

Chapitre Tphy1

Transferts thermiques **Changements d'états**

Etude formelle et quantitative de la conduction thermique

Transformations thermodynamiques de systèmes diphasés

Les différents modes de transport de l'énergie

- **Convection thermique**

(mode prépondérant dans les fluides)

La convection est un transport d'énergie propre aux fluides, associé à un mouvement **macroscopique** dans le fluide : **chaque particule de fluide transporte son énergie interne (agitation thermique) en se déplaçant.**

Elle peut être :

NATURELLE : Ce sont les gradients de densité (souvent associés aux différences de températures locales) qui sont alors responsables du mouvement : homogénéisation en absence de champ de pesanteur ou gradient vertical dû à la pesanteur. (exemple : l'air chauffé au voisinage d'un radiateur monte sous l'effet de la poussée d'Archimède, remplace de l'air froid et transporte ainsi de l'énergie interne.)

FORCÉE : Le mouvement d'ensemble des particules est imposé et régulé par un opérateur extérieur (pompes : déplacement d'une paroi mobile, gradient de pression imposé...) (exemples : circuit du fluide frigorigène dans une machine thermique, circuit de refroidissement d'une colonne de distillation...)

L'étude de la convection, qui met en jeu simultanément la thermodynamique et la mécanique des fluides, est hors-programme ; son omission peut conduire à sous-estimer nettement les transferts thermiques dans les fluides.

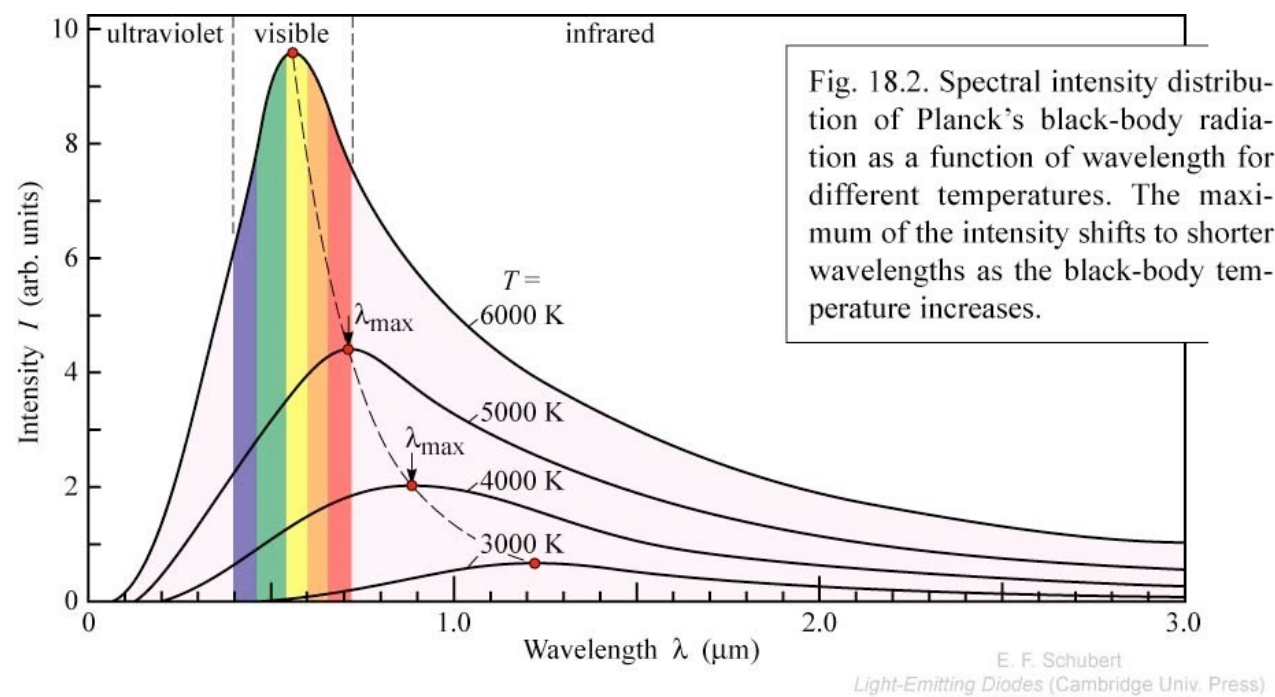
Les différents modes de transport de l'énergie

• Rayonnement thermique

(seul transfert possible dans le vide...et à très longue distance !)

Le rayonnement est un transport d'énergie qui ne nécessite aucun support matériel : les particules chargées de la source de rayonnement, animées de mouvement d'agitation thermique, émettent un champ électromagnétique qui leur permet d'interagir à distance avec les particules chargées du corps recevant le rayonnement et de leur céder à distance de l'énergie. Il s'agit donc en vérité d'un transfert électromagnétique suivi d'une conversion thermique.

La théorie du corps noir (Planck) associe un spectre de rayonnement à un corps noir de température T : le corps humain (environ 300 K) émet principalement dans l'infrarouge tandis que le soleil (5780 K) émet autour du visible



Loi de Wien

$$\lambda_m T = 2898 \text{ K} \cdot \mu\text{m}$$

Les différents modes de transport de l'énergie

- **Conduction (ou diffusion) thermique**

(prépondérant dans les solides)

La diffusion thermique ou conduction thermique est un transfert d'énergie dans un support matériel sans mouvement macroscopique, mettant en jeu des chocs (fluides) ou des vibrations (solides) des particules du support. La diffusion thermique a pour origine l'inhomogénéité du champ de température $T(M)$ et l'énergie est transportée des régions chaudes vers les régions froides, conformément au second principe de la thermodynamique. C'est un phénomène éminemment irréversible.

Elle obéit à une loi simple de proportionnalité au gradient de température (loi de Fourier détaillée plus loin)

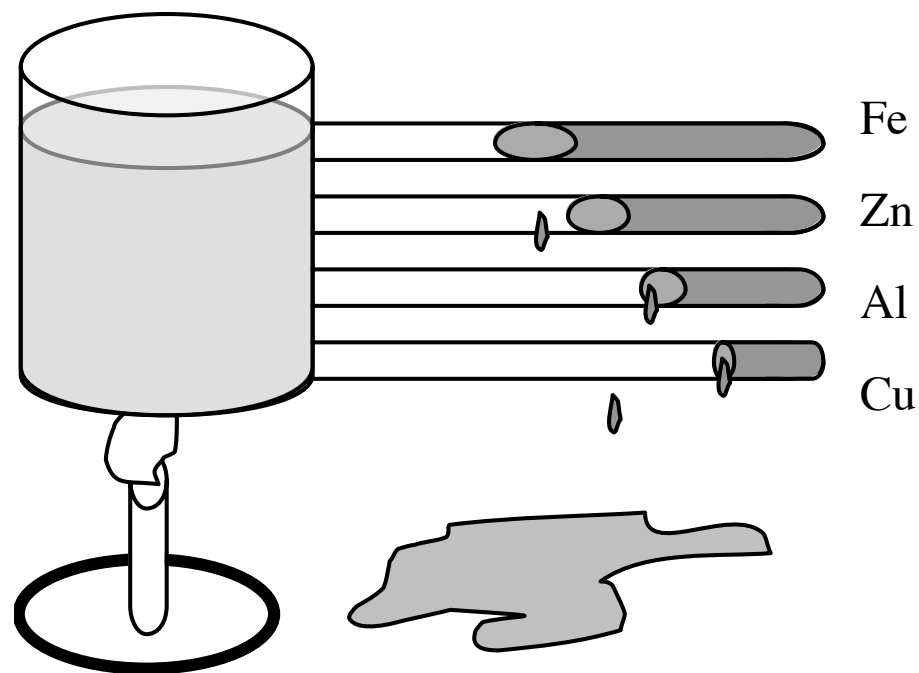
Complément très important : *Elle n'intervient seule qu'à l'intérieur d'un solide (pas de convection) opaque (pas de rayonnement), mais le rayonnement et la convection peuvent intervenir à la surface. Le flux échangé en surface sera modélisé par la loi phénoménologique de Newton :*

$$\Phi_{\text{sortant vers le fluide}} = h \cdot S \cdot (T_{\text{paroi}} - T_{\text{fluide}})$$

*h dépend légèrement de la température de la paroi mais **surtout du mouvement de fluide relativement à la paroi.***

La diffusion thermique

Expérience de Ingen Housz (1789)



Des tiges métalliques de géométrie identique sont au contact avec un thermostat (eau bouillante à pression atmosphérique) par une extrémité. Elles sont enduites de cire dont la fusion met en évidence les différentes vitesses (moyennes) de propagation de la chaleur.

On a bien un transfert d'énergie thermique sans transport de matière dans le sens des températures décroissantes. Aucun travail mécanique n'est échangé pendant cette expérience et l'on parle donc parfois d'un flux d'énergie interne non convectif. On parlera de courant de quantité de chaleur dont on définit la densité dans le paragraphe suivant.

La diffusion thermique

La loi de **FOURIER**

$$\boxed{\vec{j}_{th} = -K \cdot \overrightarrow{grad}(T)}$$

avec K grandeur positive appelée conductivité thermique du matériau

on utilise aussi souvent la notation λ : $\vec{j}_{th} = -\lambda \cdot \overrightarrow{grad}(T)$

C'est une loi «phénoménologique» affirmant une proportionnalité cause-conséquence et donc non démontrable par les principes fondamentaux de la physique.

Cette loi «phénoménologique» est analogue à la loi d'Ohm locale dans un conducteur électrique :

$$\vec{j} = \gamma \cdot \vec{E} = -\gamma \cdot \overrightarrow{grad}(V)$$

Le signe (positif) de K est en accord avec le second principe : transfert spontané de chaleur des hautes températures vers les basses températures.

$\vec{j}_{th}$ est dirigé dans le sens des températures décroissantes

Le vecteur densité de courant thermique est (partout et en tout instant) perpendiculaire aux isothermes.

En monodimensionnel cartésien : $\vec{j}_{th} = j_{th}(x,t) \cdot \vec{e}_x = -K \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x,t} \cdot \vec{e}_x$

La diffusion thermique

Conductivités thermiques des matériaux

Gaz : $6.10^{-3} < K < 185. 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300K et sous 1 atm

O₂, N₂ $26.10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

He $150. 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

H₂ $182. 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Kr $9. 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

(Remarquez l'évolution avec la masse molaire)

Liquides : $0,1 < K < 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 20°C

Eau $0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Alcool $0,17 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Huile $0,13 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

La diffusion thermique

Conductivités thermiques des matériaux

Solides : $0,001 < K < 450 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 0°C

Métaux

Cu $390 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Ag $418 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Al $238 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Fe $82 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Pb $35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Inox $14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Laiton $120 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Matériaux non métalliques

verre $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

bois $0,12 \text{ à } 0,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

laine de verre $0,04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

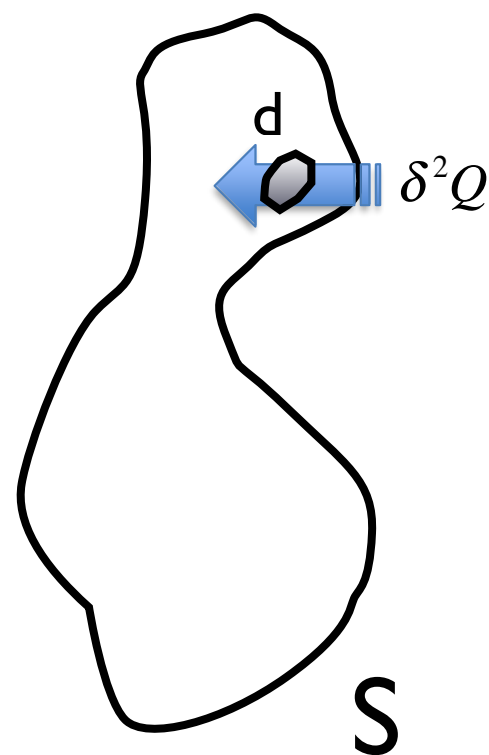
polystyrène expansé $0,004 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

béton $1,75 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

diamant $2000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$!

