caractéristique du champ électrique, ε_0 .
- ◇ Nous constatons que si T augmente, la partie « gaz parfait » devient prédominante face à la composante électrostatique.
- ◇ Ce résultat est tout à fait normal : à autre température, l'énergie cinétique devient très importante et les interactions n'ont que peu d'influence.
- ◇ Il en est de même pour un plasma très dilué tel que $V \rightarrow \infty$.

II.6 – Évolution monotherme et monobare avec équilibre initial

II.6.i – vers une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre

- ◇ Prenons cette fois un système en évolution monotherme et monobare et en plus tel que $T_{\text{init}} = T_0$ et $P_{\text{init}} = P_0$.
- ◇ Sans trop de surprise, nous pouvons introduire une nouvelle fonction d'état.

L'enthalpie libre est une fonction d'état extensive qui s'écrit

$$G = U - T S + P V \quad \text{ou} \quad G = F + P V \quad \text{ou} \quad G = H - T S$$

◇ Comme précédemment, l'état initial nous permet d'écrire, ici,

$$\Delta G = \Delta G^* \quad \rightsquigarrow \quad \Delta G \leq W_{\text{autre}}$$



Attention ! Là non plus cela ne signifie pas que G soit un potentiel thermodynamique.

II.6.ii – un potentiel pour les transformations isothermes et isobares

◇ Pour nous assurer que $dG \leq 0$, il faut, pour une transformation infinitésimale sans échange de travail autre que les forces de pression,

$$T_{\text{init}} = T_{\text{final}} \quad \text{et} \quad P_{\text{init}} = P_{\text{final}}$$

◇ Ce qui impose

$$T_{\text{init}} = T_{\text{init}} + dT \quad \text{et} \quad P_{\text{init}} = P_{\text{init}} + dP \quad \rightsquigarrow \quad dT = 0 \quad \text{et} \quad dP = 0$$

L'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique associé à une évolution isotherme, isobare et sans échange de travail autre que pneumatique.

II.6.iii – faire parler l'enthalpie libre

★ identité thermodynamique

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit

$$dG = -S dT + V dP$$

◇ Nous pouvons par exemple partir de l'expression de G avec H

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(T S) \\ &= T dS + V dP - T dS - S dT \\ &= -S dT + V dP \end{aligned}$$

◇ Cela nous montre que les variables naturelles de l'enthalpie libre sont la température et la pression.

◇ Or expérimentalement parlant la température et la pression sont les deux grandeurs les plus facilement mesurables sinon contrôlables car intensives.

◇ Cela fait de l'enthalpie libre une fonction très utile et utilisée en chimie.

◇ La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit, par définition

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T dP$$

◇ Et par identification, nous arrivons à

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P \quad \text{et} \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T$$

★ **relation de GIBBS – HELMHOLTZ**

RELATION DE GIBBS – HELMHOLTZ

$$H = -T^2 \times \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \Big|_P$$

◇ La démonstration suit le même principe que celle faite pour la relation en U

$$\begin{aligned} H &= G + T S \\ &= G - T \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_P \\ &= -T^2 \left(-\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_P \right) \\ &= -T^2 \times \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \Big|_P \end{aligned}$$

II.7 – Bilan**II.7.i – système fermé soumis uniquement à des forces pressantes**

◇ Résumons le tout

◇ Pour un système thermoélastique n'échangeant de l'énergie que par travail pneumatique, nous avons

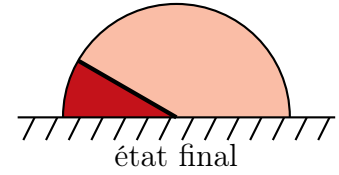
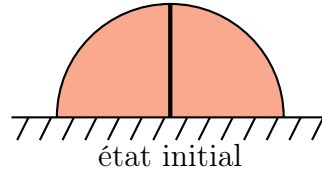
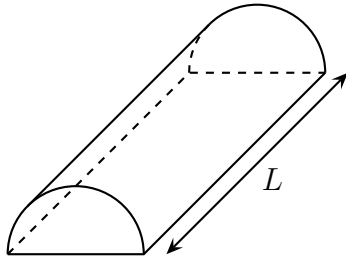
contraintes	potentiel associé
isolé	$-S$
mono T , iso V	F^*
iso T , iso V	F
mono T , mono P	G^*
iso T , iso P	G

II.7.ii – exemple d'un système soumis à des forces autres que pressantes

◇ Dans ce cas là il faut reconstruire le potentiel thermodynamique au cas par cas.

★ **situation**

◇ Considérons un demi-cylindre séparé en deux compartiments par une paroi mobile mais étanche de masse m articulée à partir de l'axe du cylindre.



- ◇ Il y a la même quantité de gaz de chaque côté de la paroi.
- ◇ Nous allons supposer la transformation isotherme T
- ◇ La question est maintenant : quelle est la position d'équilibre de la paroi ?
- ◇ Ici le poids agit car c'est lui qui fait *a priori* tomber la paroi d'un côté ou de l'autre.
- ◇ Nous ne sommes donc pas ici dans une situation où l'évolution est purement isotherme, F n'est donc pas le potentiel adéquat.

★ recherche du potentiel

- ◇ Considérons le système complet { gaz à droite + gaz à gauche + paroi }.
- ◇ Partons **du** critère d'évolution

$$\delta S_c \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad T \delta S_s \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad -T \delta S_c \leq 0$$

- ◇ Cela donne, pour l'instant comme d'habitude

$$T dS = T \delta S_e + T \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \delta Q - T dS \leq 0$$

- ◇ C'est maintenant que les choses changent : comme la pesanteur joue un rôle, le premier principe s'écrit

$$dE = \delta Q + \delta W \quad \rightsquigarrow \quad dU + dE_{p,pes} = \delta Q + 0$$

- ◇ Et ainsi

$$dU + dE_{p,pes} - T dS \leq 0$$

- ◇ Posons $\mathcal{F} \stackrel{\text{not}}{=} U + T S + E_{p,pes}$ et nous avons ainsi le potentiel thermodynamique associé à l'évolution car

$$d\mathcal{F} \leq 0$$

★ explicitation du potentiel

- ◇ Par extensivité immédiate nous avons

$$\mathcal{F} = F + E_{p,pes} \quad \rightsquigarrow \quad \mathcal{F} = F_{\text{gaz,gauche}} + F_{\text{gaz,droite}} + F_{\text{paroi}} + E_{p,pes,\text{gaz gauche}} + E_{p,pes,\text{gaz droite}} + E_{p,pes,\text{paroi}}$$

- ◇ Nous pouvons négliger, comme toujours, les énergies potentielles associées aux gaz.
- ◇ De plus, comme l'état thermodynamique de la paroi est entièrement décrit par la température (c'est une phase condensée) **et** que la température ne varie pas, nous pouvons tout de suite dire que

$$\Delta F_{\text{paroi}} = 0$$

- ◇ Finalement il reste

$$\Delta \mathcal{F} = \Delta F_{\text{gaz,gauche}} + \Delta F_{\text{gaz,droite}} + \Delta E_{p,pes,\text{paroi}}$$

🔗 variation d'énergie libre pour les gaz

- ◇ Considérons un gaz parfait en transformation isotherme.
- ◇ Nous avons alors

$$dF = -S dT - P dV \quad \rightsquigarrow \quad dF = -\frac{n R T}{V} dV$$

- ◇ Comme la transformation est isotherme, nous pouvons aisément sommer, ce qui donne

$$\Delta F_{\text{gaz}} = -n R T \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{init}}}$$

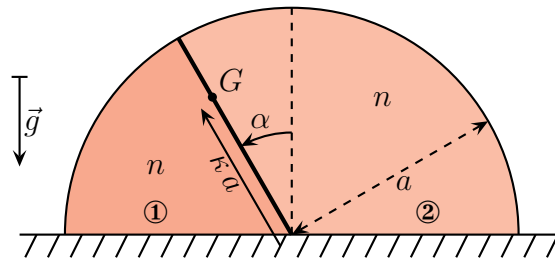
🔗 variation d'énergie potentielle pour la paroi

- ◇ D'après l'expression de l'énergie potentielle de pesanteur nous avons tout de suite

$$\Delta E_{\text{p,pes,paroi}} = m g (h_{\text{final}} - h_{\text{init}})$$

🔗 tout réécrire en fonction de l'angle d'inclinaison

- ◇ Commençons par un beau dessin.



- ◇ Remarquons tout d'abord que la paroi n'est pas forcément équilibrée.
- ◇ Nous avons immédiatement

$$h_{\text{final}} = \kappa a \cos \alpha \quad \text{et} \quad h_{\text{init}} = \kappa a \quad \rightsquigarrow \quad \Delta E_{\text{p}} = \kappa a (\cos \alpha - 1)$$

- ◇ Les volumes V_1 et V_2 correspondant aux gaz situés respectivement à gauche et à droite de la paroi se calculent facilement à partir de l'air de la portion de disque multipliée par la longueur du demi-cylindre.
- ◇ Comme la surface est proportionnelle à l'angle nous avons, pour une portion de disque d'angle θ

$$2\pi \longrightarrow \pi a^2 \quad \rightsquigarrow \quad \theta \longrightarrow \frac{a^2}{2} \theta$$

- ◇ Le volume V_1 est limité par une portion de disque d'angle $\frac{\pi}{2} - \alpha$ ce qui donne

$$V_1 = \frac{L a^2}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) \quad \text{et} \quad V_0 = \frac{L \pi a^2}{4} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{V_1}{V_0} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right)$$

- ◇ De même pour le volume V_2

$$V_1 = \frac{L a^2}{2} \left(\frac{\pi}{2} + \alpha \right) \quad \text{et} \quad V_0 = \frac{L \pi a^2}{4} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{V_2}{V_0} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} + \alpha \right)$$

- ◇ Et donc la partie énergie libre de \mathcal{F} s'écrit

$$\Delta \mathcal{F} = -n R T \ln \frac{V_{\text{final,droite}}}{V_0} - n R T \ln \frac{V_{\text{final,gauche}}}{V_0} \rightsquigarrow \Delta \mathcal{F} = -n R T \ln \frac{V_{\text{final,droite}} V_{\text{final,gauche}}}{V_0^2}$$

◇ Avec les expressions des volumes V_1 et V_2 précédents cela conduit à

$$\Delta \mathcal{F} = -n R T \ln \left(\frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} + \alpha \right) \times \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) \right) \rightsquigarrow \Delta \mathcal{F} = -n R T \ln \left(1 - \frac{4 \alpha^2}{\pi^2} \right)$$

◇ Et finalement

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{F}(\alpha) - \mathcal{F}_0 \rightsquigarrow \mathcal{F}(\alpha) = \mathcal{F}_0 - n R T \ln \left(1 - \frac{4 \alpha^2}{\pi^2} \right) + \kappa a (\cos \alpha - 1)$$

★ condition d'équilibre

◇ Calculons $\frac{d\mathcal{F}}{d\alpha}(\alpha)$

$$\frac{d\mathcal{F}}{d\alpha}(\alpha) = -n R T \times \frac{-\frac{8 \alpha}{\pi^2}}{1 - \frac{4 \alpha^2}{\pi^2}} - \kappa m g a \sin \alpha$$

◇ La condition d'équilibre s'écrit donc

$$\frac{d\mathcal{F}}{d\alpha}(\alpha) = 0 \rightsquigarrow n R T \times \frac{\frac{8 \alpha}{\pi^2}}{1 - \frac{4 \alpha^2}{\pi^2}} = \kappa m g a \sin \alpha$$

◇ Réécrivons cette condition sous la forme

$$\sin \alpha = \frac{8 n R}{\pi^2 \kappa m g a} \times T \times \frac{\alpha}{1 - \frac{4 \alpha^2}{\pi^2}}$$

◇ Introduisons une température T_c de sorte que cette condition se réécrive

$$\sin \alpha \stackrel{\text{not}}{=} \frac{T}{T_c} \times \frac{\alpha}{1 - \frac{4 \alpha^2}{\pi^2}} \quad \text{avec} \quad T_c = \frac{\pi^2 \kappa m g a}{8 n R}$$

★ représentation graphique

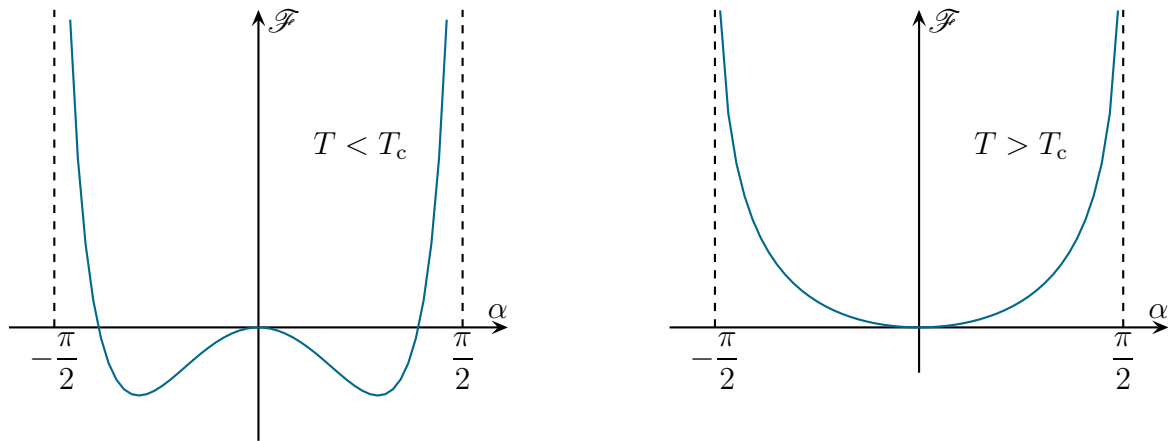
◇ La condition d'équilibre admet une solution évidente en $\alpha = 0$.

◇ Pour qu'il y ait une autre solution il faut

$$\underbrace{\sin \alpha}_{\leq 0} = \frac{T}{T_c} \times \underbrace{\frac{\alpha}{1 - \frac{4 \alpha^2}{\pi^2}}}_{\geq \alpha} \rightsquigarrow T < T_c$$

◇ Ainsi si $T > T_c$ il n'y a pas d'autres solutions que $\alpha = 0$.

◇ Qualitativement, \mathcal{F} ressemble aux courbes ci-dessous.



- ◇ Qualitativement, cela peut s'expliquer par le fait que lorsque la température est basse, les gaz se comportent comme des ressorts « mous » et sont donc incapable de soutenir la paroi en position verticale.
- ◇ En revanche, quand la température augmente, la pression exercée par les gaz augmente et la paroi peut ainsi rester verticale.
- ◇ L'expression même de la température critique montre que celle-ci est d'autant plus grande (*i.e.* qu'il est d'autant plus difficile de faire tenir la paroi verticale) que
 - la masse de la paroi est grande ;
 - l'effet de levier (*via* κ) est grand ;
 - il y a peu de gaz.

★ morale

- ◇ Cet exemple n'a évidemment pas d'intérêt pratique mais montre qu'il est possible de construire des potentiels *ad hoc* face à des situations non usuelles.
- ◇ De plus cet exemple a permis d'illustrer la notion de *bifurcation* des états d'équilibre, la bifurcation étant le fait que la nature même de l'état d'un système change suivant la valeur d'un paramètre.

III – Le corps pur sous plusieurs phases

III.1 – Système de composition variable

III.1.i – réécrire l'énergie interne

- ✧ Commençons par écrire « naïvement » la différentielle de l'énergie interne d'un système composé de plusieurs espèces chimiques différentes.
- ✧ Dans ces conditions, l'énergie interne va dépendre de S et V « comme d'habitude » mais aussi des quantités de matière n_i des différents constituants.
- ✧ Cela donne la fonction $U(S, V, n_i)$ qui a de fait pour différentielle

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, n_i} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, n_i} dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_j \neq n_i} dn_i$$

- ✧ Cela nous donne

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_j \neq n_i} dn_i$$

- ✧ Que nous noterons

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

- ✧ Les μ_i vont intervenir plus tard et vont être tellement utiles que nous pouvons d'ores et déjà leur donner leur noms.

Le *potentiel chimique* μ_i d'un corps dans un système d'énergie interne U est la grandeur

$$\mu_i \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_j \neq n_i}$$

- ✧ Avec un tel nom, inutile de préciser à qui sont surtout utiles les μ_i .

III.1.ii – différentielles des autres fonctions d'état

- ✧ Avec l'expression de F nous avons

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i - T dS - S dT \\ &= -S dT - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

- ✧ De même pour l'enthalpie

$$\begin{aligned} dH &= dU + P dV + V dP \\ &= T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i + P dV + V dP \\ &= T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

◇ En enfin avec l'enthalpie libre

$$\begin{aligned} dH &= dF + P dV + V dP \\ &= -S dT - P dV + \sum_i \mu_i dn_i + P dV + V dP \\ &= -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

◇ Par identification avec les différentielles nous avons

Le potentiel chimique μ_i vaut

$$\mu_i = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{T,V,n_j \neq n_i} \quad \text{et} \quad \mu_i = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S,P,n_j \neq n_i} \quad \text{et} \quad \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i}$$

La *grandeur molaire partielle* d'une fonction d'état Z est la grandeur

$$Z_{m,i} = \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i}$$

◇ Nous avons donc

Le potentiel chimique d'une espèce est l'enthalpie libre molaire partielle de cette espèce.



Attention ! L'énergie interne molaire partielle $U_{m,i}$ n'est **pas** le potentiel chimique

$$U = \sum_i n_i U_{m,i} \quad \text{avec} \quad U_{m,i} = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i} \neq \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S,V,n_j \neq n_i} = \mu_i$$

III.1.iii – expression des fonctions énergétiques

★ d'abord l'énergie libre

Pour un système composé de plusieurs espèces, nous avons

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

◇ La démonstration part d'un système \mathcal{S} quelconque pour lequel toutes les grandeurs extensives sont multipliées par λ

$$\mathcal{S} \xrightarrow{\times \lambda} \lambda \mathcal{S}$$

$$n_i \quad \lambda n_i$$

$$V \quad \lambda V$$

$$S \quad \lambda S$$

$$T \quad T$$

◇ Comme G est extensif, nous avons donc

$$G(T, P, \lambda n_i) = \lambda \times G(T, P, n_i)$$

◇ Dérivons cette relation par rapport λ

$$\frac{d}{d\lambda} (G(T, P, \lambda n_i)) = G(T, P, n_i)$$

◇ Puis, avec la dérivée de fonctions composées

$$\sum_i \frac{d(\lambda n_i)}{d\lambda} \times \frac{\partial G}{\partial(\lambda n_i)} \Big|_{T, P, n_j \neq n_i} = G(T, P, n_i)$$

◇ Ce qui donne

$$\sum_i n_i \times \frac{\partial G}{\partial(\lambda n_i)} \Big|_{T, P, n_j \neq n_i} = G(T, P, n_i)$$

◇ Et dans le cas particulier où $\lambda = 1$

$$\sum_i n_i \times \frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i} \Big|_{T, P, n_j \neq n_i} = G(T, P, n_i)$$

◇ Et nous reconnaissons l'expression du potentiel chimique μ_i et nous arrivons donc à

$$\sum_i n_i \mu_i = G(T, P, n_i)$$

★ puis les autres

Dans le cas de système composé de plusieurs espèces chimiques, nous avons

$$\begin{aligned} H &= T S + \sum_i \mu_i n_i \\ U &= T S - P V + \sum_i \mu_i n_i \\ F &= -P V + \sum_i \mu_i n_i \end{aligned}$$

◇ Ces relations viennent directement de

$$\begin{aligned} H &= T S + G \\ U &= T S - P V + G \\ F &= -P V + G \end{aligned}$$

III.2 – Une fonction bien utile : l'enthalpie libre

◇ Tout ce qui précède est identique en thermochimie. Désormais nous allons nous restreindre à une réaction « chimique » (disons plutôt « physico-chimique ») très particulière : le changement d'état d'un corps pur.

III.2.i – enthalpie libre d'un système diphasé

★ énoncé

Pour un système constitué d'un corps pur sous deux phases 1 et 2, la différentielle de l'énergie libre s'écrit

$$dG = -S dT + V dP + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1}$$

◇ Cela vient directement de la relation trouvée précédemment appliqué au cas de deux constituants

$$dG = -S dT + V dP + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1}$$

★ vérification

◇ Nous allons redémontrer ce résultat à partir de l'expression de G .

◇ Par définition du potentiel chimique nous avons

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

◇ La conservation de la quantité de matière donne

$$n = n_1 + n_2 = C^{\text{te}} \quad \rightsquigarrow \quad G = \mu_1 n_1 + \mu_2 (n - n_1)$$

◇ En différenciant, cela donne

$$\begin{aligned} dG &= n_1 d\mu_1 + \mu_1 dn_1 + (n - n_1) d\mu_2 - \mu_2 dn_1 \\ &= n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + (\mu_1 - \mu_2) dn_1 \end{aligned}$$

◇ Or dn_1 est la variation de quantité de matière de 1 mais dans ce cas précis, cette matière ne peut *que* venir de la phase 2 ce qui implique

$$dn_1 = dn_{2 \rightarrow 1}$$

◇ De plus, pour les phases pures 1 et 2, n'oublions pas que $\mu_i = G_{m,i}$ ce qui implique

$$d\mu_1 = dG_{m,1} = -S_{m,1} dT + V_{m,1} dP \quad \text{et} \quad d\mu_2 = dG_{m,2} = -S_{m,2} dT + V_{m,2} dP$$

◇ En regroupant

$$\begin{aligned} dG &= n_1 \left(-S_{m,1} dT + V_{m,1} dP \right) + n_2 \left(-S_{m,2} dT + V_{m,2} dP \right) + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1} \\ &= -(n_1 S_{m,1} + n_2 S_{m,2}) dT + (n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2}) dP + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1} \end{aligned}$$

◇ Et par extensivité

$$n_1 S_{m,1} + n_2 S_{m,2} = S \quad \text{et} \quad n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2} = V \quad \rightsquigarrow \quad dG = -S dT + V dP + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1}$$

★ différence avec la chimie

◇ Avec les réactions chimiques, même avec un seul réactif et un seul produit, il n'est pas possible d'assurer à chaque fois la conservation de la quantité de matière.

◇ En chimie il n'y a donc pas *a priori* $dn_{2 \rightarrow 1} = -dn_{1 \rightarrow 2}$

III.2.ii – sens d'évolution à T et P fixés

Dans le cas d'un changement de phase d'un corps pur à T et P fixés, c'est la phase de plus bas potentiel chimique qui est la plus stable.

- ◇ Pour T et P fixés, *i.e.* pour une isotherme, nous savons que G est un potentiel chimique.
- ◇ Le critère d'évolution est alors

$$dG \leq 0$$

- ◇ Comme ici T et P sont fixés, nous avons $dT = 0$ et $dP = 0$ ce qui donne, comme condition d'évolution

$$(\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1} \leq 0$$

- ◇ Il y a désormais deux cas
 - si $\mu_1 > \mu_2$ alors il faut $dn_{2 \rightarrow 1} < 0$, *i.e.* la phase 1 disparaît ;
 - si $\mu_2 > \mu_1$ alors il faut $dn_{2 \rightarrow 1} > 0$, *i.e.* la phase 1 se forme.
- ◇ Ce qui est bien le résultat énoncé.

★ différence en chimie

- ◇ La condition d'évolution en chimie est un petit plus complexe (mais tout aussi facile) puisque le critère doit faire intervenir plusieurs espèces et des coefficients stœchiométriques.
- ◇ La condition se résumera à calculer un quotient de réaction, une grandeur fonction de la quantité des espèces et de leurs coefficients stœchiométriques et de comparer numériquement la valeur obtenue avec une valeur particulière intrinsèque à la réaction et aux conditions de réaction.

III.2.iii – coexistence de deux phases

Dans le cas d'un corps pur à T et P fixés, il y a coexistence de deux phases lorsque leurs potentiels chimiques sont égaux.

- ◇ De même que juste au-dessus, à T et P fixés, l'enthalpie libre constitue un potentiel et alors la coexistence, qui n'est autre que l'équilibre donne

$$dG = (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \mu_1 = \mu_2$$

★ différence en chimie

- ◇ En chimie l'équilibre d'un système ne se traduit pas par la simple égalité de potentiels chimiques mais par l'égalité entre le quotient de réaction et une constante appelée constante d'équilibre.
- ◇ Ces constantes d'équilibre ont déjà été rencontrées en chimie des solutions avec tout ce qui est K_A , K_e ...

III.2.iv – idoinoton

★ problème

- ◇ Imaginons le changement de phase suivant

$$C_{\text{graphite}} = C_{\text{diamant}}$$

- ◇ Il s'agit bien d'un changement de phase puisque ce sont là deux structures cristallines différentes donc présentant notamment des masses volumiques différentes.
- ◇ Voici quelques données à $P_0 = 1,0$ bar et $T_0 = 25$ °C

	μ (J.mol ⁻¹)	S_m (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)
graphite	0	5,735	2,22
diamant	2896,7	2,734	3,51

- ◇ La phase la plus stable est clairement le graphite.
- ◇ Expérimentalement nous savons que les diamants existent et que, en en offrant un (ou en s'en voyant offrir un) il y a peu de chance qu'il se transforme en mine de crayon quelques années plus tard.
- ◇ Cela ne peut s'expliquer que cinétiquement.
- ◇ Posons la question du meilleur moyen pour « fabriquer » un diamant, *i.e.* pour le rendre plus stable que le graphite : vaut-il mieux modifier la température ou la pression ? Et dans quel sens ?
- ☕ *Remarque.* Le diamant étant composé de carbone, il brûle « bien » : deux à trois heures dans une flamme et il n'y aura plus rien.

☆ analyse

- ◇ Aucune difficulté ici : nous connaissons $\mu(T_0, P_0)$ aussi bien pour le graphite que pour le diamant et nous allons quelles sont les conditions pour avoir $\mu_{\text{diam}} < \mu_{\text{graph}}$.
- ◇ Dans le premier cas nous chercherons les expressions des potentiels chimiques lorsque seule la température varie.
- ◇ Nous pourrions alors nous poser la question

$$\mu_{\text{diam}}(T, P_0) \stackrel{?}{<} \mu_{\text{graph}}(T, P_0)$$

- ◇ Pour le deuxième cas, nous nous concentrerons sur les variations de pression soit sur la condition

$$\mu_{\text{diam}}(T_0, P) \stackrel{?}{<} \mu_{\text{graph}}(T_0, P)$$

☆ changer la température

🔗 potentiel chimique du graphite

- ◇ Pour déterminer le potentiel chimique, partons de l'identité thermodynamique sans oublier que le potentiel chimique n'est autre que l'enthalpie libre molaire

$$d\mu_{\text{graph}} = dG_{\text{m,graph}} \quad \rightsquigarrow \quad d\mu_{\text{graph}} \stackrel{\text{iso}P}{=} -S_{\text{m,graph}} dT + \cancel{V_{\text{m,graph}} dP}$$

- ◇ Or, pour une phase condensée, nous savons que, en notant C_m la capacité thermique molaire supposée constante

$$dS_m = \frac{dU_m}{T} + 0 \quad \text{et} \quad dU_m = C_m dT \quad \rightsquigarrow \quad S_{\text{m,graph}}(T) = S_{\text{m,graph}}(T_0) + C_{\text{m,graph}} \ln \frac{T}{T_0}$$

- ◇ Nous avons donc

$$d\mu_{\text{graph}} = - \left(S_{\text{m,graph}}(T_0) + C_{\text{m,graph}} \ln \frac{T}{T_0} \right) dT$$

✧ En sommant

$$\int_{T_0}^T d\mu_{\text{graph}} = - \int_{T_0}^T \left(S_{\text{m,graph}}(T_0) + C_{\text{m,graph}} \ln \frac{T'}{T_0} \right) dT'$$

✧ Ce qui donne

$$\mu_{\text{graph}}(T, P_0) - \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) = - \left(S_{\text{m,graph}}(T_0) (T - T_0) + C_{\text{m,graph}} \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right) \right)$$

✧ Et ainsi

$$\mu_{\text{graph}}(T, P_0) = \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,graph}}(T_0) (T - T_0) - C_{\text{m,graph}} \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right)$$

🔗 potentiel chimique du diamant

✧ Inutile de tout refaire, nous avons directement

$$\mu_{\text{diam}}(T, P_0) = \mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,diam}}(T_0) (T - T_0) - C_{\text{m,diam}} \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right)$$

🔗 traduction de la condition et réponse

✧ Écrivons les deux potentiels chimiques l'un en dessous de l'autre

$$\begin{cases} \mu_{\text{graph}}(T, P_0) &= \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,graph}}(T_0) (T - T_0) - C_{\text{m,graph}} \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right) \\ \mu_{\text{diam}}(T, P_0) &= \mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,diam}}(T_0) (T - T_0) - C_{\text{m,diam}} \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right) \end{cases}$$

✧ En faisant l'approximation de capacités thermiques identiques, $C_{\text{m,diam}} \simeq C_{\text{m,graph}}$ les deux termes en bleu sont égaux ce qui fait que la condition recherchée s'écrit

$$\mu_{\text{diam}}(T, P_0) < \mu_{\text{graph}}(T, P_0) \quad \rightsquigarrow \quad \mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,diam}}(T_0) (T - T_0) < \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,graph}}(T_0) (T - T_0)$$

✧ Et en isolant la température

$$T < T_0 + \frac{\mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) - \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0)}{S_{\text{m,diam}}(T_0) - S_{\text{m,graph}}(T_0)}$$

✧ Numériquement cela donne la condition

$$T < -6,7.10^2 \text{ K}$$

✧ La conclusion est simple : il n'est pas possible de changer le graphite en diamant en baissant la température.

★ changer la pression

🌀 potentiels chimiques

- ◇ Pour déterminer le potentiel chimique, partons encore une fois de l'identité thermodynamique associée l'enthalpie libre molaire

$$d\mu_{\text{graph}} = dG_{\text{m,graph}} \quad \rightsquigarrow \quad d\mu_{\text{graph}} \stackrel{\text{iso}T}{=} -S_{\text{m}} dT + V_{\text{m}} dP$$

- ◇ Comme nous considérons les solides indilatables, nous pouvons les supposer aussi incompressibles ce qui signifie

$$V_{\text{m}} = C^{\text{te}}$$

- ◇ Et comme $V_{\text{m}} = \frac{M}{\rho}$ la différentielle du potentiel chimique se réécrit

$$d\mu_{\text{graph}} = \frac{M}{\rho_{\text{graph}}} dP \quad \rightsquigarrow \quad \mu_{\text{graph}}(T_0, P) - \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) = \frac{M}{\rho_{\text{graph}}} (P - P_0)$$

- ◇ Et ainsi

$$\mu_{\text{graph}}(T_0, P) = \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) + \frac{M}{\rho_{\text{graph}}} (P - P_0)$$

- ◇ Et par analogie

$$\mu_{\text{diam}}(T_0, P) = \mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) + \frac{M}{\rho_{\text{diam}}} (P - P_0)$$

🌀 condition et conclusion

- ◇ La condition $\mu_{\text{diam}}(T_0, P) < \mu_{\text{graph}}(T_0, P)$ conduit à

$$\mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) + \frac{M}{\rho_{\text{diam}}} (P - P_0) < \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) + \frac{M}{\rho_{\text{graph}}} (P - P_0)$$

- ◇ Puis, en isolant P

$$P > P_0 + \frac{1}{M} \times \frac{\mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) - \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0)}{\frac{1}{\rho_{\text{graph}}} - \frac{1}{\rho_{\text{diam}}}}$$

- ◇ Numériquement

$$P > 15.10^6 \text{ bar}$$

- ◇ Il s'agit là d'une pression considérable mais pas inaccessible dans les profondeurs de la Terre.

★ réinterprétation

- ◇ Nous pouvons prévoir de manière qualitative le sens dans lequel il fallait modifier T ou P pour *espérer* voir le changement spontané graphite \rightarrow diamant.
- ◇ Reprenons le tableau de valeurs.

	$\mu \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	$S_{\text{m}} \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	$\rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$
graphite	0	5,735	2,22
diamant	2896,7	2,734	3,51

- ◇ L'augmentation de la température favorise celui qui a la plus grande entropie molaire (puisque $dG_m = -S_m dT$) donc ici augmenter la température favorise le graphite.
- ◇ Conclusion : il faut diminuer la température pour chercher la stabilité du diamant.
- ◇ L'augmentation de la pression favorise les faibles volumes massiques (puisque $dG_m = V_m dP$) donc les fortes masses volumiques.
- ◇ C'est bien le cas ici avec le diamant.

