

Thermodynamique des processus irréversibles

11.1 Equation de diffusion de la chaleur

Montrer que le profil de température (11.44),

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

où T est la température et x la coordonnée spatiale, est une solution de l'équation de diffusion de la chaleur (11.37).

11.2 Déphasage thermique

Un long fil de cuivre de diffusivité thermique λ est chauffé à une extrémité par une flamme passant périodiquement l'extrémité du fil alors que l'autre extrémité est située si loin de la flamme qu'elle reste à température ambiante T_0 . On considère le fil comme un système unidimensionnel avec une variation périodique de température d'amplitude ΔT en $x = 0$. La température à l'extrémité chaude s'écrit,

$$T(0, t) = T_0 + \Delta T \cos(\omega t)$$

où x est la coordonnée spatiale le long du fil. Dès que le fil a atteint un régime où chaque point du fil a une variation périodique de température, montrer que le profile de température est donné par,

$$T(x, t) = T_0 + \Delta T \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \cos\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) \quad \text{où} \quad d = \sqrt{\frac{2\lambda}{\omega}}$$

L'oscillation de la température en position x est déphasée d'un angle $-x/d$ par rapport à l'oscillation en position $x = 0$. L'amplitude d'oscillation est atténuée d'un facteur $\exp(-x/d)$. Cet exercice est analogue à l'isolation thermique d'un bâtiment soumis à une puissance thermique périodique (sect. 3.10).

11.3 Equation de la chaleur avec une source de chaleur

L'équation de diffusion de la chaleur a été établie en sect. 11.4.2, en absence de terme de source. Montrer que pour un conducteur électrique en présence d'une densité de courant électrique conductif $\mathbf{j}_q = q_e \mathbf{j}_e$, l'équation de la chaleur devient,

$$\partial_t T = \lambda \nabla^2 T - \frac{\tau}{c} \mathbf{j}_q \cdot \nabla T + \frac{\mathbf{j}_q^2}{\sigma c}$$

où λ est la diffusivité thermique, σ est la conductivité électrique, τ est le coefficient de Thomson du conducteur électrique et c est la densité de chaleur spécifique des électrons de conduction.

11.4 Effet Joule dans un fil

Etablir le profil de température d'un fil de longueur L et de rayon r parcouru par un courant électrique I , de la gauche vers la droite, qui provoque l'échauffement du fil. Le fil a une conductivité électrique σ et une conductivité thermique κ . La chaleur se propage le long du fil jusqu'à son extrémité sans qu'il ait de dissipation par sa surface latérale. L'effet Thomson est négligeable par rapport à l'effet Joule. Les extrémités gauche et droite sont maintenues à la température constante T_0 . Déterminer le profil de température $T(x)$ le long du fil lorsqu'il a atteint un état stationnaire.

11.5 Effet Thomson dans un fil

Etablir le profil de température d'un fil de longueur L et de rayon r parcouru par un courant électrique I , de la gauche vers la droite, qui provoque l'échauffement du fil. Le fil a une conductivité électrique σ et un coefficient Thomson τ . La chaleur se propage le long du fil jusqu'à son extrémité sans qu'il ait de dissipation par sa surface latérale. L'effet Joule est négligeable par rapport à l'effet Thomson. L'extrémité gauche est maintenu à la température constante T_0 . Déterminer le profil de température $T(x)$ le long du fil lorsqu'il a atteint un état stationnaire. Donner aussi une expression de la température à l'extrémité droite en termes du coefficient Thomson τ et de la résistance électrique R du fil.

11.6 Echangeur de chaleur

Un échangeur de chaleur est constitué de deux tubes identiques séparés par une paroi diatherme de section A , d'épaisseur h et de conductivité thermique

κ . Dans les deux tubes, un liquide s'écoule aux vitesses uniformes $\mathbf{v}_1 = v_1 \hat{\mathbf{x}}$ et $\mathbf{v}_2 = -v_2 \hat{\mathbf{x}}$, avec $v_1 > 0$ et $v_2 > 0$, où $\hat{\mathbf{x}}$ est le vecteur unitaire parallèle à l'écoulement du liquide dans le tube 1. La température T_1 du liquide dans le tube 1 est plus grande que la température T_2 du liquide dans le tube 2, i.e. $T_1 > T_2$. Ainsi, il y a une densité de courant de chaleur $\mathbf{j}_Q = j_Q \hat{\mathbf{y}}$, avec $j_Q > 0$, qui traverse la paroi séparant les tubes, où $\hat{\mathbf{y}}$ est le vecteur unitaire orthogonal à la paroi, orienté positivement du tube 1 au tube 2. Il n'y a pas de densité de courant de liquide à travers la paroi, i.e. $\mathbf{j}_C = \mathbf{0}$. La conductivité thermique est considérée comme négligeable dans la direction de l'écoulement du flux mais elle est suffisamment importante dans la direction orthogonale pour garantir une température homogène à travers toute section des deux tubes. On considère que l'échangeur de chaleur a atteint un état stationnaire.