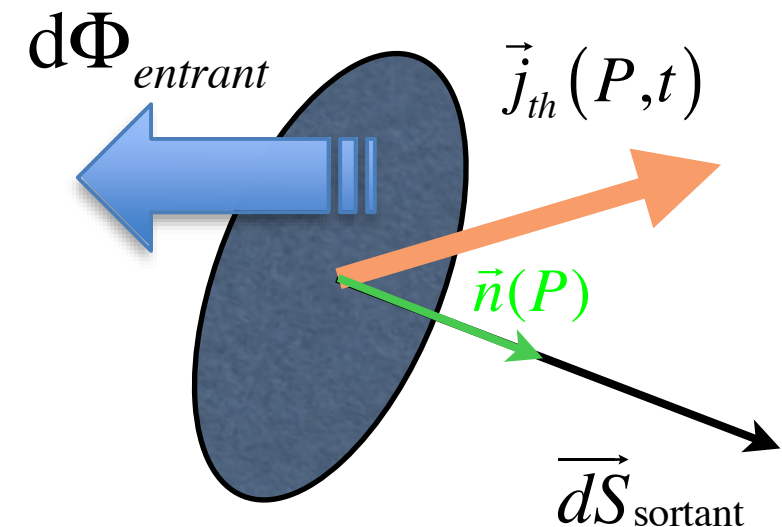
La diffusion thermique

Flux thermique et densité de flux



On appelle **flux thermique** Φ la quantité de chaleur entrant dans la surface S **par unité de temps** autour de l'instant t :

...par unité de temps



$$d\Phi_{entrant} = \frac{\delta^2 Q}{dt} \equiv -\left(\vec{j}_{th}(P, t) \cdot \vec{n}_{sortant}(P)\right) dS = -\vec{j}_{th}(P, t) \cdot d\vec{S}_{sortant}(P)$$

où $\vec{j}_{th}(P, t)$ représente par définition le **vecteur densité de courant thermique local et instantané**

aussi le flux du vecteur densité de courant thermique à travers une surface S' quelconque donne :

$$\Phi' \equiv \int_{S'} \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}' \quad \text{et si la surface est fermée} \quad \Phi_{entrant} = \frac{\delta Q}{dt} \equiv -\oint_S \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}_{sortant}$$

La diffusion thermique

Capacité calorifique massique des matériaux condensés

On négligera systématiquement toute dilatation thermique des matériaux conducteurs étudiés.

(masse volumique indépendante de la température $\Rightarrow \alpha \equiv \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$)

Dans cette approximation, les capacités calorifiques à volume constant ou à pression constante sont égales et la loi de Dulong et Petit (HP) estime la capacité **molaire** des corps pur à environ $3R$ au delà d'une certaine température (au dessous évolution en T^3).
Soit pour les capacités calorifiques massiques dans les plages de températures usuelles :

$$c_v \simeq c_p \simeq \frac{3R}{M} \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1} = c$$

Ce qui donnera de bon résultats pour la plupart des corps purs :

Fe 444 J/K/kg

Cu 385 J/K/kg

mais dépend évidemment fortement de la structure cristalline :

C graphite 720 J/K/kg

C diamant 502 J/K/kg

Quant aux matériaux de construction (mélanges de structures diverses (granuleuse, filandreuse...) et contenant du gaz), il n'est pas question d'appliquer la loi précédente !

Brique 840 J/K/kg

Verre 720 J/K/kg

Béton 880 J/K/kg

Bois 1200 à 2700 J/K/kg

La diffusion thermique

Variation d'énergie interne avec la température

On notera δU l'énergie interne infinitésimale d'un élément de matériau de masse δm et de volume $\delta V = \frac{\delta m}{\mu}$

La température T de ce volume infinitésimal est susceptible de varier de dT pendant une durée dt

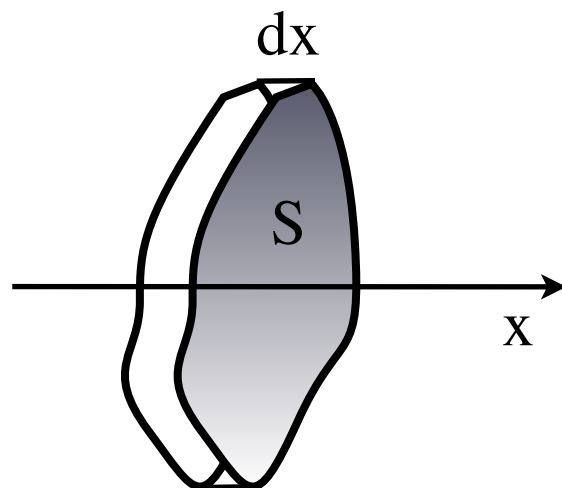
La variation d'énergie interne entre t et $t+dt$ s'écrira donc :

$$d(\delta U) = d(c \cdot \delta m \cdot T) = c \cdot \delta m \cdot dT = \mu \cdot c \cdot \delta V \cdot dT$$

et la variation par unité de temps :

$$\frac{d(\delta U)}{dt} = \frac{\mu \cdot c \cdot \delta V \cdot dT}{dt} = \mu \cdot c \cdot \delta V \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right) = \mu \cdot c \cdot \delta V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \text{ (car } T(M,t))$$

Dans le cas monodimensionnel cartésien, une tranche de matériau de section S et d'épaisseur dx donnera :



$$\frac{d(\delta U)}{dt} = \mu \cdot c \cdot S \cdot dx \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)$$

La diffusion thermique

Bilan d'énergie interne d'un système fermé

Le premier principe stipule que la variation d'énergie interne d'un système fermé n'est due qu'aux transferts (ordonnés δW et désordonnés δQ) à travers sa frontière :

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

En vérité, la grandeur conservative est l'énergie totale sous toutes ses formes et l'énergie interne U n'est conservative que si toutes les autres formes d'énergies sont constantes !

En appelant énergie interne, la seule énergie d'agitation thermique, nous ne pouvons postuler sa conservation que si toutes les énergies potentielles intérieures sont constantes pendant la transformation thermodynamique ou bien donner une forme non-conservative au principe :

$$dU_{agitationT} + dE_{\substack{\text{internes} \\ \text{autres}}} = \delta W + \delta Q$$

$$dU_{agitationT} = \underbrace{\delta W + \delta Q}_{\text{échanges frontière}} + \underbrace{\left(-dE_{\substack{\text{internes} \\ \text{autres}}} \right)}_{\text{création interne}}$$

Trois «sources» usuelles internes d'agitation thermique :

- viscosité d'un liquide (HP)
- effet joule lors du passage de courant électrique
- Réactions chimiques ou nucléaires

La diffusion thermique

Bilan d'énergie interne d'un système fermé

En présentant ce premier principe (avec terme de production) sous forme de puissances :

$$\left(\frac{dU}{dt}\right)_{\text{agitation}T} = \underbrace{\frac{\delta W}{dt} + \frac{\delta Q}{dt}}_{\text{échanges frontière}} + \underbrace{\left(-\frac{dE_{\text{internes autres}}}{dt}\right)}_{\text{création interne}} \equiv P_{\text{méca}} + \Phi_{th} + P_{\text{création}}$$

Nous traiterons souvent la situation simple où $P_{\text{méca}} = 0$ et $P_{\text{création}} = 0$ soit :

$$\left(\frac{dU}{dt}\right)_{\text{agitation}T} = \Phi_{th} = - \oint\limits_{\text{frontière}} \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}_{\text{sortant}}$$

Mais il est utile de savoir écrire $P_{\text{création}}$ dans les deux cas suivants :

Effet joule :

puissance volumique cédée aux cations du réseau par unité de volume : $\gamma E^2 = \frac{j^2}{\gamma}$

$$\text{soit : } P_{\text{création Joule}} = \iiint_{\text{système}} \frac{j^2 \delta V}{\gamma}$$

Réaction chimique :

puissance volumique cédée proportionnelle au $\Delta_r H^\circ$ à $p=\text{cte}$

$$\text{soit : } P_{\text{création réaction}\chi} = \iiint_{\text{système}} \frac{-\Delta_r H^\circ \cdot d\xi}{dt} = \left(\iiint_{\text{système}} -\Delta_r H^\circ \cdot V \cdot v \right)$$

$$\text{ou } \sum_{i=1}^k \iiint_{\text{système}} -\Delta_r H_i^\circ \cdot \frac{d\xi_i}{dt} \text{ s'il y a } k \text{ réactions simultanées}$$

La diffusion thermique

Équation de la diffusion thermique

Développons la situation simple où $P_{méca} = 0$ et $P_{création} = 0$ soit :

$$\left(\frac{dU}{dt} \right)_{agitationT} = \Phi_{th} = - \oint\!\!\!\oint_{frontière} \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}_{sortant}$$

$$\left(\frac{dU}{dt} \right)_{agitationT} = \frac{d \left(\iiint_{système} \mu.c.\delta V .dT \right)}{dt} = - \oint\!\!\!\oint_{frontière} \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}_{sortant} = - \iiint_{système} \left(div(\vec{j}_{th}) \right) .\delta V$$

$$\iiint_{système} \mu.c.\delta V .\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = - \iiint_{système} \left(div(-K.\overrightarrow{grad}(T)) \right) .\delta V$$

qui, s'appliquant à tout volume, donne la forme locale :

$$\mu.c.\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = div(K.\overrightarrow{grad}(T)) = K.\Delta T$$

La diffusion thermique

Équation de la diffusion thermique

$$\mu.c.\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = \operatorname{div}\left(K.\overrightarrow{\operatorname{grad}}(T)\right) = K.\Delta T$$

correspondant à l'équation différentielle de la diffusion thermique

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K}{\mu.c}.\Delta T \equiv D.\Delta T} \quad \text{avec} \quad D \equiv \frac{K}{\mu.c} \text{ la diffusivité thermique du matériau en m}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

On conçoit bien que pour un Laplacien de température donné, la température au voisinage d'un point variera d'autant plus vite que la conductivité est élevée (transfert rapide) et que le matériau emmagasine peu la chaleur pendant ce transport thermique (capacité thermique faible)

Dans le cas d'une **puissance volumique de création d'énergie interne p** , l'équation devient :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D.\Delta T = \frac{p}{\mu.c}$$

La diffusion thermique

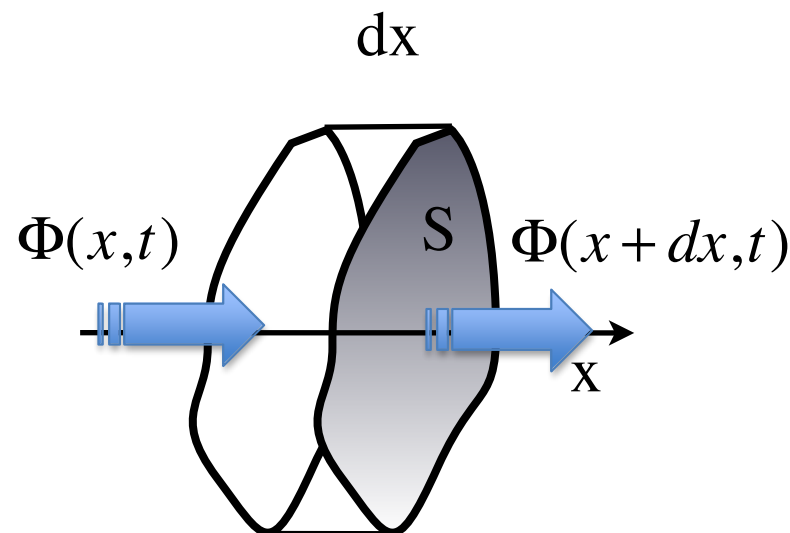
Équation de la diffusion thermique

En l'absence de terme de création, et dans une situation unidimensionnelle cartésienne :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \cdot \Delta T \quad \text{devient} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) = \frac{K}{\mu c} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)$$

