

8. Généralisation, formalisme de Onsager

Exemple : conduction de charges électriques.

Milieu incompressible $V = \text{cte}$
Sans convection.Jusqu'à présent $U(S, V, \{N_A\})$
 $dU = TdS - p dV + \sum \mu_A dN_A$

$$du = Tds + \sum \mu_A dN_A \quad (\text{g dens volumique})$$

Courant de charges électriques Q_e q_e densité volumique de chargesChamp électrique $\vec{E}$ responsable du déplacement des charges
On définit φ telle que $\vec{E} = -\vec{\nabla} \varphi$ [V en électrons]loi d'Ohm $\vec{j}_e = -\kappa \vec{\nabla} \varphi$ $\vec{j}_e$ courant de Q_e
 κ conductivité électrique

Q_e charge en Coulomb C $\vec{j}_e$ $C m^{-2} s^{-1} = A m^{-2}$

$\vec{\nabla} \varphi$ tangente à $\vec{E}$ Volts m^{-1} $V m^{-1}$

k en $A m^{-2} V^{-1} m = A V^{-1} m^{-1}$ } k en $\Omega^{-1} m^{-1}$

$$U = RI \Rightarrow V = \Omega A \Rightarrow AV^{-1} = \Omega^{-1}$$

$\rho = \frac{1}{k}$ résistivité électrique en Ωm .

φ grandeur scalaire	$\vec{\nabla} \varphi$ provoque le courant de Q_e
T	$\vec{\nabla} T$ $\vec{j}_u$ U
μ_A - - - - -	$\vec{\nabla} \mu_A$ - - - $\vec{j}_A$ - - - de N_A

$$U(S, \{N_A\}) \rightarrow U(S, Q_e, \{N_A\}) \quad u(S, q_e, \{N_A\})$$

$$dU = T dS + \varphi dQ_e + \sum \mu_A dN_A$$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\varphi}{T} dQ_e - \sum \frac{\mu_A}{T} dN_A \dots$$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\varphi}{T} dQ_e - \sum \frac{\mu_A}{T} dN_A$$

σ_S ?

$$\sigma_S = \vec{j}_u \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_A \vec{j}_A \cdot \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu_A}{T} \right) - \sum_A \frac{\mu_A}{T} \sigma_A + \vec{j}_e \cdot \left(\vec{\nabla} - \frac{\varphi}{T} \right)$$

Sans réactions chimiques

Par définition on appelle Forces thermodynamiques $\vec{F}_i$ les grandeurs telles que $\sigma_S = \sum_i \vec{j}_i \cdot \vec{F}_i$

Formalisme de Onsager

Tout courant $\vec{j}_i$ de la grandeur i peut se mettre sous la forme $\vec{j}_i = \sum_k L_{ik} \vec{F}_k$
 courant dépendance linéaire des forces

Généralisation de Ohm Fick... Fourier... autour des phénomènes "essais"

Uniquement courant de le $\vec{j}_u = L_{uu} \vec{F}_u$ (~~$+ L_{ue} \vec{F}_e$~~) lié à $\vec{\nabla} T$
 $\vec{j}_u = L_{uu} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = L_{uu} \left(- \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} \right) = - \frac{L_{uu}}{T^2} \vec{\nabla} T \quad \left. \vphantom{\vec{j}_u} \right\} \lambda = \frac{L_{uu}}{T^2}$
 [Fourier $\vec{j}_u = - \lambda \vec{\nabla} T \quad \left. \vphantom{\vec{j}_u} \right\} L_{uu} = T^2 \lambda$

