Programme de Colles

Quinzaine n°07

du lundi 13 au vendredi 24 janvier 2025

1 Thermodynamique d'équilibre (PC)

« Les principes de la thermodynamique peuvent être désormais écrits sous forme infinitésimale pour un système évoluant entre deux instants infiniment proches, d'une part dans le cadre de l'étude des machines thermiques avec écoulement en régime stationnaire et d'autre part dans le cadre de l'étude de la diffusion thermique. Les expressions des variations infinitésimales des fonctions d'état en fonction des variables d'état doivent être fournies pour les systèmes envisagés. »

1.1 Définitions générales

— système / milieu extérieur : variables d'état du système, équation d'état ; système isolé / fermé / ouvert ;

1.2 Pour un système fermé

— théorie cinétique du gaz parfait : température cinétique, pression cinétique ;
— grandeurs extensives / intensives ;
— premier principe : fonction d'état énergie interne U ; capacité thermique à volume constant :

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{1.1}$$

— transfert thermique :

$$Q \stackrel{\text{def}}{=} \Delta U - W \tag{1.2}$$

— fonction d'état enthalpie :

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + PV \tag{1.3}$$

capacité thermique à pression constante :

$$C_P \stackrel{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{1.4}$$

coefficient γ :

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_P}{C_V} \tag{1.5}$$

— exemple du gaz parfait :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \tag{1.6a}$$

$$C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \tag{1.6b}$$

relation de Mayer :

$$C_P - C_V = nR \tag{1.7}$$

— deuxième principe : fonction d'état entropie S, identité thermodynamique :

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{P}{T}\,dV \tag{1.8}$$

exemple du gaz parfait ;

— système fermé en contact avec un thermostat à la température T_0 :
  — inégalité de Carnot-Clausius :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0} \tag{1.9}$$

  — entropie échangée S_e avec un thermostat à T_0 :

$$S_e \stackrel{\text{def}}{=} \frac{Q}{T_0} \tag{1.10}$$

  — entropie crée S_c :

$$S_c \stackrel{\text{def}}{=} \Delta S - S_e \geq 0 \tag{1.11}$$

— généralisation de l'inégalité de Carnot-Clausius pour un système fermé en contacts successifs avec N thermostat aux température respectives T_i :

$$\Delta S \geq \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} \tag{1.12}$$

applications aux machines thermiques ;

— transitions de phases du corps pur ; « chaleur latente » ; relation avec l'entropie :

$$\Delta h_{1\to 2} = T\,\Delta s_{1\to 2} \tag{1.13}$$

1.3 Pour un système ouvert

Le « premier principe industriel » pour un fluide en écoulement sera étudié ultérieurement [1].

1. Chapitre sur les bilans du cours de mécanique des fluides.

2 Thermodynamique hors d'équilibre : phénomènes de transport

« Les mises en équations locales sont réalisées dans le cas de problèmes ne dépendant que d'une seule coordonnée d'espace en coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques. On admet ensuite les formes générales des équations en utilisant les opérateurs d'analyse vectorielle, ce qui permet d'aborder des situations plus variées en fournissant les expressions de la divergence et du laplacien. »

2.1 Diffusion des particules

2.1.1 Théorie

— densité volumique de particule $n(\vec{r},t)$ en m^{-3} ; vecteur densité de courant de particules $\vec{j}$ en $\mathrm{m}^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}$; loi de Fick :

$$\vec{j} = -D\,\vec{\nabla} n \tag{2.1}$$

où D est le coefficient de diffusion (en $\mathrm{m}^2\ \mathrm{s}^{-1}$) ; interprétation physique :

$$L \sim \sqrt{D\tau} \tag{2.2}$$

où :
— L = échelle de longueur caractéristique de la diffusion ;
— τ = échelle de temps caractéristique de la diffusion ;

— ordres de grandeurs du coefficient de diffusion :

État physique	Espèces	D ($\mathrm{cm}^2\ \mathrm{s}^{-1}$)
Gaz (T = 273 K et P = 1 atm)	H_2 dans H_2	1.3
Gaz (T = 273 K et P = 1 atm)	CH_4 dans l'air	0.196
Liquide (T = 273 K)	H_2O^{18} dans H_2O^{16}	$1.5\ 10^{-5}$
Solide ($T \sim 600$ °C)	U dans Zr	10^{-16}

« Citer l'ordre de grandeur d'un coefficient de diffusion dans un gaz dans les conditions usuelles. »