Application 1 :

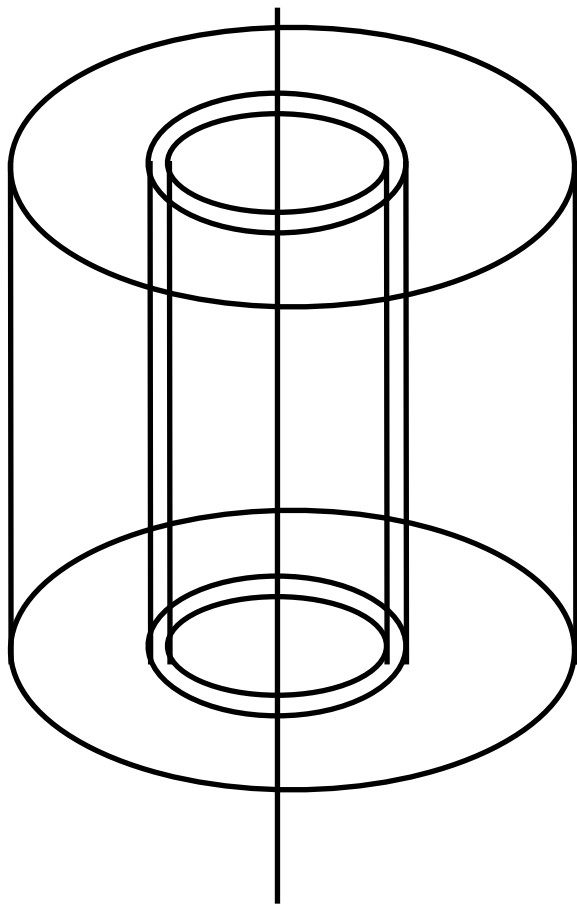
Retrouver cette équation par le bilan de flux thermique sur une tranche infinitésimale de matériau



La diffusion thermique

Équation de la diffusion thermique

Application 2 : Géométrie cylindrique + régime permanent + production par effet joule



Par un bilan de flux thermique dans l'espace compris entre r et $r+dr$, retrouver l'expression (permettant l'obtention du profil interne de température) qui nécessiterait l'expression du Laplacien en coordonnées cylindriques et les formulations générales de l'équation de diffusion, soit :

$$-\frac{K}{\mu c} \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) = \frac{j^2(r)}{\mu c \gamma}$$

Commenter l'absence finale de la capacité thermique.

Quel sera le profil de température si la densité de courant j est uniforme et si la température de la surface extérieure vaut T_s ?

La diffusion thermique

Équation de la diffusion thermique

Nécessité des conditions aux limites

Comme toute équation différentielle, la solution analytique sera obtenue par les données conjointes de l'équation et des conditions aux limites. Les fonctions ayant des variables spatiales et temporelles, les conditions aux limites sont également spatio-temporelles. (équation d'onde !)

Nous distinguerons plusieurs cas à la frontière des matériaux :

1- **Le flux est imposé** à la surface (exemple des isolants thermiques ou le flux est nul)

2- **Contact solide-solide** :

pas d'accumulation de chaleur à l'interface : continuité des flux

si **contact thermique « parfait »** : **continuité des températures à l'interface.**

3- **Contact solide-fluide** :

continuité des flux : le flux « côté extérieur » est exprimé avec la loi de Newton :

$$j_{th} = h(T(x_0, t) - T_0)$$

Il y a alors une discontinuité de T

La diffusion thermique

Équation de la diffusion thermique

Solutions (?) de l'équation de la diffusion

La plupart du temps, il n'existe pas de solution analytique au système constitué par l'équation différentielle et les conditions aux limites spatio-temporelles : on procède à des résolutions numériques (cf TP Maple 3)

Seules certaines fonctions sont compatibles avec des conditions aux limites.

Voici 3 exemples correspondant à des situations différentes :

$$T(x,t) = T_0 + T_1 \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right) \cos(\omega t + \varphi_1)$$

effet de peau pour des oscillations sinusoïdales du temps

$$T(x,t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4at}\right)$$

étalement et progression d'un Dirac de température

$$T(x,t) = \frac{2A}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{at}}} e^{-u^2} .du$$

évolution au voisinage d'un échelon de température

Résistance thermique

L'analogie entre conductivité thermique et conductivité électrique peut-être prolongée jusqu'à la résistance (et conductance) thermique.

	Electrique	Thermique
Relation phénoménologique	$\vec{j} = -\gamma \cdot \overrightarrow{grad}(V)$	$\vec{j}_{th} = -K \cdot \overrightarrow{grad}(T)$
Flux	$I = \iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S}$	$\Phi = \iint_S \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}$
Résistance	$R \equiv \frac{V_A - V_B}{I_{AB}} = \frac{\int_A^B -\overrightarrow{grad}(V) \cdot d\vec{l}}{\iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S}}$	$R_{th} \equiv \frac{T_A - T_B}{\Phi_{AB}} = \frac{\int_A^B -\overrightarrow{grad}(T) \cdot d\vec{l}}{\iint_S \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}}$
R (section S équipotentielle constante)	$R = \frac{l}{\gamma \cdot S} = \frac{\rho \cdot l}{S}$	$R_{th} = \frac{l}{K \cdot S}$
Capacités	stockage d'énergie électrique $C \cdot \frac{d(V - V_0)}{dt} = I$	stockage d'énergie thermique $C_{th} \cdot \frac{d(T - T_0)}{dt} = \Phi$

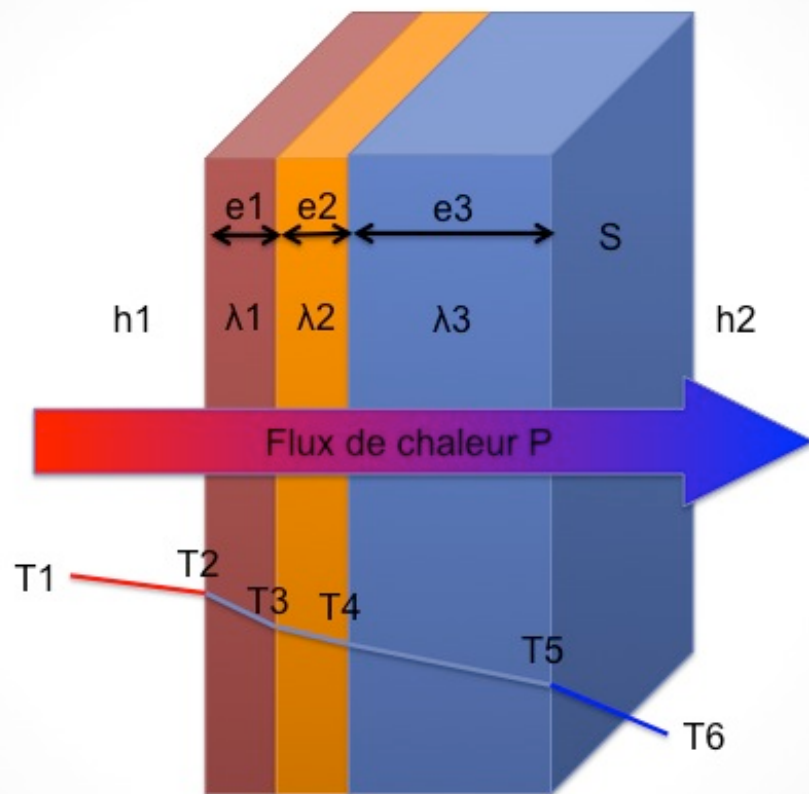
Résistance thermique

Des systèmes en contact thermique parfait et parcourus par un même flux thermique ont des résistances qui s'ajoutent.

En effet, avec les notations du dessin ci-dessous, la résistance équivalente aux trois tranches de matériau vaut :

$$R_{th} \equiv \frac{T_5 - T_2}{\Phi} = \frac{T_5 - T_4}{\Phi} + \frac{T_4 - T_3}{\Phi} + \frac{T_3 - T_2}{\Phi} = R_3 + R_2 + R_1$$

$$R_{th} = \frac{l_3}{\lambda_3 \cdot S} + \frac{l_2}{\lambda_2 \cdot S} + \frac{l_1}{\lambda_1 \cdot S}$$



Pour un flux donné, le gradient de température est inversement proportionnel à la conductivité thermique du matériau (forts gradients dans les isolants thermiques)

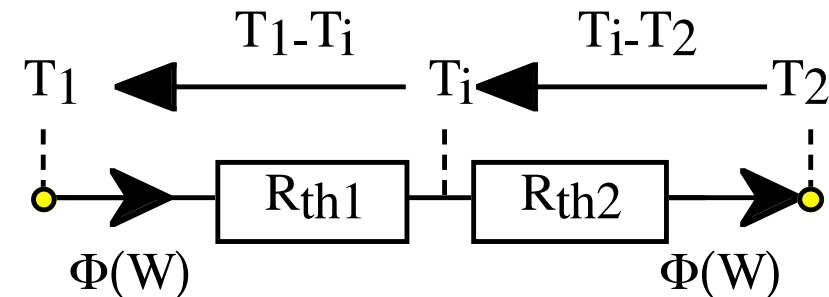
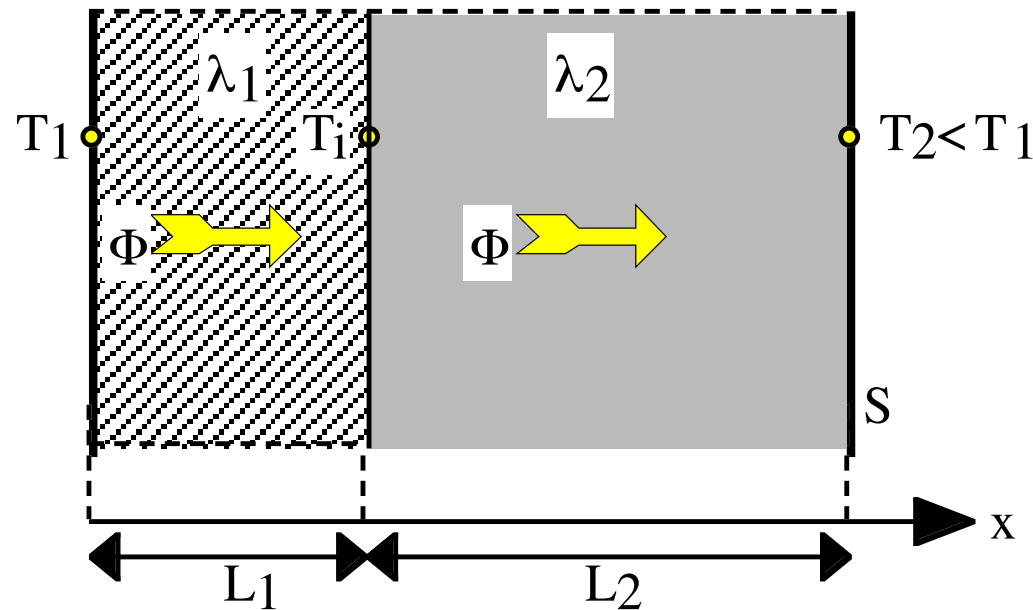
De même, des **systèmes séparés par les mêmes surfaces isothermes et parcourus chacun par un flux propre**, ont des flux qui s'ajoutent et leurs résistances thermiques vérifient la loi