Avec $\vec{j}_u$ et $\vec{j}_e$

$$\vec{j}_u = L_{uu} \vec{F}_u + L_{ue} \vec{F}_e$$

$$\vec{j}_e = L_{eu} \vec{F}_u + L_{ee} \vec{F}_e$$

force

→ Ohm

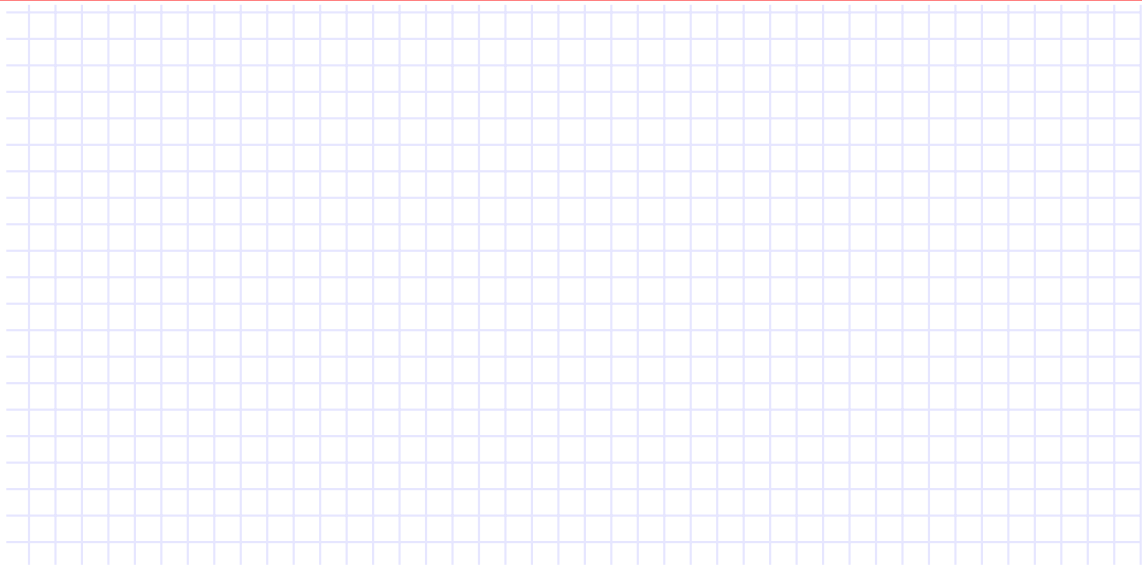
effet Seebeck

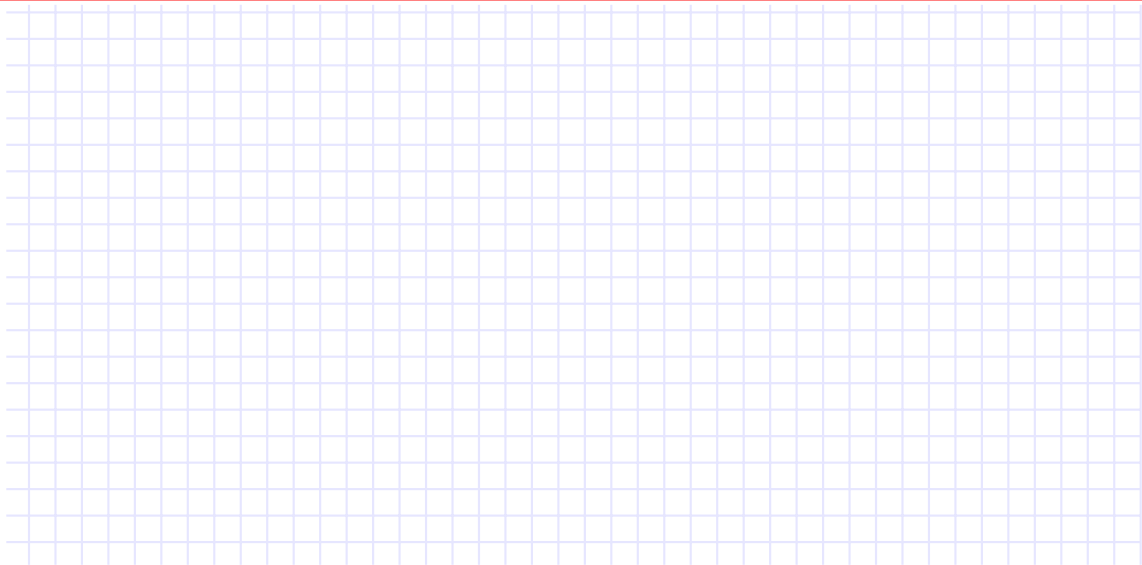
effet Peltier

Couplage entre coefficients, effet thermoélectriques

$$\begin{pmatrix} \vec{j}_e \\ \vec{j}_q \end{pmatrix} = \sigma \begin{pmatrix} 1 & \alpha \\ \pi & \frac{\lambda}{\sigma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\vec{\nabla} \varphi \\ -\vec{\nabla} T \end{pmatrix}$$

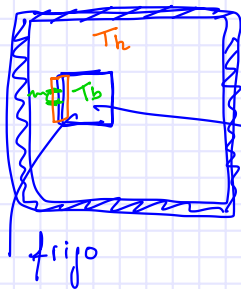
σ en fait votre k





Analyse conceptuelle de situation : Frigo

- On place un frigo dans une pièce totalement isolée thermiquement

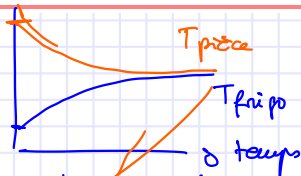


- Quelle est au cours du temps l'évolution de la courbe $T_{\text{pièce}}(t)$?