- 1) Montrer que les profils de température dans les fluides sont donnés par les équations différentielles,

$$\begin{aligned}\partial_x T_1 &= -\frac{\kappa}{h^2 c_1 v_1} (T_1 - T_2) \\ \partial_x T_2 &= \frac{\kappa}{h^2 c_2 v_2} (T_1 - T_2)\end{aligned}$$

où c_1 et c_2 sont les densités de chaleur spécifiques des liquides 1 et 2, κ est la conductivité thermique de la paroi diatherme.

- 2) Montrer que la densité de courant convectif de chaleur $j = c_1 v_1 T_1 + c_2 v_2 T_2$ est homogène.
- 3) Déterminer la différence de température $\Delta T(x) = T_1(x) - T_2(x)$.
- 4) Déterminer les profils de température $T_1(x)$ et $T_2(x)$.
- 5) Montrer que sur une distance suffisamment courte,

$$\begin{aligned}T_1(x) &= \frac{j + c_2 v_2 \Delta T(0)}{c_1 v_1 + c_2 v_2} - \frac{\kappa \Delta T(0)}{h^2 c_1 v_1} x \\ T_2(x) &= \frac{j - c_1 v_1 \Delta T(0)}{c_1 v_1 + c_2 v_2} + \frac{\kappa \Delta T(0)}{h^2 c_2 v_2} x\end{aligned}$$

11.7 Thermocouple

On considère un fil de métal A dont les extrémités sont reliées à deux fils d'un métal B qui sont branchés aux bornes gauche « g » et droite « d » d'un voltmètre (fig. 11.1). Une jonction entre les fils des métaux A et B est maintenue à une température de référence fixe T_1 (glace fondue ou azote liquide) et l'autre jonction est à une température variable T_2 que l'on désire mesurer. Les deux bornes du voltmètre sont à la même température T pour que la mesure ne dépende que des températures T_1 et T_2 aux extrémités du fil de métal A . Cette mesure de température revient à mesurer l'effet Seebeck du métal A . On considère que les coefficients Seebeck ε_A et ε_B sont indépendants de la température.

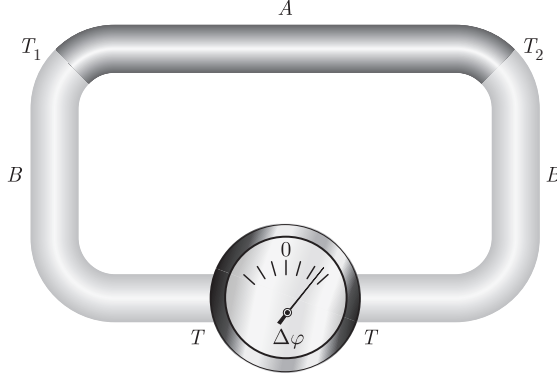


Fig. 11.1 Un voltmètre détecte la chute de tension aux extrémités d'un circuit composé d'un fil de métal B , d'un fil de métal A et d'un autre fil de métal B . Les jonctions entre les fils sont à température T_1 et T_2 comme indiqué. Les deux bornes du voltmètre sont à température T .

- 1) Déterminer les différences de potentiel électrochimiques $\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_g$, $\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1$ et $\bar{\mu}_d - \bar{\mu}_2$.
- 2) Compte tenu du fait que le potentiel chimique μ_e des électrons ne dépend que de la température T , en déduire la différence de potentiel électrostatique $\Delta\varphi = \varphi_d - \varphi_g$ entre les bornes du voltmètre.
- 3) Le pouvoir thermoélectrique ε_{AB} du thermocouple est défini comme la dérivée de la différence de potentiel électrostatique en fonction de la température,

$$\varepsilon_{AB} = \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial T_2}$$

Exprimer ε_{AB} en termes des coefficients Seebeck ε_A et ε_B .