★ critique

- ◇ Bien sûr il y a de nombreuses hypothèses qui font qu'il n'est pas possible d'accorder une confiance aveugle dans les *valeurs* des résultats obtenus.
- ◇ Les principales approximations sont le fait que les capacités thermiques ne dépendent pas de la température et, surtout, qu'elles sont égales pour le diamant et le graphique, ce qui est faux puisque $c_{\text{graph}} \sim 720 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et $c_{\text{diam}} \sim 500 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.
- ◇ Malgré tout le raisonnement est juste et hormis des calculs plus lourds, la conclusion aurait été qualitativement identique.

III.3 – Formule de CLAPEYRON

III.3.i – elle donne l'enthalpie de changement de phase

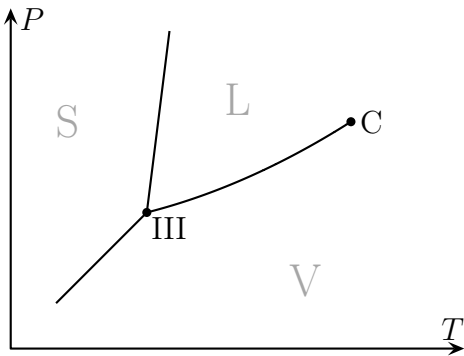
★ énoncé

RELATION DE CLAPEYRON

Au niveau d'une courbe de coexistence de deux phases 1 et 2, l'enthalpie de changement de phase (ou chaleur latente) s'écrit

$$L_{m,1 \rightarrow 2} = T_0 (V_{m,2} - V_{m,1}) \times \frac{dP_{\text{co}}}{dT}(T_0) \quad \text{où :}$$

- T_0 est la température considérée pour le changement de phase ;
- $P_{\text{co}}(T)$ est la courbe de coexistence des phases 1 et 2.

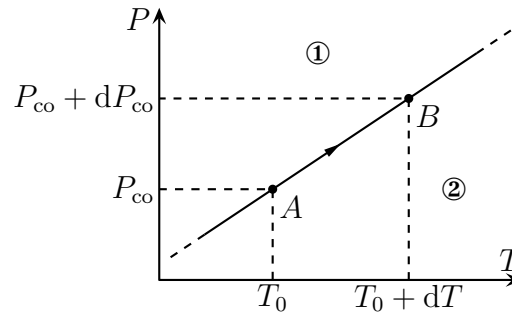


- ◇ Bien sûr cette relation existe aussi en version massique. Nous avons alors

$$\ell_{1 \rightarrow 2} = T_0 (\mathcal{V}_2 - \mathcal{V}_1) \times \frac{dP_{\text{co}}}{dT}(T_0)$$

★ démonstration

- ◇ Considérons la transformation suivante entre deux états de coexistence.



◇ La coexistence des deux phases en A implique

$$\mu_1(A) = \mu_2(A) \quad \rightsquigarrow \quad G_{m,1}(T_0, P_{co}) = G_{m,2}(T_0, P_{co})$$

◇ De même en B

$$\mu_1(B) = \mu_2(B) \quad \rightsquigarrow \quad G_{m,1}(T_0 + dT, P_{co} + dP_{co}) = G_{m,2}(T_0 + dT, P_{co} + dP_{co})$$

◇ Dans ces conditions, les *variations* d'enthalpie massique sont les mêmes

$$\begin{cases} dG_{m,1} = G_{m,1}(T_0 + dT, P_{co} + dP_{co}) - G_{m,1}(T_0, P_{co}) \\ dG_{m,2} = G_{m,2}(T_0 + dT, P_{co} + dP_{co}) - G_{m,2}(T_0, P_{co}) \end{cases} \rightsquigarrow dG_{m,1} = dG_{m,2}$$

◇ Cette dernière relation donne, avec les identités thermodynamiques et sans oublier qu'ici $dP = dP_{co}$

$$-S_{m,1} dT + V_{m,1} dP_{co} = -S_{m,2} dT + V_{m,2} dP_{co}$$

◇ Ce qui conduit à

$$S_{m,2} - S_{m,1} = (V_{m,2} - V_{m,1}) \frac{dP_{co}}{dT}$$

◇ Et comme nous savons que

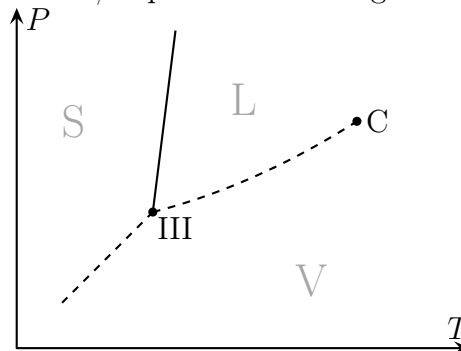
$$S_{m,2} - S_{m,1} = \frac{L_{m,1 \rightarrow 2}}{T_0}$$

◇ Nous arrivons bien au résultat attendu.

III.3.ii – conséquences

★ pente solide / liquide

La courbe de coexistence solide / liquide dans le diagramme (P, T) est quasi-verticale.



◇ En effet, d'après la relation de CLAPEYRON

$$L_{m,\text{sol} \rightarrow \text{liq}} = T \times (V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}) \times \frac{dP_{\text{co}}}{dT}$$

◇ Comme le volume molaire d'un corps pur change peu lors de la fusion bien que cela demande une énergie notable, cela implique que la dérivée $\frac{dP_{\text{co}}}{dT}$ doit être grande, *i.e.* que la courbe doit être verticale.

★ cas de l'eau

◇ L'expérience courante montre que les glaçons flottent sur l'eau liquide.

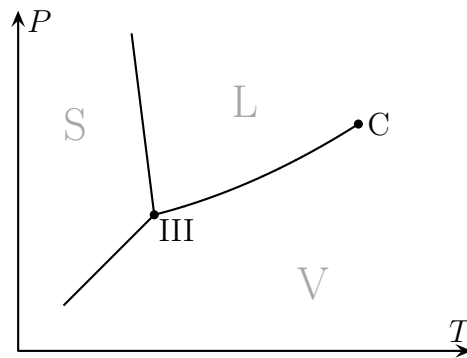
◇ Cela implique

$$\rho_{\text{eau,sol}} < \rho_{\text{eau,liq}} \rightsquigarrow V_{m,\text{eau,sol}} > V_{m,\text{eau,liq}} \rightsquigarrow V_{m,\text{eau,liq}} - V_{m,\text{eau,sol}} < 0$$

◇ Et puisque, de toute façon, il faut fournir de l'énergie pour passer de l'état solide à l'état liquide, nous avons

$$L_{m,\text{sol} \rightarrow \text{liq}} = T \times (V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}) \times \frac{dP_{\text{co}}}{dT} > 0 \rightsquigarrow \frac{dP_{\text{co}}}{dT} < 0$$

◇ C'est la raison pour laquelle le diagramme (P,T) de l'eau présente cette particularité.



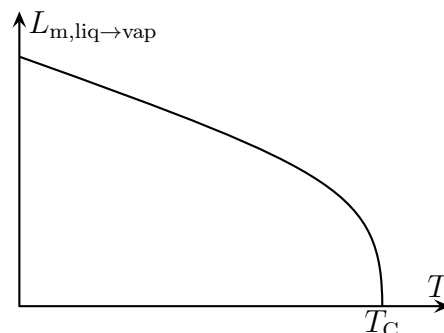
★ changement d'état liquide / vapeur

◇ Plus les conditions physiques se rapprochent du point critique, plus l'état liquide se rapproche de l'état vapeur et en particulier les volume molaires tendent vers la même valeur.

◇ Or l'enthalpie de changement de phase s'écrit, d'après la relation de CLAPEYRON

$$L_{m,\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = T \times (V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}}) \times \frac{dP_{\text{co}}}{dT}$$

◇ Cela implique donc que l'enthalpie de changement de phase tend vers 0.



Thermodynamique phénoménologique

Au niveau du cours

★ Programme concerné

◇ Programme de 1^{re} année :

- III.C.1. Du gaz parfait monoatomique aux fluides réels et aux phases condensées.
- III.C.3. Premier principe. Bilans d'énergie.
- III.C.4. Deuxième principe. Bilans d'entropie.
- III.C.5. Machines thermiques.
- III.C.6. Étude descriptive du corps pur diphasé en équilibre.

◇ Programme de 2^e année :

- I.F. Thermodynamique.

★ Les définitions

◇ Sont à savoir :

- gaz parfait, monoatomique, diatomique ;
- pression cinétique / thermodynamique / mécanique, température absolue / cinétique / thermodynamique ;
- densité particulaire volumique, vitesse quadratique moyenne ;
- gaz réel, gaz de VAN DER WAALS ;
- énergie cinétique barycentrique, énergie potentielle interne ;
- énergie interne, enthalpie, entropie ;
- microétat, macroétat ;
- grandeur intensive, extensive ;
- transformation, système, extérieur, univers, thermostat ;
- réversibilité, réversible, renversable ;
- transformation monobare, monotherme, isotherme, isobare, isochore, isentropique, isenthalpique, adiabatique, polytropique ;
- transfert thermique par conduction / rayonnement / convection, travail ;
- principe de conservation, d'évolution ;
- capacité thermique à volume constant / à pression constante ;
- coefficient thermoélastique ;
- coefficient de compressibilité isotherme / isentropique, coefficient de dilatation isobare ;
- phase condensée / fluide ;
- piston, cylindre, calorimètre, paroi calorifugée, soupape, enceinte, valve ;
- fluide thermoélastique, fonction d'état ;
- identité thermodynamique, différentielle d'une fonction de plusieurs variables ;
- régime stationnaire, écoulement lent ;
- machine thermique, moteur ditherme, réfrigérateur, pompe à chaleur ;
- rendement, efficacité ;
- potentiel thermodynamique, critère d'évolution / d'équilibre ;
- néguentropie, énergie libre, enthalpie libre.

★ Les grandeurs

- ◇ Connaître les unités de :
 - énergie interne (J), énergie libre (J), enthalpie (J), enthalpie libre (J) ;
 - entropie (J.K^{-1}) ;
 - capacité thermique (J.K^{-1}), capacité thermique massique ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$), capacité thermique molaire ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;
 - constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), constante de Boltzmann (J.K^{-1}), nombre d'Avogadro (mol^{-1}).
- ◇ Connaître les petites relations suivantes ainsi que leur interprétation :
 - $[PV] = (\text{J})$;
 - $[TS] = (\text{J})$.
- ◇ Connaître les valeurs de :
 - les capacités thermique à pression et volume constant des gaz parfaits mono et diatomiques ;
 - capacité thermique de l'eau liquide, de l'eau solide ;
 - enthalpie de changement de phase de l'eau à $P = 1,0 \text{ bar}$;
 - masses volumiques usuelles (métal, pierre, ...).

★ Les lois

- ◇ Sont à connaître :
 - l'expression de la pression cinétique, de la température cinétique ;
 - équation d'état des gaz parfait ;
 - énergie interne d'un gaz parfait monoatomique, d'un gaz parfait diatomique aux températures usuelles ;
 - premier et second principe ;
 - travail élémentaire fourni par une force quelconque ;
 - $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$ **avec les conditions d'utilisation** ;
 - réécriture du premier principe pour une **monobare** ;
 - les identités thermodynamique dS , dU , dH , dG , dF et leurs versions massiques et molaires ;
 - les deux lois de JOULE, la loi de MAYER pour les gaz parfaits, loi de LAPLACE ;
 - rendement maximal d'un moteur, efficacité maximale d'un réfrigérateur / d'une pompe à chaleur, inégalité de CLAUSIUS ;
 - travail maximal fourni par un système soumis uniquement à des forces pressantes en évolution monotherme (plus, éventuellement, monobare) ;
 - travail maximal fourni par un système soumis uniquement à des forces pressantes en évolution isotherme (plus, éventuellement, isobare) ;
 - relation de GIBBS – HELMOLTZ avec l'enthalpie libre (pour la chimie) ;
 - connaître le critère d'équilibre / d'évolution à (T, P) d'un corps pur diphasé en terme de potentiel chimique ;
 - formule de CLAPEYRON donnant l'enthalpie de changement d'état.

★ la phénoménologie

- ◇ Savoir :
 - décrire les hypothèses de nature physique et de nature statistique du gaz parfait ;
 - interpréter l'équation d'état d'un gaz de VAN DER WAALS ;
 - représenter des transformations dans le diagramme de WATT ;
 - interpréter les identités thermodynamiques en terme de différentielles de fonctions ;
 - trouver le potentiel thermodynamique associé à un système soumis à des forces autre que celles de pression ;

→ dans quel sens va se faire un changement d'état d'un corps pur.

Au niveau de l'analyse

★ Analyse physique

- ◇ Savoir décrire un système thermodynamique ; Savoir repérer les caractéristiques d'une transformation (monotherme, isobare, avec ou sans travail échangé...) ; Savoir résumer l'analyse avec le rectangle des transformations.

Au niveau des savoir-faire

★ petits gestes

- ◇ Savoir :
- savoir écrire la différentielle d'une fonction d'état quelconque ;
 - savoir faire un bilan d'une fonction d'état quelconque (U, H, S, F, G) pour un gaz parfait.

★ exercices classiques

- ◇ Savoir refaire :
- savoir montrer ΔU lors d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC ;
 - savoir montrer $\Delta h = 0$ lors d'une détente de JOULE – THOMSON ;
 - savoir calculer un $G_m(T, P)$ à partir de $G_m(T_0, P_0)$, $S_m(T_0, P_0)$ et $\rho(T_0, P_0)$.

Thermodynamique

Chapitre 2

Phénomènes de diffusion

Phénomènes de diffusion

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la diffusion. Il s'agit là d'un phénomène important de la thermodynamique car c'est une source importante d'irréversibilité.

La diffusion se caractérise par :

- la nécessité d'un support matériel (contrairement à la propagation ou à l'effusion) ;
- l'irréversibilité du phénomène ;
- la lenteur du phénomène (nous définirons plus loin en quoi ce phénomène est « lent »).

Exemples de diffusion :

- taches d'encre sur un buvard (diffusion de particules) ;
- conduction thermique (diffusion d'énergie cinétique) ;
- conduction électrique (diffusion d'électrons) ;
- viscosité des fluides (diffusion de la quantité de mouvement).

Nous séparerons cette étude en deux. Nous commencerons par nous intéresser à la diffusion thermique avant de regarder le peu de choses qui changent pour la diffusion de particules.

Table des matières

Biographies succinctes	7
I Diffusion thermique	9
I-1 Première approche des transferts thermiques	9
I-1·i modes de transfert	9
la convection	9
le rayonnement	10
la conduction	10
I-1·ii point de vue de la thermodynamique	10
I-1·iii flux thermique	11
résultat	11
justification	11
un dernier mot	12
I-1·iv production énergétique	12
phénoménologie de base	12
3 grands types de production	12
traduction formelle	13
I-2 Bilan thermique	13
I-2·i courant thermique	13
l'énergie va se déplacer	13
généralisation	14
avec la convention usuelle	15
simplification usuelle	15
I-2·ii bilan 1D	16
exemple du barreau calorifugé	16
approche mésoscopique	17
variation dans le temps	17
échange à travers la surface	17
création en volume	18
rassemblement	18
résultat connu	19
I-2·iii bilan 3D	19
situation	19
variation dans le temps	19
production en volume	20
échange à travers la surface	20
rassemblement	21
I-2·iv pause divergence	22
relation fondamentale	22
comment ça marche?	22
interprétation physique	24
expression en coordonnées cartésiennes	25
c'est un opérateur vectoriel différentiel	26
c'est une vision 3D d'un théorème connu	26
I-2·v petit flash-back	26
passer de la 3D à la 1D	26
passer de la 1D à la 3D sur un cas déjà rencontré	27
I-2·vi régime stationnaire sans production	27

	en 1D	27
	continuité du flux en 3D	27
I-3	Équation de diffusion thermique	28
I-3·i	loi de FOURIER	28
	énoncé	28
	interprétation	29
	limites	29
I-3·ii	équation en 1D	29
	équation de diffusion	29
	cas particulier fréquent : diffusion sans terme de création	30
	ordres de grandeur	30
I-3·iii	interprétation de l'équation de diffusion	31
	approche technique	31
	irréversibilité	31
	ordre de grandeur	31
	régime permanent stationnaire	32
I-3·iv	équation de diffusion thermique en 3D	33
I-3·v	pause laplacien et nabla	33
	définition du laplacien	33
	expression du laplacien en coordonnées cartésiennes	33
	notation nabla	34
I-3·vi	nouveau flash-back	35
	passer de la 3D à la 1D	35
	passer de la 1D à la 3D sur un cas déjà rencontré	36
	une notation et un nom	36
I-4	Quelques solutions	36
I-4·i	méthode	36
I-4·ii	choc thermique – solution en régime transitoire en 1D	37
	situation	37
	graphiquement	37
	solution et interprétation	38
I-4·iii	mur de maison – régime stationnaire 1D	38
	mur simple	38
	mur isolé	41
I-4·iv	barreau radioactif – régime stationnaire en symétrie cylindrique	44
	dispositif et analyse	44
	mise en équation : méthode du bilan global	45
	mise en équation : méthode sans réfléchir	47
	comparaison des deux méthodes	48
I-4·v	température dans le sol – régime sinusoïdal forcé en 1D	48
	situation et analyse physique	48
	analyse technique	49
	résolution	50
	interprétation	52
I-4·vi	résumé des conditions aux limites	53
	condition au bord d'un milieu diffusant	53
	condition entre deux milieux diffusants	54
I-5	Résistance thermique	57
I-5·i	définition par l'exemple	57
	tout d'abord les circonstances	57

	exemple du mur simple	57
	définition retenue	58
	interprétation	58
I.5.ii	analogie électrique	58
I.5.iii	association de résistances thermiques	59
	association parallèle	59
	association série	60
	exemple du mur isolé	62
I.5.iv	résistance cylindrique	62
	situation, analyse	62
	méthode : associer des résistances élémentaires	63
	méthode : partir de la loi globale	65
	comparaison	66
II	Diffusion de particules	67
II.1	Molécules en mouvement	67
II.1.i	mouvement brownien	67
II.1.ii	exemples de phénomènes	67
II.2	Bilan moléculaire	68
II.2.i	modélisation	68
	densité particulaire	68
	courant particulaire	68
II.2.ii	bilan particulaire 1D	68
	situation	68
	approche mésoscopique	69
	variation dans le temps	69
	échange à travers la surface	70
	production en volume	70
	rassemblement	71
II.2.iii	bilan particulaire 3D	71
	approche globale	71
	variation dans le temps	72
	échange à travers la surface	72
	production en volume	73
	rassemblement	73
II.3	Équation de diffusion particulaire	73
II.3.i	loi de FICK	73
	énoncé	73
	interprétation, limites	74
	quelques valeurs	74
II.3.ii	équation de diffusion à 1D	74
	partir de l'équation de continuité	74
	approche qualitative	75
	interprétation en terme de mouvement	75
II.3.iii	équation de diffusion directement en symétrie cylindrique	77
	situation et analyse	78
	un système particulier pour un bilan usuel	78
II.3.iv	équation de diffusion directement en symétrie sphérique	81
	situation et analyse	81
	un système particulier pour un bilan usuel	81

II.3.v	équation de diffusion en 3D	83
	laplacien en coordonnées cylindriques dans un cas particulier	84
	laplacien en coordonnées cylindriques dans un cas particulier	84
II.4	Quelques solutions	84
II.4.i	tache d'encre – régime transitoire en 1D	84
	situation	84
	solution, représentation	85
II.4.ii	canal à ion – régime stationnaire 1D	85
Fiche de révision		87

Biographies succinctes

Pierre Simon marquis de LAPLACE

(1749 Beaumont en Auge – 1827 Paris)



Né dans une famille aisée, Pierre Simon aurait dû devenir ecclésiastique mais il décide de lui-même de monter à Paris avec une lettre de recommandation. Il fait rapidement ses preuves et Jean le Rond D'ALEMBERT lui trouve un poste rémunéré de professeur de mathématiques. Pierre Simon est élu à l'académie royale des sciences à 24 ans et à l'académie française en 1816. Entre temps son prestige international lui permettra de naviguer dans les hautes sphères aussi bien durant la monarchie que durant la révolution ou sous NAPOLEON. Pierre Simon de LAPLACE est connu pour le « déterminisme laplacien » pour qui tout le futur et tout le passé est absolument connu à celui qui connaît les lois physiques et tous les mouvements de toutes les particules.

Jean-Baptiste Joseph FOURIER

(1768 Auxerre – 1830 Paris)



Orphelin à 10 ans, Joseph est envoyé dans une école militaire où il brille et devient professeur à 16 ans. Plongé au cœur de la révolution, il échappe de peu à la guillotine avec la mort de ROBESPIERRE. Fin 1794, il est admis à l'école Normale supérieure de Paris (qui fermera un an après) puis à la toute nouvelle école Polytechnique. La renommée de Joseph lui permettra de suivre NAPOLEON dans son expédition égyptienne. À son retour, il s'installe à Grenoble comme préfet de l'Isère et effectue durant son temps libre des travaux en mathématiques dont son mémoire sur la chaleur. En 1817 il est élu à l'académie des sciences dont il deviendra le secrétaire perpétuel en 1822.

Robert BROWN

(1773 Montrose – 1858 Londres)



Après des études de médecine, Robert, botaniste écossais, a été chirurgien dans l'armée. C'est durant cette période qu'il apprend l'allemand et s'intéresse à la botanique. Après, il participe à une expédition de 5 ans près des côtes australiennes, grâce à l'appui du président de la Royal Society, Joseph BANKS. À la mort de ce dernier, en 1820, Robert est nommé conservateur du département de botanique du British Museum. Robert est un des premiers scientifiques à utiliser fréquemment le microscope. C'est suite à ses observations qu'il découvre puis décrit le mouvement qui porte son nom et qui ne sera expliqué que bien plus tard avec l'hypothèse atomiste.

George GREEN

(1793 Nottingham – 1841 Nottingham)



Fils de meunier, George GREEN ne va à l'école que pendant un an (de 8 à 9 ans) puis aide son père au moulin dont il hérite à la mort de celui-ci. C'est alors qu'il se met à étudier, seul, les mathématiques et publie un ouvrage en 1828. Un mathématicien passant par là en achète une copie et encourage George à faire des études. Ce dernier tergiverse mais accepte finalement. Il rentre à l'âge de 40 ans à l'université de Cambridge où sa carrière fut brillante. Son diplôme en poche en 1837 il commence à publier quelques ouvrages. Mais il tombe malade en 1840 et rentre dans son village natal pour y mourir quelques temps plus tard.

Mikahail OSTROGRADSKI

(1801 Pachenna, Ukraine – 1862 Poltava, Ukraine)



Mikahail commença ses études de mathématiques à l'université de Kharkov avant de les continuer à Paris où rencontra et se lia à de célèbres mathématiciens français comme CAUCHY, BINET, FOURIER et POISSON. De retour en Russie il enseigne à Moscou puis à Saint-Pétersbourg. Ses travaux l'amènent à être élu à l'Académie américaine des arts et des sciences en 1834, à l'Académie des sciences de Turin en 1841 et à l'Académie des sciences de Rome en 1853.

Ludwig BOLTZMANN

(1844 Vienne – 1906 Duino)



Ludwick étudie d'abord à Linz en Autriche avant d'entrer à l'université de Vienne où il obtient un doctorat en 1867 avec une thèse sur la théorie cinétique des gaz. En 1869 il obtient une chaire de physique théorique puis occupe à partir de 1873 une chaire de mathématique avant de retourner enseigner la physique expérimentale en 1876. Les échanges très vifs avec ses collègues qui ne croyaient pas à sa théorie l'affectent particulièrement. C'est très certainement une des causes de ses deux tentatives de suicide, la seconde lui étant fatale. Ludwig BOLTZMANN meure avant d'avoir vu ses idées pleinement acceptées.

Adolf Eugen FICK

(1829 Kassel – 1901 Blankenberge)



Orphelin à 5 ans, Adolf a été élevé par son oncle, un physiologiste qui faisait des recherches sur la vision. Cela va conduire tout naturellement Adolf à suivre des études de médecine. En 1851 il devient docteur et introduit en 1855 une loi sur la diffusion moléculaire qui sera démontrée par Albert EINSTEIN en 1905. Ayant attrapé la tuberculose en 1879 il émigre en Afrique du Sud pour le climat mais sa femme y contracte la fièvre typhoïde et tous reviennent en Europe. Adolf Fick est principalement connu pour sa plus célèbre invention : les lentilles de contact.

I – Diffusion thermique

I.1 – Première approche des transferts thermiques

I.1.i – modes de transfert

★ la convection

Le transfert thermique par *convection* correspond à un transport macroscopique de matière.

- ◇ Par exemple s'il faut « chaud » dehors et « froid » dedans, en ouvrant la porte il est possible de sentir un courant d'air (déplacement de matière) apportant le « chaud » de l'extérieur.
- ◇ Dans ce type de transport, de la matière en chasse une autre mais de température différente.
- ◇ *A priori* dès qu'il y a un fluide, il y a de la convection sauf si le dispositif est tel que le fluide est confiné comme dans les fenêtres double vitrage¹.



- ◇ Ceci étant il est très difficile d'empêcher la convection : les chauffages des maisons et même l'eau utilisée pour faire cuire les pâtes « utilisent » la convection car cela permet naturellement d'homogénéiser le milieu et donc la température.



1. Source : http://img.archiexpo.fr/images_ae/photo-g/fenetre-battante-a-double-vitrage-en-aluminium-a-coupe-thermique-3400-2164925.jpg.

Si rien n'est dit, nous négligerons toujours le phénomène de convection.

☞ *Remarque.* Pour étudier la convection, il faut faire de la mécanique des fluides avec un fluide non homogène.

★ le rayonnement

Les transferts thermiques par *rayonnement* correspondent à l'absorption d'ondes électromagnétiques.

- ◇ Cela traduit le fait que les ondes électromagnétiques transportent de l'énergie.
- ◇ Expérimentalement, il suffit de s'allonger au Soleil pour avoir une sensation de « chaud » : c'est simplement que le corps absorbe de l'énergie reçue par rayonnement.
- ◇ Un autre chauffage très utile qui utilise le rayonnement est le chauffage par micro-ondes.
- ◇ Nous n'aborderons *a priori* pas ce mode de transfert énergétique, sauf à prendre le point de vue de l'onde électromagnétique.

★ la conduction

La *conduction* est un mode de transfert énergétique de proche en proche sans déplacement de matière.

- ◇ Une expérience classique consiste à plonger une petite cuillère dans un mug contenant du café (ou du thé) très chaud.



- ◇ Au bout de quelques minutes, le bout immergé de la cuillère est devenu très chaud : l'énergie a remonté le long du manche.

I.1.ii – point de vue de la thermodynamique

- ◇ Comme nous le verrons, la conduction (ou la diffusion pour être un peu plus général) c'est un simple problème de thermodynamique auquel nous rajouterons une loi² et c'est tout.

2. La loi de FOURIER.

- ✧ Typiquement, nous considérerons un système \mathcal{S} idoine (nous verrons comment le choisir) et nous appliquerons le premier principe en version statique

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

- ✧ Nous dirons alors que la transformation est isochore ce qui permettra de simplifier en

$$dU = \delta Q$$

Dans les phénomènes de diffusion thermique nous ferons toujours l'hypothèse de transformation isochore.

- ✧ Si tel n'est pas le cas, c'est clairement plus difficile.
 ✧ N'oublions pas que cette hypothèse revient à négliger la dilatation des objets suite à des variations de température, ce que nous avons toujours fait.
 ✧ Pour peu que les variations de température soient modérées, cette approximation est tout à fait justifiée : qui a déjà vu son bol augmenter de volume en y versant son café ?

I.1.iii – flux thermique

- ✧ Du point de vue de la thermodynamique, il ne reste plus qu'à écrire δQ .

★ résultat

Le transfert thermique $\delta Q_{\text{éch}}$ échangé entre deux systèmes s'écrit

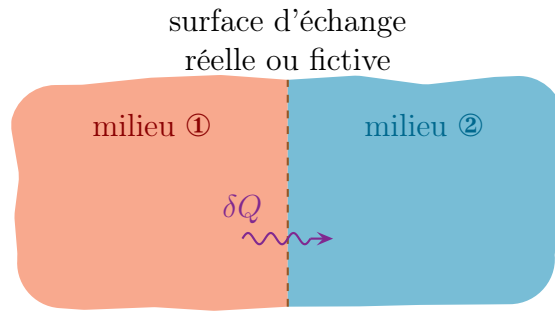
$$\delta Q_{\text{éch}} = \varphi_q \times dS \times dt \quad \text{où :}$$

- dS est l'aire de la surface à travers laquelle se fait l'échange ;
- dt est la durée de l'échange ;
- $\varphi_q \geq 0$ est le flux surfacique thermique en W.m^{-2} , c'est un *flux surfacique de puissance algébrique*.

- ✧ Parfois δQ est noté $\delta^2 Q$ pour insister sur le fait qu'il provient de deux infiniments petits de nature différentes (un d'espace et un de temps). Nous ne le ferons pas, sauf si cela permet d'éviter des collusions de notation.
 ✧ Nous n'avons certes pas encore tout à fait répondu à la question, mais, pour autant, nous n'avons pas rien dit.
 ✧ En effet, même si cela paraît logique et naturel, cette relation impose le fait que le transfert thermique est proportionnel à la surface d'échange et à la durée d'échange !

★ justification

- ✧ Imaginons deux systèmes séparés par une surface fictive.



- ◇ De l'énergie passe de l'un à l'autre.
- ◇ Comme l'énergie est une grandeur extensive, ce qui passe à un endroit s'additionne avec ce qui passe ailleurs ce qui signifie que

$$\delta Q \propto dS$$

- ◇ De même l'énergie s'accumule dans le temps puisque rien ne peut la détruire donc ce qui arrive à un moment s'ajoute à ce qui arrive après d'où

$$\delta Q \propto dt$$

- ◇ Par définition, nous poserons φ_q le facteur de proportionnalité, facteur que nous avons interprété comme le flux *surfactive* de puissance.

★ un dernier mot

- ◇ Cela paraît peut-être évident, mais comme nous aurons plus que l'occasion d'en parler et reparrer, autant insister dès maintenant.

Les échanges thermiques se font à travers la surface délimitant un système.

I.1.iv – production énergétique

★ phénoménologie de base

La production énergétique se fait au sein du système.

- ◇ Quelquefois la production énergétique est appelée « production de chaleur » mais c'est ambigu car cela revient à considérer que la « chaleur » n'est pas une énergie comme une autre et renforce l'idée commune (et **fausse**) que la température est proportionnelle à la chaleur.

★ 3 grands types de production

Un matériau peut produire de l'énergie en son sein suite à trois grands phénomènes :

- les réactions chimiques (en incluant les changements de phase) ;
- les réactions nucléaires ;
- l'effet JOULE.

- ◇ En réalité, nous parlerons, *du point de vue de la diffusion thermique*, de « production » d'énergie alors que nous savons bien qu'il est impossible de produire / créer de l'énergie, tout juste pouvons nous la transformer :

- pour les réactions chimiques (ou les changements de phase), l'énergie est initialement sous forme d'énergie de liaison atomique ;
 - pour les réactions nucléaires l'énergie est initialement sous forme d'énergie de liaison nucléaire ;
 - pour l'effet JOULE l'énergie est initialement dans le champ électrique responsable du courant.
- ◇ Dans les trois cas cette énergie est transformée en énergie interne.
- ◇ Dans ces conditions, *i.e.* toujours du point de vue de la diffusion, la distinction de l'origine de l'énergie, à savoir l'écriture sous la forme d'un dU_{int} pour l'énergie de liaison ou d'un δW pour l'effet JOULE ne sert à rien, nous nous contenterons de regarder l'énergie qui arrive et non d'où elle vient ce qui nous permettra de parler dans tous les cas de l'énergie produite.

★ traduction formelle

L'énergie produite δQ_{prod} dans un système de volume $\delta\tau$ s'écrit

$$\delta Q_{\text{prod}} = \mathcal{P} \times \delta\tau \times dt \quad \text{où :}$$

- dt est la durée de production ;
- $\mathcal{P} \geq 0$ est la puissance volumique produite en W.m^{-3} .

- ◇ Le cas le plus simple de production négative d'énergie est celui d'une réaction chimique endothermique.

I.2 – Bilan thermique

I.2.i – courant thermique

★ l'énergie va se déplacer

- ◇ Revenons sur la petite cuillère dans le café dont le manche chauffe.

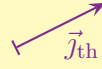


- ◇ Si la température augmente, c'est que l'énergie cinétique moyenne des atomes qui composent la petite cuillère augmente puisque nous avons³ $\langle e_c \rangle = \frac{n}{2} k_B T$.
- ◇ Cela prouve que de l'énergie s'est *déplacée* à l'intérieur du manche.