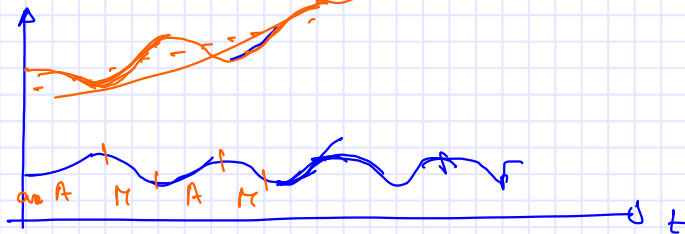
à $t=0$ $T_{\text{frigo}} < T_{\text{pièce}}$



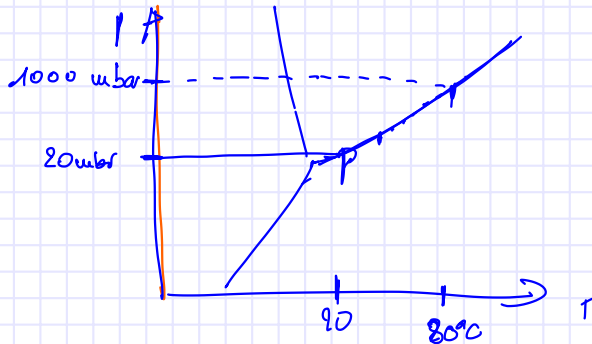
Frigo non branché



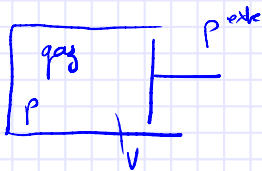
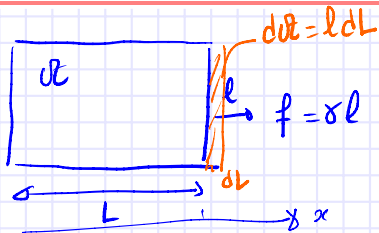
Frigo branché extrait de l'intérieur la chaleur arrivée par conduction



. Gd rapide de l'eau chaude dans une atmosphère froide (Vidéos)



• Identifier la source froide et la source chaude dans l'organisme buccal.



$$\delta W = -p^{ext} dV$$

$$\delta W = -p dV \quad (p^{ext} = p^{int})$$

a) Montrer $\delta W = \gamma dL$

$\delta W = \vec{f} \cdot d\vec{r} = \vec{f} \cdot d\vec{L} = f dL$

$\delta W = \gamma l dL$

$\vec{f}$ externe exerce un travail δW

$f = \gamma l$

$$\delta W = \gamma \underbrace{l}_{dL} dL$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta W = \gamma dL}$$

$$\text{Gaz } du = Tds - pdv$$

fonctions d'état $T, \underline{S}, \underline{A}, \gamma$ $[N_A, \mu_A]$

μ (grandeurs extensives)

$\mu(S, A)$

$$du = \delta Q + \delta W + \cancel{\delta A} = Tds + \gamma dA$$

$$\alpha = \frac{1}{A} \frac{\partial A(T, \gamma)}{\partial T} = \frac{1}{A} \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_{\gamma}$$

$$E = l \frac{\partial \gamma(T, A)}{\partial A} = l \left[\frac{\partial \gamma}{\partial A} \right]_T$$

E et α constantes.

b) la lame subit dT et $d\gamma$ exprimer dA en fonction de $dT, d\gamma$ et...

$$A(T, \gamma) \rightarrow dA = \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_{\gamma} dT + \left[\frac{\partial A}{\partial \gamma} \right]_T d\gamma$$

$$= \alpha A dT + \dots$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \gamma} \right|_T = \frac{1}{\left. \frac{\partial \gamma}{\partial \mathcal{E}} \right|_T} = \frac{1}{E/l} = \frac{l}{E}$$

$$d\mathcal{E} = \alpha \mathcal{E} dT + \frac{l}{E} d\gamma$$

$$C - \mu(S, \mathcal{E})$$

$$\mu(S, \mathcal{E})$$

$$\mu(S, \mathcal{E})$$

$$F(T, \mathcal{E})$$

$$H(S, \gamma)$$

$$G(T, \gamma)$$

$$F = U - TS$$

$$H = U - \gamma \mathcal{E}$$

$$G = U - TS - \gamma \mathcal{E}$$

$$dF = dU - TdS - SdT = \cancel{TdS} + \gamma d\mathcal{E} - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dF = -SdT + \gamma d\mathcal{E}$$