11.8 Méthode de Harman

Une barre est contactée à chaque extrémité à des électrodes par des fils électriques qui sont suffisamment épais pour qu'un courant électrique les traversent mais suffisamment minces pour que le transfert de chaleur y soit négligeable. Les résistances de contact et la chaleur dissipée par la barre sont négligeables. Dans ces conditions expérimentales, on peut effectuer une mesure adiabatique de la résistivité du matériau de la barre. Comme Harman le suggérait dans son célèbre article,⁽¹⁾ on peut trouver des conditions expérimentales telles que les effets Joule et Thomson soient négligeables. Utiliser les relations phénoménologiques linéaires (11.92) pour montrer que la résistivité adiabatique ainsi

⁽¹⁾ T. C. Harman, *Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties*, J. App. Phys. **29**, 1373 (1958).

mesurée s'écrit,

$$\rho_{\text{ad}} = \rho \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{\kappa \rho} T \right)$$

où $\rho = 1/\sigma$ est la résistivité isotherme, κ est la conductivité thermique et ε est le coefficient Seebeck du matériau de la barre.

11.9 Générateur Peltier

Un générateur Peltier est constitué de deux éléments thermoélectriques reliés en série (fig. 11.2). Le côté gauche du générateur est maintenu à une température T^+ et le côté droit à une température T^- . Le courant électrique I généré par le générateur Peltier circule à travers les matériaux thermoélectriques dénotés 1 et 2. La plaque chauffée à température T^+ relie électriquement les deux matériaux, mais elle n'est pas électriquement accessible à l'utilisateur. Son potentiel électrique est V^+ . Les autres extrémités des matériaux thermoélectriques sont du côté froid, à température T^- . Ils sont reliés aux bornes électrique du dispositif. Une résistance de charge R_0 est reliée à ces bornes. La tension V est la différence de potentiel électrique entre les bornes.

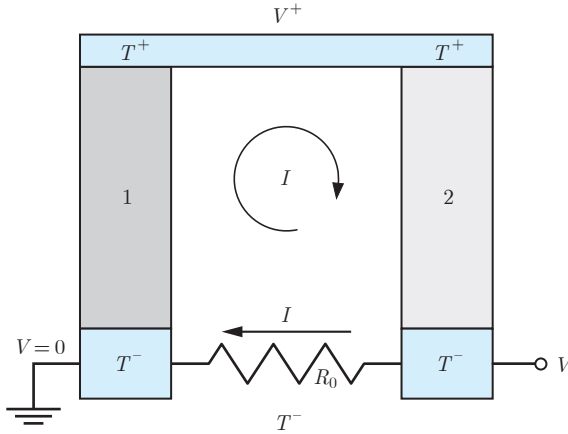


Fig. 11.2 Un générateur Peltier a une charge représentée par la résistance R_0 reliée aux bornes. V est la tension entre les bornes. Le pont électrique à V^+ n'est pas accessible à l'utilisateur. Les régions notées 1 et 2 représentent les deux matériaux thermoélectriques. Les régions notées T^+ et T^- sont les côtés chaud et froid du dispositif.

On analyse le fonctionnement de ce générateur à l'aide des équations de transport de la charge électrique et de le chaleur,

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{q_1} &= -\sigma_1 \varepsilon_1 \nabla T_1 - \sigma_1 \nabla \varphi_1 & \text{et} & & \mathbf{j}_{Q_1} &= -\kappa_1 \nabla T_1 + T_1 \varepsilon_1 \mathbf{j}_{q_1} \\ \mathbf{j}_{q_2} &= -\sigma_2 \varepsilon_2 \nabla T_2 - \sigma_2 \nabla \varphi_2 & \text{et} & & \mathbf{j}_{Q_2} &= -\kappa_2 \nabla T_2 + T_2 \varepsilon_2 \mathbf{j}_{q_2} \end{aligned}$$

Les matériaux thermoélectriques 1 et 2 ont une longueur d et une section d'aire A , ce qui peut s'écrire comme,

$$d = \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad A = \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}}$$

où $\hat{\mathbf{r}}$ est un vecteur unitaire orienté dans le sens des aiguilles d'une montre le long de la densité de courant électrique \mathbf{j}_q , et les vecteurs infinitésimaux de longueur et de surface $d\mathbf{r}$ et $d\mathbf{S}$ sont orientés dans la même direction. La différence de température entre le côté chaud et le côté froid s'écrit,

$$\Delta T = T^+ - T^- = \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \nabla T_1 = \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_2)$$