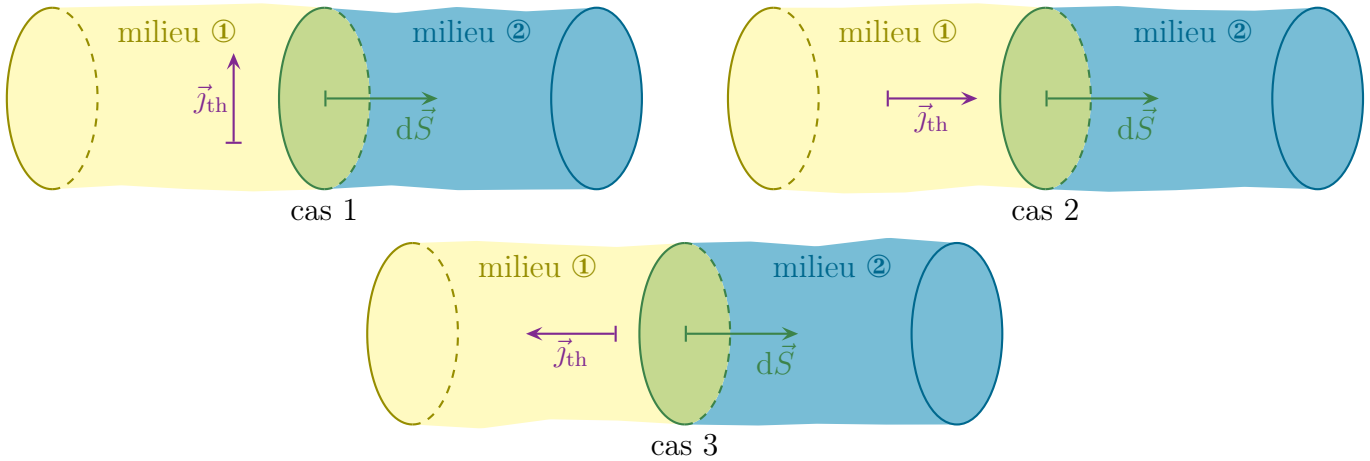
3. n est le nombre de termes quadratiques énergétiques.

Le vecteur \vec{j}_{th} représente le déplacement d'énergie dans un problème de diffusion.

milieu diffusant



◇ Considérons quelques cas simples et cherchons ce que peut valoir le transfert thermique $\delta Q_{1 \rightarrow 2}$.

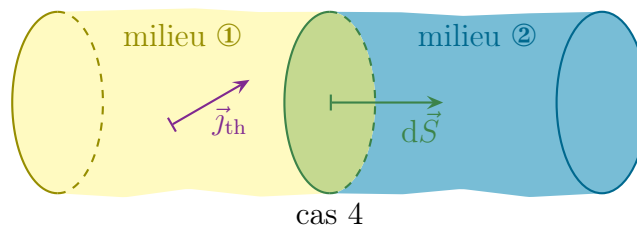


◇ Dans le premier cas nous avons $\delta Q_{1 \rightarrow 2} = 0$ car l'énergie ne passe pas à travers la surface dS , elle la longe mais ne la traverse pas.

◇ Dans le deuxième cas nous avons $\delta Q_{1 \rightarrow 2} > 0$ car l'énergie passe effectivement de 1 vers 2.

◇ Enfin dans le troisième cas nous avons $\delta Q_{1 \rightarrow 2} < 0$ car l'énergie va de 2 vers 1.

◇ Imaginons maintenant un quatrième cas.



◇ Cette fois nous avons $\delta Q_{1 \rightarrow 2} > 0$ mais quand même inférieur à ce qu'il était quand \vec{j}_{th} était normal à la surface.

★ généralisation

◇ Finalement, en réunissant toutes ces remarques, nous pouvons généraliser en posant la définition précise de \vec{j}_{th} .

Le vecteur *densité surfacique de courant thermique en volume* \vec{j}_{th} est défini par

$$\delta Q = \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} dt \quad \text{où :}$$

- $d\vec{S}$ est le vecteur surface de la surface à travers laquelle se fait l'échange δQ ;
- δQ est le transfert thermique dans le sens de $d\vec{S}$;
- dt est la durée du transfert.

◇ De cette définition, nous pouvons tirer immédiatement

En notant φ_q le flux surfacique de 1 vers 2 et \vec{n}_{12} le vecteur normal dirigé de 1 vers 2, nous avons

$$\varphi_q = \vec{j}_{th} \cdot \vec{n}_{12}$$

◇ Et ainsi

Le vecteur *densité surfacique de courant thermique en volume* \vec{j}_{th} est en W.m^{-2} .


◇ L'unité de \vec{j}_{th} explique son nom :

→ c'est bien une densité *surfacique* puisque \vec{j}_{th} est par unité de surface ;

→ ce vecteur correspond bien à de l'énergie qui se déplace dans un volume.

◇ La plupart du temps \vec{j}_{th} est appelé « densité de courant thermique volumique » ce qui présente l'avantage d'être plus léger mais aussi l'inconvénient de laisser sous entendre que l'unité est en m^{-3} ce qui est **faux**.

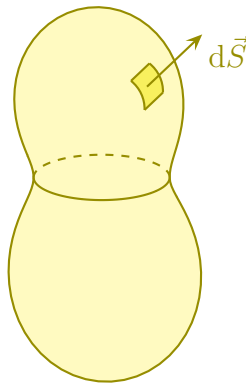
◇ C'est pourquoi, même si la tournure est plus lourde, nous parlerons de « densité surfacique de courant thermique en volume » ou, pour alléger un peu, de « courant thermique en volume ».

 Les énoncés n'ont pas tous le même vocabulaire donc il faudra systématiquement aller doucement et réinterpréter physiquement les phénomènes avant d'essayer de les traduire analytiquement.

★ avec la convention usuelle

Pour un système fermé, comme les vecteurs surface élémentaires sont orientés vers l'extérieur, nous avons

$$\delta Q_{\text{reçu}} = -\vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} dt$$



★ simplification usuelle

Lorsque le courant thermique en volume est uniforme, le transfert thermique algébrique à travers une surface \vec{S} non infinitésimale s'écrit

$$\delta Q = \vec{j}_{th} \cdot \vec{S} dt$$

◇ La « démonstration » est immédiate. Comme le transfert thermique est extensif, nous avons

$$\delta Q = \int_{P \in S} \delta^2 Q_P \quad \rightsquigarrow \quad \delta Q = \int_{P \in S} \vec{j}(P) \cdot d\vec{S}_P dt$$

◇ Comme le courant thermique est uniforme, nous avons $\vec{j}(P) = \vec{j}$ indépendant de P , ce qui nous permet de le factoriser et ainsi

$$\delta Q = \vec{j} \cdot \left(\int_{P \in S} d\vec{S}_P \right) dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta Q = \vec{j} \cdot \vec{S} dt$$

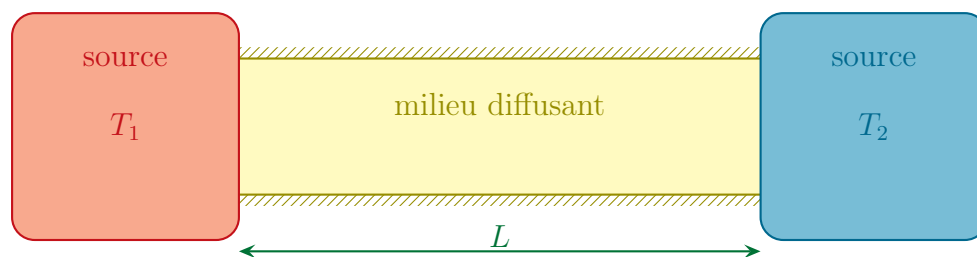
◇ Ce qui est bien le résultat.

I.2.ii – bilan 1D

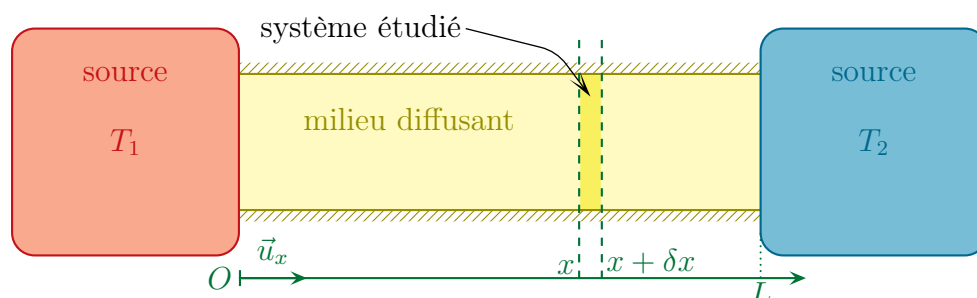
- ◇ Nous n'allons pas tout de suite rechercher l'équation vérifiée par la température mais plutôt celle vérifiée par l'énergie.
- ◇ Nous verrons le lien entre énergie et température après.

★ exemple du barreau calorifugé

◇ Considérons l'exemple canonique suivant.

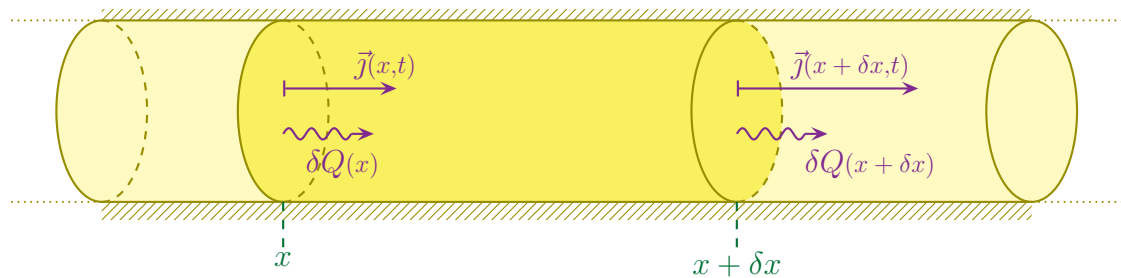


- ◇ Un barreau en métal est au contact de deux thermostats, un à chaque extrémité.
- ◇ Nous pouvons supposer que celui-ci est isolé thermiquement sur les côtés de sorte que l'énergie ne peut se propager que suivant l'axe.
- ◇ Analyse physique :
 - le barreau va être le siège de phénomènes de diffusion car il est en contact avec des thermostats de températures différentes;
 - la température ne va donc pas être la même partout et va évoluer dans le temps.
- ◇ Analyse technique :
 - comme ici la température varie localement, nous allons faire une approche mésoscopique du problème;
 - pour rester dans les conventions usuelles, nous noterons \vec{u}_x l'axe avec 0 à gauche et L à droite.



★ approche mésoscopique

- ◇ Commençons par faire un zoom sur la partie intéressante, ce qui sera notre système \mathcal{S} : la tranche comprise entre x et $x + \delta x$.



- ◇ Faisons un bilan d'énergie sur \mathcal{S} entre t et $t + dt$.
 ◇ Ce bilan peut se résumer sous la forme

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} + \text{CRÉATION EN VOLUME}$$

- ◇ Trois termes donc...

★ variation dans le temps

- ◇ Ici comme nous avons une transformation isochore, nous allons utiliser l'énergie interne ce qui donne

$$U(t + dt) - U(t) = C_V (T(x, t + dt) - T(x, t))$$

- ◇ Et avec une phase condensée (ici un solide) $C_V = C = \rho c \delta \tau$ où :

- ρ est la masse volumique ;
- c est la capacité thermique massique ;
- $\delta \tau$ est le volume du système.

- ◇ Finalement

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \rho c \delta \tau (T(x, t + dt) - T(x, t))$$

★ échange à travers la surface

- ◇ Regardons le schéma et constatons que :

- en tant que cylindre, la surface se décompose naturellement en 3 : la section en x , la section en $x + \delta x$ et la surface latérale ;
- l'énergie ne passe pas à travers la surface latérale.



✧ L'énergie échangée s'écrit donc

$$\delta Q_{\text{éch}} = \delta Q_{(x,t)} + \delta Q_{(x+\delta x,t)}$$

✧ Or, d'après la définition du courant thermique en volume et parce qu'il est uniforme sur la section,

$$\delta Q_{(x)} = +j_{\text{th}}(x,t) S dt \quad \text{et} \quad \delta Q_{(x+\delta x,t)} = -j_{\text{th}}(x+\delta x,t) S dt$$

✧ Remarquons que le signe n'est pas le même, ce qui peut se voir de deux manières différentes :

→ soit en constatant que lorsque \vec{j}_{th} est dans le sens de \vec{u}_x , alors $\vec{j}_{\text{th}}(x,t)$ « rentre » alors que $\vec{j}_{\text{th}}(x+\delta x,t)$ « sort » ;

→ soit en introduisant les vecteurs surfaces avec $\vec{S}_{(x)} = -S \vec{u}_x$ et $\vec{S}_{(x+\delta x)} = +S \vec{u}_x$ et en utilisant la convention usuelle $\delta Q_{\text{reçue}} = -\vec{j}_{\text{th}} \cdot \vec{S}$.

✧ Dans tous les cas, il ne faut pas se tromper dans les signes.

✧ Ce terme peut se réécrire

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{éch}} &= +j_{\text{th}}(x,t) S dt - j_{\text{th}}(x+\delta x,t) S dt \\ &= S dt (j_{\text{th}}(x,t) - j_{\text{th}}(x+\delta x,t)) \end{aligned}$$

✧ Ce qui donne, avec un petit développement limité à l'ordre 1

$$\text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} = -S dt \frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x}(x,t) \delta x$$

★ création en volume

✧ Par définition même de l'expression de l'énergie produite en volume, nous avons tout de suite

$$\text{CRÉATION EN VOLUME} = \mathcal{P}(x,t) dt \delta \tau$$

★ rassemblement

✧ En reprenant le bilan initial nous avons

$$\rho c \delta \tau (T(x,t+\delta t) - T(x,t)) = -S dt \frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x}(x,t) \delta x + \mathcal{P}(x,t) dt \delta \tau$$

✧ En remarquant que $\delta \tau = S \delta x$ et en divisant par $\delta \tau dt$ nous obtenons

$$\rho c \frac{(T(x,t+\delta t) - T(x,t))}{dt} = -\frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x}(x,t) + \mathcal{P}(x,t)$$

✧ En faisant tendre dt vers 0, nous avons

$$\frac{(T(x,t+\delta t) - T(x,t))}{dt} \longrightarrow \frac{\partial T}{\partial t}(x,t)$$

✧ Nous arrivons alors à

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) = -\frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x}(x,t) + \mathcal{P}(x,t) \quad \rightsquigarrow \quad \rho c \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x}(x,t) = \mathcal{P}(x,t)$$

★ **résultat connu**

Dans le cas d'une diffusion thermique unidimensionnelle, la conservation de l'énergie se traduit par

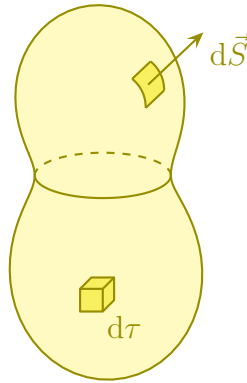
$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x}(x,t) = \mathcal{P}(x,t)$$

- ◇ Nous retrouvons là les lois de conservation de l'énergie que nous avons établies dans le cas de la propagation.
- ◇ La seule vraie différence est qu'ici il peut y avoir un terme de production.

I.2.iii – bilan 3D

★ **situation**

- ◇ Nous allons cette fois faire un bilan énergétique entre t et $t + dt$ mais pour un système compris dans un volume \mathcal{V} *quelconque*.



- ◇ Nous ferons les hypothèses usuelles suivantes :
 - chaque point du système est immobile donc \mathcal{V} ne dépend pas du temps ;
 - la transformation est isochore (ce qui est un peu lié à l'hypothèse précédente) ;
 - le corps est une phase condensée.
- ◇ Le bilan d'énergie sur \mathcal{V} entre t et $t + dt$ s'écrit donc, comme tout bilan :

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} + \text{CRÉATION EN VOLUME}$$

- ◇ Explicitons les différents termes

★ **variation dans le temps**

- ◇ Tout d'abord nous ne pouvons **pas** écrire

$$U(t + dt) - U(t) = dU \quad \rightsquigarrow \quad \text{VARIATION DANS LE TEMPS} = C(T(t + dt) - T(t))$$

- ◇ En effet une telle écriture laisse entendre que la température est définie pour l'ensemble du système ou, autrement dit, que le système a une température homogène.
- ◇ C'est bien évidemment faux *a priori* donc nous ne pouvons pas faire cela.
- ◇ Commençons alors par exprimer l'énergie interne contenue à t dans le système.

- ◇ L'extensivité de l'énergie interne pour permet de voir le système comme une réunion de plein de petits morceaux de masse dm_P et donc en notant $u(P,t)$ l'énergie interne massique au point P

$$U(t) = \iiint_{\mathcal{V}(t)} u(P,t) dm_P$$

- ◇ De même l'énergie interne en $t + dt$ s'écrit

$$U(t + dt) = \iiint_{\mathcal{V}(t+dt)} u(P,t + dt) dm_P$$

- ◇ La variation d'énergie s'écrit donc

$$U(t + dt) - U(t) = \iiint_{\mathcal{V}(t+dt)} u(P,t + dt) dm_P - \iiint_{\mathcal{V}(t)} u(P,t) dm_P$$

- ◇ Mais comme $\mathcal{V}(t) = \mathcal{V}(t + dt)$ puisque le système est immobile, nous pouvons réunir les deux sommes

$$\iiint_{\mathcal{V}} u(P,t + dt) dm_P - \iiint_{\mathcal{V}} u(P,t) dm_P = \iiint_{\mathcal{V}} (u(P,t + dt) - u(P,t)) dm_P$$

- ◇ De là nous voyons apparaître une différentielle en faisant un développement limité à l'ordre 1

$$U(t + dt) - U(t) = \iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial u}{\partial t}(P,t) dt dm_P$$

- ◇ Et parce que nous avons une phase condensée nous pouvons écrire, avec $dm_P = \rho d\tau_P$

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \iiint_{\mathcal{V}} \rho c \frac{\partial T}{\partial t}(P,t) dt d\tau_P$$



Même si cela sera souvent le cas, ρ et c ne sont pas forcément uniformes ce qui nous interdit de les factoriser, *i.e.* de les sortir du signe somme.

★ production en volume

- ◇ Par extensivité de l'énergie produite par chaque portion de volume $d\tau_P$ nous pouvons écrire immédiatement

$$\text{CRÉATION EN VOLUME} = \iiint_{\mathcal{V}} \mathcal{P}(P,t) dt d\tau_P$$

★ échange à travers la surface

- ◇ Par extensivité de l'énergie reçue, nous pouvons écrire que

$$\delta Q_{\text{reçu}} = \oint_S \delta^2 Q_{\text{reçu}}(P,t)$$

- ◇ Remarquons qu'ici la surface est fermée puisque le système est de taille finie.

- ◇ Nous pouvons réécrire ce terme d'échange avec le vecteur densité surfacique de courant thermique en volume \vec{j}_{th}

$$\delta Q_{\text{reçu}} = \oint_S -\vec{j}_{\text{th}}(P,t) \cdot d\vec{S}_P dt$$

- ◇ Ce qui donne

$$\text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} = - \oint_S \vec{j}_{\text{th}}(P,t) \cdot d\vec{S}_P dt$$

★ **rassemblement**

◇ Le bilan complet donne donc

$$\iiint_{\mathcal{V}} \rho c \frac{\partial T}{\partial t}(P,t) dt d\tau_P = - \oint_{\mathcal{S}} \vec{j}_{\text{th}}(P,t) \cdot d\vec{S}_P dt + \iiint_{\mathcal{V}} \mathcal{P}(P,t) dt \delta\tau_P$$

◇ Il y a deux termes dont la sommation est sur le volume et un troisième dont la sommation est sur la surface...

◇ Pour pouvoir aller plus loin, nous allons utiliser **le** truc qui transforme une sommation sur la surface en une sommation en volume

THÉORÈME DE GREEN – OSTROGRADSKI

Pour un volume \mathcal{V} quelconque délimité par la surface \mathcal{S} nous avons

$$\oint_{\mathcal{S}} \vec{j}_{\text{th}}(P,t) \cdot d\vec{S}_P = \iiint_{\mathcal{V}} \text{div } \vec{j}_{\text{th}}(P,t) \delta\tau_P$$

$\text{div } \vec{j}_{\text{th}}$ est appelé la *divergence* de \vec{j}_{th}

◇ Deux remarques :

- ce théorème marche avec n'importe quel champ de vecteur et pas seulement avec \vec{j}_{th} qui n'est là que parce que c'est la première fois que nous rencontrons la notion de *divergence*;
- le « quelconque » pour le volume est à prendre au sens physique, *i.e.* « délimité n'importe quelle surface raisonnable ». Car avec des surfaces pathologiques du type fractale ou bouteille de KLEIN ce théorème ne marche plus. Mais fort heureusement cela ne peut pas nous arriver puisque c'est nous qui choisissons la surface et nous en choisirons systématiquement des surfaces qui marchent.

◇ Revenons à nos moutons et voyons ce que cela donne

$$\iiint_{\mathcal{V}} \rho c \frac{\partial T}{\partial t}(P,t) dt d\tau_P = - \iiint_{\mathcal{V}} \text{div } \vec{j}_{\text{th}}(P,t) \delta\tau_P dt + \iiint_{\mathcal{V}} \mathcal{P}(P,t) dt \delta\tau_P$$

◇ Comme, encore une fois, tous les volumes de sommation sont les mêmes, nous pouvons tout regrouper sous le même signe somme ce qui donne

$$\iiint_{\mathcal{V}} \left(\rho c \frac{\partial T}{\partial t}(P,t) + \text{div } \vec{j}_{\text{th}}(P,t) - \mathcal{P}(P,t) \right) dt d\tau_P = 0$$

◇ Ce résultat est vrai quel que soit le volume \mathcal{V} ce qui implique que quelle que soit la manière dont nous sommions l'intégrande, le résultat est nul.

◇ Cela ne peut vouloir dire qu'une chose : que l'intégrande est nulle.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_{\text{th}} - \mathcal{P} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_{\text{th}} = \mathcal{P}$$

La conservation de l'énergie lors d'une diffusion en trois dimension s'écrit

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_{\text{th}} = \mathcal{P}$$

I.2.iv – pause divergence

- ✧ Maintenant que nous avons « inventé » un truc appelé divergence, il va falloir regarder d'un peu plus près ce que c'est.
- ✧ Il faut tout d'abord savoir que le concept de *divergence* va être **très** utilisé tout au long de l'année.
- ✧ Il est donc indispensable de travailler cette notion tant au niveau physique (comprendre ce qu'il représente, quand s'en servir) qu'au niveau technique (pour le manipuler correctement dans les équations).

★ relation fondamentale

- ✧ C'est la relation qui définit la divergence.

Pour un volume élémentaire $\delta\tau$, le flux sortant d'un champ de vecteur \vec{A} à travers la surface délimitant $\delta\tau$ s'écrit

$$d\Phi \triangleq \text{div } \vec{A} \times \delta\tau$$

- ✧ Autrement dit, nous pouvons transformer une sommation sur une surface en une sommation en volume



- ✧ Et cela donne le théorème de GREEN – OSTROGRADSKI

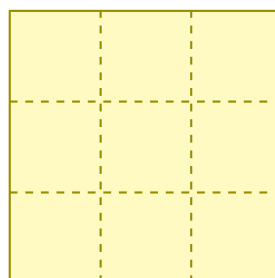
$$\Phi = \oint_S \vec{A} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div } \vec{A} \times \delta\tau$$

- ✧ Cela revient à dire que, pour compter ce qui sort Φ :

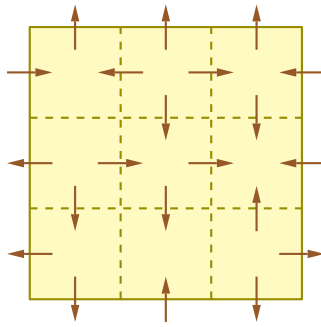
- soit il faut regarder ce qui se passe au niveau de la surface $\oint_S \vec{A} \cdot d\vec{S}$;
- soit il faut regarder ce qui se passe à l'intérieur $\iiint_V \text{div } \vec{A} \delta\tau$.

★ comment ça marche ?

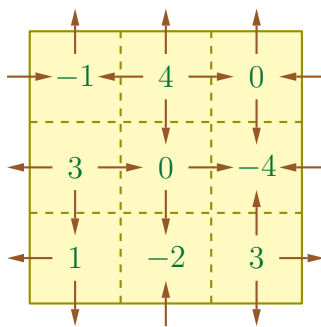
- ✧ Regardons sur un exemple en 2D comment le théorème fonctionne.
- ✧ Commençons par prendre un système que nous découperons en 9 cases.



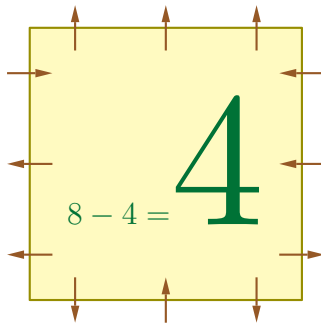
✧ Sur chaque bordure mettons des flèches au hasard



✧ Pour chaque case, comptons les flèches qui sortent



✧ Maintenant comptons le nombre de flèches qui sortent du gros système

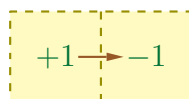


✧ Nous constatons alors que

$$-1 + 4 + 0 + 3 + 0 - 4 + 1 - 2 + 3 = 4$$

✧ Il s'agit là ni plus ni moins que du nombre de flèches qui sortent du gros système !

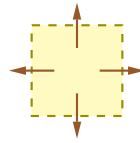
✧ L'explication est simple. Quand nous regardons une flèche séparant deux cases, nous pouvons voir qu'elle compte obligatoirement positivement pour l'une et négativement pour l'autre



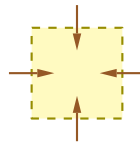
✧ Dans ces conditions, lorsque nous sommes le tout, toutes les flèches à l'intérieur ont une contribution nulles et il ne reste que les flèches donnant sur l'extérieur.

★ interprétation physique

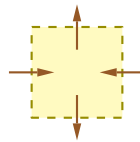
- ◇ Au niveau local, la divergence représente le caractère local d'un champ de vecteur.
- ◇ Quand le champ « sort », la divergence est positive.



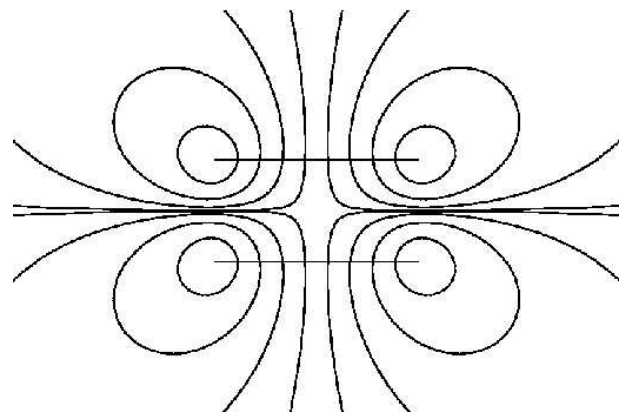
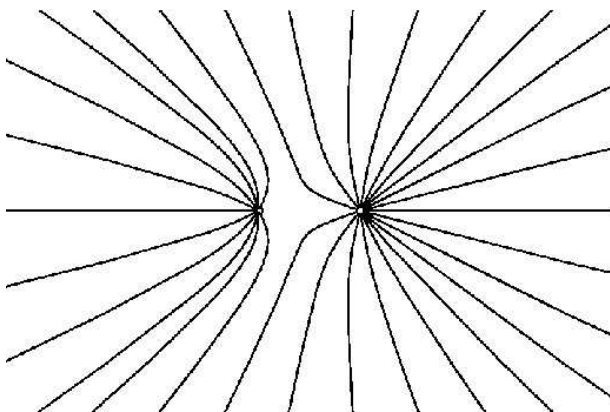
- ◇ Quand le champ « rentre », la divergence est négative.



- ◇ Enfin, quand le champ « rentre » autant qu'il sort, la divergence est nulle.



- ◇ Bref, que la divergence s'appellent *divergence* et représente la manière dont des lignes de champs sortent (donc « divergent ») à partir d'un point n'est peut-être pas qu'une heureuse coïncidence.
- ◇ En électromagnétostatique, nous avons déjà rencontré des champs de vecteurs que nous représentions sous forme de lignes.
- ◇ Voici, ci-dessous, deux exemples de cartes de champ, le premier est un champ électrostatique, le deuxième un champ magnétique.



- ◇ C'est ainsi que :
 - pour le champ électrostatique, nous savons que les lignes de champs convergent vers les charges négatives et divergent à partir des charges positives. Nous aurons donc $\text{div } \vec{E}$ non seulement est relié aux charges, mais en plus est du même signe que les charges;
 - les lignes de champs magnétique ne peuvent pas diverger donc $\text{div } \vec{B} = 0$. C'est là ni plus ni moins qu'une des 4 équations fondamentales de l'électromagnétisme.

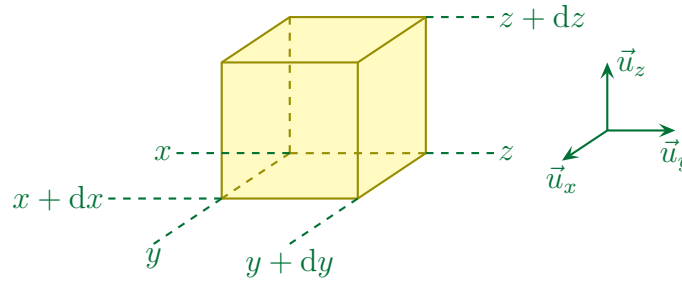
★ **expression en coordonnées cartésiennes**

En coordonnées **cartésiennes** la divergence d'un champ de vecteur $\vec{\xi}$ s'écrit

$$\operatorname{div} \vec{\xi} = \frac{\partial \xi_x}{\partial x} + \frac{\partial \xi_y}{\partial y} + \frac{\partial \xi_z}{\partial z} \quad \text{où :}$$

ξ_x, ξ_y et ξ_z sont les composantes de $\vec{\xi}$ sur respectivement \vec{u}_x, \vec{u}_y et \vec{u}_z .

- ◇ Pour démontrer ce résultat, partons d'un volume élémentaire $\delta\tau$ et utilisons la relation fondamentale de la divergence.



- ◇ Le flux traversant la surface délimitant $\delta\tau$ peut donc se décomposer en 6 puisqu'il y a 6 surfaces élémentaires

$$d\Phi = d\Phi(x) + d\Phi(x+dx) + d\Phi(y) + d\Phi(y+dy) + d\Phi(z) + d\Phi(z+dz)$$

- ◇ En remplaçant par leurs expressions cela donne

$$\begin{aligned} d\Phi &= \vec{\xi}(x,y,z) \cdot (-dy \, dz \, \vec{u}_x) + \vec{\xi}(x+dx,y,z) \cdot (dy \, dz \, \vec{u}_x) \quad \dots \\ &\quad \dots + \vec{\xi}(x,y,z) \cdot (-dx \, dz \, \vec{u}_y) + \vec{\xi}(x,y+dy,z) \cdot (dx \, dz \, \vec{u}_y) \quad \dots \\ &\quad \dots + \vec{\xi}(x,y,z) \cdot (-dx \, dy \, \vec{u}_z) + \vec{\xi}(x,y,z+dz) \cdot (dx \, dy \, \vec{u}_z) \end{aligned}$$

- ◇ Et ainsi en regroupant adroitement

$$\begin{aligned} d\Phi &= (\xi_x(x+dx,y,z) - \xi_x(x,y,z)) \, dy \, dz \quad \dots \\ &\quad \dots + (\xi_y(x,y+dy,z) - \xi_y(x,y,z)) \, dx \, dz \quad \dots \\ &\quad \dots + (\xi_z(x,y,z+dz) - \xi_z(x,y,z)) \, dx \, dy \end{aligned}$$

- ◇ En faisant des développements limités, nous voyons alors apparaître 3 dérivées partielles

$$\Phi = dx \frac{\partial \xi_x}{\partial x}(x,y,z) \times dy \, dz + dy \frac{\partial \xi_y}{\partial y}(x,y,z) \times dx \, dz + dz \frac{\partial \xi_z}{\partial z}(x,y,z) \times dx \, dy$$

- ◇ Puis, en factorisant

$$\Phi = \left(\frac{\partial \xi_x}{\partial x}(x,y,z) + \frac{\partial \xi_y}{\partial y}(x,y,z) + \frac{\partial \xi_z}{\partial z}(x,y,z) \right) \times dx \, dy \, dz$$

- ◇ Comme $dx \, dy \, dz = \delta\tau$, par identification avec la relation fondamentale de la divergence, nous obtenons bien le résultat attendu

$$\Phi = \operatorname{div} \vec{\xi} \times dx dy dz \quad \rightsquigarrow \quad \operatorname{div} \vec{\xi} = \frac{\partial \xi_x}{\partial x}(x,y,z) + \frac{\partial \xi_y}{\partial y}(x,y,z) + \frac{\partial \xi_z}{\partial z}(x,y,z)$$

★ c'est un opérateur vectoriel différentiel

La divergence est un opérateur vectoriel différentiel et

$$[\operatorname{div} \vec{\xi}] = \frac{[\xi]}{\text{longueur}}$$

Avec λ_1 et λ_2 des scalaires quelconques, nous avons

$$\operatorname{div} (\lambda_1 \vec{\xi}_1 + \lambda_2 \vec{\xi}_2) = \lambda_1 \operatorname{div} \vec{\xi}_1 + \lambda_2 \operatorname{div} \vec{\xi}_2$$

◇ La démonstration basée sur la linéarité de l'opérateur différentielle est laissée au lecteur.