d'association parallèle :

$$\frac{1}{R_{eqTh}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i}$$

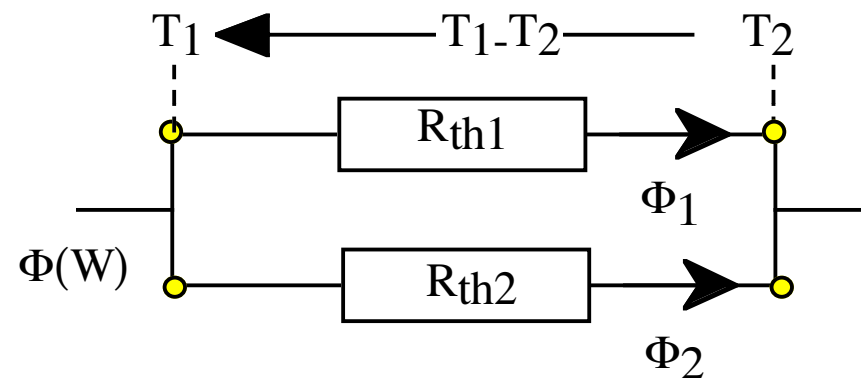
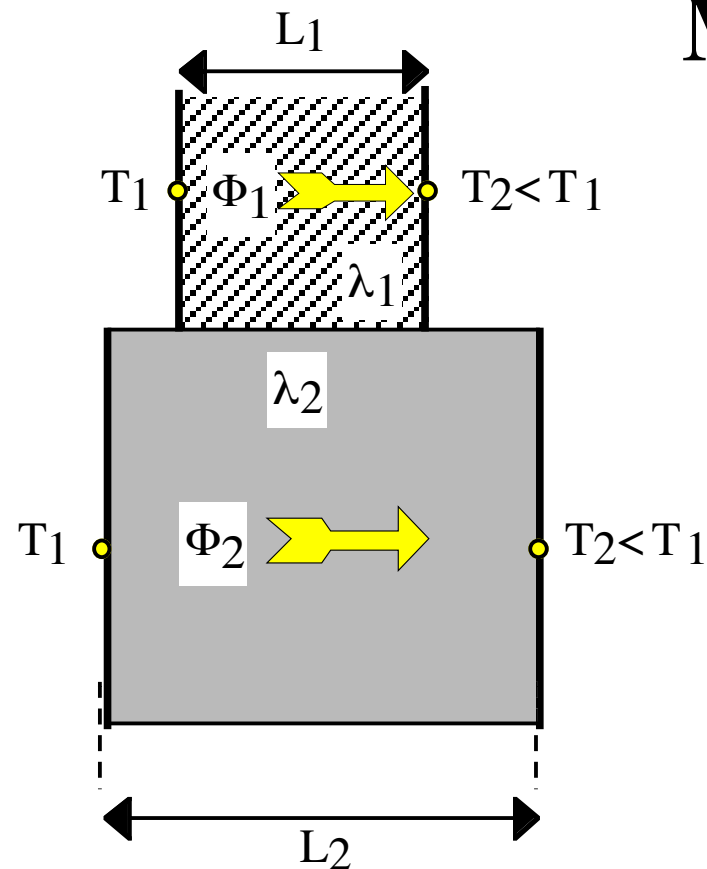
Résistance thermique

Matériaux en «série»



$$R_{th(eq)} = R_{th1} + R_{th2}$$

Matériaux en «parallèle»



$$\frac{1}{R_{th(eq)}} = \frac{1}{R_{th1}} + \frac{1}{R_{th2}}$$

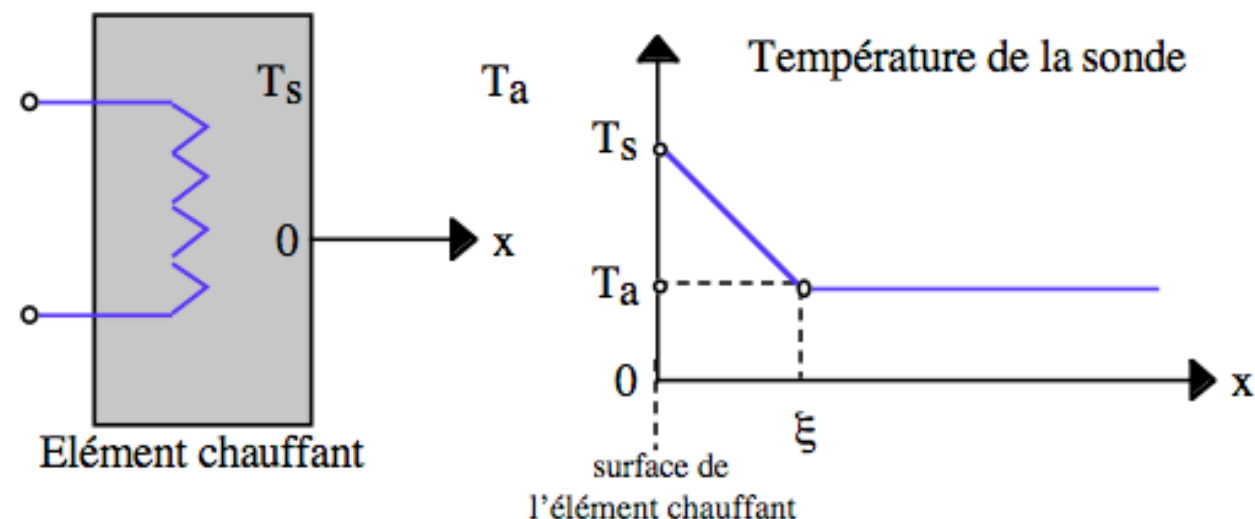
$$G_{th(eq)} = G_{th1} + G_{th2}$$

Résistance thermique d'interface

A l'interface entre un solide et un fluide en mouvement, le flux est «conducto-convectif» et on assimile la variation de température au voisinage de l'interface dans le fluide à une discontinuité sur une épaisseur faible, ce qui donne l'expression de Newton pour le flux :

$$\Phi = h.S.(T_{paroi} - T_{fluide}) \text{ avec } h \text{ en } W.m^{-2}.K^{-1}$$

On le présente parfois par analogie à l'expression de Fourier comme dans le schéma ci-contre où le gradient de température a été assimilé uniforme



$$\Phi(W) = h.S.(T_s - T_a) \quad \text{avec : } h(W.m^{-2}.K^{-1}) = \frac{\lambda_f}{\xi}$$

L'épaisseur de cette couche limite étant nettement inférieure aux épaisseurs de matériaux traversés, on ne représente plus qu'une discontinuité de température à l'interface

Cette présentation «reliant» conductivité et convection est assez dangereuse : la conductivité du fluide a moins d'influence que le régime d'écoulement !

Résistance thermique d'interface

Ordres de grandeur de h

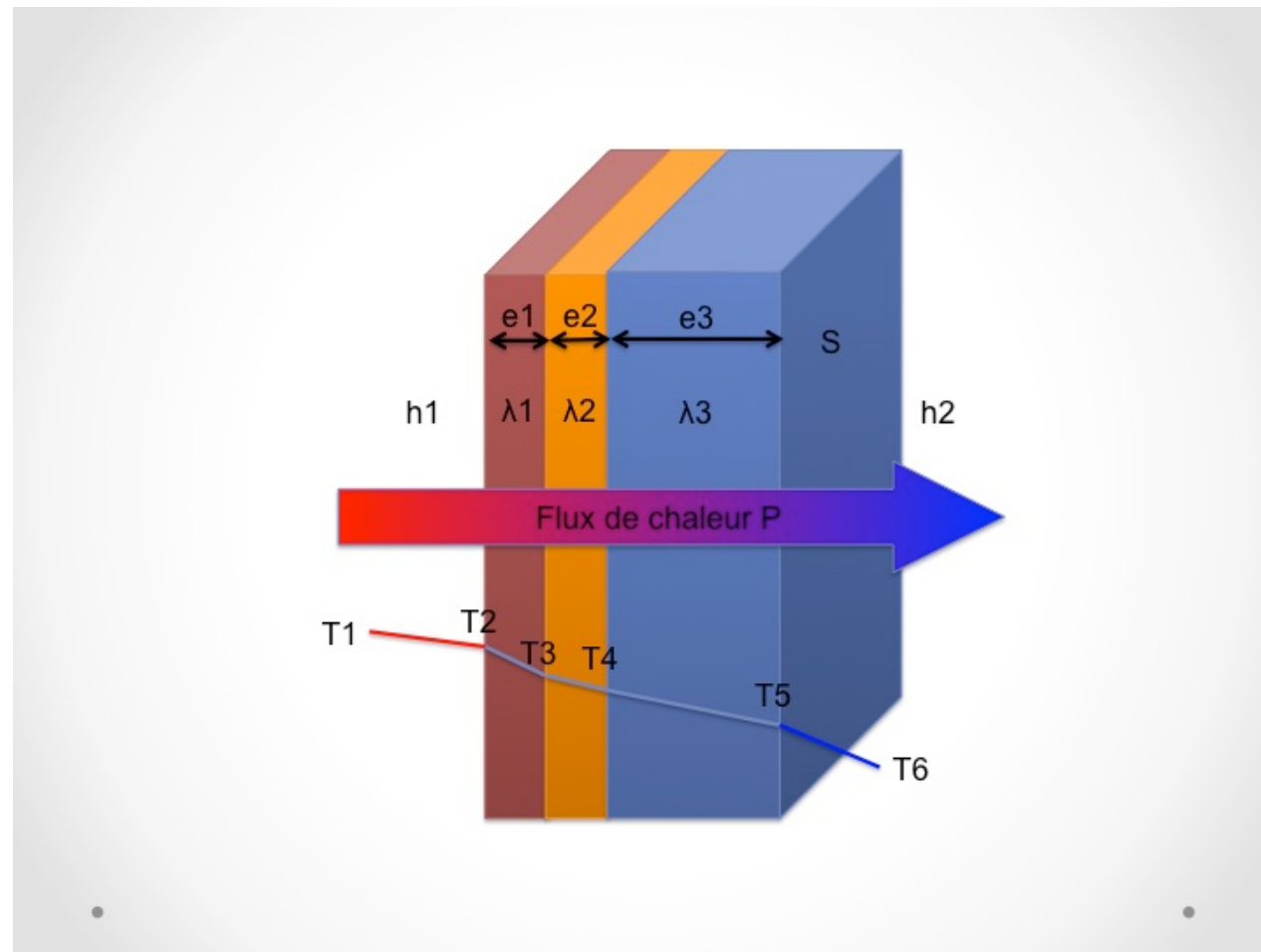
Type de transfert	Fluide	h (Wm ⁻² K ⁻¹)
Convection naturelle	air	5 à 50
	eau	100 à 1000
Convection forcée	air	10 à 500
	eau	100 à 15000
	huile	50 à 1500
	métaux liquides	5000 à 250000