De manière similaire, les différences de potentiel électrique $\Delta \varphi_1$ et $\Delta \varphi_2$ entre les côtés chaud et froid s'écrivent,

$$\begin{aligned} \Delta \varphi_1 &= V^+ = \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_1 \\ \Delta \varphi_2 &= V^+ - V = \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla \varphi_2) \end{aligned}$$

La conservation de la charge électrique implique que les densités de courant électrique sont les mêmes pour chaque matériau, i.e. $\mathbf{j}_{q_1} = \mathbf{j}_{q_2}$. Le courant électrique I traversant les matériaux 1 et 2 sont donnés par l'intégrale des densités de courant électrique \mathbf{j}_{q_1} et \mathbf{j}_{q_2} sur la surface A de la section,

$$I = \int_S \mathbf{j}_{q_1} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{j}_{q_2} \cdot d\mathbf{S}$$

D'après la relation (10.104), les puissances thermiques P_{Q_1} et P_{Q_2} sont les intégrales des densités de courant de chaleur \mathbf{j}_{Q_1} et \mathbf{j}_{Q_2} , traversant les matériaux 1 et 2, sur la surface A de la section,

$$P_{Q_1} = \int_S (-\mathbf{j}_{Q_1}) \cdot d\mathbf{S} \quad P_{Q_2} = \int_S \mathbf{j}_{Q_2} \cdot d\mathbf{S}$$

Déterminer :

- 1) la puissance thermique P'_Q appliquée sur le côté chaud du dispositif lorsqu'aucun courant électrique le traverse.
- 2) la résistance électrique R des deux matériaux thermoélectriques lorsque les températures sont égales, i.e. $T^+ = T^-$, et qu'aucun courant électrique traverse la résistance R_0 , i.e. lorsque $R_0 = \infty$. Dans ce cas, un courant électrique traverse les matériaux thermoélectriques sans traverser la résistance.
- 3) le courant électrique I en termes de la différence de température ΔT .

4) le rendement thermodynamique du générateur défini comme,

$$\eta = \frac{R_0 I^2}{P_Q}$$

où ici, P_Q est la puissance thermique du côté chaud lorsque le courant électrique traverse le dispositif. Montrer que la résistance de charge optimale s'écrit,

$$R_0 = R \sqrt{1 + \zeta}$$

où ζ est un paramètre sans dimension donné par, ⁽²⁾

$$\zeta = \frac{T^+ (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{(\kappa_1 + \kappa_2) \left(\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} \right)}$$

11.10 Coefficient ZT d'un matériau thermoélectrique

Les propriétés de transport d'un matériau thermoélectrique de section d'aire A et de longueur L sont définies par les équations de transport,

$$\mathbf{j}_q = -\sigma E \nabla T - \sigma \nabla \varphi \quad \text{et} \quad \mathbf{j}_Q = -\kappa \nabla T + T \varepsilon \mathbf{j}_q$$

en conformité avec les relations (11.92), où $\nabla \mu_e = \mathbf{0}$, et (11.95). Le rendement η du matériau thermoélectrique est défini comme,

$$\eta = -\frac{P_q}{P_Q}$$

où P_Q est la puissance thermique et P_q est la puissance électrique définie comme,

$$P_q = \int_V \mathbf{j}_q \cdot (-\nabla \varphi) dV$$

Ecrire le rendement η en fonction du rapport, ⁽³⁾

$$r = \frac{I}{\kappa} \frac{L}{A} \frac{1}{\Delta T}$$

où I est le courant électrique traversant le matériau thermoélectrique. Dans la limite où l'effet thermoélectrique est beaucoup plus petit que la puissance thermique, i.e. $r \varepsilon \ll 1/T^+$, montrer que le rendement maximal η s'écrit,

$$\eta = \left(1 - \frac{T^-}{T^+} \right) \frac{\sigma \varepsilon^2}{4 \kappa} T^+$$

Le coefficient $(\sigma \varepsilon^2 / \kappa) T^+$ est appelé le « coefficient ZT » du matériau thermoélectrique. Le terme entre parenthèses est le rendement de Carnot.

⁽²⁾ H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer (2010).