★ c'est une vision 3D d'un théorème connu

◇ Regardons à nouveau le théorème de GREEN – OSTROGRADSKI

$$\oint_S \vec{A} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \operatorname{div} \vec{A} \times \delta\tau$$

◇ Nous voyons que nous pouvons remplacer une somme double par une somme triple à condition de dériver l'intégrande.

◇ C'est *exactement* la même philosophie que d'écrire

$$f(b) - f(a) = \int_a^b f'(x) dx$$

I.2.v – petit flash-back

★ passer de la 3D à la 1D

◇ Reprenons l'équation de conservation de l'énergie dans le cas de la diffusion en version 3D

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_{\text{th}} = \mathcal{P}$$

◇ Pour une diffusion unidimensionnelle, nous avons

$$\vec{j}_{\text{th}} = j_{\text{th}}(x,t) \vec{u}_x \quad \rightsquigarrow \quad \operatorname{div} \vec{j}_{\text{th}} = \frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x}$$

◇ Et ainsi l'équation de conservation de l'énergie se réécrit

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x} = \mathcal{P}$$

◇ Ce qui est bien (et heureusement) ce que nous avons trouvé en raisonnant directement en 1D.

★ **passer de la 1D à la 3D sur un cas déjà rencontré**

- ◇ Reprenons l'équation de conservation de l'énergie que nous avons trouvée dans le cas de la propagation.

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} = 0$$

- ◇ Remarquons que cette équation est **exactement la même** que dans le cas de la diffusion car :
- \mathcal{P} dans le cas de la propagation représente bien de l'énergie qui bouge, *i.e.* n'est autre que le \vec{j}_{th} ;
 - le terme de production dans le cas de la propagation est nul.
- ◇ Nous pouvons donc imaginer ce que serait l'équation de conservation de l'énergie dans le cas de la propagation mais en 3D

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \text{div } \vec{\mathcal{P}} = 0$$

- ◇ Les interprétations sont alors :
- e l'énergie volumique (et non plus linéique) contenue dans l'onde ;
 - $\vec{\mathcal{P}}$ un vecteur flux de puissance surfacique.

✚ En électromagnétisme $\vec{\mathcal{P}}$ n'est autre que le vecteur de POYNTING $\vec{\Pi}$.

I.2.vi – régime stationnaire sans production

- ◇ Regardons un cas particulier assez fréquent du cas où la diffusion est envisagée dans un cas stationnaire sans terme de production.

★ **en 1D**

- ◇ Regardons le cas particulier du régime stationnaire.

Un régime est dit *stationnaire* lorsqu'aucune grandeur ne dépend du temps.

- ◇ Dans ces conditions la conservation de l'énergie donne

$$0 + \frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad j_{\text{th}}(x) = C^{\text{te}}$$

Dans le cas d'une diffusion unidimensionnelle sans terme de production et en régime stationnaire, la densité surfacique de courant thermique en volume est uniforme.

- ◇ Même si elle est rapide à démontrer, c'est une loi que nous pourrions utiliser directement.

★ **continuité du flux en 3D**

- ◇ Sous ces mêmes conditions, la conservation de l'énergie en version 3D donne

La diffusion tridimensionnelle sans terme de production et en régime stationnaire se traduit par
 $\text{div } \vec{j}_{\text{th}} = 0$

✧ Autrement dit

Dans le cas diffusion tridimensionnelle sans terme de production et en régime stationnaire, la densité surfacique de courant thermique en volume est à flux conservatif.

- ✧ Rappelons que « à flux conservatif » signifie que quelle que soit la surface **fermée** choisie, le flux est nul.
- ✧ Nous pouvons le montrer rapidement grâce au théorème de GREEN – OSTROGRADSKI

$$\Phi = \oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} \quad \rightsquigarrow \quad \Phi = \iiint_V \operatorname{div} \vec{j} d\tau$$

- ✧ Et comme $\operatorname{div} \vec{j} d\tau = 0$, le résultat tombe.
- ✧ Là aussi il s'agit d'un résultat rapide à démontrer mais que nous utiliserons parfois immédiatement.

I.3 – Équation de diffusion thermique

- ✧ Malgré tout ce que nous venons de faire, nous n'avons pas encore tout à fait l'équation de diffusion thermique.
- ✧ Physiquement c'est évident parce que nulle part nous avons expliqué de quelle manière l'énergie bougeait (vite ou pas vite ? dans quelle direction ?)
- ✧ Techniquement cela se voit car le membre de gauche de l'équation de conservation de l'énergie ne fait pas intervenir que la température, elle n'est donc pas soluble en l'état.

I.3.i – loi de FOURIER

- ✧ C'est la loi phénoménologique qui relie
- \vec{j}_{th} qui représente le mouvement de l'énergie ;
 - T qui est un marqueur de *présence* d'énergie.

★ énoncé

LOI DE FOURIER

Pour un matériau usuel

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T \quad \text{où :}$$

- \vec{j}_{th} est le vecteur densité surfacique de courant thermique en volume ;
- $\lambda > 0$ est la *conductivité thermique* et dépend du matériau.

L'unité de la conductivité thermique est

$$[\lambda] = \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

- ✧ En effet

$$[\vec{j}_{\text{th}}] = \text{W.m}^{-2} \quad \text{et} \quad [\overrightarrow{\operatorname{grad}} T] = \text{K.m}^{-1} \quad \rightsquigarrow \quad [\lambda] = \frac{\text{W.m}^{-2}}{\text{K.m}^{-1}} = \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

★ **interprétation**

La loi de FOURIER traduit le fait que l'énergie se déplace des zones chaudes vers les zones froides dans le cadre de la conduction thermique.

- ◇ En effet, $\overrightarrow{\text{grad}} T$ est dirigé vers les hautes températures et la présence du signe $-$ associé au fait que λ ne peut être que positif impose ce résultat.
- ◇ En fait la loi de FOURIER traduit ce que nous savons du second principe.
- ◇ Toutefois la loi de FOURIER va un peu plus loin en précisant *comment* l'énergie se déplace.

★ **limites**

- ◇ La loi de FOURIER est une loi linéaire faisant apparaître une dérivée première de l'espace (le gradient).
- ◇ Autrement dit, utiliser la loi de FOURIER revient à limiter au premier ordre les effets de la diffusion.
- ◇ Nous pouvons alors en déduire la première restriction : il ne faut pas que $\|\overrightarrow{\text{grad}} T\|$ soit trop grand sans quoi il faudrait ajouter un terme correctif (non linéaire) du second ordre.
- ◇ De plus si $\|\overrightarrow{\text{grad}} T(t)\|$ varie trop rapidement, il peut y avoir un temps de réponse au niveau moléculaire entre \vec{j}_{th} et $\overrightarrow{\text{grad}} T$.
- ◇ Enfin, pour pouvoir utiliser la loi de FOURIER il faut que le matériau soit isotrope sinon le λ sur \vec{u}_x ne serait pas le même que le λ sur \vec{u}_y .
- ◇ C'est ainsi que dans le graphique, matériau composé de feuillets de carbone⁴, la conductivité thermique suivant les feuillets est plusieurs centaines de fois plus grande que la conductivité thermique entre les feuillets.

Sauf précision explicite contraire, nous supposons *a priori* que la loi de FOURIER est valide.

- ◇ Cela ne nous empêchera pas de discuter des résultats obtenus vis à vis de la validité de la loi de FOURIER !

I.3.ii – équation en 1D

★ **équation de diffusion**

L'équation de diffusion thermique unidimensionnelle dans un matériau uniforme s'écrit

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \mathcal{P}$$

- ρ est la masse volumique ;
- c est la capacité thermique massique ;
- λ est la conductivité thermique ;
- \mathcal{P} est la production volumique d'énergie.

- ◇ Pour le montrer, commençons par reprendre l'équation de conservation de l'énergie en 1D.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x} = \mathcal{P}$$

- ◇ Introduisons, dans cette équation, la loi de FOURIER qui s'écrit, en 1D

4. Voir cours de chimie.

$$j_{\text{th}} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad \rightsquigarrow \quad \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \mathcal{P}$$

✧ Nous pouvons alors « sortir » la conductivité de la dérivée parce que le matériau est uniforme. Cela nous conduit à l'équation attendue

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \mathcal{P}$$

★ cas particulier fréquent : diffusion sans terme de création

L'équation de diffusion thermique unidimensionnelle dans un matériau uniforme et sans terme de source s'écrit

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad a = \frac{\lambda}{\rho c}$$

- ρ est la masse volumique ;
- c est la capacité thermique massique ;
- λ est la conductivité thermique ;
- a est le coefficient de *diffusivité thermique* en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

- ✧ Cette équation découle de l'équation précédente avec $\mathcal{P} = 0$.
- ✧ Remarquons que dans cette équation, le coefficient de diffusivité thermique est le **seul** coefficient phénoménologique qui apparaît.
- ✧ Cela a pour première conséquence que techniquement les solutions ne dépendent que de a .
- ✧ Physiquement a représente le couplage spatio-temporel de la diffusion.
- ✧ D'une certaine manière, ce n'est pas surprenant que l'équation de diffusion ne dépende que d'un terme de couplage car c'est ce que nous avons trouvé avec l'équation de propagation qui, elle, ne dépendait aussi que d'un terme de couplage spatio-temporel, à savoir c .

★ ordres de grandeur

🕒 pour la loi de FOURIER

✧ Regardons quelques valeurs de conductivité thermique

matériau	cuivre	eau stagnante	verre pyrex	polystyrène
$\lambda \text{ (W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	399	0,597	1,4	0,027

- ✧ Nous pouvons constater que les conductivités thermiques peuvent varier sur 5 ordres de grandeurs ce qui est considérable.
- ✧ De plus, conformément à l'intuition, le polystyrène conduit (beaucoup) moins bien la chaleur que le cuivre ou l'eau.

🕒 pour l'équation de diffusion

✧ Regardons maintenant quelques valeurs de diffusivité thermique

matériau	cuivre	eau stagnante	verre pyrex	polystyrène
$a \text{ (m}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$	117.10^{-6}	$0,143.10^{-6}$	$0,75.10^{-6}$	$0,41.10^{-6}$

- ◇ De manière surprenante nous voyons que la diffusivité du polystyrène est supérieure à celle de l'eau !
- ◇ Il ne faut surtout pas en conclure que le polystyrène conduit mieux la « chaleur » que l'eau, non, mais plutôt que le polystyrène est plus rapide à réagir que l'eau.

I.3.iii – interprétation de l'équation de diffusion

- ◇ Nous allons tout de suite interpréter l'équation de diffusion bien qu'elle ne décrive que le cas unidimensionnel car l'interprétation en 3D est la même.

★ approche technique

- ◇ Tout d'abord c'est une équation dont nous n'avons pas, « comme ça » toutes les solutions, contrairement à l'équation de propagation où nous pouvions les écrire *a priori*.
- ◇ Toutefois il s'agit d'une équation aux dérivées partielles *linéaire* ce qui peut parfois faciliter la résolution.
- ◇ Par exemple dans le cas d'un régime forcé, nous pourrions étudier chaque composante sinusoïdale séparément et sommer le tout avec le principe de superposition, une composante s'écrivant

$$\underline{T}(x,t) = \underline{T}_0(x) e^{j\omega t}$$

★ irréversibilité

L'équation de diffusion traduit le caractère irréversible du phénomène.

- ◇ En effet, si nous regardons ce qui se passe lorsque nous remontons le temps, *i.e.* lorsque $t \rightarrow t' = -t$, les dérivées partielles par rapport au temps changent de signe

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial}{\partial t'} = -\frac{\partial}{\partial t}$$

- ◇ C'est normal : quand quelque chose augmente avec le temps $\frac{\partial}{\partial t} > 0$ et que nous remontons le temps, cette même chose se met à décroître $\frac{\partial}{\partial t'} < 0$.
- ◇ L'équation de diffusion vue en remontant le temps s'écrit

$$-\rho c \frac{\partial T}{\partial t'} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \mathcal{P}$$

- ◇ Cette équation **n'est pas** une équation de diffusion.
- ◇ Cela signifie qu'en remontant le temps nous voyons des phénomènes non diffusif : c'est bien irréversible.
- ◇ Ce genre d'irréversibilité a déjà été beaucoup vu en thermodynamique de première année et est du au fait que le « chaud » va vers le froid et non le contraire.

★ ordre de grandeur

- ◇ Réécrivons l'équation de diffusion thermique

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

- ◇ En notant T_0 l'ordre de grandeur de la température et τ le temps caractéristique, nous pouvons dire non seulement d'un point de vue dimensionnel mais aussi parce qu'une dérivée n'est qu'une division déguisée que

$$\frac{\partial T}{\partial t} \equiv \frac{T_0}{\tau}$$

- ◇ De même pour l'autre terme, comme nous dérivons deux fois

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = a \times \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \rightsquigarrow a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \equiv a \frac{T_0}{L^2}$$

- ◇ Finalement

$$\frac{T_0}{\tau} = a \frac{T_0}{L^2} \rightsquigarrow L = \sqrt{a \tau}$$

La distance caractéristique L de diffusion est :

- d'autant plus grande que la diffusivité a est grande ;
- proportionnelle à $\sqrt{\tau}$ où τ est le temps caractéristique : c'est un phénomène *lent*.

- ◇ Pour passer de L à $10 L$, il faut passer de τ à 100τ , ce qui n'est pas rien !
- ◇ Pour la propagation, comme nous avons $L = c \tau$, pour passer aller 10 fois plus loin il suffit d'attendre 10 fois plus longtemps.

★ régime permanent stationnaire

- ◇ Rappelons ici la différence avec le régime permanent.

Un régime est dit *permanent* lorsque le régime transitoire est terminé.

- ◇ Il peut très bien y avoir un régime permanent non stationnaire comme, par exemple, tout ce qui est régime forcé (sinusoïdal ou non).
- ◇ Le cas d'un régime permanent sinusoïdal est celui que nous connaissons bien, celui pour lequel nous nous précipitons sur la notation complexe.
- ◇ Dans le cas du régime permanent stationnaire (RPS), l'équation de diffusion devient

$$-\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \mathcal{P}$$

- ◇ Et s'il n'y a pas de source

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

Dans le cas d'un régime permanent stationnaire, le champ de température dépend :

- de la conductivité (vs. la diffusivité) s'il y a des sources ;
- uniquement des conditions aux limites s'il n'y a pas de source.

I.3.iv – équation de diffusion thermique en 3D

✧ L'équation de conservation de l'énergie en 3D s'écrit

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_{\text{th}} = \mathcal{P}$$

✧ La loi de FOURIER s'écrit, elle

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T$$

✧ En remplaçant dans l'équation de conservation de l'énergie et en « sortant » le λ parce que le matériau est homogène nous arrivons à

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \left(-\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T \right) = \mathcal{P} \quad \rightsquigarrow \quad \rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad}} T = \mathcal{P}$$

✧ Il s'agit là de l'équation de diffusion thermique mais nous allons la *noter* autrement.

L'équation de diffusion thermique en 3D s'écrit

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \Delta T = \mathcal{P}$$

- ρ est la masse volumique ;
- c est la capacité thermique massique ;
- λ est la conductivité thermique ;
- \mathcal{P} est la production volumique d'énergie.

I.3.v – pause laplacien et nabla

★ définition du laplacien

Le *laplacien* noté Δ est défini par

$$\Delta = \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad}}$$

✧ Les puristes remarquerons la différence entre Δ et \triangle :

- Δ se lit « delta » et est une lettre majuscule grecque représentant en général une variation (ΔU , ΔE_c ...);
- \triangle se lit « laplacien » et est un triangle représentant un opérateur vectoriel à l'instar de gradient, divergence...

✧ Malgré cela nous éviterons d'utiliser la notation Δ pour des variations dans des problèmes où intervient le laplacien car, il faut l'avouer, cela prête à confusion.

▲ Ceci est la définition du laplacien *scalaire*, pour le laplacien vectoriel $\vec{\Delta}$, la définition est associée à la formule bien connue $\overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{\operatorname{rot}} = \overrightarrow{\operatorname{grad}} \operatorname{div} - \vec{\Delta}$.

★ expression du laplacien en coordonnées cartésiennes

En coordonnées **cartésiennes** le laplacien de $T(x,y,z)$ s'écrit

$$\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

- ◇ Nous savons calculer un gradient ? une divergence ? alors nous pouvons calculer un laplacien.
 ◇ Commençons par le gradient

$$\overrightarrow{\text{grad}} T = \frac{\partial T}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial T}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial T}{\partial z} \vec{u}_z$$

- ◇ La composante de $\overrightarrow{\text{grad}} T$ sur \vec{u}_x est donc $\frac{\partial T}{\partial x}$ (de même pour les autres composantes) ce qui donne

$$\Delta T = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

- ◇ D'où le résultat.

★ notation nabla

🌀 kesako ?

- ◇ Nabla c'est :
- ➔ une notation (surtout anglo-saxonne) ;
 - ➔ un vecteur ;
 - ➔ un super moyen mnémotechnique pour retenir les expressions de $\overrightarrow{\text{grad}}$, div , Δ en **cartésiennes**.
- ◇ Insistons : le « truc » calculatoire avec nabla ne marche qu'avec les coordonnées cartésiennes, qui-conque essaiera de l'utiliser avec des coordonnées cylindro-polaire ou sphérique ne pourra qu'échouer.

Par notation le vecteur *nabla* $\vec{\nabla}$ est tel que :

$$\overrightarrow{\text{grad}} T = \vec{\nabla} T ; \quad \text{div } \vec{j}_{\text{th}} = \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{\text{th}} ; \quad \Delta T = \nabla^2 T$$

🌀 nabla donne le calcul en coordonnées cartésiennes

- ◇ Nous ne le rappellerons jamais assez : **utiliser le vecteur nabla ne marche qu'avec les coordonnées cartésiennes.**

Dans le système de coordonnées cartésiennes, le vecteur nabla peut être vu comme

$$\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

- ◇ Nous avons alors bien $\overrightarrow{\text{grad}} T = \vec{\nabla} T$ car

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \times T = \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} \\ \frac{\partial T}{\partial y} \\ \frac{\partial T}{\partial z} \end{pmatrix}$$

◇ De même $\operatorname{div} \vec{j}_{\text{th}} = \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{\text{th}}$ car

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} j_{\text{th},x} \\ j_{\text{th},y} \\ j_{\text{th},z} \end{pmatrix} = \frac{\partial j_{\text{th},x}}{\partial x} + \frac{\partial j_{\text{th},y}}{\partial y} + \frac{\partial j_{\text{th},z}}{\partial z}$$

◇ Enfin $\Delta T = \nabla^2 T$ car en élevant au carré les composantes de nabla, nous trouvons déjà

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

◇ Et donc

$$\nabla^2 T = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \times T \quad \rightsquigarrow \quad \nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

I.3.vi – nouveau flash-back

★ passer de la 3D à la 1D

◇ Nous pouvons (et c'est fort heureux) retrouver l'équation de diffusion en 1D à partir de l'équation de diffusion en 3D.

◇ En effet, en admettant que la température ne dépende que de x nous avons

$$\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \underbrace{\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}}_{=0} + \underbrace{\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}_{=0} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

◇ Et ainsi l'équation de diffusion donne

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \Delta T = \mathcal{P} \quad \rightsquigarrow \quad \rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \mathcal{P}$$

★ passer de la 1D à la 3D sur un cas déjà rencontré

- ◇ Nous pouvons maintenant imaginer ce que deviendra l'équation de propagation en 3D.
- ◇ En effet, le passage 3D \rightarrow 1D est

$$\Delta T \rightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

- ◇ Nous pouvons alors imaginer que l'opération 1D \rightarrow 3D est

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \rightarrow \Delta T$$

- ◇ Imaginons une équation de propagation 1D sur, par exemple, une surpression p

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$$

- ◇ Cette équation devient, en 3D

$$\Delta p = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$$

★ une notation et un nom

- ◇ Nous pouvons réécrire l'équation de propagation sous la forme

$$\Delta p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0$$

- ◇ Comme il s'agit là d'une équation très fréquente, un vieil usage a introduit une notation spécifique, peu utilisée de nos jours

$$\square p = 0$$

- ◇ Comme l'équation est l'équation de D'ALEMBERT, l'opérateur \square s'appelle le *d'alembertien*.
- ◇ Mais il existe le « laplacien » : Δ .
- ◇ Eh bien l'équation suivante est l'équation de LAPLACE

$$\Delta T = 0$$

I.4 – Quelques solutions

I.4.i – méthode

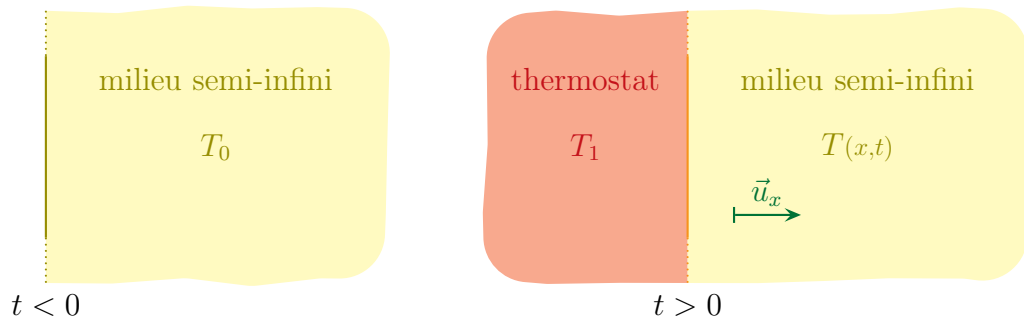
- ◇ Intéressons-nous maintenant à quelques solutions de l'équation de diffusion.
- ◇ Pour résoudre l'équation de diffusion thermique, la méthode est *simple*.
- ◇ La première question à se poser est : « Le régime est-il stationnaire ou non ? »
- ◇ Si la réponse est « Oui, le régime est stationnaire » alors l'équation de diffusion devient une équation uniquement spatiale qui, dans le cas unidimensionnel, est rarement difficile à résoudre.
- ◇ Si la réponse est « Non, le régime n'est pas stationnaire » alors :
 - ➔ le régime est sinusoïdal forcé, nous pouvons sortir les complexes et résoudre sans difficulté particulière ;
 - ➔ le régime n'est pas sinusoïdal forcé et il n'y a aucune méthode magique de résolution.

I.4.ii – choc thermique – solution en régime transitoire en 1D

★ situation

◇ Modélisons le contact brusque avec un thermostat de la manière suivante :

- à $t = 0^-$ un milieu occupant un demi-espace est à température uniforme ;
- à $t = 0$ il est mis en contact avec un thermostat de température différente.



◇ Analyse :

- ici nous avons un problème de diffusion ;
- il y a deux invariances par translation tant dans la géométrie que dans les contraintes donc la température ne va dépendre que d'un axe ;
- il s'agit ici d'un problème non stationnaire et le régime n'est pas sinusoïdal forcé ;
- les grandeurs pertinentes seront donc a (régime non stationnaire) ainsi que T_0 comme condition initiale et T_1 comme contrainte.

◇ Analyse technique :

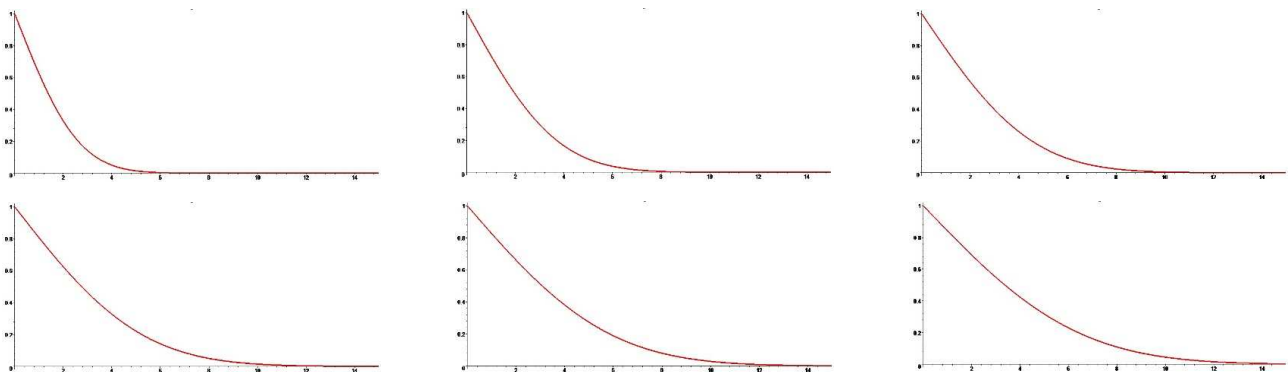
- nous allons noter \vec{u}_x l'axe normal au plan de séparation ;
- nous n'avons pas de méthode particulière de résolution donc il faudra la trouver avec une méthode particulière.

◇ Les deux conditions se traduisent par :

- $T(x, t < 0) = T_0$;
- $T(0, t > 0) = T_1$.

★ graphiquement

◇ Une résolution numérique donne les graphiques suivants.



- ◇ Les différentes courbes correspondent à des instants répartis linéairement ($t = k \times t_0$ avec k entier).
- ◇ Nous pouvons voir que la température diffuse effectivement vers les x croissants mais de plus en plus lentement.

★ **solution et interprétation**

◇ Admettons la solution suivante

$$T(x,t) = T_1 + 2 \times \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi}} \times \int_0^{x/(2\sqrt{at})} e^{-u^2} du$$

◇ Nous pouvons facilement vérifier la 2^e condition aux limites

$$T(0,t) = T_1 + 2 \times \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi}} \times \underbrace{\int_0^0 e^{-u^2} du}_{=0} \rightsquigarrow T(0,t) = T_1$$

◇ Rappelons que (cf. cours de maths)

$$\int_0^\infty e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

◇ Nous avons ainsi, pour $x > 0$ à $t = 0$:

$$x/(2\sqrt{at}) = \infty \rightsquigarrow T(x,0) = T_1 + 2 \times \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi}} \times \int_0^\infty e^{-u^2} du \rightsquigarrow T(x,0) = T_0$$

◇ De même à x fixé, si $t \rightarrow \infty$ cela donne

$$x/(2\sqrt{at}) \rightarrow 0 \rightsquigarrow T(x,0) = T_1 + 2 \times \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi}} \times \int_0^0 e^{-u^2} du \rightsquigarrow T(x,0) = T_1$$

◇ Autrement dit, en attendant suffisamment longtemps, quel que soit le lieu, la température finira par atteindre T_1 .

◇ Enfin remarquons que la température ne dépend que de $\frac{x}{2\sqrt{at}}$.

◇ De la sorte, en se fixant une température T^* quelconque (entre T_0 et T_1 quand même) elle est atteinte en L à t_0 tel que

$$\frac{L}{2\sqrt{at_0}} = C^{\text{te}} \rightsquigarrow L \propto \sqrt{t_0}$$

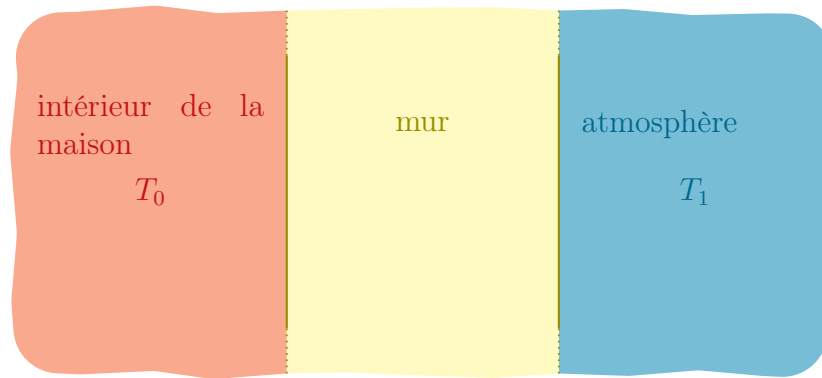
◇ Nous retrouvons bien le fait que la diffusion est un phénomène lent puisque la distance est proportionnelle à \sqrt{t} .

I.4.iii – **mur de maison – régime stationnaire 1D**

◇ Il s'agit là d'une situation **très classique** à tel point que c'est presque l'archétype des phénomènes de diffusion et c'est pourquoi nous y ferons référence régulièrement.

★ **mur simple**🔗 **situation et analyses**

◇ Considérons un mur de maison, suffisamment grand pour pouvoir négliger les effets de bords et donc être considéré comme infini bien qu'il ne le soit pas.



✧ Ce mur sépare deux milieux (infinis eux aussi) et de températures uniformes et constante.

✧ La question est :

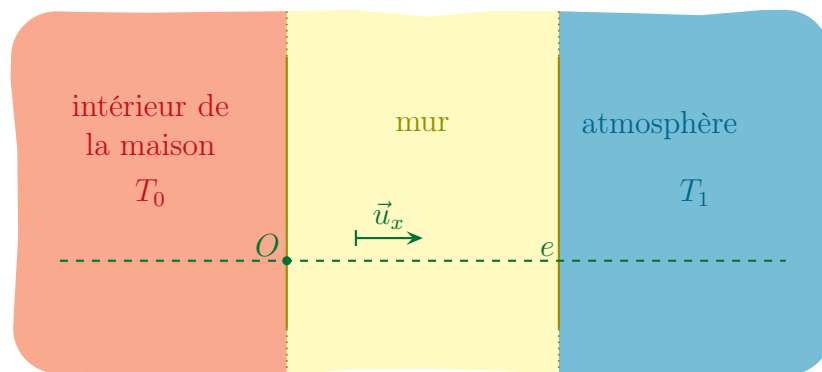
- quelle est la répartition de température à l'intérieur du mur en régime permanent ?
- quelle est la puissance perdue à travers le mur en régime permanent ?

✧ Analyse physique :

- nous sommes face à un problème de diffusion (c'est évident dans ce chapitre mais il faut le préciser devant un problème « inconnu ») ;
- la maison et l'atmosphère vont jouer le rôle de thermostats ;
- le mur n'est pas radioactif, n'est pas envahi de réaction chimique et n'est pas parcouru par un courant électrique donc le terme de production est nul ;
- le régime permanent est atteint et les contraintes sont constantes (cf. thermostat) donc le régime permanent est un régime permanent stationnaire ;
- les grandeurs pertinentes sont λ (caractéristique matériaux en RPS), e et S_{mur} (géométrie), T_0 et T_1 (contraintes).

✧ Analyse technique :

- nous allons repérer le problème comme sur le schéma ci-dessous ;
- comme il y a invariance sur \vec{u}_y et \vec{u}_z , la température s'écrit $T(x)$.



🔗 résolution

✧ Dans le cas de la diffusion sans source et en régime permanent stationnaire, l'équation de diffusion s'écrit

$$\Delta T = 0$$

✧ Cela donne dans le cas unidimensionnel

$$\frac{d^2 T}{dx^2}(x) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad T(x) = \alpha x + \beta$$

◇ α et β sont des constantes d'intégration qui dépendent des contraintes.

À l'échelle mésoscopique, la température est une fonction continue de l'espace.

◇ Nous avons donc

$$T(0^+) = T(0^-) \rightsquigarrow T(0^+) = T_0 \quad \text{et} \quad T(0^+) = \alpha \rightsquigarrow \alpha = T_0$$

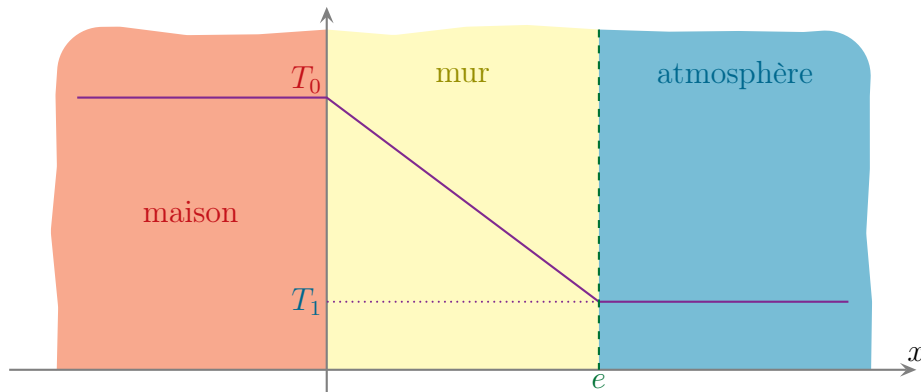
◇ De même

$$T(e^-) = T(e^+) \rightsquigarrow T(e^-) = T_1 \quad \text{et} \quad T(e^-) = T_0 + \beta e \rightsquigarrow \beta = \frac{T_1 - T_0}{e}$$

◇ Finalement

$$T(x) = T_0 + \frac{T_1 - T_0}{e} \times x$$

◇ Nous voyons que le champ de température est *affine* à l'intérieur du mur.