Rôle de la pesanteur sur la convection naturelle

Plaque horizontale chauffante vers le haut	$h = 2,50(T_s - T_a)^{0,25}$
Plaque horizontale chauffante vers le bas	$h = 1,31.(T_s - T_a)^{0,25}$
Plaque verticale de plus de 0,3 m de haut	$h = 1,78.(T_s - T_a)^{0,25}$
Plaque verticale de hauteur H inférieur à 0,3 m de haut	$h = 1,36.(\frac{T_s - T_a}{H})^{0,25}$
Tube vertical de hauteur supérieure à 0,3 m, de diamètre extérieur d	$h = 1,31.(\frac{T_s - T_a}{d})^{0,25}$
Tube horizontal de diamètre extérieur d	$h = 1,31.(\frac{T_s - T_a}{d})^{0,25}$

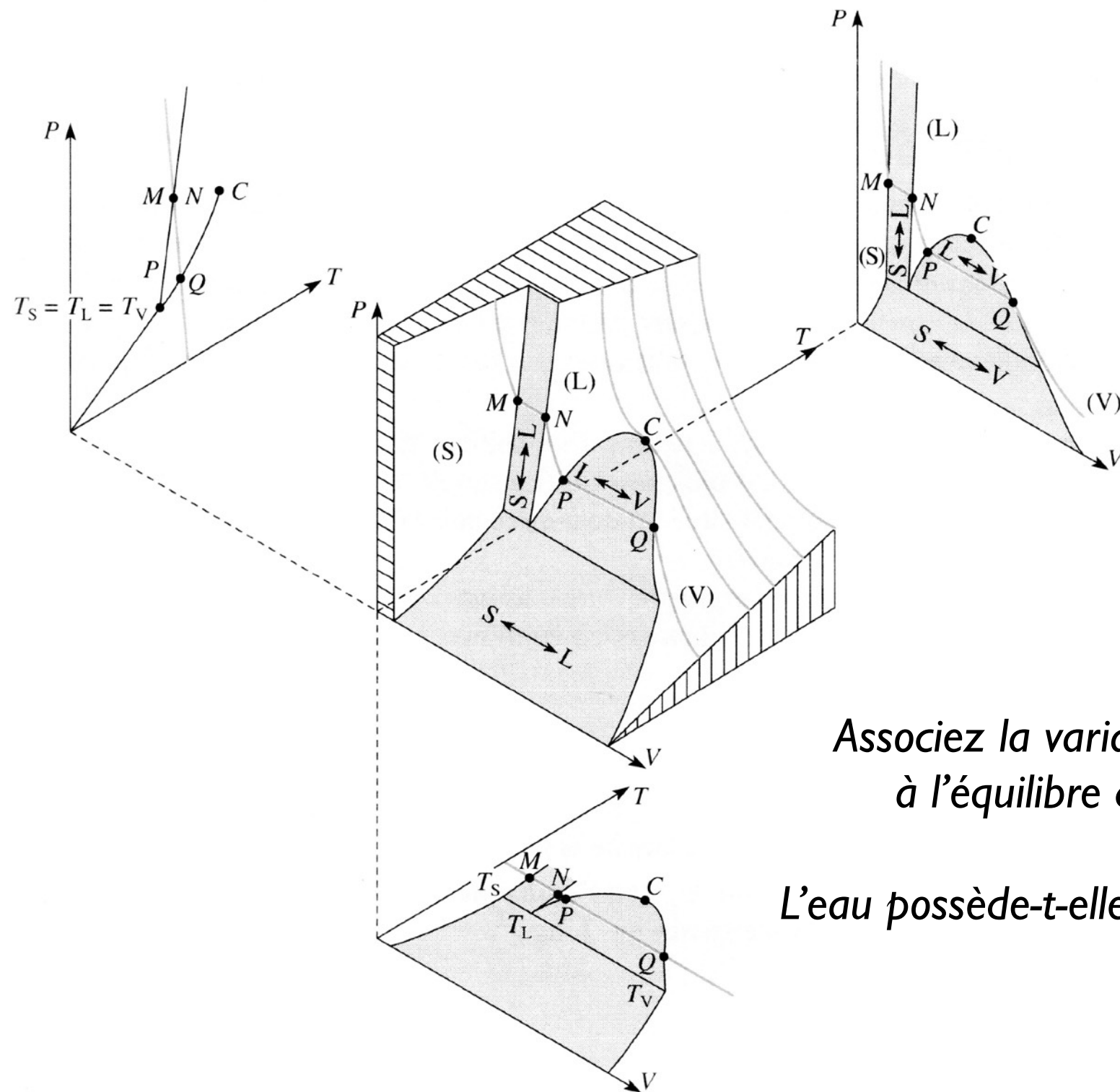
Résistance thermique d'interface

$$\Phi = h.S.(T_{paroi} - T_{fluide}) \Rightarrow R_{interface} \equiv \frac{(T_{paroi} - T_{fluide})}{\Phi} = \frac{1}{h.S}$$



$$R_{th} \equiv \frac{T_1 - T_6}{\Phi} = \frac{1}{h_1 S} + \frac{l_3}{\lambda_3 . S} + \frac{l_2}{\lambda_2 . S} + \frac{l_1}{\lambda_1 . S} + \frac{1}{h_2 S}$$

Transformations thermodynamiques de systèmes diphasés



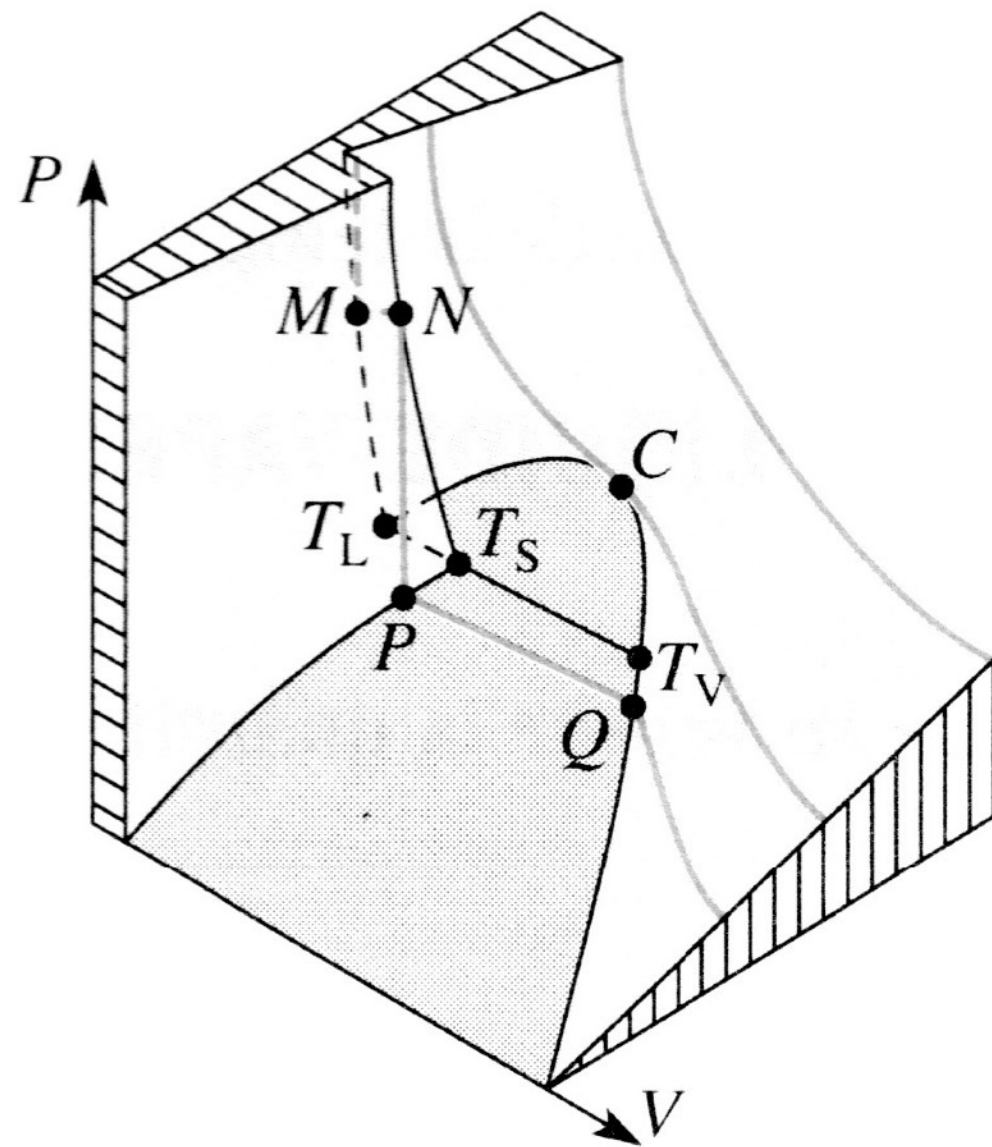
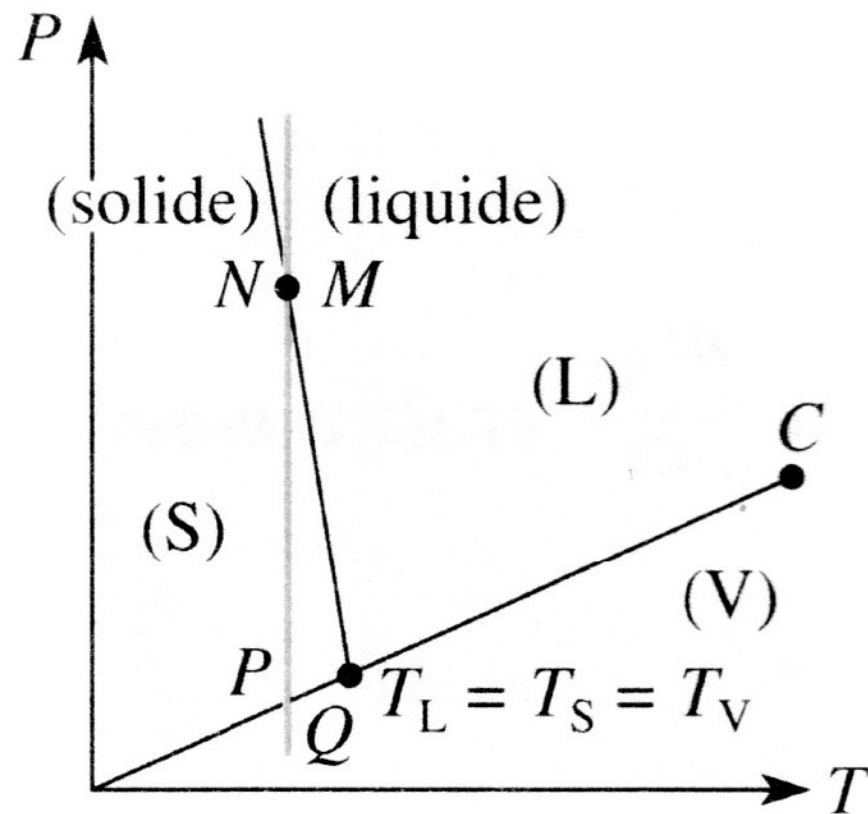
Associez la variance du système physique à l'équilibre dans chaque domaine.

L'eau possède-t-elle un diagramme de ce type ?