— cas unidimensionnel où $n(\vec{r},t) = n(x,t)$: savoir faire un bilan de particules sur une tranche $[x, x+dx]$;
— bilan global de la variation du nombre de particules dans un système fermé de volume V délimité par une surface Σ fixe (« surface de contrôle ») orientée vers l'extérieur ($\Sigma = \partial V$) :

$$\frac{dN}{dt} = \Phi_{\text{ext}\to\Sigma} + \left.\frac{dN}{dt}\right|_{\text{création}} \tag{2.3}$$

où le flux entrant (algébrique) est :

$$\Phi_{\text{ext}\to\Sigma} = -\oiint_{\Sigma} \vec{j}\cdot\overrightarrow{dS} \tag{2.4}$$

équation locale associée :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{j} + s \tag{2.5}$$

où $s(\vec{r},t)$ = densité volumique (algébrique) locale de taux de création au sein du volume V (s en $\mathrm{m}^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}$) :

$$\left.\frac{dN}{dt}\right|_{\text{création}} = \iiint_V s\,d\tau \tag{2.6}$$

— équation de diffusion sans source lorsque D est constant :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\,\Delta n \tag{2.7}$$

— équation de diffusion avec source lorsque D est constant :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\,\Delta n + s \tag{2.8}$$

2.1.2 Exemples unidimensionnels sur $\mathbb{R}$

— exemple 1 : introduction à l'instant initial $t_0 = 0$ de N particules localisées à l'origine $x = 0$; solution fondamentale de l'équation (2.7) pour tout $t > 0$:

$$n(x,t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\,D\,t}\right) \tag{2.9}$$

obéissant à la condition initiale :

$$\lim_{t\to 0^+} n(x,t) = N\delta(x) \tag{2.10}$$

conservation de la matière pour tout $t > 0$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n(x,t)\,\mathrm{d}x = N \tag{2.11}$$

introduction de la *densité de probabilité* de présence :

$$p(x,t) = \frac{n(x,t)}{N} = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\,D\,t}\right) \tag{2.12}$$

premiers moments :

$$\langle\, x \,\rangle = 0 \tag{2.13}$$

$$\langle\, x^2 \,\rangle = 2\,D\,t \tag{2.14}$$

— exemple 2 : hétéro-diffusion solide du nickel dans le fer ; frontière plane à l'instant initial $t_0 = 0$ localisée en $x = 0$; solution pour tout $t > 0$:

$$n(x,t) = \frac{n_0}{2}\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\,t}}\right)\right] \tag{2.15}$$

où $\mathrm{erf}(x)$ est la « fonction erreur » tabulée :

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \mathrm{e}^{-u^2}\,\mathrm{d}u \tag{2.16}$$

2.1.3 Modèles microscopiques

— phénomène expérimental : le mouvement Brownien (qualitatif : observation d'une "trajectoire", interprétation en terme du bombardement moléculaire de la particule micrométrique par les molécules d'eau) ;

— modèle stochastique d'une marche aléatoire symétrique sur le réseau $a\mathbb{Z}$; étude du déplacement X_n après n pas, tel que :

$$X_{n+1} = X_n + \epsilon_n \tag{2.17}$$

avec $\epsilon_n = \pm a$ variable aléatoire *indépendante*[2] de X_n ; premiers moments :

$$\langle\, X_n \,\rangle = 0 \tag{2.18}$$

$$\langle\, X_n^2 \,\rangle = n\,a^2 = \frac{a^2}{\tau}\,t_n \tag{2.19}$$

relation d'Einstein-Smoluchowski :

$$D = \frac{a^2}{2\tau} \tag{2.20}$$

interprétation de la relation d'Einstein-Smoluchowski :

$$D = \frac{1}{2} \times a \times \frac{a}{\tau} \tag{2.21}$$

avec a = « libre parcours moyen », et a/τ = « vitesse caractéristique » du processus ;

2. En particulier, on a : $\langle\, X_n\,\epsilon_n \,\rangle = \langle\, X_n \,\rangle \times \langle\, \epsilon_n \,\rangle = 0$, car $\langle\, \epsilon_n \,\rangle = 0$

— analogie avec un gaz réel (qualitatif) : libre parcours moyen l, vitesse quadratique moyenne $\overline{v}$, relation :

$$D \propto l\,\overline{v} \tag{2.22}$$

— équation maîtresse de la marche aléatoire symétrique sur le réseau $a\mathbb{Z}$:

$$p_n(t_k+\tau) = \frac{1}{2}\,p_{n-1}(t_k) + \frac{1}{2}\,p_{n+1}(t_k) \tag{2.23}$$

dérivation de l'équation (2.7) à la limite du continu : $a \to 0$ et $\tau \to 0$ avec $a^2/\tau \to$ cte ;