◇ Nous pouvons constater que λ n'intervient pas, mais c'était prévisible étant donné que la conductivité n'intervient pas dans l'équation de diffusion.

🔗 puissance perdue à travers le mur

◇ La puissance thermique perdue est celle qui va de la maison vers l'atmosphère ce qui nous impose le sens de $d\vec{S}$ dans le sens de $+\vec{u}_x$.

◇ La puissance thermique perdue s'écrit donc

$$\mathcal{P}_{\text{perdue}} = \Phi_{\text{th, à travers le mur}} \rightsquigarrow \mathcal{P}_{\text{perdue}} = \iint_{P \in \text{mur}} \vec{j}_{\text{th}}(P) \cdot d\vec{S}_P$$

◇ Or la densité surfacique de courant en volume s'écrit, d'après la loi de FOURIER

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T \rightsquigarrow \vec{j}_{\text{th}}(x) = -\lambda \frac{dT}{dx}(x) \vec{u}_x \rightsquigarrow \vec{j}_{\text{th}}(x) = -\lambda \frac{T_1 - T_0}{e} \vec{u}_x$$

◇ De plus pour compter positivement l'énergie qui va de la maison vers l'atmosphère, il faut

$$d\vec{S}_P = +dS_P \vec{u}_x$$

◇ Nous avons ainsi

$$\mathcal{P}_{\text{perdue}} = \iint_{P \in \text{mur}} -\lambda \frac{T_1 - T_0}{e} dS_P \quad \rightsquigarrow \quad \mathcal{P}_{\text{perdue}} = \lambda \frac{T_0 - T_1}{e} \times \iint_{P \in \text{mur}} dS_P$$

◇ Et finalement

$$\mathcal{P}_{\text{perdue}} = (T_0 - T_1) \times \frac{\lambda S_{\text{mur}}}{e}$$

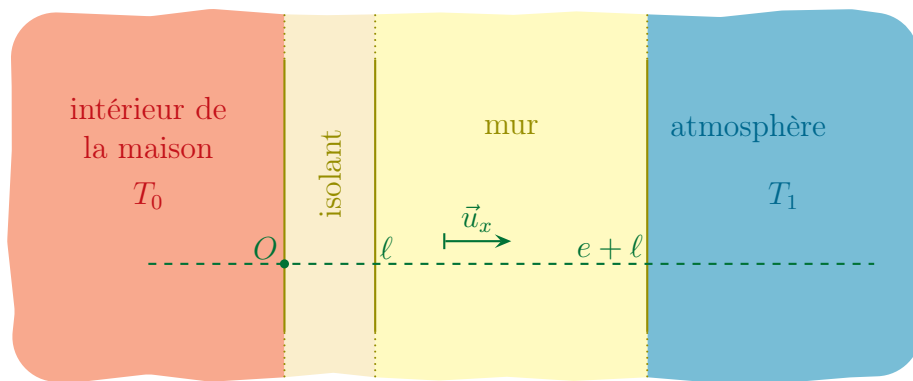
◇ Ce résultat est bien homogène (pour le voir, utiliser de tête la loi de FOURIER) et est cohérent :

- si $T_0 > T_1$ c'est la maison qui perd de l'énergie ;
- plus e est grand plus la perte est faible ;
- plus le mur est grand plus la perte est grande.

★ mur isolé

🔗 situation et analyses

◇ Considérons maintenant le même mur (sans effet de bord et d'épaisseur e) recouvert d'une couche isolante d'épaisseur ℓ et de conductivité λ_i .



◇ Posons-nous les mêmes questions :

- champ de température dans le mur et l'isolant ?
- puissance perdue ?

◇ L'analyse physique est analogue à la précédente

- c'est un problème de diffusion ;
- il n'y a pas de production ;
- il y a **deux** milieux diffusants donc **deux** équations de diffusion à résoudre et à recoller ;
- les grandeurs pertinentes sont les mêmes que précédemment auxquelles il faut ajouter les caractéristiques de l'isolant λ_i et ℓ .

◇ Analyse technique :

- comme il y a **deux** milieux diffusants, il y a **deux** fonctions températures soit $T_i(x)$ et $T_m(x)$;
- comme les deux milieux sont en régime permanent stationnaire, nous pouvons écrire tout de suite que les champs de température associés sont linéaires ce qui donne

$$T_i(x) = Ax + B \quad \text{et} \quad T_m(x) = Cx + D$$

- **quatre** constantes d'intégration il faudra donc **quatre** conditions aux limites pour pouvoir tout résoudre.

- ✧ En ce qui concerne la continuité de température, nous en avons 3 : en $x = 0$, en $x = \ell$ et en $x = \ell + e$.
- ✧ Il manque une condition, ça sera la continuité du flux thermique en $x = \ell$.
- ✧ N'oublions pas en effet qu'en régime permanent stationnaire la conservation de l'énergie s'écrit

$$0 + \frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial x} = \mathcal{P}$$

- ✧ Cette équation montre bien que la fonction j_{th} est dérivable *donc* qu'elle est continue.

À l'échelle mésoscopique, la densité surfacique de courant thermique en volume est une fonction continue de l'espace.

- ✧ Nous avons nos 4 conditions aux limites, nous pouvons les traduire puis résoudre.

🔗 traduction des conditions aux limites

- ✧ La continuité de la température en $x = 0$ donne

$$T(0^-) = T_i(0^+) \quad \rightsquigarrow \quad T_0 = B$$

- ✧ La continuité de la température en $x = \ell + e$ donne

$$T_m((\ell + e)^-) = T((\ell + e)^+) \quad \rightsquigarrow \quad C(\ell + e) + D = T_{\text{ext}}$$

- ✧ La continuité de la température en $x = \ell$ donne

$$T_i(\ell^-) = T(\ell^+) \quad \rightsquigarrow \quad A\ell + B = C\ell + D$$

- ✧ Enfin la continuité du courant thermique donne

$$j_{\text{th},i}(\ell^-) = j_{\text{th},m}(\ell^+)$$

- ✧ Soit, avec la loi de FOURIER

$$-\lambda_i \frac{d^2 T_i}{dx^2}(\ell^-) = -\lambda_m \frac{d^2 T_m}{dx^2}(\ell^+) \quad \rightsquigarrow \quad -\lambda_i A = -\lambda_m C \quad \rightsquigarrow \quad \lambda_i A = \lambda_m C$$

🔗 résolution

- ✧ Commençons par réécrire les équations obtenues

$$B = T_0 \quad \rightsquigarrow \quad \begin{cases} C(\ell + e) + D = T_{\text{ext}} \\ A\ell + T_0 = C\ell + D \\ \lambda_i A = \lambda_m C \end{cases}$$

- ✧ Nous allons d'abord chercher le flux thermique perdu.
- ✧ Par continuité du flux thermique, le flux thermique perdu par la maison n'est autre que le flux qui traverse l'épaisseur ℓ d'isolant.
- ✧ Or ce flux s'écrit

$$\Phi_i = -\lambda_i \times A \times S_{\text{mur}}$$

- ✧ Il nous faut donc trouver A .
- ✧ Pour ce faire commençons par éliminer C et obtenir un système de deux équations à deux inconnues

$$C = \frac{\lambda_i}{\lambda_m} A \rightsquigarrow \begin{cases} \frac{\lambda_i}{\lambda_m} A (\ell + e) + D = T_{\text{ext}} \\ A \ell + T_0 = \frac{\lambda_i}{\lambda_m} A \ell + D \end{cases}$$

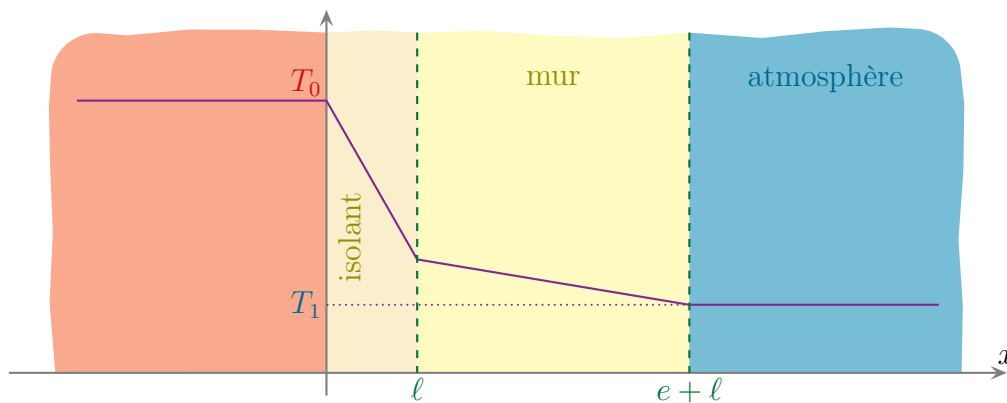
✧ Réécrivons ce système sous une forme plus adéquate

$$\begin{cases} \frac{\lambda_i}{\lambda_m} A (\ell + e) + D = T_{\text{ext}} \\ \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_m} - 1 \right) \ell A + D = T_0 \end{cases}$$

✧ En soustrayant les deux équations ainsi obtenues nous arrivons à

$$A \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_m} (\ell + e) - \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_m} - 1 \right) \ell \right) = T_{\text{ext}} - T_0 \rightsquigarrow A = \frac{T_{\text{ext}} - T_0}{\frac{\lambda_i}{\lambda_m} e + \ell}$$

✧ Graphiquement, cela donne quelque chose comme représenté ci-dessous.



🔍 isolation ?

✧ La puissance perdue par la maison peut s'écrire

$$\mathcal{P}_{\text{perdue}} = -\lambda_i A S_{\text{mur}} \rightsquigarrow \mathcal{P}_{\text{perdue}} = -\lambda_i S_{\text{mur}} \times \frac{T_{\text{ext}} - T_0}{\frac{\lambda_i}{\lambda_m} e + \ell}$$

✧ Réécrivons cette puissance sous une autre forme pour pouvoir plus facilement la comparer à la puissance perdue par le mur non isolé

$$\mathcal{P}_{\text{perdue}} = -\lambda_m S_{\text{mur}} \times \frac{T_{\text{ext}} - T_0}{e + \frac{\lambda_m}{\lambda_i} \ell}$$

✧ Résultat à comparer avec

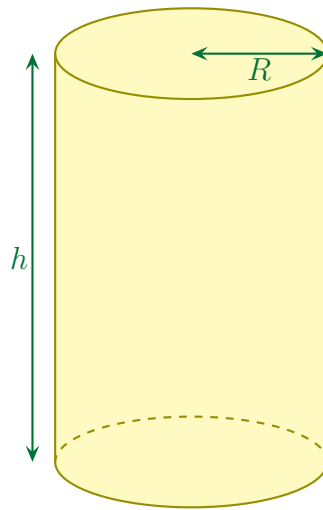
$$\mathcal{P}_{\text{perdue, non isolé}} = -\lambda_m S_{\text{mur}} \times \frac{T_{\text{ext}} - T_0}{e}$$

- ◇ Donc finalement, isoler un mur de conductivité λ_m avec un isolant d'épaisseur ℓ et de conductivité λ_i revient à augmenter l'épaisseur du mur de $\frac{\lambda_m}{\lambda_i} \ell$
- ◇ Nous retrouvons là quelque chose de très cohérent vis-à-vis de l'isolation thermique :
 - plus l'épaisseur est grande, plus l'isolation est efficace ;
 - moins la conductivité de l'isolant est grande, plus l'isolation est efficace ;
 - plus la conductivité du mur est grande, plus l'isolation est efficace.

I.4.iv – barreau radioactif – régime stationnaire en symétrie cylindrique

★ dispositif et analyse

- ◇ Considérons un barreau radioactif cylindrique de rayon R et de hauteur h .

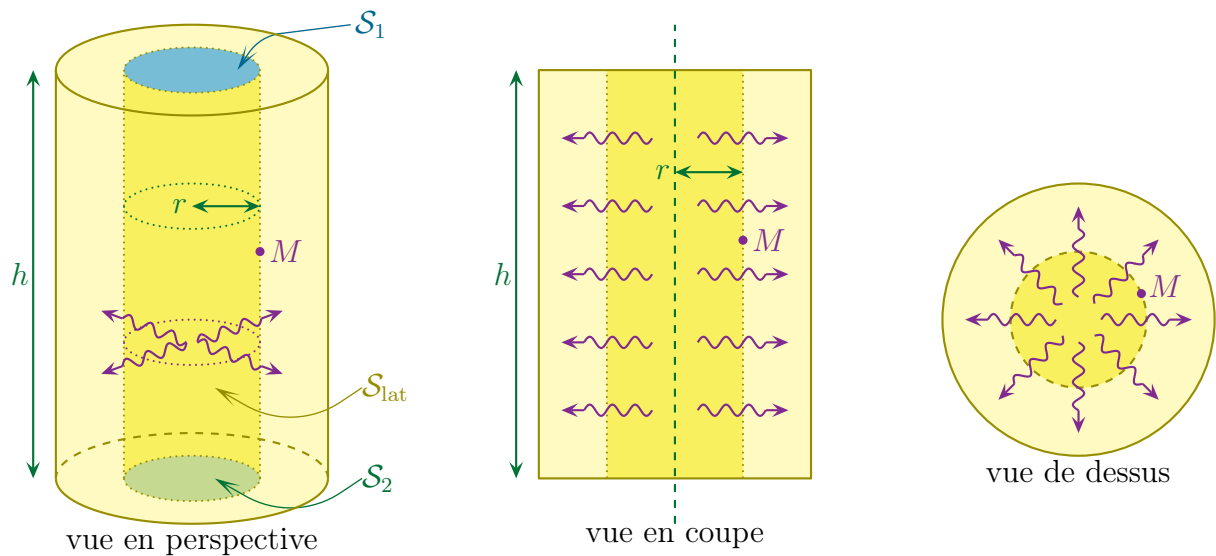


- ◇ Nous considérerons le barreau suffisamment grand pour pouvoir négliger les effets de bord.
- ◇ En admettant que la température ambiante soit uniforme et constante égale à T_0 , quelle est la température dans le barreau ?
- ◇ Analyse physique
 - ici nous sommes face à un problème de diffusion ;
 - comme le barreau est radioactif, il y a un terme de source que nous prendrons uniforme et constant à \mathcal{P}_0 (en W.m^{-3}) ;
 - il y a une invariance par translation par rapport à l'axe (puisque les effets de bord sont négligés) et par rotation autour du même axe ;
 - nous allons considérer le régime permanent stationnaire ;
 - les grandeurs pertinentes sont R et h (géométrie), λ , \mathcal{P}_0 (aspect thermique) et T_0 (contrainte).
- ◇ Rappelons que ρ et c ne font pas parti des grandeurs pertinentes car le régime est stationnaire.
- ◇ Analyse technique
 - étant donné la géométrie du dispositif, nous allons naturellement utiliser le repérage cylindro-polaire ce qui permet de dire que, grâce aux invariances, les différentes grandeurs (T , j_{th}) ne dépendent que de r ;
 - dans le cas d'un régime stationnaire avec terme de source (de préférence uniforme), il y a deux grandes méthodes ;
 - une mise en équation globale qui permet de simplifier la résolution grâce aux symétries ;
 - une mise en équation en 3D quelconque suivi de la résolution avec le laplacien en cylindro-polaire.

★ mise en équation : méthode du bilan global

🔗 un système bien choisi

- ◇ L'idée est en fait de redémontrer la loi de conservation de l'énergie mais dans le cas particulier du barreau radioactif.
- ◇ Le tout étant de bien choisir le système.
- ◇ Pour choisir le « bon » système, c'est très simple car cela revient à choisir un « bon » volume et une « bonne » surface qui permettent de faire des calculs de flux facilement.
- ◇ Et des calculs de flux, cela ressemble beaucoup à l'électrostatique !
- ◇ En fait, comme pour le théorème de GAUSS le bon système sera celui délimité par une surface qui :
 - ➔ respecte les symétries du problème ;
 - ➔ passe par le point M où nous voulons déterminer le champ (de température).
- ◇ Ici comme la diffusion est *radiale* nous allons choisir un système contenue dans un cylindre de rayon r et de hauteur h .



🔗 mise en équation et résolution

- ◇ Nous allons faire un bilan d'énergie pour ce système entre t et $t + dt$.
- ◇ Ce bilan s'écrit

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} + \text{CRÉATION EN VOLUME}$$

- ◇ Comme le régime est stationnaire, nous avons tout de suite

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = 0$$

- ◇ Commençons par calculer le terme d'échange.

$$\Phi_{\text{reque}} = - \oint_{P \in \mathcal{S}} \vec{j}_{\text{th}}(P) \cdot d\vec{S}_P$$

- ◇ En découpant la surface \mathcal{S} en trois (1 étant au-dessus et 2 en dessous) et avec l'extensivité du flux

$$\Phi_{\text{reque}} = - \iint_{P \in \mathcal{S}_1} \vec{j}_{\text{th}}(P) \cdot d\vec{S}_{1P} - \iint_{P \in \mathcal{S}_2} \vec{j}_{\text{th}}(P) \cdot d\vec{S}_{2P} - \iint_{P \in \mathcal{S}_\ell} \vec{j}_{\text{th}}(P) \cdot d\vec{S}_{\text{lat},P}$$

- ◇ Or les vecteurs surface élémentaires s'écrivent

$$d\vec{S}_{1P} = dS_P \vec{u}_z ; \quad d\vec{S}_{2P} = -dS_P \vec{u}_z \quad \text{et} \quad d\vec{S}_{\text{lat},P} = dS_P \vec{u}_r$$

◇ Ce qui donne, avec $\vec{j}_{\text{th}}(P) = j_{\text{th}}(P) \vec{u}_r$

$$\Phi_{\text{re\c{e}ue}} = -0 - 0 - \iint_{P \in \mathcal{S}_\ell} j_{\text{th}}(P) dS_P$$

◇ Or la surface \mathcal{S} est choisie de telle sorte que

$$r_P = C^{\text{te}} = r_M \stackrel{\text{not}}{=} r$$

◇ Et ainsi

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{re\c{e}ue}} &= - \iint_{P \in \mathcal{S}_\ell} j_{\text{th}}(r_P) dS_P \\ &= - \iint_{P \in \mathcal{S}_\ell} j_{\text{th}}(r) dS_P \\ &= -j_{\text{th}}(r) \times \iint_{P \in \mathcal{S}_\ell} dS_P \\ &= -j_{\text{th}}(r) \times 2\pi r h \end{aligned}$$

◇ Le terme de production s'écrit, lui

$$\mathcal{P} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \mathcal{P}(P) \delta\tau_P$$

◇ Comme $\mathcal{P}(P) = \mathcal{P}_0$ est uniforme, nous avons rapidement

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \iiint_{P \in \mathcal{V}} \mathcal{P}_0 \delta\tau_P \\ &= \mathcal{P}_0 \iiint_{P \in \mathcal{V}} \delta\tau_P \\ &= \mathcal{P}_0 \times \pi r^2 h \end{aligned}$$

◇ En réinjectant ces résultats dans la loi de conservation de l'énergie cela donne

$$0 = \Phi_{\text{re\c{e}ue}} dt + \mathcal{P} dt \quad \rightsquigarrow \quad j_{\text{th}}(r) \times 2\pi r h = \mathcal{P}_0 \times \pi r^2 h \quad \rightsquigarrow \quad j_{\text{th}}(r) = \frac{\mathcal{P}_0 r}{2}$$

◇ Maintenant nous pouvons utiliser la loi de FOURIER qui dit

$$j_{\text{th}}(r) = -\lambda \frac{dT}{dr}(r)$$

◇ Et ainsi $T(r)$ s'écrit

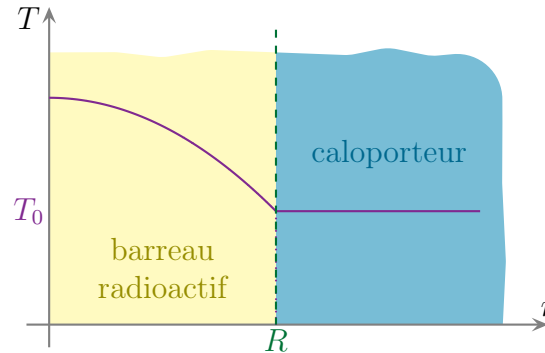
$$-\lambda \frac{dT}{dr}(r) = \frac{\mathcal{P}_0 r}{2} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dT}{dr}(r) = -\frac{\mathcal{P}_0 r}{2\lambda} \quad \rightsquigarrow \quad T(r) = -\frac{\mathcal{P}_0 r^2}{4\lambda} + C^{\text{te}}$$

◇ La constante d'intégration s'obtient grâce à la continuité de la température en $r = R$

$$T(R) = T_0 \quad \rightsquigarrow \quad T(r) = \frac{\mathcal{P}_0}{4\lambda} (R^2 - r^2) + T_0$$

🕒 vision graphique

✧ Graphiquement la température en fonction de r ressemble à cela



✧ Nous pouvons constater que :

- la température la plus élevée est au centre ;
- plus r augmente, plus le courant thermique est grand.

★ mise en équation : méthode sans réfléchir

🕒 repartir de l'équation de diffusion thermique

✧ L'idée est de résoudre « mathématiquement » l'équation de diffusion.

✧ Il faut d'abord rétablir dans le cas général l'équation

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \Delta T = \mathcal{P}$$

✧ Cette équation se simplifie tout de suite car le régime est permanent stationnaire

$$-\lambda \Delta T = \mathcal{P} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta T = -\frac{\mathcal{P}_0}{\lambda}$$

✧ Et maintenant il faut l'expression du laplacien en cylindro polaire pour une fonction qui ne dépend que de r .

✧ Pour cela en cherchant dans les archives / l'énoncé / la calculatrice, nous trouvons

$$\Delta T(r) = \frac{1}{r} \times \frac{d}{dr} \left(r \times \frac{dT}{dr}(r) \right)$$



Comme le montre l'expression ci-dessus, contrairement aux coordonnées cartésiennes

$$\Delta T(r) \neq \frac{d^2 T}{dr^2}(r) \quad \text{en cylindro-polaire}$$

🕒 résoudre

✧ Il faut y aller lentement et par étapes.

$$\Delta T = -\frac{\mathcal{P}_0}{\lambda} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{1}{r} \times \frac{d}{dr} \left(r \times \frac{dT}{dr}(r) \right) = -\frac{\mathcal{P}_0}{\lambda} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{d}{dr} \left(r \times \frac{dT}{dr}(r) \right) = -\frac{\mathcal{P}_0}{\lambda} \times r$$

✧ En primitivant cela donne

$$r \times \frac{dT}{dr}(r) = -\frac{\mathcal{P}_0}{2\lambda} \times r^2 + \alpha \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dT}{dr}(r) = -\frac{\mathcal{P}_0}{2\lambda} \times r + \frac{\alpha}{r}$$

◇ En primitivant une fois de plus nous arrivons à

$$T(r) = -\frac{\mathcal{P}_0}{4\lambda} \times r^2 + \alpha \ln r + \beta$$

- ◇ Il y a deux constantes d'intégration, il faut donc deux conditions aux limites pour les trouver.
- ◇ Ici $r = 0$ existe car il est dans le domaine de résolution, il faut donc trouver une solution pour $r = 0$.
- ◇ Cela implique que $\alpha = 0$ sans quoi pour $r = 0$ la température deviendrait infinie, ce qui n'est pas possible.
- ◇ Il reste donc

$$T(r) = -\frac{\mathcal{P}_0}{4\lambda} \times r^2 + \beta$$

- ◇ À partir de là nous sommes ramenés au cas précédent et la continuité de la température en $r = R$ permet de conclure.

★ comparaison des deux méthodes

- ◇ Vue de loin la 2^e méthode paraît plus courte mais c'est oublier que nous n'avons pas retranscrit :
 - le début qui consiste à retrouver l'équation de diffusion thermique en 3D ;
 - la fin pour trouver β et tracer $T(r)$.
- ◇ Malgré cela cette méthode présente quelques caractéristiques qui peuvent être des inconvénients :
 - cette méthode dépend de la connaissance de $\Delta T(r)$ qui n'est pas intuitive ;
 - cette méthode fait apparaître des arguments de cohérence dans la résolution ce qui n'est pas fréquent ;
 - des fois il est possible d'avoir un terme en $\ln r$ dans une diffusion en symétrie cylindrique.
- ◇ Considérons un fil de cuivre parcouru par un courant et entouré d'une gaine isolante (électriquement).



- ◇ La diffusion est radiale et il y a deux milieux diffusif donc il y a deux fonctions $T(r)$ à trouver

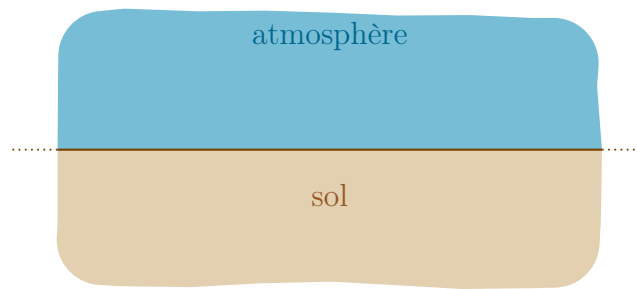
$$T_{\text{fil}}(r) \text{ pour } 0 \leq r \leq R \quad \text{et} \quad T_{\text{isol}}(r) \text{ pour } R \leq r \leq R + a$$

- ◇ Dans ces conditions il ne peut pas y avoir de terme en $\ln r$ dans $T_{\text{fil}}(r)$ puisque la valeur $r = 0$ appartient au domaine de résolution mais il peut très bien y avoir ce terme dans $T_{\text{isol}}(r)$ parce que, justement, $r = 0$ n'est pas un point de l'isolant.

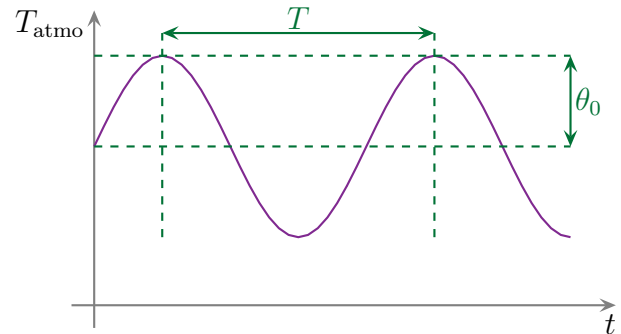
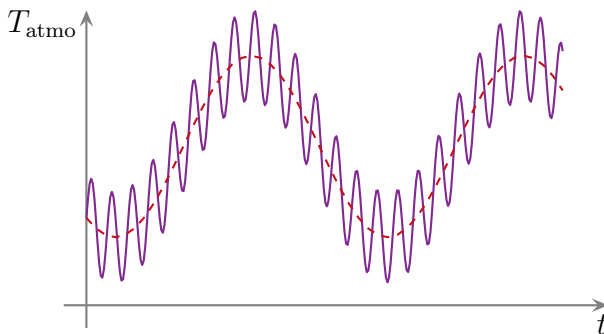
I.4.v – température dans le sol – régime sinusoïdal forcé en 1D

★ situation et analyse physique

- ◇ Considérons une portion de sol suffisamment grande pour pouvoir être considérée comme infinie.



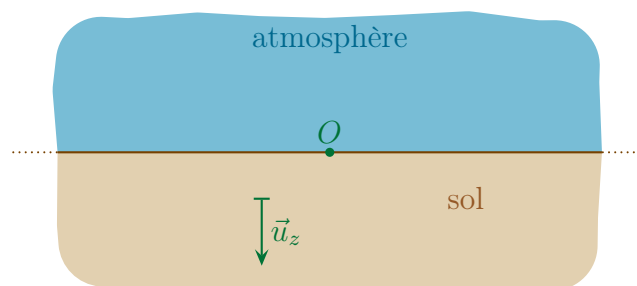
- ◇ Nous pouvons mettre de côté le chauffage par rayonnement car la diffusion est un phénomène **linéaire**.
- ◇ Nous pouvons ainsi nous concentrer sur l'influence thermique de l'air.
- ◇ La température de l'air varie sinusoïdalement avec des périodes très différentes :
 - une période correspond à l'évolution saisonnière ;
 - une autre période correspond à l'évolution quotidienne.
- ◇ Toujours parce que la diffusion est un phénomène **linéaire** nous allons nous contenter d'étudier une seule période T sans préciser laquelle.
- ◇ Ainsi, pour nous, la température de l'air sera $T_{\text{air}}(t) = T_0 + \theta_0 \cos(\omega t)$



- ◇ Analyse physique
 - nous sommes face à un problème de diffusion ;
 - le sol n'étant pas radioactif⁵, ni le siège de réaction chimique, ni parcouru par un courant, la diffusion se fera sans terme de production ;
 - le régime que nous allons chercher est un régime permanent **mais** non stationnaire ;
 - la situation est invariante par translation suivant deux axes ;
 - les grandeurs pertinentes sont a pour l'aspect thermique (et non λ), T_0 , θ_0 et ω pour les contraintes. Ici il n'y a pas d'aspect géométrique à moins de désirer compter exactement le flux qui passe à travers une surface S_0 dessinée sur le sol.

☆ analyse technique

- ◇ Commençons par imposer un repérage de la situation.



5. Du moins pas à faible profondeur.

- ◇ Les invariances imposent donc que la température s'écrit $T(z,t)$ avec $z \geq 0$.
- ◇ Nous pouvons écrire cette température sous la forme

$$T(z,t) = T_0 + T_{\text{sol}}(z,t)$$

- ◇ L'avantage de cette écriture et qu'elle fait apparaître le régime permanent stationnaire (*i.e.* la solution pour $\theta_0 = 0$) de sorte que $T_{\text{sol}}(z,t)$ soit sinusoïdal de valeur moyenne nulle.
- ◇ Sinusoïdal ? De valeur moyenne nulle ? Utilisons la notation complexe.

$$T_{\text{sol}}(z,t) = \Re(\underline{T}_{\text{sol}}(z,t))$$

- ◇ La notation complexe donne de manière systématique

$$\underline{T}_{\text{sol}}(z,t) = \underline{f}(z) e^{j\omega t}$$

- ◇ Nous nous irons un peu plus loin en cherchant directement $\underline{T}_{\text{sol}}(z,t)$ sous une forme un peu plus particulière

$$\underline{T}_{\text{sol}}(z,t) = \underline{T}_m e^{j(\omega t - \underline{k}z)}$$

- ◇ Si cela ne marche pas, nous reviendrons à la forme originelle $\underline{T}_{\text{sol}}(z,t) = \underline{f}(z) e^{j\omega t}$ mais cela marchera.