Diagrammes p,V,T d'un corps pur

Transformations thermodynamiques de systèmes diphasés

Point triple de l'eau :
 $T_L = T_S = T_V = 273,16\text{K} = 0,01^\circ\text{C}$
 $P_{\text{triple}} = 611\text{ Pa} = 0,006\text{ bar}$



Diagrammes p, V, T de l'eau

Pression de vapeur saturante de l'eau

« formule de DUPERRAY »

(satisfaisante entre 100°C et 200°C)

$$P_{\text{vapsat } H_2O}(\theta) = \left(\frac{\theta}{100} \right)^4$$

« formule de RANKINE »

généralisable

(satisfaisante entre 0°C et 200°C)

$$\ln(P_{\text{vapsat } H_2O} \text{ en atm}) = 13,7 - \frac{5120}{T}$$

« formule de DUPRE »

généralisable

(satisfaisante entre 0°C et 200°C)

$$\ln(P_{\text{vapsat } H_2O}) = 40.164 - \frac{6434.0}{T} - 3.868 \ln(T)$$

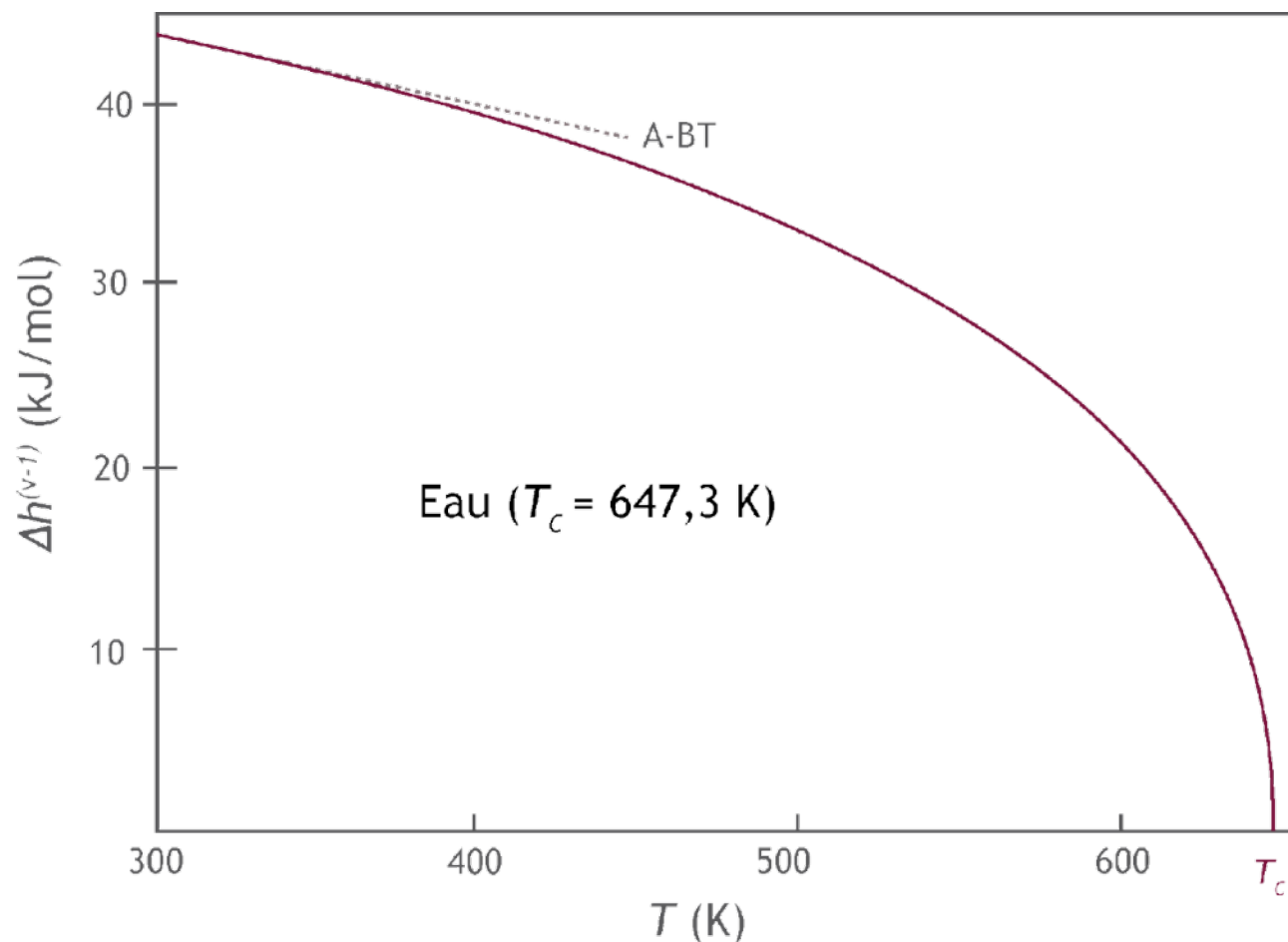
Ces deux dernières expressions sont issues de la **relation de Clapeyron**

Relation de Clapeyron

On démontre (pas nous c'est HP !) la relation entre la pente locale de la courbe $p_{eq}(T)$ d'un mélange diphasé et l'enthalpie massique de changement d'état à la température T s'écrit :

$$l_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}(T) \equiv T \cdot (v_2(T) - v_1(T)) \cdot \left(\frac{dp}{dT} \right)_{eq12}$$

Evolution de $l_{liq \rightarrow gaz}(T)$



$$l_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}(T) \simeq A - B.T \quad ??$$

Montrer que cette approximation affine
(pour les températures suffisamment faibles
devant la température critique)
conduit bien à une formule de type Dupré
si on l'associe à la relation de Clapeyron

Enthalpie et entropie massiques de changement d'état

On appelle **enthalpie massique de changement d'état** à la température T (et donc à la pression $p_{eq}(T)$) la **variation d'enthalpie de l'unité de masse** de corps pur lors de la transition de phase équilibrée :

$$l_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}(T) \equiv h_{\varphi_2}(T) - h_{\varphi_1}(T)$$

*On parle aussi de « **chaleur latente** » de changement d'état.*

Comment approcher un changement d'état « équilibré » ?

On doit éviter toute source d'irréversibilité :

- gradient ou même discontinuité de température (intérieur(e) ou à la frontière avec l'extérieur au système siège de la transformation)*
- gradient ou même discontinuité de pression (intérieur ou frontière)*

Plaçons-nous donc dans le cas d'une transformation réversible sans variation de pression ni de température :

$p(M,t)=p_{ext}= \text{Cte}$ (uniforme et constante) et $T=T_{frontière}=\text{Cte}$ (uniforme et constante)

Les deux principes de base de la Thermo donnent alors sur une transformation infinitésimale d'un kilogramme de système ::

$$\begin{cases} du = \delta q + \delta w = \delta q - p_{ext} dv = \delta q - p dv \\ ds = \frac{\delta q}{T_{frontière}} = \frac{\delta q}{T} \end{cases}$$

Enthalpie et entropie massiques de changement d'état

$$\begin{cases} du = \delta q + \delta w = \delta q - p_{ext} dv = \delta q - p dv \\ ds = \frac{\delta q}{T_{frontière}} = \frac{\delta q}{T} \end{cases} \Rightarrow du = Tds - p dv$$

Et par définition de l'enthalpie massique : $dh \equiv d(u + pv) = du + p dv + v dp$
donne dans le cas particulier de cette transformation présentée isotherme, isobare et réversible : $dh = Tds$

Ainsi, au cours de l'évolution du changement d'état « équilibré », la variation d'enthalpie massique moyenne est liée à la variation d'entropie massique moyenne et la température du changement d'état.

Une grandeur thermodynamique d'état prend alors tout son intérêt dans cette transformation particulière. C'est l'enthalpie libre (massique) du système définie par :

$$g \equiv h - Ts \Rightarrow dg = dh - Tds - sdT$$

dont la variation vaut zéro lors de notre changement d'état réversible : $dg = 0$

Cette grandeur ne variant pas pendant le changement de phase, cela signifie que les grandeurs « enthalpie massique » ont la même valeur dans les deux phases :

$$g_{\varphi_1}(T, p) = g_{\varphi_2}(T, p)$$

Enthalpie et entropie massiques de changement d'état

Lors d'un changement d'état « équilibré » (effectué de manière réversible), l'enthalpie libre massique est identique dans les deux phases en équilibre. On en déduit une relation entre enthalpie massique de changement d'état et **entropie massique de changement d'état** :

$$h_{\varphi_1}(T, p) - Ts_{\varphi_1}(T, p) = g_{\varphi_1}(T, p) = g_{\varphi_2}(T, p) = h_{\varphi_2}(T, p) - Ts_{\varphi_2}(T, p)$$

$$\Rightarrow \boxed{s_{\varphi_2}(T, p) - s_{\varphi_1}(T, p) = \frac{h_{\varphi_2}(T, p) - h_{\varphi_1}(T, p)}{T} = \frac{l_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}(T)}{T}}$$

C'est bien l'égalité : $\boxed{g_{\varphi_1}(T, p) = g_{\varphi_2}(T, p)}$ qui induit une relation entre T et p lors du changement d'état « équilibré »

On peut (assez aisément même !) démontrer la relation de Clapeyron à partir de cette relation.

*Nous nous limitons en vérité aux transitions de phase de « première espèce » : elles sont caractérisées par **une continuité de g et une discontinuité de ses dérivées premières (s et v) et supérieures**. Dans le cas de transitions de « seconde espèce », l'entropie massique et le volume massique sont également continus mais les capacités calorifiques, les coefficients de dilatation isobare et compressibilité isotherme ne le sont toujours pas (exemple du passage d'une variété allotropique à une autre)*

Diagramme de Clapeyron (p,v)