2.2 Conduction thermique

On suppose toujours l'existence d'un *équilibre thermodynamique local.*

2.2.1 Loi de Fourier

— champ de température $T(\vec{r},t)$; vecteur densité de courant thermique $\vec{j}_Q$ en W m^{-2} ; loi de Fourier :

$$\boxed{\vec{j}_Q = -\kappa\,\vec{\nabla}T} \tag{2.24}$$

où κ est la conductivité thermique (en W m^{-1} K^{-1}) ;

— ordres de grandeurs de conductivité thermique à $T = 300$K :

État physique	Espèce	κ (W m^{-1} K^{-1})
Solide métallique	Cu	$4.0\ 10^2$
Solide métallique	acier	$5\ 10^1$
Solide non métallique	béton	10^0
Liquide non métallique	H_2O	$6.0\ 10^{-1}$
Gaz ($P = 10^5$ Pa)	air	$2.6\ 10^{-2}$

« *Citer quelques ordres de grandeur de conductivité thermique dans les conditions usuelles : air, eau, béton, métaux.* »

2.2.2 Bilan thermique – Équation de la chaleur

— cas unidimensionnel où $T(\vec{r},t) = T(x,t)$: savoir faire un bilan thermique sur une tranche $[x, x+dx]$;

— bilan global de puissance thermique dans un système fermé de volume V délimité par une surface Σ fixe (« surface de contrôle ») orientée vers l'extérieur ($\Sigma = \partial V$) :

$$\boxed{\frac{dU}{dt} = \Phi_{\text{ext}\to\Sigma} + P_{\text{prod}}} \tag{2.25}$$

où le flux thermique entrant (algébrique) est (en W) :

$$\Phi_{\text{ext}\to\Sigma} = -\oiint_{\Sigma} \vec{j}_Q\cdot\overrightarrow{dS} \tag{2.26}$$

équation locale associée :

$$\rho\, c\, \frac{\partial T}{\partial t} = -\,\vec{\nabla}\cdot\vec{j} + p_V \tag{2.27}$$

où ρ = masse volumique (en kg m^{-3}), c = capacité thermique massique (en J K^{-1} kg^{-1}), et $p_V(\vec{r},t)$ = densité volumique (algébrique) locale de puissance produite au sein du volume V (p_V en W m^{-3}) :

$$P_{\text{prod}} = \iiint_V p_V\, d\tau \tag{2.28}$$

— équation de la chaleur sans source lorsque κ est constant :

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D\,\Delta T} \tag{2.29}$$

où D est le coefficient de diffusion thermique (en m^2 s^{-1}) :

$$D = \frac{\kappa}{\rho\, c} \tag{2.30}$$

interprétation physique :

$$L \sim \sqrt{D\tau} \tag{2.31}$$

où :
— L = échelle de longueur caractéristique de la diffusion ;
— τ = échelle de temps caractéristique de la diffusion ;

— régime permanent unidimensionnel : loi d'Ohm thermique :

$$\boxed{T_1 - T_2 = R_{\text{th}}\,\Phi_{1\to 2}} \tag{2.32}$$

où R_{th} est la résistance thermique (en K W^{-1}) ; cas d'un barreau rectiligne de longueur l et de section S :

$$\boxed{R_{\text{th}} = \frac{l}{\kappa\, S}} \tag{2.33}$$

— équation de la chaleur avec source lorsque κ est constant :

$$\rho\, c\, \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa\,\Delta T + p_V \tag{2.34}$$

2.2.3 Conditions aux limites

Les éventuels phénomènes de convection et/ou de rayonnement aux interfaces du solide dans lequel on étudie la conduction thermique sont pris en compte de façon phénoménologique à l'aide des lois suivantes :

— notion de transfert conducto-convectif à un interface solide-fluide ; « loi de Newton » pour le flux surfacique φ (en W m^{-2}) ; expression à fournir si nécessaire :

$$\varphi_{s\to f} = h\left(T_s - T_f\right) \tag{2.35}$$

La continuité du flux surfacique à l'interface conduit à une « condition aux limites de Robin » :

$$\frac{\partial T_s}{\partial n} + \frac{h}{\kappa_s}\,T_s = \frac{h}{\kappa_s}\,T_f \qquad \text{où :} \qquad \frac{\partial T}{\partial n} \overset{\text{def}}{=} \vec{n}_{\text{ext}}\cdot\vec{\nabla}\,T \tag{2.36}$$

où $\vec{n}_{\text{ext}}$ est le vecteur unitaire « normale extérieure » au point considéré de l'interface (i.e. dirigé du solide vers le fluide) ;
— notion de rayonnement thermique d'équilibre et de corps noir : « *aucune formule n'est exigible* »
loi de Wien : $\lambda_m\, T$ = cte ; loi de Stefan du flux hémisphérique surfacique émis :

$$\varphi = \sigma\, T^4 \tag{2.37}$$