★ résolution

- ◇ Faisons comme si nous avions retrouvé l'équation de diffusion thermique sans terme de production

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \Delta T = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \Delta T = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{avec} \quad a \stackrel{\text{not}}{=} \frac{\lambda}{\rho c}$$

- ◇ En une dimension le laplacien donne

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}(z,t) = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t}(z,t)$$

- ◇ Et ainsi en notation complexe

$$\frac{\partial^2 \underline{T}}{\partial z^2}(z,t) = \frac{1}{a} \frac{\partial \underline{T}}{\partial t}(z,t)$$

- ◇ En injectant la solution recherchée cela donne

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\underline{T}_m e^{j(\omega t - \underline{k}z)} \right) = \frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial t} \left(\underline{T}_m e^{j(\omega t - \underline{k}z)} \right) \quad \rightsquigarrow \quad -\underline{k}^2 \underline{T}_m e^{j(\omega t - \underline{k}z)} = \frac{1}{a} j\omega \underline{T}_m e^{j(\omega t - \underline{k}z)}$$

- ◇ Nous avons finalement

$$-\underline{k}^2 = \frac{1}{a} j\omega \quad \rightsquigarrow \quad \underline{k}^2 = -j \frac{\omega}{a}$$

- ◇ Pour trouver \underline{k} nous allons nous aider de la relation $-j = e^{-j\pi/2}$

$$\begin{aligned}
\underline{k} &= \underline{k}^{2^{1/2}} \\
&= \left(\frac{\omega}{a} e^{-j\pi/2} \right)^{1/2} \\
&= \pm \sqrt{\frac{\omega}{a}} e^{-j\pi/4} \\
&= \pm \sqrt{\frac{\omega}{a}} \times \frac{1-j}{\sqrt{2}}
\end{aligned}$$

◇ Résultat que nous allons noter

$$\underline{k} = \varepsilon \times k_0 (1-j) \quad \text{avec} \quad \varepsilon = \pm 1 \quad \text{et} \quad k_0 \stackrel{\text{not}}{=} \sqrt{\frac{\omega}{2a}}$$

◇ Nous pouvons maintenant remplacer \underline{k} dans la solution

$$\begin{aligned}
\underline{T}_{\text{sol}}(z,t) &= \underline{T}_m e^{j(\omega t - \underline{k} z)} \\
&= \underline{T}_m e^{j(\omega t - \varepsilon k_0 z (1-j))} \\
&= \underline{T}_m e^{j(\omega t - \varepsilon k_0 z)} \times e^{+j^2 \varepsilon k_0 z} \\
&= \underline{T}_m e^{j(\omega t - \varepsilon k_0 z)} \times e^{-\varepsilon k_0 z}
\end{aligned}$$

◇ Ici comme z peut tendre vers $+\infty$ et que la température ne peut être infinie, nous avons forcément $\varepsilon = +1$ et donc

$$\underline{T}_{\text{sol}}(z,t) = \underline{T}_m e^{j(\omega t - k_0 z)} \times e^{-k_0 z}$$

◇ Nous pouvons revenir à la solution réelle (sans oublier l'argument de \underline{T}_m)

$$T_{\text{sol}}(z,t) = \Re \left(\underline{T}_{\text{sol}}(z,t) \right) \quad \rightsquigarrow \quad T_{\text{sol}} = T_m \cos(\omega t - k_0 z + \varphi) \times e^{-k_0 z}$$

◇ Puis à la solution complète

$$T(z,t) = T_0 + T_m \cos(\omega t - k_0 z + \varphi) \times e^{-k_0 z}$$

◇ Pour déterminer T_m et φ nous allons utiliser la continuité de la température en $z = 0$.

$$T(0,t) = T_0 + \theta_0 \cos(\omega t) \quad \rightsquigarrow \quad T_0 + T_m \cos(\omega t + \varphi) = T(0,t) = T_0 + \theta_0 \cos(\omega t)$$

◇ Par identification nous trouvons très vite

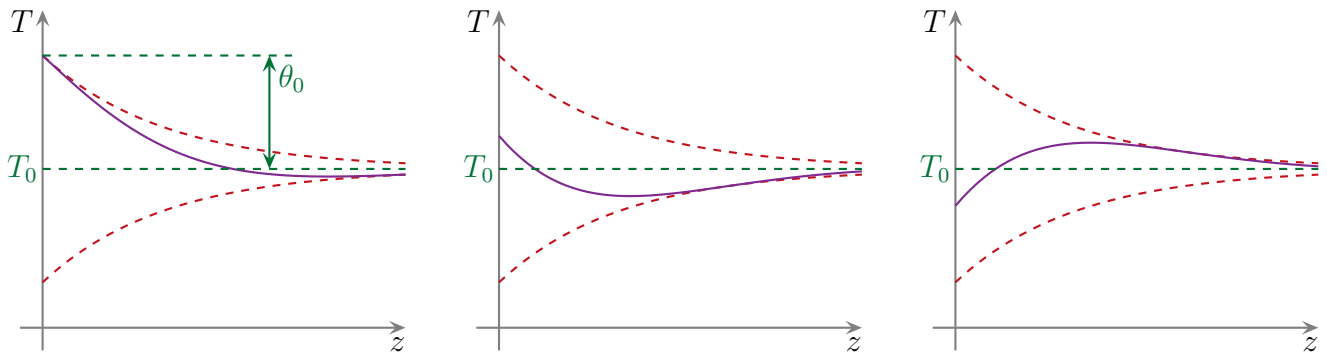
$$T_m = \theta_0 \quad \text{et} \quad \varphi = 0$$

◇ Et la solution finale s'écrit

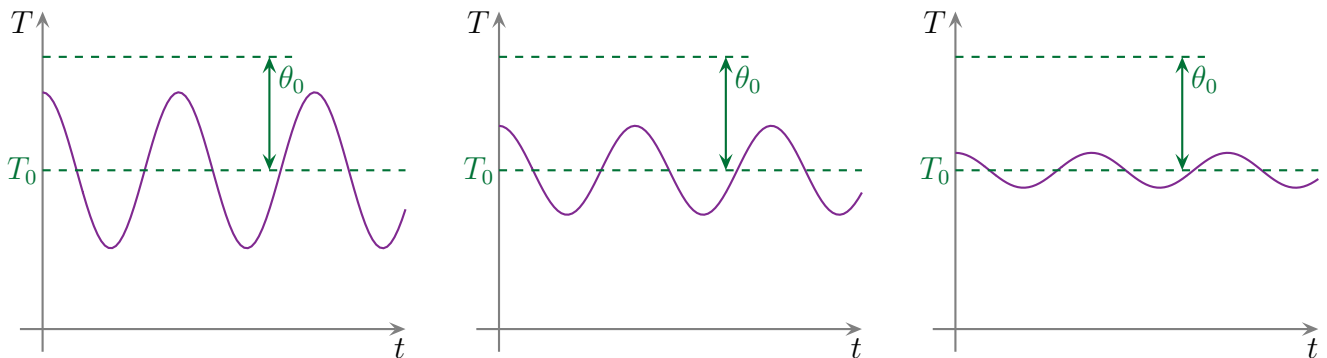
$$T(z,t) = T_0 + \theta_0 \cos(\omega t - k_0 z) \times e^{-k_0 z}$$

★ **interprétation**

◇ Graphiquement la solution en fonction de x à t fixé est la suivante (pour plusieurs valeurs de t)



◇ En revanche, la solution en fonction de t à x fixé est la suivante (pour plusieurs valeurs de x)



◇ Dynamiquement cela ressemble à une onde dont l'amplitude diminue très vite au fur et à mesure de l'avancement.

Montrer l'animation Maple.

◇ Ici il n'y a **aucune** dissipation ! L'énergie se conserve et n'est même pas transformée en une autre forme.

◇ La raison pour laquelle l'amplitude décroît est simple : comme la diffusion se fait dans tous les sens, un « morceau » d'énergie peut aller vers l'avant ou vers l'arrière.

◇ C'est pourquoi en chaque endroit il y a de l'énergie qui rebrousse chemin, ce qui implique que moins d'énergie va vers l'avant et donc une amplitude des oscillations de température qui décroît. C'est inévitable.

◇ Nous voyons aussi que l'effet des variations de température se fait sentir jusqu'à une profondeur d'environ $\frac{5}{k_0}$ soit

$$z_{\max} \sim 5 \sqrt{\frac{2a}{\omega}} \quad \rightsquigarrow \quad z_{\max} \sim 5 \sqrt{\frac{a \times \text{période}}{\pi}}$$

◇ Nous voyons ainsi que la profondeur maximale est directement liée à la période.

◇ En Champagne-Ardenne les caves de vin de champagne sont à 30 m de profondeur et creusées dans un sol calcaire. En prenant une diffusivité de $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une période de 365 jours, nous trouvons

$$z_{\max} = 10 \text{ m}$$

- ✧ Cette valeur explique pourquoi, quelle que soient les conditions extérieures de température, il fait **toujours** 13 °C dans une cave de champagne.
- ✧ Ci-dessous, une vue de la superbe cave de Moët et Chandon à Epernay⁶.



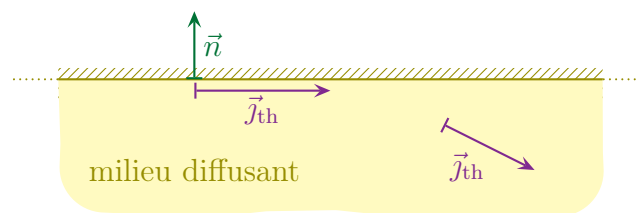
I.4.vi – résumé des conditions aux limites

★ condition au bord d'un milieu diffusant

☯ paroi adiabatique

- ✧ Une paroi adiabatique est une paroi qui ne laisse pas passer l'énergie.
- ✧ Nous pouvons donc traduire techniquement la condition en utilisant la densité de courant en volume.

Au niveau d'une paroi adiabatique, nous avons
 $\vec{j}_{th} \cdot \vec{n} = 0$ où \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface



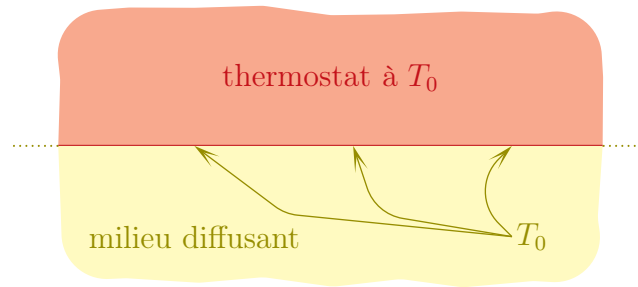
☯ contact avec un thermostat

- ✧ Un thermostat est un dispositif qui impose sa température donc

6. Source : http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a4/Epernay_Champagne_Moet_Chandon_Cave.jpg.

La température de surface d'un milieu en contact avec un thermostat est imposée par le thermostat.

$$T_{\text{milieu diffusant (à la surface)}} = T_{\text{thermostat}}$$



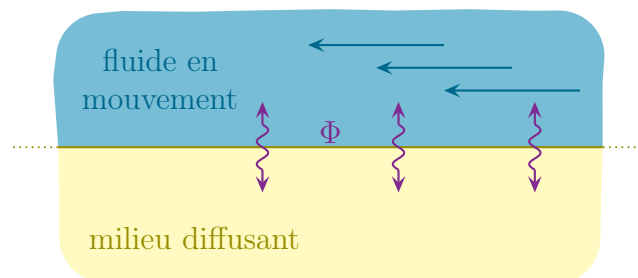
🌀 contact avec un fluide en mouvement

- ✧ Tout le monde a déjà fait l'expérience du ventilateur : quand il y a *circulation* de fluide près d'un milieu diffusant, il y a des pertes thermiques.
- ✧ Ces pertes sont dites *conducto-convectives* (puisqu'il s'agit d'un échange entre un milieu diffusif et un milieu convectif) et elles s'écrivent simplement.

Entre un milieu diffusif et un milieu fluide en mouvement, le flux thermique dit *conducto-convectif* s'écrit

$$\Phi = \pm h S (T_{\text{fluide}} - T_{\text{surface}}) \quad \text{où :}$$

- h dépend du matériau, du fluide **et** de la vitesse du fluide ;
- S est la surface d'échange ;
- Φ est en watt.



- ✧ Cette loi n'est pas exigible en tant que telle mais comme elle ressemble énormément à une loi que nous allons voir dans le paragraphe suivant, autant la connaître de manière à ne pas les confondre.
- ✧ En ce qui concerne le signe, il faut réfléchir suivant la convention adoptée (qui reçoit Φ ?).

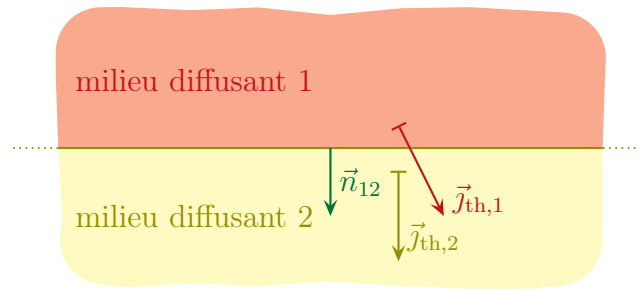
★ condition entre deux milieux diffusants

🌀 flux thermique

- ✧ Généralisons une loi vue lors de la recherche du champ de température dans un mur.

Entre deux milieux diffusifs, il y a toujours continuité du flux thermique.

$$\Phi_{\text{qui sort de 1}} = \Phi_{\text{qui rentre dans 2}} \quad \text{ou} \quad \vec{j}_{\text{th},1} \cdot \vec{n}_{12} = \vec{j}_{\text{th},2} \cdot \vec{n}_{12}$$



- ✧ Cette loi ne fait que traduire la conservation de l'énergie.
- ✧ Pour la mettre en défaut, il faudrait qu'il y ait une création (ou une absorption) d'énergie à l'échelle de l'interface. Ce qui n'est pas possible à l'échelle mésoscopique, mais à l'échelle macroscopique...

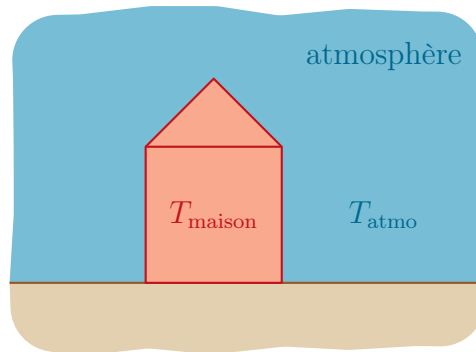
🕒 température à l'échelle mésoscopique

- ✧ Comme nous l'avons déjà signalé sur l'exemple du mur

À l'échelle mésoscopique, la température et la densité surfacique de courant thermique en volume sont des champs continus de l'espace.

🕒 température à l'échelle macroscopique

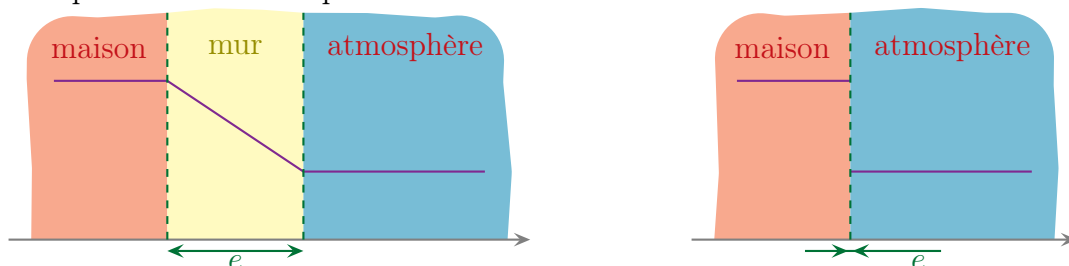
- ✧ À l'échelle macroscopique, la température n'est pas toujours une fonction continue de l'espace.
- ✧ Prenons par exemple une maison vue de loin.



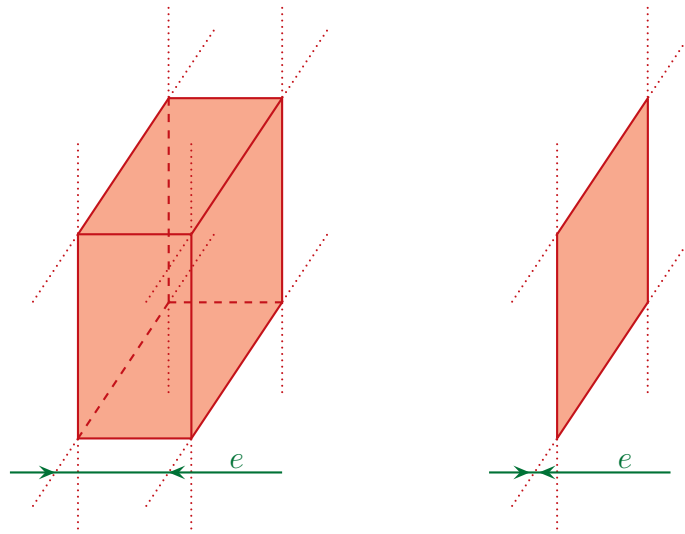
- ✧ À cette échelle les murs sont d'épaisseur nulle ce qui implique, à cette échelle, que

$$T(\text{juste au bord d'un mur}) \neq T(\text{juste de l'autre côté du mur})$$

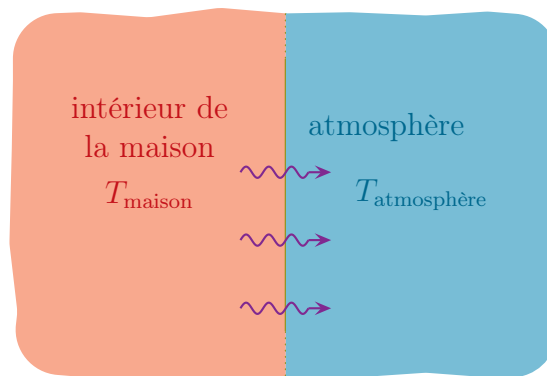
- ✧ En fait tout se passe comme si l'épaisseur e avait été réduite à 0.



- ◇ Il peut en être de même pour le terme de production.
- ◇ Imaginons une paroi source d'énergie et regardons-la de loin.



- ◇ Nous voyons que nous pouvons alors introduire un terme de puissance surfacique (et non plus volumique).
- ◇ C'est exactement la même chose qu'en électromagnétisme lorsque nous avons introduit la densité surfacique de charge.
- ◇ Ces pourquoi, face à une épaisseur infiniment fine à l'échelle macroscopique :
 - la température n'est plus continue ;
 - le courant thermique en volume n'est plus continu si l'épaisseur est source d'énergie.
- ◇ Il devient alors aussi plus difficile de trouver les flux thermiques, même dans le cas où il n'y a pas de source.
- ◇ Reprenons ainsi le mur de maison mais en version « infiniment » fin.



- ◇ Nous savons (car nous l'avons déjà calculé) que le flux thermique qui passe de l'un à l'autre s'écrit, en régime stationnaire

$$\Phi_{\text{maison vers atmosphère}} = \frac{\lambda}{e} \times S (T_{\text{maison}} - T_{\text{atmosphère}}) \stackrel{\text{not}}{=} h S (T_{\text{maison}} - T_{\text{atmosphère}}) \quad \text{avec} \quad h = \frac{\lambda}{e}$$

- ◇ Nous voyons alors réapparaître une loi formellement identique à celle qui donne le flux conducto-convectif mais qui est *fondamentalement différente* en terme phénoménologique car là ce flux n'est autre que celui qui traverse **un** milieu diffusif (ici, le mur).
- ◇ Cette loi montre aussi que le flux est proportionnel à l'écart en température. Cela nous amène directement au paragraphe suivant.

I.5 – Résistance thermique

I.5.i – définition par l'exemple

★ tout d'abord les circonstances

◇ Pour parler de résistance thermique il faut quelques conditions (simples).

Nous pourrions parler de résistance thermique dans un phénomène de diffusion :

- en régime permanent stationnaire ;
- sans terme de source.

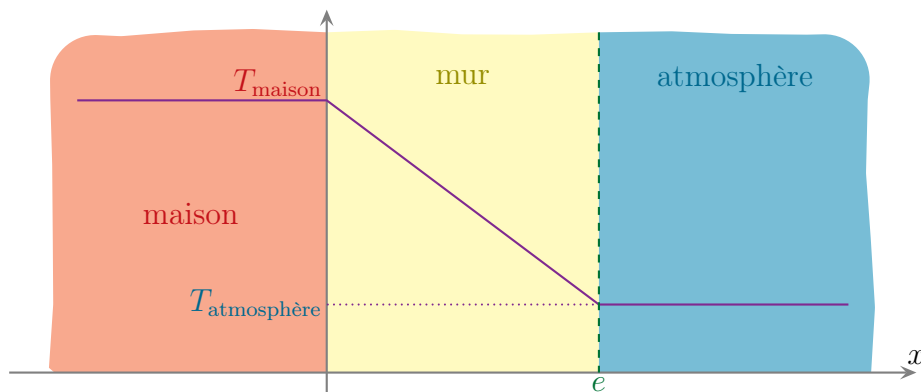
◇ Reste maintenant à savoir ce qu'est cette résistance thermique.

★ exemple du mur simple

◇ Retrouvons très vite les résultats trouvés sur le mur simple de maison.

◇ Nous savons que la température est une fonction continue de l'espace et que la variation est affine dans le mur car le régime est permanent et sans terme de source.

◇ Graphiquement cela donne donc ceci



◇ Analytiquement il n'est pas très difficile de retrouver la fonction

$$T(x) = T_{\text{maison}} + \frac{T_{\text{atmo}} - T_{\text{maison}}}{e} \times x$$

◇ Le flux allant de la maison vers l'atmosphère s'écrit donc

$$\Phi_{\text{m} \rightarrow \text{a}} = j_{\text{th}} \times S$$

◇ Avec la loi de FOURIER cela donne

$$j_{\text{th}} = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad \rightsquigarrow \quad j_{\text{th}} = \frac{T_{\text{maison}} - T_{\text{atmo}}}{e} \quad \rightsquigarrow \quad \Phi_{\text{m} \rightarrow \text{a}} = \frac{\lambda S}{e} (T_{\text{maison}} - T_{\text{atmo}})$$

◇ Autrement dit en généralisant un peu avec des milieux 1 et 2

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \text{qqch} \times (T_1 - T_2) \quad \rightsquigarrow \quad T_1 - T_2 = \text{autre chose} \times \Phi_{1 \rightarrow 2}$$

◇ C'est cette « autre chose » qui est la résistance thermique.

★ **définition retenue**

Un milieu diffusant dont les limites sont aux températures T_1 et T_2 :

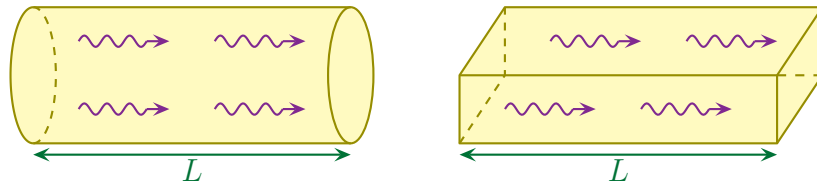
- a une *résistance thermique* R_{th} telle que $R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi_{1 \rightarrow 2}}$;
- a une *conductance thermique* G_{th} telle que $G_{th} = \frac{\Phi_{1 \rightarrow 2}}{T_1 - T_2}$.

R_{th} et G_{th} sont indépendants de $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ et $T_1 - T_2$

- ◇ Pour se souvenir des conventions, c'est facile : les chiffres représentant les milieux sont dans le même ordre dans $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ et $T_1 - T_2$.
- ◇ Sinon, avec un peu de bon sens, le signe se retrouve par cohérence en sachant que le flux thermique est dirigé des zones chaudes vers les zones froides.

La résistance thermique d'un milieu diffusif unidimensionnel de longueur ℓ , de section S et de conductivité λ s'écrit

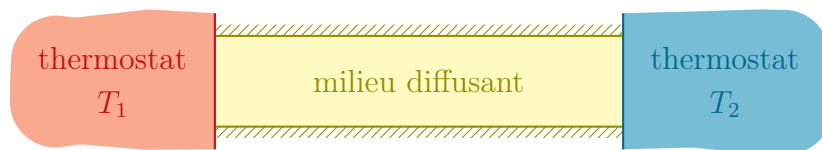
$$R_{th} = \frac{1}{\lambda} \frac{\ell}{S}$$



- ◇ Cette expression ressemble furieusement à celle de la résistance électrique !
- ◇ En fait ce n'est pas une coïncidence du tout.

★ **interprétation**

- ◇ Reprenons deux milieux quelconques séparés par un milieu diffusant.



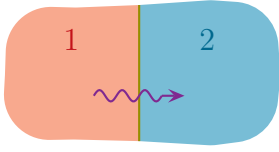
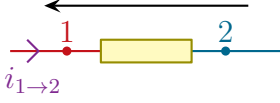
- ◇ Nous avons alors

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \frac{T_1 - T_2}{R_{th}}$$

- ◇ Ainsi, si nous voulons favoriser les transferts thermiques, il nous faut diminuer la résistance thermique alors que si nous voulons au contraire limiter cette diffusion, il faut l'augmenter.

I.5.ii – **analogie électrique**

- ◇ Nous pouvons faire une analogie entre les aspects électriques et les aspects thermiques conformément à ce tableau.

diffusion thermique	courant électrique
\vec{j}_{th}	\vec{j}
$\Phi_{1 \rightarrow 2}$	$i_{1 \rightarrow 2}$
$T_1 - T_2$	$V_1 - V_2$
	
$T_1 - T_2 = R_{th} \Phi_{1 \rightarrow 2}$	$V_1 - V_2 = R i_{1 \rightarrow 2}$

◇ De cette manière il est assez facile de se souvenir de la définition de la résistance thermique

$$U = R i_{1 \rightarrow 2} \quad \rightsquigarrow \quad T_1 - T_2 = R_{th} \Phi_{1 \rightarrow 2}$$

Il est possible de transposer un problème de diffusion en un problème électrique dès lors que :

- le régime est permanent stationnaire ;
- il n'y a pas de terme de source.

◇ Au niveau des lois fondamentales, il est aussi possible de faire des analogie

diffusion thermique	courant électrique
$\vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$ (loi de FOURIER)	$\vec{j} = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} V$ (loi d'OHM)
$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \iint_{P \in S} \vec{j}_{th}(P) \cdot d\vec{S}_P$	$i_{1 \rightarrow 2} = \int_{P \in S} \vec{j}(P) \cdot d\vec{S}_P$

◇ Et comme nous connaissons l'expression de la résistance d'un milieu conducteur de longueur ℓ et de conductivité γ depuis le cours (de première année) sur le courant électrique, nous avons

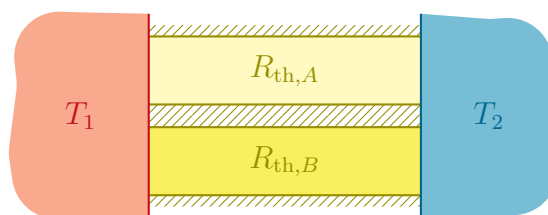
$$R = \frac{1}{\gamma} \times \frac{\ell}{S} \quad \rightsquigarrow \quad R_{th} = \frac{1}{\lambda} \times \frac{\ell}{S}$$

I.5.iii – association de résistances thermiques

★ association parallèle

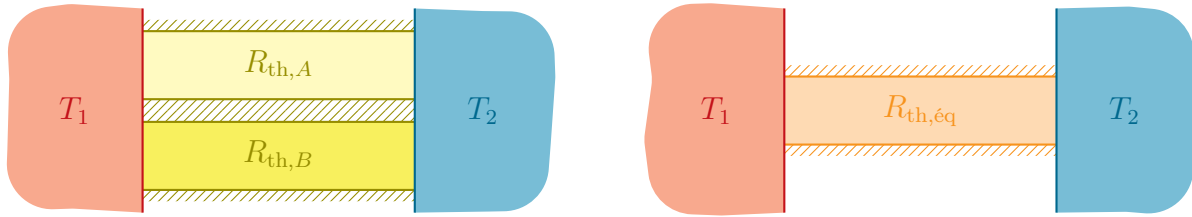
🔗 résultat

Deux milieux diffusifs A et B sont en *parallèle* lorsque leurs extrémités sont en contact avec les mêmes thermostats.



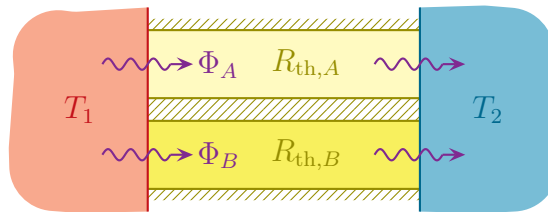
Deux milieux A et B diffusifs en parallèle sont équivalents à un seul milieu diffusif de résistance thermique $R_{\text{th},\text{eq}}$ tel que

$$\frac{1}{R_{\text{th},\text{eq}}} = \frac{1}{R_{\text{th},A}} + \frac{1}{R_{\text{th},B}}$$



☞ démonstration

◇ Considérons deux milieux en parallèle et demandons-nous s'ils ne seraient pas équivalents (thermiquement parlant) à un seul milieu diffusif.



◇ L'extensivité du flux nous dit que

$$\Phi_{\text{tot}} = \Phi_A + \Phi_B$$

◇ Par définition des résistances thermiques $R_{\text{th},A}$ et $R_{\text{th},B}$ nous avons ainsi

$$\Phi_{\text{tot}} = \frac{T_1 - T_2}{R_{\text{th},A}} + \frac{T_1 - T_2}{R_{\text{th},B}} \quad \rightsquigarrow \quad \Phi_{\text{tot}} = \left(\frac{1}{R_{\text{th},A}} + \frac{1}{R_{\text{th},B}} \right) \times (T_1 - T_2)$$

◇ Or pour que l'association soit équivalente à une résistance thermique unique, il faut trouver $R_{\text{th},\text{eq}}$ telle que

$$\Phi_{\text{tot}} = \frac{1}{R_{\text{th},\text{eq}}} \times (T_1 - T_2)$$

◇ Par identification, nous trouvons bien le résultat

$$\frac{1}{R_{\text{th},\text{eq}}} = \frac{1}{R_{\text{th},A}} + \frac{1}{R_{\text{th},B}}$$

★ association série

🌀 **résultat**

Deux milieux diffusifs A et B sont en *série* lorsqu'ils sont mis bout à bout.

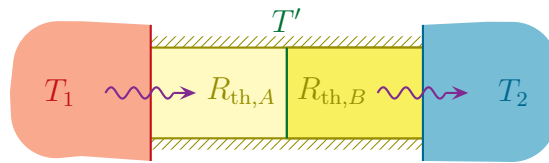


Deux milieux A et B diffusifs en série sont équivalents à un seul milieu diffusif de résistance thermique $R_{th,eq}$ tel que

$$R_{th,eq} = R_{th,A} + R_{th,B}$$

🌀 **démonstration**

- ◇ Considérons deux milieux en série et demandons-nous s'ils ne seraient pas équivalents (thermiquement parlant) à un seul milieu diffusif.



- ◇ En notant T' la température au niveau du contact entre A et B , nous pouvons écrire la différence des températures sous la forme

$$T_1 - T_2 = (T_1 - T') + (T' - T_2)$$

- ◇ Avec les définitions des résistances thermiques $R_{th,A}$ et $R_{th,B}$ nous avons ainsi

$$T_1 - T_2 = R_{th,A} \times \Phi_A + R_{th,B} \times \Phi_B$$

- ◇ Et la continuité du flux impose que

$$\Phi_A = \Phi_B = \Phi_{tot} \quad \rightsquigarrow \quad T_1 - T_2 = (R_{th,A} + R_{th,B}) \times \Phi_{tot}$$

- ◇ Or pour que l'association soit équivalente à une résistance thermique unique, il faut trouver $R_{th,eq}$ telle que

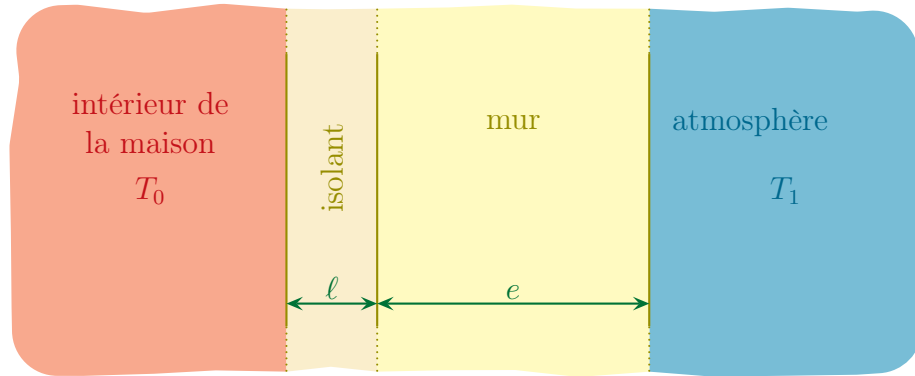
$$\Phi_{tot} = \frac{1}{R_{th,eq}} \times (T_1 - T_2)$$

- ◇ Par identification, nous trouvons bien le résultat

$$R_{th,eq} = R_{th,A} + R_{th,B}$$

★ exemple du mur isolé

- ◇ Nous pouvons retrouver très vite le flux traversant un mur isolé.
- ◇ Reprenons le dispositif.



- ◇ Nous avons trouvé (après « pas mal » de calculs)

$$\Phi_{m \rightarrow a} = \lambda_m S \times \frac{T_m - T_a}{e + \frac{\lambda_m}{\lambda_i} \ell} \quad \rightsquigarrow \quad \Phi_{m \rightarrow a} = \frac{T_m - T_a}{\frac{e}{\lambda_m S} + \frac{\ell}{\lambda_i S}}$$

- ◇ Transposons le problème en problème électrocinétique



- ◇ Nous avons donc immédiatement

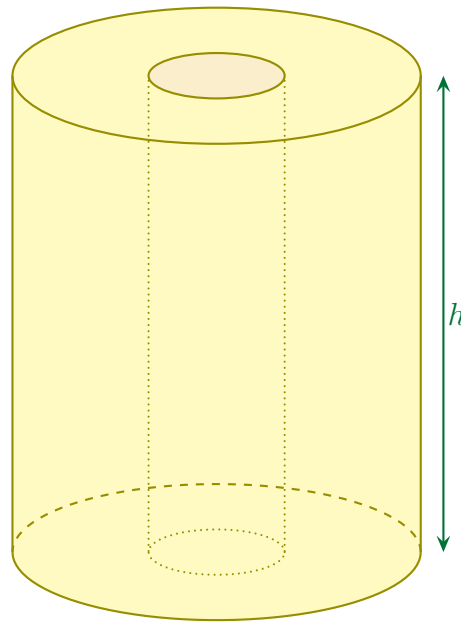
$$\Phi_{m \rightarrow a} = \frac{T_m - T_a}{R_{th,mur} + R_{th,isol}} \quad \text{avec} \quad R_{th,mur} = \frac{e}{\lambda_m S} \quad \text{et} \quad R_{th,isol} = \frac{\ell}{\lambda_i S}$$

- ◇ Ce qui n'est autre que le résultat... et « immédiat » !