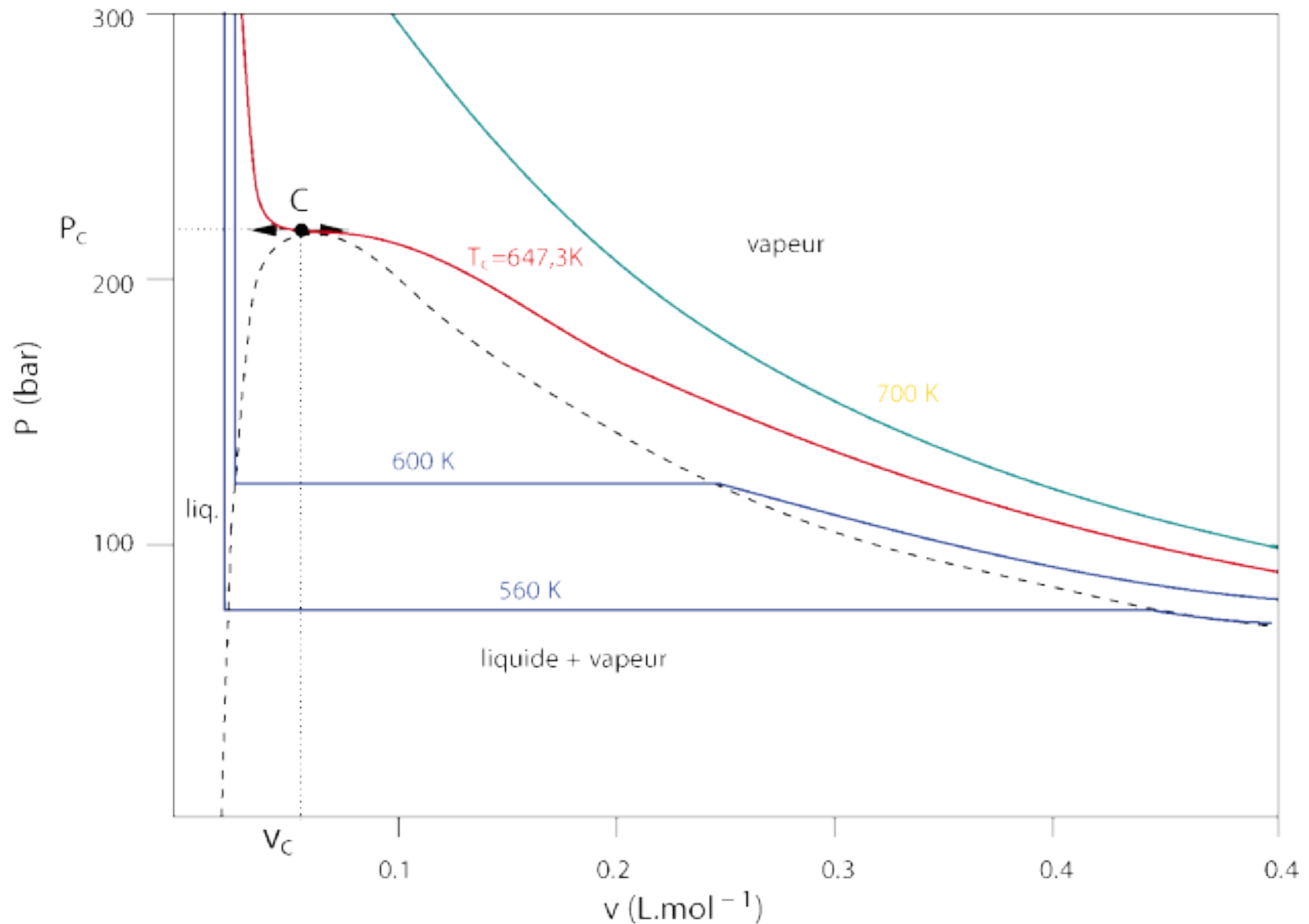
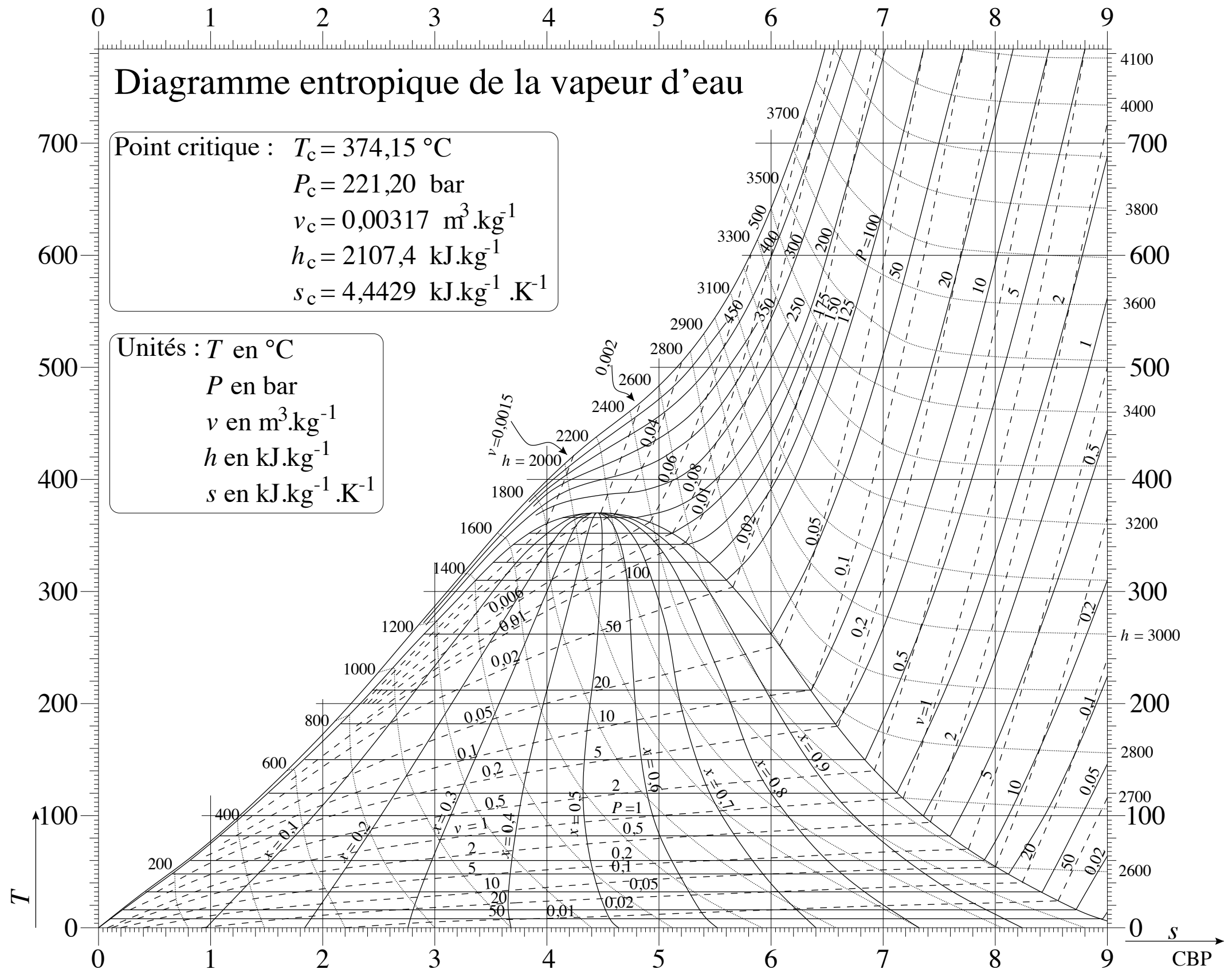


Diagramme entropique (T,s)



Titre massique en vapeur

On appelle titre en vapeur la proportion massique de vapeur dans le mélange diphasé :

$$x_v \equiv \frac{m_V}{m_V + m_L} \quad \text{et} \quad x_L \equiv \frac{m_L}{m_V + m_L} = 1 - \frac{m_V}{m_V + m_L} = 1 - x_v$$

Dans la mesure où un mélange « diphasé » n'est pas à proprement parler un mélange (au sens monophasé), les grandeurs molaires ou massiques ne sont pas « partielles » et ainsi, pour toute grandeur d'état extensive :

$$G = m_V \cdot g_V + m_L \cdot g_L$$

$$g \equiv \frac{G}{m} = \frac{m_V \cdot g_V + m_L \cdot g_L}{m_V + m_L} = x_V \cdot g_V + x_L \cdot g_L = x_V \cdot g_V + (1 - x_V) \cdot g_L$$

Ainsi le titre en vapeur d'un mélange diphasé s'écrit à partir de toutes les grandeurs moyennes massiques :

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{h - h_L}{h_V - h_L} = \frac{s - s_L}{s_V - s_L}$$

La détermination graphique du titre se fait donc graphiquement par la « règle des moments »

$$\boxed{x_V = \frac{LM}{LG}}$$

Diagramme de Mollier (h,s)

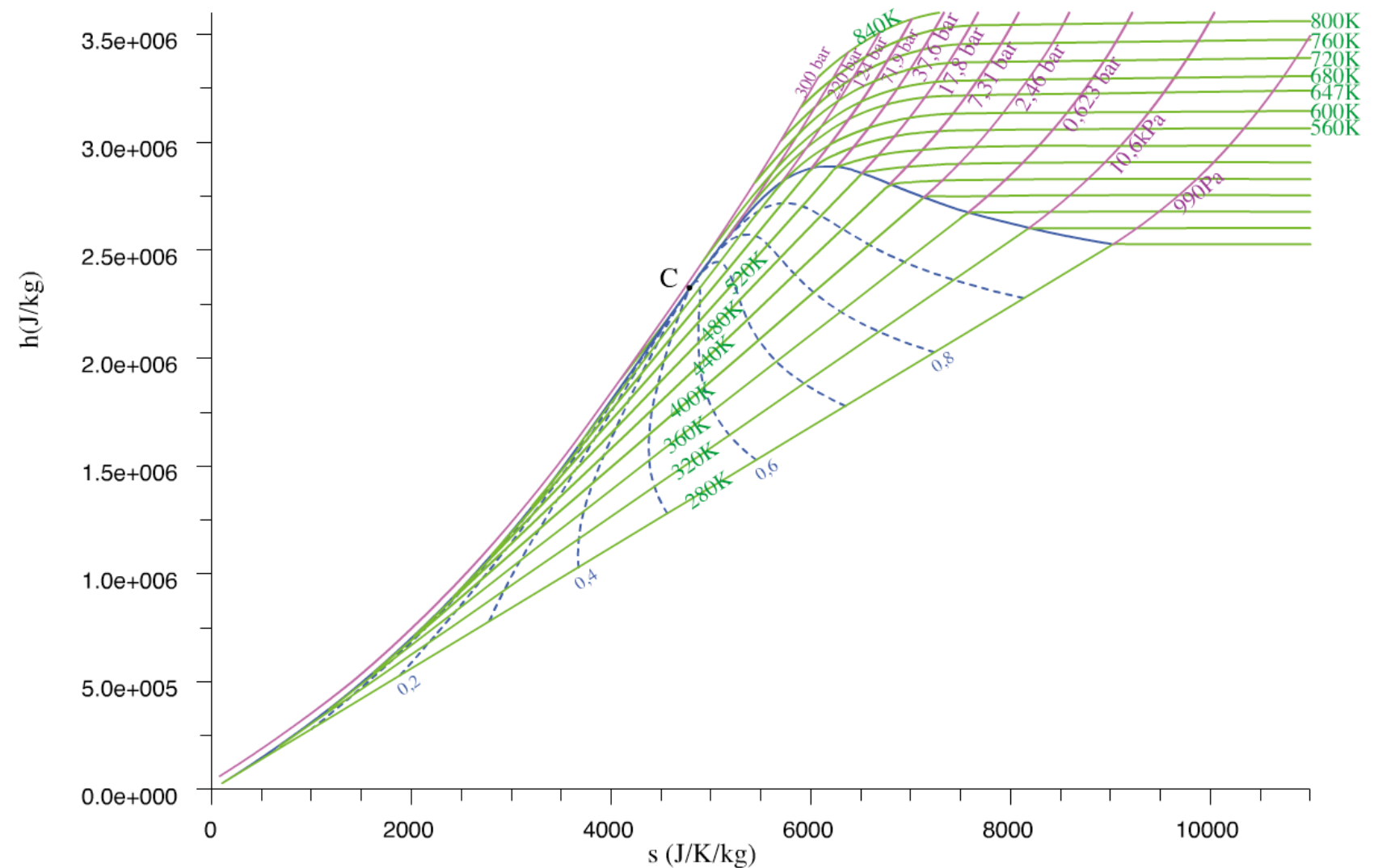
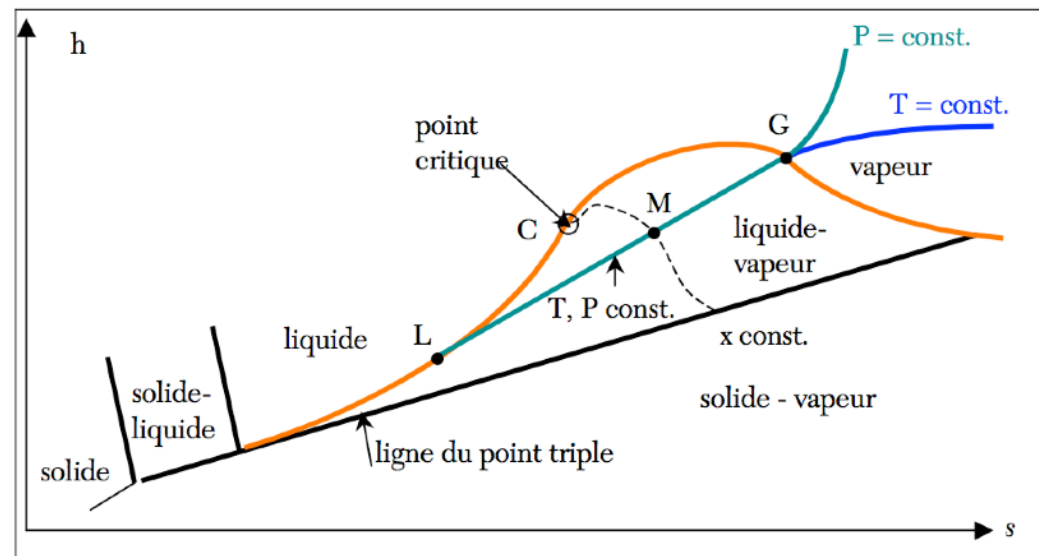
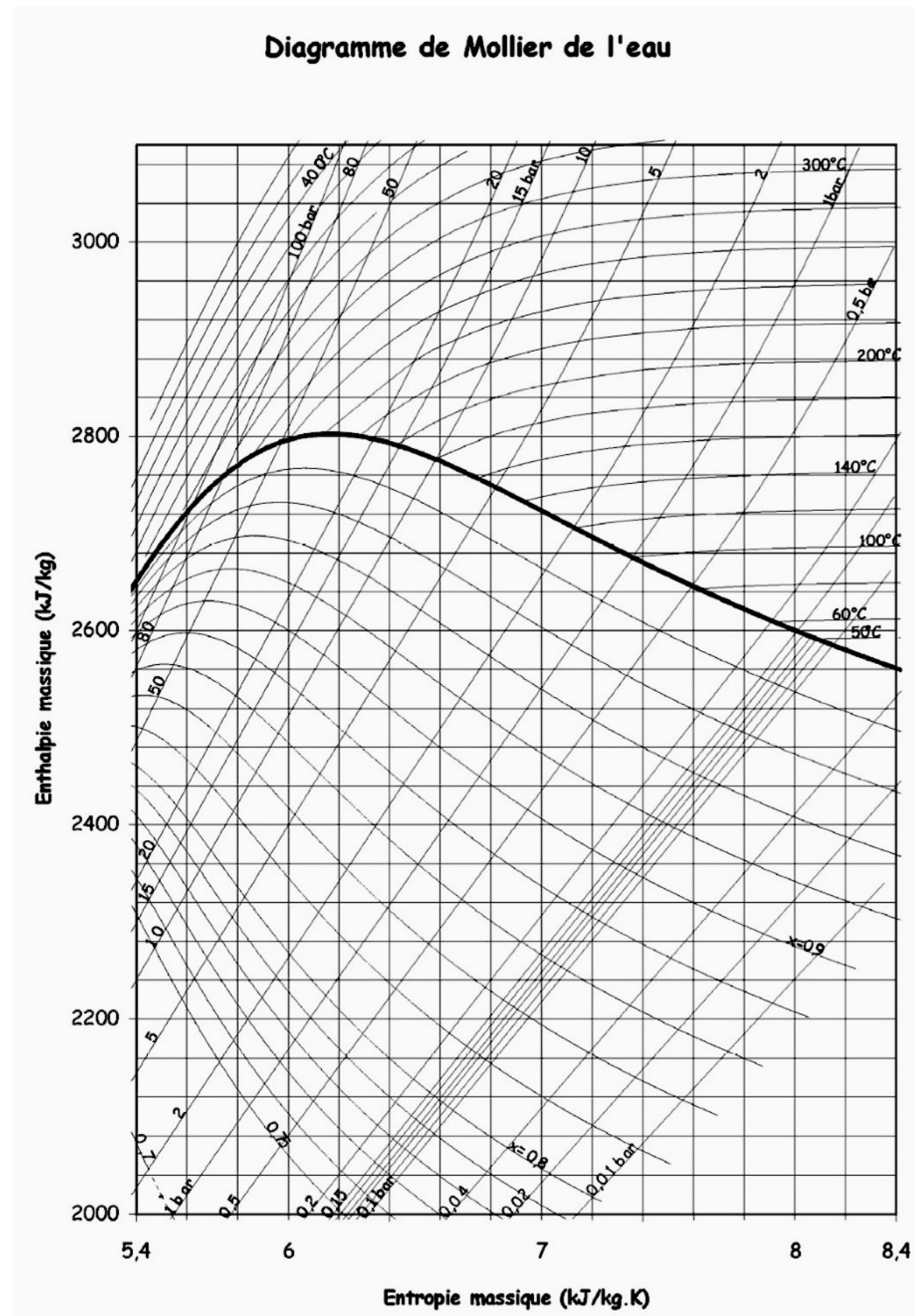