⁽³⁾ G. J. Snyder, T. S. Ursell, *Thermoelectric Efficiency and Compatibility*, Phys. Rev. Lett. **91** (4) 138301 (2003).

11.11 Jonction thermoélectrique

On considère un barreau constitué de deux métaux différents A et B d'épaisseur d en contact thermique. Les métaux sont définis par leur conductivité électrique σ_A ou σ_B , leur conductivité thermique κ_A ou κ_B , et leur coefficient Seebeck ε_A ou ε_B . Ces propriétés peuvent toutes être considérées comme indépendantes de la température. L'extrémité du métal A est en contact avec un bain thermique à haute température et l'extrémité du métal B est en contact avec un bain thermique à basse température ce qui impose une différence de température ΔT à travers le barreau. Une densité de courant électrique \mathbf{j}_q constante traverse le barreau. On mesure une différence de potentiel électrostatique $\Delta\varphi$ entre les extrémités du barreau (fig. 11.3).

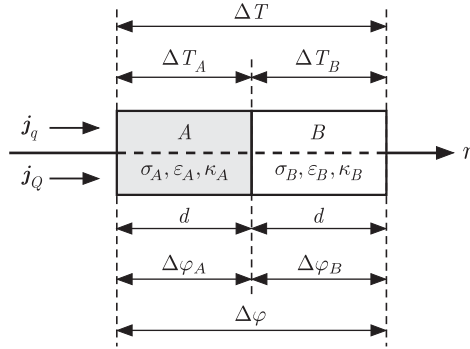


Fig. 11.3 Un courant électrique traverse un barreau formé de deux métaux différents A et B en contact électrique. La figure indique les variations de potentiel électrostatique et de température à travers chaque métal. L'origine de l'axe Or est située à la jonction entre les deux métaux.

Par conservation de la charge électrique en régime stationnaire, la densité de courant électrique \mathbf{j}_q et la densité de courant de chaleur \mathbf{j}_Q sont conservés à la jonction entre les métaux A et B , i.e. $\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_{qA} = \mathbf{j}_{qB}$ et $\mathbf{j}_Q = \mathbf{j}_{QA} = \mathbf{j}_{QB}$. Le courant électrique I qui traverse les métaux A et B est l'intégrale des densités de courant \mathbf{j}_{qA} et \mathbf{j}_{qB} sur la surface A de la section,

$$I = \int_S \mathbf{j}_{qA} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{j}_{qB} \cdot d\mathbf{S}$$

où le vecteur de surface infinitésimale $d\mathbf{S}$ est orienté le long de la densité de courant électrique \mathbf{j}_q . La puissance thermique P_Q exercée sur les métaux A et B est l'intégrale des densités de courant de chaleur \mathbf{j}_{QA} et \mathbf{j}_{QB} sur la surface A de la section,

$$P_Q = \int_S \mathbf{j}_{QA} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{j}_{QB} \cdot d\mathbf{S}$$

Les différences de température ΔT_A et ΔT_B , et les différences de potentiel

électrostatique $\Delta \varphi_A$ et $\Delta \varphi_B$ à travers les métaux A et B sont donnés par,

$$\begin{aligned} \Delta T_A &= \int_{-d}^0 d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_A) & \text{et} & & \Delta T_B &= \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_B) \\ \Delta \varphi_A &= \int_{-d}^0 d\mathbf{r} \cdot (-\nabla \varphi_A) & \text{et} & & \Delta \varphi_B &= \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla \varphi_B) \end{aligned}$$

où le vecteur de longueur infinitésimale $d\mathbf{r}$ est orienté le long de la densité de courant électrique \mathbf{j}_q et de la densité de courant de chaleur \mathbf{j}_Q . La différence de température ΔT et la différence de potentiel électrostatique $\Delta \varphi$ à travers tout le barreau satisfont,

$$\Delta T = \Delta T_A + \Delta T_B \quad \text{et} \quad \Delta \varphi = \Delta \varphi_A + \Delta \varphi_B$$

Les métaux A et B ont une longueur d et une section de surface A . Ainsi,

$$d = \int_{-d}^0 d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad \text{et} \quad A = \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}}$$

où $\hat{\mathbf{r}}$ est le vecteur unitaire orienté dans le sens des aiguilles d'une montre le long de la densité de courant électrique \mathbf{j}_q et de la densité de courant de chaleur \mathbf{j}_Q .