I.5.iv – résistance cylindrique

★ situation, analyse

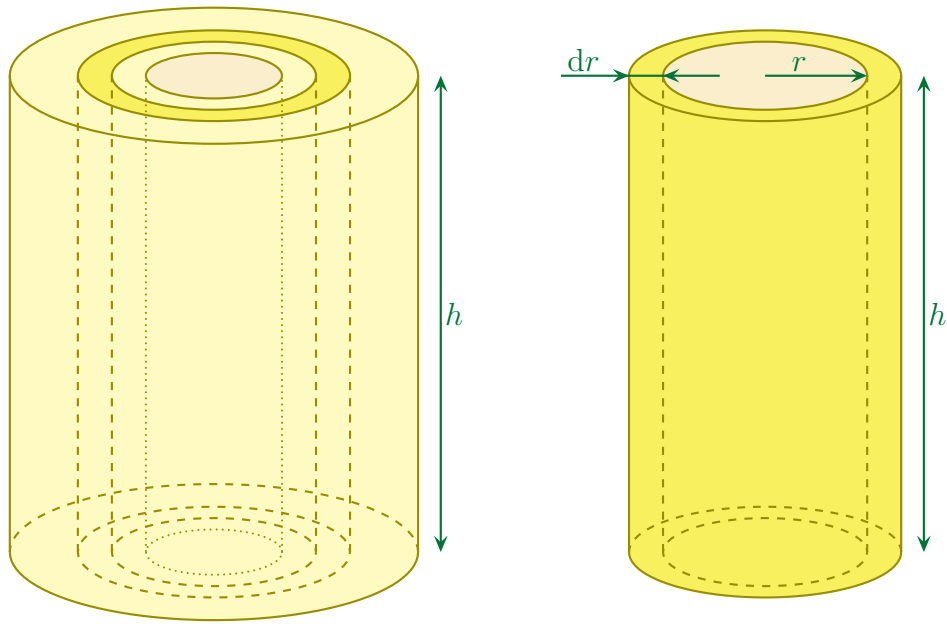
- ◇ Intéressons-nous à une situation de diffusion thermique, mais en symétrie cylindrique, comme par exemple l'isolation d'un tuyau d'eau chaude par une gaine en mousse.



- ✧ Ici nous avons bien un milieu diffusif (la gaine isolante) qui ne présente pas de terme de création d'énergie et qui est au contact de deux thermostats (la fine couche de cuivre elle-même thermostatée par l'eau chaude à la température T_1 et l'atmosphère à la température T_0).
- ✧ Dans ces conditions, nous pouvons associer une résistance thermique mais comme ce n'est pas une diffusion unidimensionnelle, nous n'avons pas $R = \frac{\ell}{\lambda S}$ et ce d'autant plus qu'il aurait été difficile de dire ce qu'était *la* section du milieu.
- ✧ Quelle est donc l'expression de la résistance thermique de cet isolant ?
- ✧ Analysons le problème :
 - le dispositif présente une symétrie de révolution, la diffusion est donc radiale $\vec{j}_{th} = j_{th}(r) \vec{u}_r$;
 - le terme de production est nul dans la gaine isolante (pas de réaction chimique, pas de réaction nucléaire, pas de courant électrique) ;
 - le régime est stationnaire ;
 - les grandeurs pertinentes sont λ (caractéristique thermique), R_1 , R_2 et h (géométrie) et T_1 et T_2 comme contrainte mais si nous contentons de trouver la résistance thermique de la gaine, nous savons que les températures n'interviendront pas.
- ✧ Analyse technique :
 - étant donné la situation (pas de création, RPS), nous pouvons utiliser une approche en terme de résistance thermique ;
 - pour déterminer la résistance thermique nous avons deux méthodes ;
 - nous pouvons procéder par association de résistances thermiques ;
 - nous pouvons reprendre la définition et calculer le flux en fonction des températures.

★ méthode : associer des résistances élémentaires

- ✧ Étant donné que le courant thermique est radial, nous pouvons voir l'ensemble de la gaine comme l'association de cylindres creux d'épaisseur dr .



- ✧ Chaque morceau possède sa propre résistance thermique dR_{th} puisqu'il est en régime permanent et sans terme de source.
- ✧ De plus nous voyons que les différentes résistances élémentaires sont mises bout à bout : elles sont en *série*.
- ✧ Dès lors nous pouvons écrire

$$R_{th} = \int dR_{th}$$

- ✧ La résistance élémentaire s'écrit

$$dR_{th} = \frac{1}{\lambda} \times \frac{\text{longueur traversée}}{\text{section}}$$

- ✧ Ici nous avons
 - ➔ longueur traversée = dr ;
 - ➔ section = $2\pi r h$.
- ✧ Ce qui donne

$$dR_{th} = \frac{dr}{\lambda 2\pi r h}$$

- ✧ Maintenant, il suffit de calculer

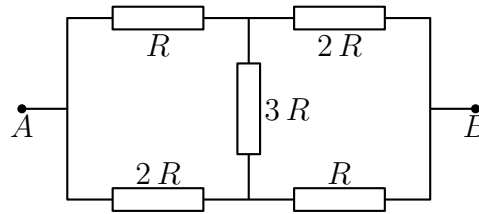
$$\begin{aligned} R_{th} &= \int_1^2 \frac{dr}{\lambda 2\pi r h} \\ &= \int_{R_1}^{R_2} \frac{dr}{\lambda 2\pi r h} \\ &= \frac{1}{2\pi \lambda h} \times \int_{R_1}^{R_2} \frac{dr}{r} \end{aligned}$$

- ✧ La résistance thermique s'écrit donc

$$R_{th} = \frac{1}{2\pi \lambda h} \times \ln \frac{R_2}{R_1}$$

★ **méthode : partir de la loi globale**

- ◇ L'idée est identique à celle qu'il faut avoir quand nous cherchons l'expression d'une résistance équivalente alors que nous ne pouvons pas faire d'association



- ◇ Dans ce cas :

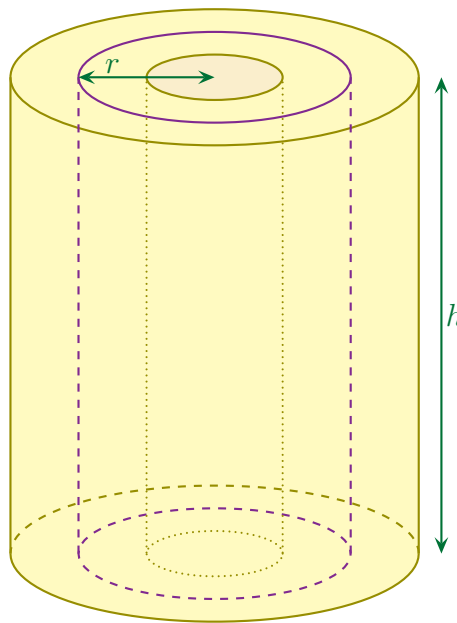
→ nous imposons $V_1 - V_2$;

→ nous calculons $i_{1 \rightarrow 2}$;

→ nous en déduisons $R_{\text{eq}} = \frac{V_1 - V_2}{i_{1 \rightarrow 2}}$.

- ◇ Nous pourrions faire la même chose en diffusion mais **il est techniquement plus facile d'imposer un flux** et de résoudre en température que le contraire.

- ◇ Reprenons la situation.



- ◇ Imposons un flux Φ_0 qui va de 1 vers 2.

- ◇ Parce que le flux est conservé (milieu sans source) nous avons

$$\Phi_0 = \Phi(r)$$

- ◇ Nous trouvons ensuite très vite que

$$\Phi(r) = \iint_P j_{\text{th}}(r_P) dS_P \quad \rightsquigarrow \quad 2\pi r h j(r) = \Phi_0$$

- ◇ Si nous ajoutons à cela la loi de FOURIER cela donne

$$j(r) = -\lambda \frac{dT}{dr}(r) \quad \rightsquigarrow \quad -2\pi r h \lambda \frac{dT}{dr}(r) = \Phi_0 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dT}{dr}(r) = -\frac{\Phi_0}{2\pi r h \lambda}$$

- ◇ Nous pouvons alors résoudre

$$T(r) = -\frac{\Phi_0}{2\pi h \lambda} \times \ln \frac{r}{r_0}$$

◇ Il ne reste plus qu'à exprimer $T_1 - T_2$ sans avoir besoin d'exprimer la constante d'intégration en $\ln r_0$

$$T_1 - T_2 = T(R_1) - T(R_2) \quad \rightsquigarrow \quad T_1 - T_2 = -\frac{\Phi_0}{2\pi h \lambda} \times \ln \frac{R_1}{R_2}$$

◇ Et nous voyons apparaître l'expression de la résistance thermique.

$$T_1 - T_2 = R_{\text{th}} \times \Phi_0 \quad \rightsquigarrow \quad R_{\text{th}} = \frac{1}{2\pi h \lambda} \times \ln \frac{R_2}{R_1}$$

◇ Il s'agit bien là de la même expression que précédemment.

★ comparaison

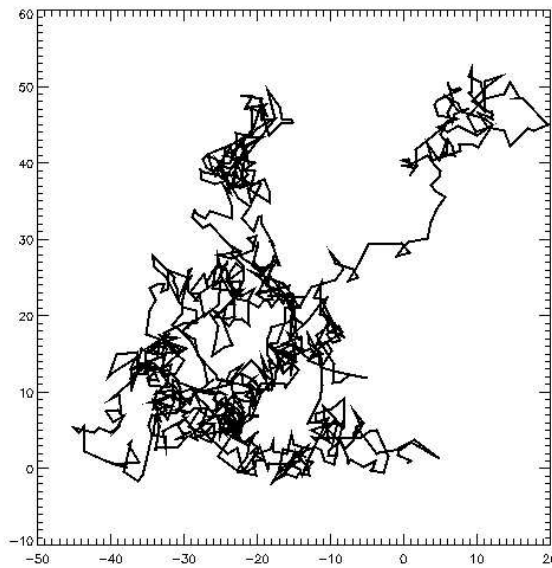
- ◇ La première méthode est certainement plus physique et (donc ?) plus facile mais elle nécessite de bien voir le découpage et l'association de résistances élémentaires.
- ◇ La deuxième méthode est plus systématique mais est moins naturelle, surtout parce qu'il faut se souvenir de l'astuce qui consiste à imposer un flux, et non à partir des températures, ce que tout le monde fait spontanément.

II – Diffusion de particules

II.1 – Molécules en mouvement

II.1.i – mouvement brownien

- ◇ Nous savons déjà que les molécules s'agitent dans tous les sens à cause de l'agitation thermique.
- ◇ Une molécule particulière ou même un objet de taille mésoscopique peut ainsi être influencé par les chocs incessants de ces particules.
- ◇ Il en résulte un mouvement saccadé, assez aléatoire, qualifié de « marche au hasard » comme si chaque « pas » n'avait aucun lien avec le précédent.
- ◇ Voici ci-dessous une image tirée de Wikipédia⁷ illustrant cette marche aléatoire.



Le *mouvement brownien* est une marche aléatoire d'une particule ou d'un objet suffisamment petit pour être sensible aux chocs avec les particules du milieu en mouvement à cause de l'agitation thermique.

- ◇ Notons que le mouvement brownien existe aussi dans les solides même si, évidemment, c'est beaucoup plus lent.
- ◇ C'est cette marche aléatoire qui va être à l'origine de la diffusion particulaire.

II.1.ii – exemples de phénomènes

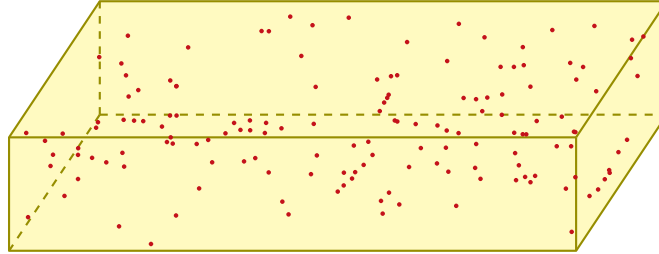
- ◇ Dans le quotidien, il y a la tache d'encre sur un tissu ou un buvard : les molécules colorées, entraînées par le liquide, diffusent à travers les fibres du tissu.
- ◇ Dans l'industrie, le phénomène de diffusion est utilisé :
 - dans le dopage du silicium, dopage nécessaire à la fabrication de composants électroniques dont l'utilité se passe de commentaire ;
 - dans les réacteurs nucléaires.
- ◇ Au niveau physiologique l'influx nerveux est régi par des phénomènes de diffusion qui, à l'échelle microscopique peuvent donc devenir « rapides ».

7. Source : <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/59/BrownianMotion.png>.

II.2 – Bilan moléculaire

II.2.i – modélisation

- ◇ Considérons un milieu matériel globalement immobile dans lequel se trouvent des particules intéressantes.



- ◇ Les particules intéressantes sont celles dont nous suivrons la diffusion.

★ densité particulaire

- ◇ Pour suivre les particules diffusantes, nous allons utiliser la densité particulaire.

La *densité particulaire* n^* est définie par $dN = n^* d\tau$ où dN est le nombre de particules intéressantes dans le volume $d\tau$.

n^* est en m^{-3} .

- ◇ D'autres fois nous utiliserons la concentration en mol.L^{-1} ou en mol.m^{-3} pour suivre le mouvement des particules intéressantes.
- ◇ Parfois, mais pas toujours, nous rencontrerons la notation n pour la densité particulaire mais cela risque d'occasionner une collusion de notation entre
- la densité particulaire n en m^{-3} ;
 - la quantité de matière n en mol;
 - la concentration de matière n en mol.m^{-3} .
- ◇ Dans la mesure du possible, nous utiliserons la notation n^* pour éviter autant que possible les ambiguïtés.

★ courant particulaire

- ◇ Tout comme il existe une densité surfacique de courant thermique en volume, nous allons introduire un vecteur \vec{j}_n caractérisant le mouvement des molécules diffusantes.

Le vecteur *densité surfacique de courant de particules en volume* \vec{j}_n est défini par

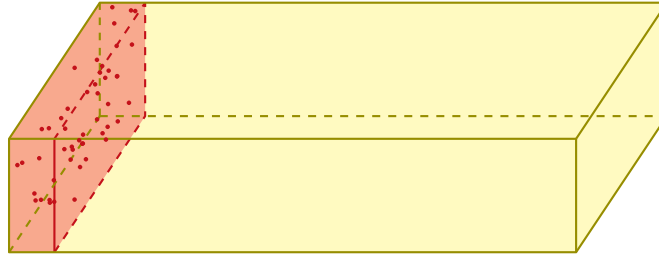
$$\delta N = \vec{j}_n \cdot d\vec{S} dt \quad \text{où :}$$

- $d\vec{S}$ est le vecteur surface de la surface à travers laquelle passent les particules ;
- δN est le nombre de particules qui passent pendant dt dans le sens de $d\vec{S}$.

II.2.ii – bilan particulaire 1D

★ situation

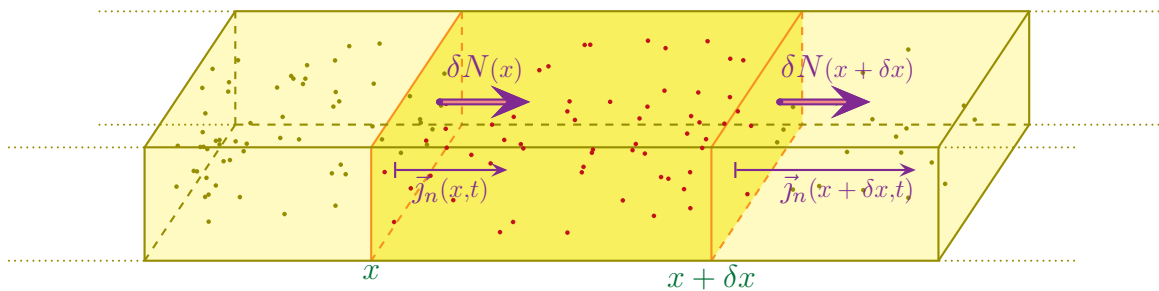
- ◇ Imaginons la situation suivante : dans un tube transparent scellé (pour éviter les phénomènes de convection) un peu de gaz particulier est introduit à une extrémité.



- ◇ Nous savons qu'à terme sa concentration sera homogène mais comment décrire l'évolution de la concentration ?

★ approche mésoscopique

- ◇ Étant donné que le rayon du tuyau est bien plus faible que sa longueur, nous pouvons supposer l'homogénéité sur une section et donc décrire le nombre de particules uniquement en fonction de l'abscisse.
- ◇ Comme le nombre de particules varie en espace et en temps, pour faire un bilan de particules nous allons utiliser une approche mésoscopique.
- ◇ Commençons par zoomer.



- ◇ Nous allons faire un bilan de particules sur \mathcal{S} { la tranche entre x et $x + \delta x$ } entre t et $t + dt$.
- 👉 *Remarque.* le système \mathcal{S} choisi n'est pas fermé. Et pour cause : il y a diffusion de particules. Toutefois comme nous n'allons pas écrire ni de lois mécaniques ni de lois thermodynamiques dessus, cela ne sera pas grave.
- ◇ Le bilan de particules sur \mathcal{S} peut se résumer sous la forme

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} + \text{CRÉATION EN VOLUME}$$

★ variation dans le temps

- ◇ Il s'agit là de la variation du nombre de particules intéressantes contenues dans \mathcal{S} .
- ◇ En notant $N(t)$ le nombre de particules contenues dans \mathcal{S} à l'instant t nous avons tout de suite, par définition de la densité particulaire

$$N(x, t) = n^*(x, t) d\tau$$

- ◇ Ce qui donne

$$\delta N_{\text{var}} = N(x, t + dt) - N(x, t) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = (n^*(x, t + dt) - n^*(x, t)) d\tau$$

- ◇ Avec un développement limité à l'ordre 1 de $n^*(x, t + dt)$ nous avons

$$n^*(x, t + dt) = n^*(x, t) + dt \times \frac{\partial n^*}{\partial t}(x, t)$$

✧ Ce qui donne finalement

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) d\tau dt$$

★ échange à travers la surface

- ✧ Dans l'exemple choisi les particules ne peuvent évoluer (diffuser) que le long du tube donc les échanges ne se font qu'à deux endroits.
- ✧ Le terme d'échange se réduit donc à la somme de deux termes

$$\delta N_{\text{éch}} = \delta N_{\text{qui rentre en } x} + \delta N_{\text{qui rentre en } x + \delta x}$$

- ✧ En notant S la section du tube, la notion de densité surface de courant de particules en volume nous permet d'arriver à (attention aux signes)

$$\delta N_{\text{qui rentre en } x} = +j_n(x,t) S dt \quad \text{et} \quad \delta N_{\text{qui rentre en } x + \delta x} = -j_n(x + \delta x, t) S dt$$

- ✧ En rassemblant nous arrivons à

$$\delta N_{\text{éch}} = j_n(x,t) S dt - j_n(x + \delta x, t) S dt$$

- ✧ Avec un développement limité à l'ordre 1 de $n(x + \delta x, t)$ nous avons

$$j_n(x + \delta x, t) = j_n(x, t) + \delta x \times \frac{\partial j_n}{\partial x}(x, t)$$

- ✧ Ce qui conduit à

$$\text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} = -\frac{\partial j_n}{\partial x}(x, t) \times S \delta x dt$$

★ production en volume

- ✧ Comme nous le savons, il n'est pas possible de « créer » des particules, quoique cela puisse encore être discutable à l'échelle nucléaire.
- ✧ En revanche il est très facile avec la chimie de transformer une particule inintéressante du substrat en une particule intéressante qui diffuse.
- ✧ Comme nous ne comptons que les particules intéressantes, celles-ci sembleront apparaître alors qu'au fond il n'en est rien.

Les phénomènes à l'origine de la « création » de particules diffusantes sont les réactions chimiques et nucléaires.

- ✧ Nous pouvons alors définir un taux de création en volume.

Le *taux de création volumique* de particules σ est tel que

$$\delta N_{\text{créé}} = \sigma d\tau dt$$

- ✧ Normalement l'unité de σ est $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ si le bilan est particulaire mais si le décompte se fait en mol, il est possible d'avoir σ en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.
- ✧ Dans ces conditions la partie création s'écrit immédiatement

$$\text{CRÉATION EN VOLUME} = \sigma(x,t) d\tau dt$$

★ **rassemblement**

◇ En rassemblant les trois termes de variation, échange et création nous avons déjà

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) d\tau d\mathcal{V} = -\frac{\partial j_n}{\partial x}(x,t) \times S \delta x d\mathcal{V} + \sigma(x,t) d\tau d\mathcal{V}$$

◇ En remarquant que $d\tau = S \delta x$ nous avons

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) d\mathcal{V} = -\frac{\partial j_n}{\partial x}(x,t) d\mathcal{V} + \sigma(x,t) d\mathcal{V}$$

◇ Et donc finalement

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial j_n}{\partial x}(x,t) = \sigma(x,t)$$

La loi de conservation des particules, appelée aussi *équation de continuité* s'écrit, dans le cas d'une diffusion unidimensionnelle

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial j_n}{\partial x}(x,t) = \sigma(x,t)$$

◇ Nous reconnaissons là une équation de conservation avec :

- un couplage des variations spatio-temporelles ;
- une dérivée simple en temps et en espace.

II.2.iii – bilan particulaire 3D

★ **approche globale**

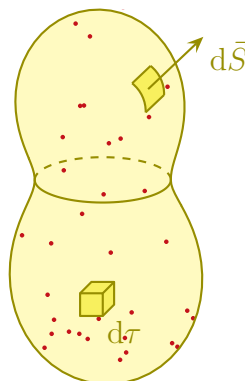
◇ Nous allons cette fois établir l'équation de continuité mais dans un cas plus général.

◇ Cela nous amènera sans surprise au résultat suivant.

La loi de conservation des particules, appelée aussi *équation de continuité* s'écrit, dans le cas général

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(x,t) + \text{div } \vec{j}_n(x,t) = \sigma(x,t)$$

◇ Reprenons la démonstration et commençons par considérer un volume \mathcal{V} quelconque mais fixe dans le temps.



◇ Faisons un bilan de particules pour ce volume \mathcal{V} entre les instants t et $t + dt$.

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} + \text{CRÉATION EN VOLUME}$$

★ variation dans le temps

◇ À un instant t quelconque, la quantité totale $N(t)$ de particules contenues dans le volume \mathcal{V} s'écrit, par extensivité

$$N(t) = \iiint_{P \in \mathcal{V}} dN_P \quad \rightsquigarrow \quad N(t) = \iiint_{P \in \mathcal{V}} n^*(P, t) d\tau_P$$

◇ La variation du nombre de particules s'écrit donc, en utilisant un développement limité

$$\delta N_{\text{var}} = N(t + dt) - N(t) \quad \text{et} \quad N(t + dt) = N(t) + dt \times \frac{dN}{dt}(t) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = \frac{dN}{dt}(t) dt$$

◇ Remarquons qu'ici la dérivée temporelle est bien droite.

◇ Avec l'expression de $N(t)$ cela donne

$$\frac{d}{dt} \left(\iiint_{P \in \mathcal{V}} n^*(P, t) d\tau_P \right) dt$$

◇ Et comme le domaine d'intégration \mathcal{V} ne dépend pas du temps, il est possible de « rentrer » la dérivée sous le signe somme ce qui donne

$$\delta N_{\text{var}} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \frac{\partial n^*}{\partial t}(P, t) d\tau_P dt$$

◇ Et finalement

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \frac{\partial n^*}{\partial t}(P, t) d\tau_P dt$$

★ échange à travers la surface

◇ Pas de surprise ici : la totalité des particules qui rentrent dans le volume est la somme des particules qui rentrent par chaque portion de surface

$$\delta N_{\text{éch}} = \oint_{P \in \mathcal{S}} \delta^2 N_{\text{éch}, P}$$

◇ En faisant attention au sens conventionnel du vecteur surface, nous avons

$$\delta^2 N_{\text{éch}, P} = -\vec{j}_n(P, t) \cdot d\vec{S} dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{éch}} = -\oint_{P \in \mathcal{S}} \vec{j}_n(P, t) \cdot d\vec{S} dt$$

◇ Et en faisant jouer GREEN – OSTROGRADSKI

$$\delta N_{\text{éch}} = - \iiint_{P \in \mathcal{V}} \text{div } \vec{j}_n(P, t) d\tau dt$$

◇ Ce qui donne finalement

$$\text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} = - \iiint_{P \in \mathcal{V}} \text{div } \vec{j}_n(P, t) d\tau dt$$

★ **production en volume**

◇ En utilisant l'extensivité de la production, nous avons tout de suite

$$\delta N_{\text{créé}} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \delta^2 N_{\text{créé}, P} \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{créé}} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \sigma(P, t) d\tau dt$$

◇ Ce qui conduit à

$$\text{CRÉATION EN VOLUME} = \iiint_{P \in \mathcal{V}} \sigma(P, t) d\tau dt$$

★ **rassemblement**

◇ En rassemblant nous avons d'abord

$$\iiint_{P \in \mathcal{V}} \frac{\partial n^*}{\partial t}(P, t) d\tau_P dt = - \iiint_{P \in \mathcal{V}} \text{div } \vec{j}_n(P, t) d\tau dt + \iiint_{P \in \mathcal{V}} \sigma(P, t) d\tau dt$$

◇ Comme le volume \mathcal{V} est le même pour les trois sommes, nous pouvons les regrouper en une seule

$$\iiint_{P \in \mathcal{V}} \left(\frac{\partial n^*}{\partial t}(P, t) + \text{div } \vec{j}_n(P, t) - \sigma(P, t) \right) d\tau_P dt = 0$$

◇ Et comme ce résultat est nul **quel que soit** le volume \mathcal{V} c'est que l'intégrande est nul donc

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_n - \sigma = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_n = \sigma$$

◇ Ce qui est bien le résultat attendu.

II.3 – Équation de diffusion particulaire

II.3.i – loi de FICK

◇ Tout comme pour la diffusion thermique, pour obtenir l'équation de diffusion particulaire il manque la loi qui explique comment les particules « bougent », *i.e.* la loi qui explique comment fonctionne \vec{j}_n .

★ **énoncé**

◇ Pas de surprise, elle ressemble à la loi de FOURIER.

LOI DE FICK

Dans un milieu diffusant, la densité surfacique de courant de particules en volume s'écrit

$$\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}} n^* \quad \text{où :}$$

- n^* est la densité particulaire en m^{-3} ;
- D est le coefficient de diffusivité en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

◇ Pour l'unité de D nous avons en effet

$$\delta N = \vec{j}_n \cdot d\vec{S} dt \quad \rightsquigarrow \quad [j_n] = \frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

◇ Et ainsi

$$[D \overrightarrow{\text{grad}} n^*] = [D] \times \frac{1}{\text{m}^4} \rightsquigarrow [D] = \frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \times \text{m}^4 \rightsquigarrow [D] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

★ interprétation, limites

- ◇ L'interprétation est globalement la même que pour la diffusion thermique :
 - le courant de particule \vec{j}_n est dirigé vers les zones de densité basse ;
 - la diffusion tend à uniformiser n^* .
- ◇ Les limites sont elles aussi analogues à celles de la loi de de FOURIER :
 - il ne faut pas un gradient de densité trop important ou d'évolution temporelle trop rapide ;
 - le milieu qui sert de support à la diffusion doit être isotrope.

★ quelques valeurs

- ◇ Dans un gaz au repos (donc sans convection) le coefficient D va de 10^{-6} à $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- ◇ Dans un liquide, là aussi au repos, le coefficient D va de 10^{-12} à $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- ◇ Dans un solide, forcément au repos, le coefficient D va de 10^{-30} à $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- ◇ Nous voyons donc que, suivant le substrat, il peut y avoir une variation de près de 26 ordres de grandeur en terme de diffusion entre celle qui se fait dans un gaz et celle qui a lieu dans un solide.

II.3.ii – équation de diffusion à 1D

★ partir de l'équation de continuité

- ◇ Rappelons l'équation de continuité en 1D

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} + \frac{\partial j_n}{\partial x} = \sigma$$

- ◇ La loi de FICK donne, en 1D

$$\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}} n^* \rightsquigarrow j_n = -D \frac{\partial n^*}{\partial x}$$

- ◇ Et donc en injectant l'un dans l'autre

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} = \sigma$$

L'équation de diffusion unidimensionnelle vérifiée par la densité particulaire n^* s'écrit, en notant D le coefficient de diffusivité

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} = \sigma$$

- ◇ Avec le cas particulier usuel

L'équation de diffusion unidimensionnelle vérifiée par la densité particulaire n^* s'écrit, en notant D le coefficient de diffusivité et lorsqu'il n'y a pas de terme de source

$$\frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial n^*}{\partial t}$$

★ approche qualitative

- ✧ Nous voyons tout de suite pourquoi dans le cas de la diffusion thermique nous distinguons la *conductivité* λ de la *diffusivité* a alors que ce n'est pas le cas pour la diffusion particulière.
- ✧ En effet dans le cas de la diffusion particulière il n'y a pas « d'inertie » particulière alors qu'il existe une inertie thermique caractérisée par ρc .
- ✧ C'est là la « grande » différence entre les deux types de diffusion : dans le cas de la diffusion particulière, D sera toujours une grandeur pertinente.
- ✧ Pour le reste, nous pouvons interpréter cette équation exactement de la même manière que nous l'avons fait pour la diffusion thermique :
 - il s'agit d'une loi linéaire ;
 - il s'agit d'une loi associée à un processus irréversible (à cause de la dérivée première en temps) ;
 - il s'agit d'une loi associée à un processus lent.

Dans le cas de la diffusion particulière, la longueur caractéristique de diffusion L est reliée à la durée caractéristique τ par l'intermédiaire du coefficient de diffusivité D par

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

- ✧ Cela vient directement de l'équation de diffusion particulière sans source

$$\frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial n^*}{\partial t}$$

- ✧ En ordre de grandeur nous avons

$$\frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} \equiv \frac{n^*}{L^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{D} \frac{\partial n^*}{\partial t} \equiv \frac{n^*}{D\tau}$$

- ✧ Ce qui donne bien

$$\frac{n^*}{L^2} = \frac{n^*}{D\tau} \quad \rightsquigarrow \quad L^2 = D\tau$$

★ interprétation en terme de mouvement

🕒 imprévisible au niveau moléculaire – marche au hasard

- ✧ Comme nous l'avons expliqué au début de cette partie, la diffusion particulière est liée au mouvement brownien.
- ✧ En fait, il est tout à fait possible de retrouver l'équation de diffusion en modélisant le comportement d'une particule par une *marche au hasard*⁸.
- ✧ Le fait même que cette marche *aléatoire* modélise un phénomène de diffusion explique pourquoi ce dernier est irréversible.
- ✧ En effet le caractère « aléatoire » de la marche d'une molécule implique qu'il n'est pas possible de prévoir le pas « juste suivant » de la molécule : elle devient imprévisible.
- ✧ Sauf que si le mouvement devient imprévisible « vers le futur » c'est qu'il est imprévisible « vers le passé » et donc qu'il est impossible d'aller spécifiquement et naturellement vers le passé.
- ✧ Quand un phénomène ne peut pas naturellement revenir sur ses pas, c'est qu'il est intrinsèquement irréversible !

8. Le modèle le plus simple consiste à prendre un axe infini découpé en cases de même taille a . Une particule saute à tous les instants nt_0 (n entier) d'une case avec une probabilité $1/2$ pour la droite et $1/2$ pour la gauche. Après un développement limité en a et t_0 considérés comme petits, le lecteur pourra montrer que la probabilité de présence obéit à l'équation de diffusion.

- ◇ Le détail « amusant » c'est qu'il est irréversible parce qu'aléatoire (et donc imprévisible) au niveau microscopique mais il est parfaitement prédictible au niveau méso et macroscopique !
- ◇ Il s'agit là d'un effet des grands nombres : plus il y a de phénomènes aléatoires, plus leurs comportement d'ensemble est prévisible.

🕒 prévisible au niveau mésoscopique – vitesse d'ensemble

- ◇ S'il n'est pas possible de regarder précisément comment chaque particule bouge lors de la diffusion, nous pouvons néanmoins associer à l'ensemble de ces particules une vitesse globale (ou vitesse d'ensemble) de diffusion.