$$dH = dU - \gamma d\mathcal{E} - \mathcal{E}d\gamma = TdS + \cancel{\gamma d\mathcal{E}} - \cancel{\gamma d\mathcal{E}} - \mathcal{E}d\gamma$$

$$dH = TdS - \mathcal{E}d\gamma$$

$$dG = TdS + \gamma dA - d(TS) - d(\gamma A) = \cancel{TdS} + \cancel{\gamma dA} - \cancel{TdS} - \cancel{SdT} - \cancel{\gamma dA} - A d\gamma$$

$$dG = -SdT - Ad\gamma$$

d - Réversible $\delta Q = TdS$ à $\gamma = cte$ $dH = TdS - Ad\gamma$
 $\gamma = cte$

$$\underline{\delta Q = dH}$$

e - Réversible $T = cte$ unoubr $\delta W = dF$

$$dF = -\cancel{SdT} + \gamma dA \quad T = cte \quad \Rightarrow dF = \gamma dA = \delta W$$

$$\underline{dF = \delta W}$$

$$f. C_A = T \left. \frac{\partial S(T, A)}{\partial T} \right|_A$$

$$C_Y = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_Y$$

$$L_A = T \left. \frac{\partial S}{\partial A} \right|_T$$

$$L_Y = T \left. \frac{\partial S}{\partial Y} \right|_T$$

exprimer L_A et L_Y en fonction de E et α

$$E = T \left. \frac{\partial Y}{\partial A} \right|_T$$

$$\alpha = \frac{1}{A} \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_Y$$

$$L_A = T \left. \frac{\partial S}{\partial A} \right|_T$$

→ "remplacer S par Y " ??

$$dF = -SdT + YdA$$

Maxwells

$$\left. \frac{\partial S}{\partial A} \right|_T = -$$

$$\left. \frac{\partial Y}{\partial T} \right|_A$$

$$\left. \frac{\partial Y}{\partial T} \right|_A \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial A} \right|_Y \cdot \left. \frac{\partial A}{\partial Y} \right|_T = -1$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial Y}{\partial T} \right|_A =$$

$$= \frac{1}{\left. \frac{\partial Y}{\partial A} \right|_Y \cdot \left. \frac{\partial A}{\partial Y} \right|_T}$$

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right\}_A = \frac{-1}{\left. \frac{\partial T}{\partial \mu} \right\}_\gamma \left. \frac{\partial \mu}{\partial \gamma} \right\}_\tau} \frac{e}{E}$$

$$= \frac{1}{\alpha} \frac{e}{E}$$

$$= -\alpha \frac{\partial \mu}{\partial T} \frac{E}{e}$$

$$\alpha = \frac{1}{\partial} \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right\}_\tau = \frac{1}{\partial} \times \left. \frac{\partial T}{\partial \mu} \right\}_\gamma$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \mu} \right\}_\tau = - \left. \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right\}_\mu \Rightarrow L_A = \frac{T \alpha \partial \mu}{e}$$

$$L_\gamma = T \left. \frac{\partial S}{\partial \gamma} \right\}_\tau$$

$$= T \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right\}_\gamma = T \alpha \partial T$$

$$dG = -SdT - \mu d\gamma \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial \gamma} \right\}_\tau = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right\}_\gamma$$

g) Relation entre C_A et C_V $S(T, \alpha)$

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\alpha} dT + \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right|_T d\alpha$$

$$TdS = \underbrace{T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\alpha}}_{C_A} dT + \underbrace{T \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right|_T}_{L_A} d\alpha = C_A dT + L_A d\alpha$$

$$d\alpha = \alpha_A dT + \frac{\ell}{E} d\gamma \quad (\text{question b})$$

$$TdS = C_A dT + L_A \alpha_A dT + L_A \frac{\ell}{E} d\gamma = (C_A + L_A \alpha_A) dT + L_A \frac{\ell}{E} d\gamma$$

$$S(T, \gamma) \Rightarrow dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\gamma} dT + \left. \frac{\partial S}{\partial \gamma} \right|_T d\gamma \Rightarrow TdS = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\gamma} dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial \gamma} \right|_T d\gamma$$

$$TdS = C_\gamma dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial \gamma} \right|_T d\gamma$$

$$C_\gamma = C_A + L_A d\epsilon \alpha \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_\gamma - C_A = L_A d\epsilon \alpha}$$