Diagramme de Mollier (h,s)

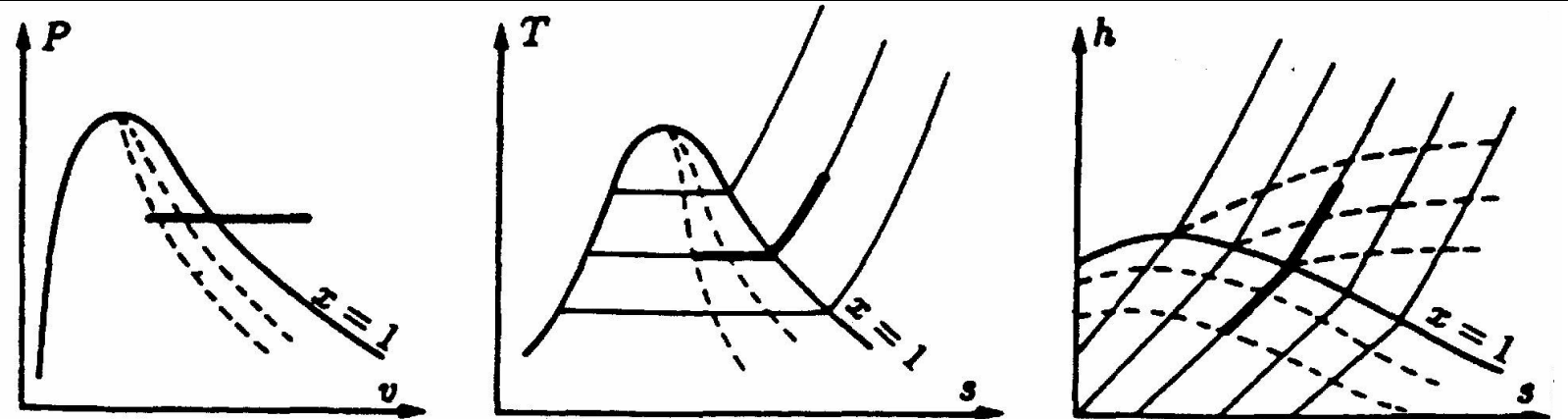


Transformations thermodynamiques types

➤ Isobare :

Pour toute machine apportant ou retirant de la chaleur au fluide, sans frottement et sans apport de travail.

En cas de frottements, il y a toujours $\searrow$ de la pression.

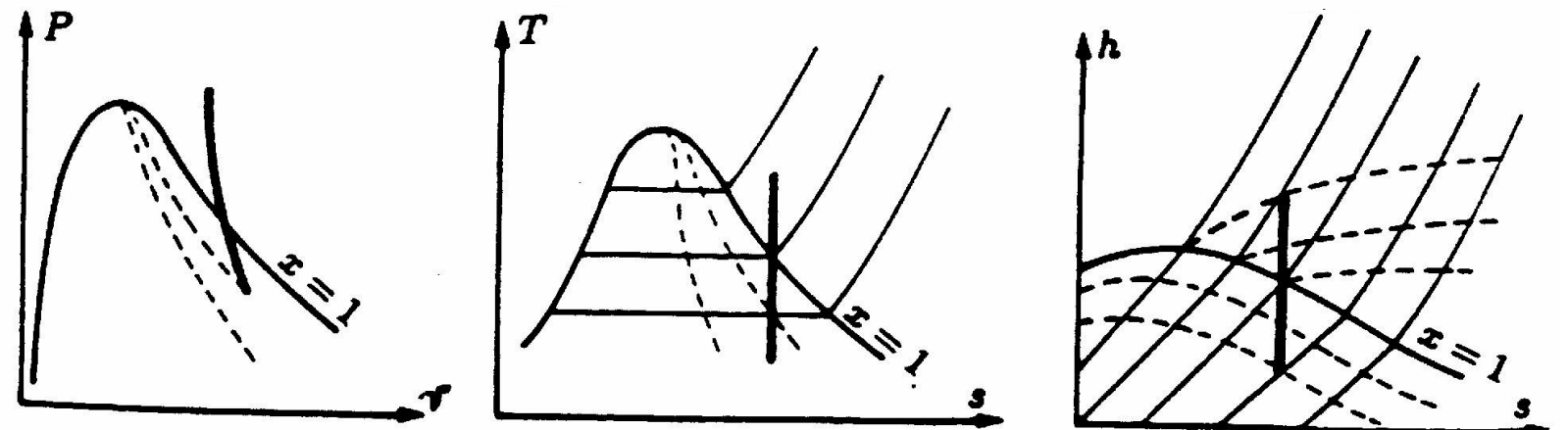


Exemples : chaudière, surchauffeur, condenseur, ...

➤ Isentropique :

Pour toute machine apportant ou retirant du travail, sans frottement et sans apport de chaleur.

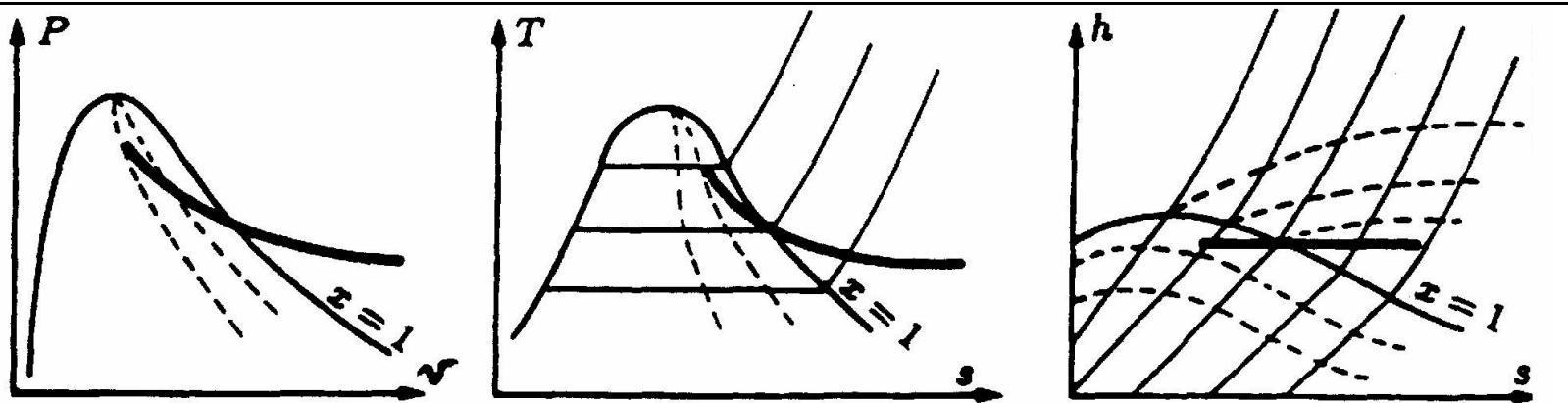
En cas de frottements, il y a toujours $\nearrow$ de l'entropie.



Exemples : pompe, turbine, tuyère, compresseur ...

➤ Isenthalpique :

Évolution avec frottement sans travail ni chaleur apportée.



Exemples : détente Joule – Thomson, vannes de détente, ...