Lors d'un phénomène de diffusion, les particules diffusantes ont une vitesse moyenne \vec{v}_{diff} telle que

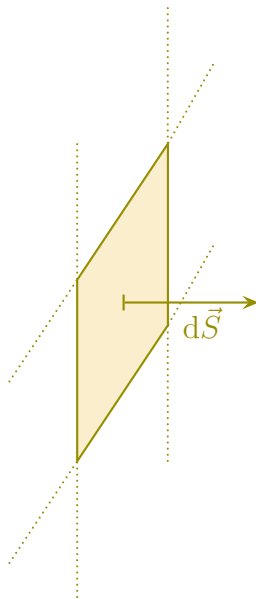
$$\vec{j}_n = n^* \vec{v}_{\text{diff}} \quad \text{où :}$$

- n^* est la densité particulaire ;
- \vec{j}_n est la densité surfacique de courant de particule en volume.

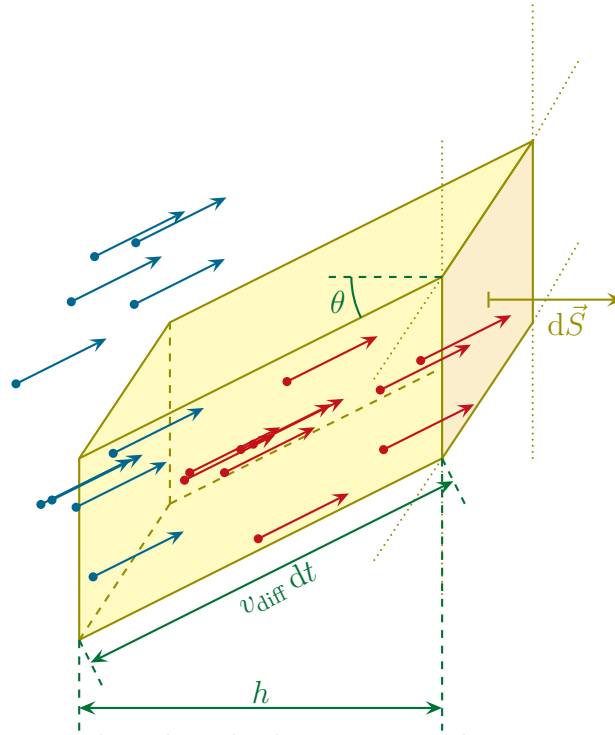
- ◇ Pour montrer ce résultat, nous allons montrer que le nombre de particules qui traverse une surface dS durant dt s'écrit

$$\delta N_{\text{qui traverse}} = n^* \vec{v}_{\text{diff}} \cdot d\vec{S} dt$$

- ◇ Pour cela considérons une surface dS caractérisé par le vecteur surface $d\vec{S}$



- ◇ Comptons le nombre $\delta N_{\text{qui traverse}}$ de particules qui passe à travers dS durant dt .
- ◇ Pour simplifier considérons que toutes les particules ont la même vitesse \vec{v}_{diff} .
- ◇ Dans ces conditions **toutes** les particules, où qu'elles soient, avanceront de $v_{\text{diff}} dt$.



- ◇ Seules celles (en rouge) qui sont dans le cylindre repéré ci-dessus pourront passer. Les autres (en bleu), ne passeront pas à travers la surface ou ne n'y passeront pas durant dt
- ◇ Or le volume d'un cylindre ne dépend pas de son inclinaison mais seulement de sa hauteur comme l'illustre un simple paquet de cartes



- ◇ Le volume du cylindre dans lequel doivent se trouver les particules vaut donc

$$d\tau = dS \times h \quad \text{et} \quad h = v_{\text{diff}} dt \cos \theta \quad \rightsquigarrow \quad d\tau = dS \times v_{\text{diff}} dt \cos \theta$$

- ◇ Et dans ce volume, le nombre de particules diffusant s'écrit

$$\delta N_{\text{dans } d\tau} = n^* d\tau \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{dans } d\tau} = n^* dS v_{\text{diff}} dt \cos \theta$$

- ◇ Donc finalement, le nombre de particules diffusantes qui traversent dS durant dt s'écrit

$$\delta N_{\text{qui traverse}} = \delta N_{\text{dans } d\tau} \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{qui traverse}} = n^* dS v_{\text{diff}} dt \cos \theta$$

- ◇ Soit, en notation vectorielle

$$\delta N_{\text{qui traverse}} = n^* \vec{v}_{\text{diff}} \cdot d\vec{S} dt$$

- ◇ Et par identification avec la définition de \vec{j}_n nous avons

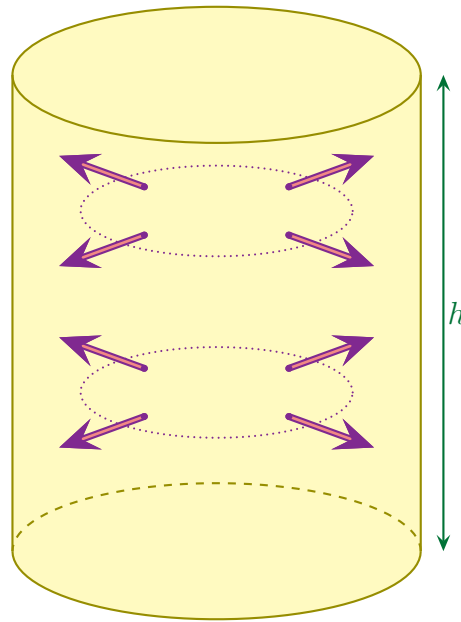
$$\delta N_{\text{qui traverse}} = \vec{j}_n \cdot d\vec{S} dt \quad \rightsquigarrow \quad \vec{j}_n = n^* \vec{v}_{\text{diff}}$$

II.3.iii – équation de diffusion directement en symétrie cylindrique

- ◇ Nous allons voir dans cette partie comment trouver l'équation de diffusion dans le cas particulier de la symétrie cylindrique (diffusion radiale) sans passer par les opérateurs vectoriels.

★ situation et analyse

- ◇ Imaginons une situation de diffusion radiale en symétrie cylindrique.
- ◇ Des particules ont été introduites dans un barreau de manière à diffuser lentement vers l'extérieur.
- ◇ Ce genre de procédé peut être utilisé pour la délivrance de produits médicamenteux sur de longues durées.

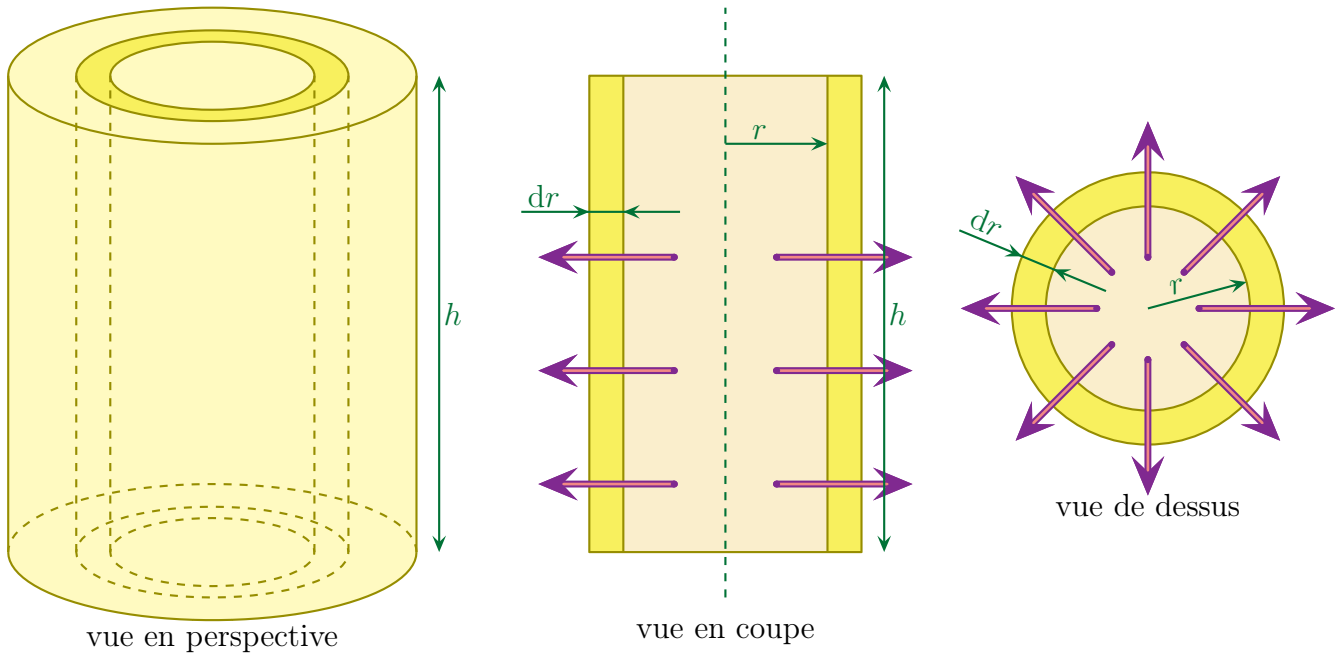


- ◇ Le dispositif est suffisamment grand pour pouvoir négliger les effets de bord.
- ◇ Analyse physique :
 - il s'agit d'un phénomène de diffusion ;
 - la diffusion est radiale donc le courant de particule est porté uniquement par \vec{u}_r ;
 - l'invariance par rotation et l'invariance par translation (ou plutôt la non prise en compte des effets de bord) permettent d'écrire que les grandeurs ne dépendent pas ni de z ni de θ .
- ◇ Analyse technique :
 - ne sachant pas si le terme de création est uniforme ou non, nous allons procéder à une approche mésoscopique ;
 - nous allons choisir un volume de contrôle respectant au mieux les symétries du problème.

★ un système particulier pour un bilan usuel

🌀 schéma

- ◇ Choisissons comme système \mathcal{S} le volume \mathcal{V} { cylindre creux de rayon r , d'épaisseur dr et de hauteur h }.



- ✧ Sur le schéma ci-dessus nous avons représenté qualitativement le courant de particules.
- ✧ Nous pouvons faire un bilan de particules pour \mathcal{V} entre t et $t + dt$.

VARIATION DANS LE TEMPS = ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE + CRÉATION EN VOLUME

🕒 variation dans le temps

- ✧ Comme le volume \mathcal{V} est suffisamment bien choisi pour être tel que la densité particulaire y soit uniforme, nous pouvons dire qu'à l'instant t le nombre de particules qui y sont contenues s'écrit

$$N(t) = n^*(r, t) \times \mathcal{V} \quad \rightsquigarrow \quad N(t) = n^*(r, t) \times 2\pi r dr h$$

- ✧ De même à $t + dt$

$$N(t + dt) = n^*(r, t + dt) \times 2\pi r dr h$$

- ✧ La variation s'écrit donc

$$\delta N_{\text{var}} = N(t + dt) - N(t) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = (n^*(r, t + dt) - n^*(r, t)) 2\pi r dr h$$

- ✧ Et avec un développement limité à l'ordre 1

$$n^*(r, t + dt) = n^*(r, t) + \frac{\partial n^*}{\partial t}(r, t) \times dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = \frac{\partial n^*}{\partial t}(r, t) \times dt 2\pi r dr h$$

- ✧ Finalement

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \frac{\partial n^*}{\partial t}(r, t) \times dt 2\pi r dr h$$

🕒 production en volume

- ✧ Encore une fois, comme le volume \mathcal{V} est uniforme puisqu'à $r = C^{\text{te}}$, nous avons tout de suite

$$\delta N_{\text{créé}} = \sigma(r, t) \times \mathcal{V} dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{créé}} = \sigma(r, t) \times 2\pi r dr h dt$$

- ✧ Insistons : c'est à *l'intérieur* de \mathcal{V} que la production est uniforme. En prenant en compte la totalité du barreau le terme de production peut fort bien *a priori* dépendre de r et t .
- ✧ Ce qui donne

$$\text{CRÉATION EN VOLUME} = \sigma(r,t) \times 2\pi r \, dr \, h \, dt$$

🔗 échange à travers la surface

- ✧ Nous avons affaire ici à 4 surfaces :
- ➔ une couronne au-dessus et en dessous ;
 - ➔ la surface en r ;
 - ➔ la surface en $r + dr$.
- ✧ Étant donné que la diffusion est radiale, il n'y a pas de particules qui passent à travers les couronnes du dessus et du dessous donc il reste

$$\delta N_{\text{reçu}} = \delta N_{\text{reçu en } r} + \delta N_{\text{reçu en } r + dr} + 0 + 0$$

- ✧ Comme il y a uniformité sur chacune des deux surfaces du courant de particules, nous avons

$$\delta N_{\text{reçu en } r} = +j_n(r,t) \times S(r) \quad \text{et} \quad \delta N_{\text{reçu en } r + dr} = -j(r + dr,t) \times S(r + dr)$$

 **Attention !** Ici et contrairement au cas unidimensionnel l'aire de la surface d'échange dépend de la position !

- ✧ Cela n'empêche pas de faire un développement limité mais pas directement en $j_n(r)$

$$\delta N_{\text{reçu}} = f(r,t) \, dt - f(r + dr,t) \, dt \quad \text{avec} \quad f(r) = j_n(r) S(r) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial f}{\partial r}(r,t) \, dr \, dt$$

- ✧ Et ainsi

$$\delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n S)}{\partial r}(r,t) \, dr \, dt$$

- ✧ Et comme la surface $S(r)$ s'écrit $S(r) = 2\pi r h$ nous obtenons

$$\delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n 2\pi r h)}{\partial r}(r,t) \, dr \, dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n r)}{\partial r}(r,t) \, 2\pi dr \, dt \, h$$

- ✧ Et ainsi

$$= \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} = -\frac{\partial(j_n r)}{\partial r}(r,t) \, 2\pi dr \, dt \, h$$

🔗 rassemblement

- ✧ Le bilan de particules s'écrit donc

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) \times \cancel{dt} 2\pi r \, \cancel{dr} \, h = -\frac{\partial(j_n r)}{\partial r}(r,t) 2\pi \cancel{dr} \, \cancel{dt} \, h + \sigma(r,t) \times 2\pi r \, \cancel{dr} \, \cancel{dt} \, h$$

- ✧ Ce qui donne

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) + \frac{1}{r} \frac{\partial(j_n r)}{\partial r}(r,t) = \sigma(r,t)$$

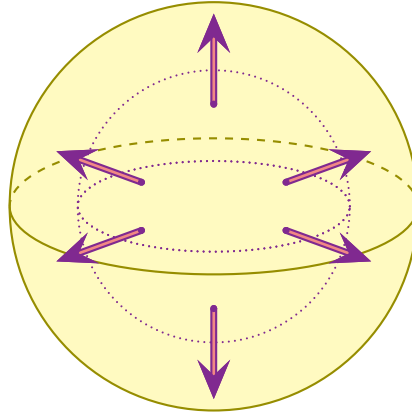
- ✧ En faisant intervenir la loi de FICK nous avons ainsi

$$j_n(r,t) = -D \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) - D \times \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \times \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \right) = \sigma(r,t)$$

II.3.iv – équation de diffusion directement en symétrie sphérique

★ situation et analyse

- ◇ Nous allons considérer une situation similaire à la précédente mais différente dans la géométrie.
- ◇ Au lieu d'avoir un barreau diffusant, nous allons prendre une sphère diffusante avec une diffusion radiale.

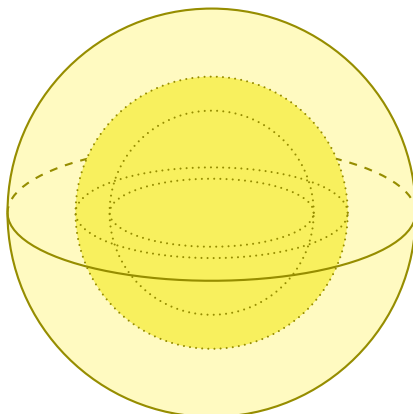


- ◇ L'analyse physique est analogue :
 - il s'agit d'un phénomène de diffusion ;
 - la diffusion est radiale donc le courant de particule est porté uniquement par \vec{u}_r (mais ce n'est pas le même \vec{u}_r qu'en cylindrique) ;
 - les deux invariances par rotation permettent d'écrire que les grandeurs ne dépendent pas ni de θ ni de φ .
- ◇ Analyse technique :
 - ne sachant pas si le terme de création est uniforme ou non, nous allons procéder à une approche mésoscopique ;
 - nous allons choisir un volume de contrôle respectant au mieux les symétries du problème.

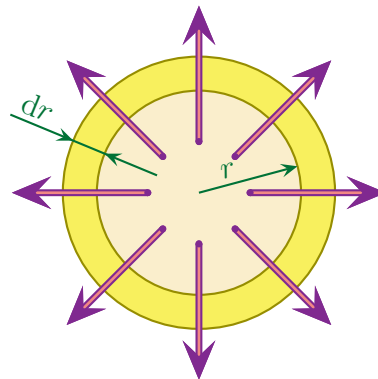
★ un système particulier pour un bilan usuel

🌀 schéma

- ◇ Choisissons comme système \mathcal{S} le volume \mathcal{V} { coquille creuse de rayon r et d'épaisseur dr }.



vue en perspective



vue en coupe

- ✧ Sur le schéma ci-dessus nous avons représenté qualitativement le courant de particules.
- ✧ Nous pouvons faire un bilan de particules pour \mathcal{V} entre t et $t + dt$ comme nous le faisons habituellement.

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} + \text{CRÉATION EN VOLUME}$$

🕒 variation dans le temps

- ✧ Comme le volume \mathcal{V} est suffisamment bien choisi pour être tel que la densité particulaire y soit uniforme, nous pouvons dire qu'à l'instant t le nombre de particules qui y sont contenues s'écrit

$$N(t) = n^*(r, t) \times \mathcal{V} \quad \rightsquigarrow \quad N(t) = n^*(r, t) \times 4\pi r^2 dr$$

- ✧ De même à $t + dt$

$$N(t + dt) = n^*(r, t + dt) \times \mathcal{V} 4\pi r^2 dr$$

- ✧ La variation s'écrit donc

$$\delta N_{\text{var}} = N(t + dt) - N(t) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = (n^*(r, t + dt) - n^*(r, t)) 4\pi r^2 dr$$

- ✧ Et avec un développement limité à l'ordre 1

$$n^*(r, t + dt) = n^*(r, t) + \frac{\partial n^*}{\partial t}(r, t) \times dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{var}} = \frac{\partial n^*}{\partial t}(r, t) \times dt 4\pi r^2 dr$$

- ✧ Finalement

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \frac{\partial n^*}{\partial t}(r, t) \times dt 4\pi r^2 dr$$

🕒 production en volume

- ✧ Encore une fois, comme le volume \mathcal{V} est uniforme puisqu'à $r = C^{\text{te}}$, nous avons tout de suite

$$\delta N_{\text{créé}} = \sigma(r, t) \times \mathcal{V} dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{créé}} = \sigma(r, t) \times 4\pi r^2 dr dt$$

- ✧ Ce qui donne

$$\text{CRÉATION EN VOLUME} = \sigma(r, t) \times 4\pi r^2 dr dt$$

🕒 échange à travers la surface

- ✧ Ici, la situation est plus simple que pour le barreau puisque le volume considéré n'est constitué que des deux surfaces en r et en $r + dr$.
- ✧ Comme il y a uniformité sur chacune des deux surfaces du courant de particules, nous avons

$$\delta N_{\text{reçu en } r} = +j_n(r, t) \times S(r) \quad \text{et} \quad N_{\text{reçu en } r + dr} = -j(r + dr, t) \times S(r + dr)$$



Attention ! Ici aussi, comme pour la diffusion radiale cylindrique, l'aire de la surface d'échange dépend de la position !

- ✧ Cela n'empêche toujours pas de faire un développement limité mais pas directement en $j_n(r)$

$$\delta N_{\text{reçu}} = f(r, t) dt - f(r + dr, t) dt \quad \text{avec} \quad f(r) = j_n(r) S(r) \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial f}{\partial r}(r, t) dr dt$$

✧ Et ainsi

$$\delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n S)}{\partial r}(r,t) dr dt$$

✧ Et comme la surface $S(r)$ s'écrit $S(r) = 4\pi r^2$ nous obtenons

$$\delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n 2\pi r^2)}{\partial r}(r,t) dr dt \quad \rightsquigarrow \quad \delta N_{\text{reçu}} = -\frac{\partial(j_n r^2)}{\partial r}(r,t) 4\pi dr dt$$

✧ Et ainsi

$$= \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} = -\frac{\partial(j_n r^2)}{\partial r}(r,t) 4\pi dr dt$$

🌀 rassemblement

✧ Le bilan de particules s'écrit donc

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) \times dt 4\pi dr r^2 = -\frac{\partial(j_n r^2)}{\partial r}(r,t) 4\pi dr dt + \sigma(r,t) \times 4\pi dr dt r^2$$

✧ Ce qui donne

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(j_n r^2)}{\partial r}(r,t) = \sigma(r,t)$$

✧ En faisant intervenir la loi de FICK nous avons ainsi

$$j_n(r,t) = -D \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) - D \times \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \times \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \right) = \sigma(r,t)$$

II.3.v – équation de diffusion en 3D

✧ Aucune surprise.

L'équation de diffusion particulière s'écrit

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} - D \Delta n^* = \sigma \quad \text{où :}$$

- ➔ D est le coefficient de diffusivité ;
- ➔ n^* est la densité particulaire ;
- ➔ σ est le taux de production volumique.

✧ Pour la redémontrer, il suffit de partir de l'équation de continuité en 3D

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_n = \sigma$$

✧ Ensuite, introduisons la loi de FICK et utilisons le fait que le matériaux soit homogène

$$\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}} n^* \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t} + \text{div} \left(-D \overrightarrow{\text{grad}} n^* \right) = \sigma \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t} - D \text{div } \overrightarrow{\text{grad}} n^* = \sigma$$

✧ Et il ne reste plus qu'à reconnaître la définition du laplacien

$$\text{div } \overrightarrow{\text{grad}} () \stackrel{\text{not}}{=} \Delta () \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial n^*}{\partial t} - D \Delta n^* = \sigma$$

- ◇ Dans les exemples précédents, nous avons pu mettre en équation la diffusion mais sans utiliser les opérateurs vectoriels divergence ou rotationnel.
- ◇ Cela ne signifie pas qu'il existe d'autres équations de diffusion mais bien que nous avons trouvé les expressions de ces opérateurs dans des géométries particulières.

★ laplacien en coordonnées cylindriques dans un cas particulier

- ◇ Dans le cas de la géométrie cylindre avec diffusion radiale, nous avons montré que

$$\operatorname{div} \vec{j}_n = \frac{1}{r} \frac{\partial(j_n r)}{\partial r}(r,t) \quad \text{et} \quad \Delta n^*(r,t) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \times \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \right)$$

- ◇ Il suffit pour cela de faire l'identification avec

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) + \operatorname{div} \vec{j}_n = \sigma(r,t) \quad \text{et} \quad \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) - D \Delta n^*(r,t) = \sigma(r,t)$$

★ laplacien en coordonnées cylindriques dans un cas particulier

- ◇ De même dans le cas de la géométrie sphérique avec diffusion radiale, nous avons montré que

$$\operatorname{div} \vec{j}_n = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(j_n r^2)}{\partial r}(r,t) \quad \text{et} \quad \Delta n^*(r,t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \times \frac{\partial n^*}{\partial r}(r,t) \right)$$

- ◇ Il suffit pour cela de faire l'identification avec

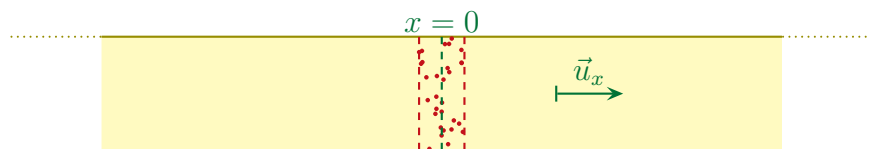
$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) + \operatorname{div} \vec{j}_n = \sigma(r,t) \quad \text{et} \quad \frac{\partial n^*}{\partial t}(r,t) - D \Delta n^*(r,t) = \sigma(r,t)$$

II.4 – Quelques solutions

II.4.i – tache d'encre – régime transitoire en 1D

★ situation

- ◇ Modélisons une tâche d'encre par une situation 1D.
- ◇ Imaginons qu'à l'instant $t = 0$ toutes les particules soient en $x = 0$ et qu'après elles sont « libres » de diffuser.



- ◇ Analyse physique :
 - il s'agit là d'un phénomène de diffusion sans source ;
 - le régime est non stationnaire, non permanent ;
 - étant donné que la diffusion se fait en 1D, n^* sera une densité particulaire linéique en m^{-1} ;
 - les grandeurs pertinentes sont N_0 le nombre total de particule diffusantes et D la diffusivité du matériau.
- ◇ Les contraintes auxquelles devra obéir la solution est :
 - toutes les particules sont localisées en $x = 0$ à $t = 0$, *i.e.* $n^*(x \neq 0, 0) = 0$;
 - le nombre total de particules ne change pas, *i.e.* $\int_{-\infty}^{+\infty} n^*(x,t) dx = N(t) = N_0 = C^{\text{te}}$.

★ **solution, représentation**

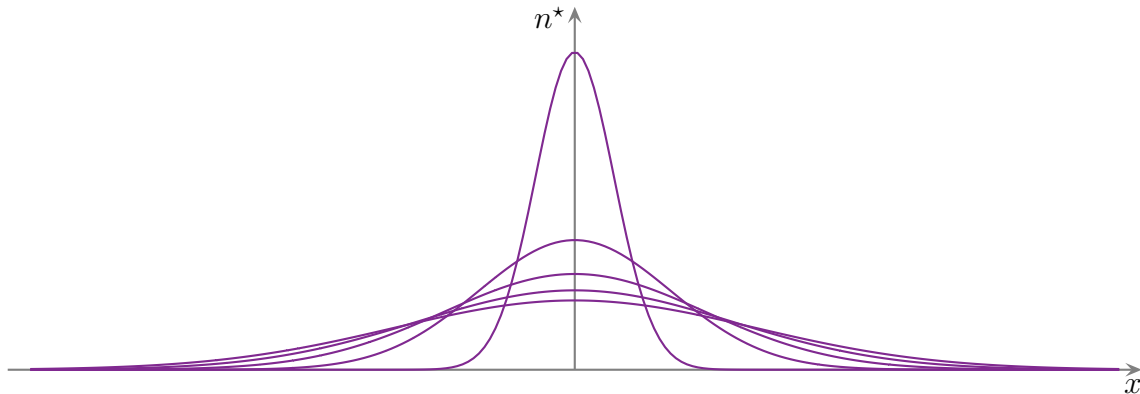
◇ Après des calculs sans grand intérêt physique, nous obtenons

$$n^*(x,t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

◇ Nous constatons qu'il s'agit là d'une gaussienne (fonction que nous avons déjà rencontrée en optique) :

- dont la valeur maximale est en $x = 0$ et décroît avec le temps ;
- dont l'écart-type en $\sqrt{2Dt}$ augmente avec le temps.

◇ Voici la représentation de la solution pour différents instants régulièrement espacés.

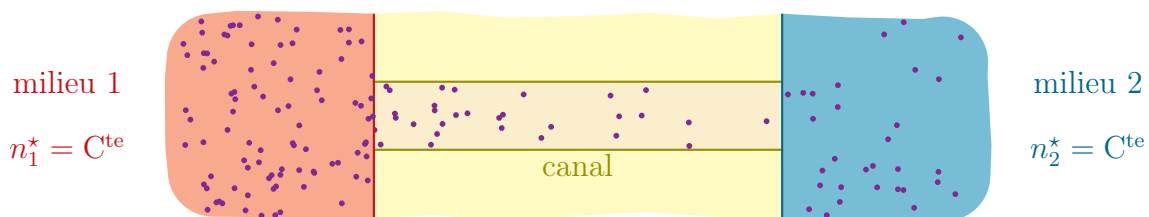


◇ Comme nous le savions, mais c'est toujours mieux de le vérifier, la distance caractéristique qui est ici l'écart-type, est proportionnelle à \sqrt{Dt} illustrant une fois de plus la lenteur du phénomène de diffusion.

II.4.ii – canal à ion – régime stationnaire 1D

◇ L'exemple ci-dessus est typique des phénomènes de diffusion au niveau moléculaire.

◇ Nous pouvons modéliser la paroi d'une cellule par un milieu imperméable à certains ions sauf au niveau de « canaux » dans lesquels ils diffusent.



◇ Les milieux à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule sont si grands que nous pouvons les considérer comme des réservoirs de concentration constantes.

◇ Dans ces conditions, si nous supposons le régime permanent stationnaire, comme la diffusion est en 1D, nous pouvons dire que la concentration à l'intérieur du canal est une fonction affine de l'espace ce qui donne, en respectant la continuité de la concentration en $x = 0$ et $x = e$

$$n^*(x) = n_1^* + \frac{n_2^* - n_1^*}{e} \times x$$

◇ Le flux de particules qui va du milieu ① vers le milieu ② s'écrit

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \vec{j}_n \cdot (S \vec{u}_x) \quad \text{avec} \quad \vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}} n^* \quad \rightsquigarrow \quad \Phi_{1 \rightarrow 2} = \frac{DS}{e} (n_1^* - n_2^*)$$

◇ Vérifions quand même la cohérence :

- si $n_1^* > n_2^*$ alors les particules vont de ① vers ② ;
 - plus la diffusivité est grand plus $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ est grand ;
 - plus la section S est grande plus $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ est grand ;
 - plus la longueur e du canal e est petite plus $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ est grand.
- ◇ Pour finir, interprétons microscopiquement ce dernier résultat « plus la longueur e du canal e est petite plus $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ est grand ».
- ◇ N'oublions pas que les particules qui diffusent marchent **au hasard**.
- ◇ Ainsi, plus le canal est long, plus il faut qu'une particule fasse de pas *dans le même sens* pour arriver à passer de l'autre côté.
- ◇ C'est comme, sur un série de « pile ou face », faire plus de « pile » que de « face » : moins il y a de lancers, plus statistiquement l'écart peut être grand.
- ◇ C'est ainsi que plus la distance à traverser s'allonge moins il est probable que les molécules y diffusent.

Phénomènes de diffusion

Au niveau du cours

★ Programme concerné

- ◇ Programme de 2^e année :
 - I.E Diffusion de particules – diffusion thermique.

★ Les définitions

- ◇ Sont à savoir :
 - transferts thermiques, par conduction, convection, rayonnement, conducto-convectif ;
 - coefficient de conduction thermique, de diffusivité thermique ;
 - flux surfacique, flux thermique, densité volumique de courant thermique ;
 - création énergétique, courant thermique ;
 - divergence, laplacien, nabla ;
 - loi de FOURIER, de FICK ;
 - choc thermique, résistance thermique ;
 - mouvement brownien, densité particulaire, flux particulaire, création particulaire volumique.

★ Les grandeurs

- ◇ Connaître les petites relations suivantes ainsi que leur interprétation :
 - $\delta^2 Q = \varphi_r dt$: φ_r en W.m^{-2} ;
 - $\varphi_r = \vec{j} \cdot \vec{n} d\vec{S}$: \vec{j} en W ;
 - $\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \text{grad } T$: λ en W.m.K^{-1} ;
 - n en m^{-3} ;
 - $\vec{j} = n \vec{v}$: \vec{j} en $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$;
 - $\vec{j} = -D \text{grad } n$: D en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

★ Les lois

- ◇ Sont à connaître :
 - loi de conservation de l'énergie, des particules ;
 - loi de FOURIER, loi de FICK ;
 - équation de la diffusion thermique, particulaire ;
 - flux, théorème de GREEN – OSTROGRADSKI.

★ la phénoménologie

- ◇ Savoir :
 - reconnaître la présence d'un phénomène de diffusion ;
 - interpréter microscopiquement un phénomène de diffusion particulaire ;
 - interpréter les lois de FOURIER et de FICK ;
 - le lien entre distance caractéristique et temps caractéristique dans un phénomène de diffusion.

Au niveau des savoir-faire

★ petits gestes

◇ Savoir :

- traduire les conditions aux limites.

★ exercices classiques

◇ Savoir :

- retrouver l'équation de conservation (énergétique ou particulière) à une variable (1D linéaire, à symétrie cylindrique, à symétrie sphérique) ;
- retrouver l'équation de diffusion (thermique ou particulière) à une variable (1D linéaire, à symétrie cylindrique, à symétrie sphérique) ;
- retrouver l'équation de conservation et l'équation de diffusion (thermique ou particulière) à 3D (vectoriellement) ;
- retrouver les solutions dans le cas du régime permanent à 1D linéaire et avec des symétries cylindriques ou sphériques.