- 1) Exprimer les équations de transport de la charge électrique et de la chaleur (11.95) pour les métaux A et B à la jonction entre les métaux en termes des forces généralisées ∇T_A , ∇T_B , $\nabla \varphi_A$, $\nabla \varphi_B$ et de la température T_{AB} évaluée à la jonction entre les métaux.
- 2) Si l'épaisseur d des métaux est suffisamment petite, les gradients peuvent être considérés comme indépendants de la position. Dans ce cas, intégrer l'équation de transport de la charge électrique entre les extrémités des métaux A et B .
- 3) Dans ce même cas, intégrer l'équation de transport de la chaleur entre les extrémités des métaux A et B .
- 4) En déduire les expressions de ΔT_A et ΔT_B en termes de I , ΔT et des coefficients phénoménologiques.
- 5) En déduire les expressions de $\Delta \varphi_A$ et $\Delta \varphi_B$ en termes de I , ΔT et des coefficients phénoménologiques.
- 6) Déterminer l'expression de $\Delta \varphi$ en termes de T_{AB} , I , ΔT et des coefficients phénoménologiques.

11.12 Effets de transport transverses

Un équation de transport comme la loi d'Ohm (11.74),

$$\nabla \varphi = -\rho \cdot \mathbf{j}_q$$

lie deux vecteurs, qui sont la densité de courant électrique conducteur \mathbf{j}_q et le gradient de potentiel électrique $\nabla \varphi$ par une application linéaire, qui est la résistivité électrique $\boldsymbol{\rho}$. Mathématiquement, un vecteur est un tenseur de rang 1 et une application linéaire entre deux vecteurs est un tenseur de rang 2.

- 1) Montrer que la résistivité électrique $\boldsymbol{\rho}$ peut être décomposée en une somme de la partie symétrique $\boldsymbol{\rho}^s$ et de la partie antisymétrique $\boldsymbol{\rho}^a$.
- 2) Montrer que la partie antisymétrique $\boldsymbol{\rho}^a$ apporte une contribution au transport qui peut être écrite comme,

$$\nabla^a \varphi = -\rho^a (\hat{\mathbf{u}} \times \mathbf{j}_q)$$

où $\nabla^a \varphi$ est la contribution antisymétrique au gradient de potentiel électrique et $\hat{\mathbf{u}}$ est un vecteur unitaire axial.

La décomposition et l'expression de la partie antisymétrique du gradient de potentiel électrique est un résultat général qui s'applique pour toute relation phénoménologique linéaire entre un vecteur densité de courant et un vecteur force généralisée.

11.13 Effet Hall

On considère un conducteur isotrope en présence d'un champ d'induction magnétique \mathbf{B} . La résistivité électrique est un tenseur de rang 2 qui est une fonction du champ d'induction magnétique \mathbf{B} et la loi d'Ohm's s'écrit,

$$\nabla \varphi = -\boldsymbol{\rho}(\mathbf{B}) \cdot \mathbf{j}_q$$

La réversibilité de la dynamique à l'échelle microscopique implique que la transposée du tenseur de résistivité électrique est obtenue en inversant l'orientation du champ d'induction magnétique \mathbf{B} .⁽⁴⁾ Ainsi,

$$\boldsymbol{\rho}^T(\mathbf{B}) = \boldsymbol{\rho}(-\mathbf{B})$$

Ce résultat ne peut pas être établi dans le cadre de la thermodynamique mais requiert l'usage de la physique statistique. En électrodynamique linéaire, si le champ d'induction magnétique \mathbf{B} est appliqué perpendiculairement à la densité de courant électrique conducteur \mathbf{j}_q , montrer que la loi d'Ohm peut s'écrire,

$$\nabla \varphi = -\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{j}_q - \mathcal{H} \mathbf{j}_q \times \mathbf{B}$$

où le premier terme est la loi d'Ohm (11.74) en absence de champ d'induction magnétique et le deuxième terme est l'effet Hall (11.75) dans la direction orthogonale au champ d'induction magnétique \mathbf{B} et à la densité de courant électrique conducteur. Utiliser le résultat établi en sect. 11.12.

⁽⁴⁾ L. D. Landau, E. M. Lifshitz, L.-P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media*, Landau and Lifshitz Course of Theoretical Physics volume 8, Pergamon Press, 3rd edition (2000).

11.14 Transport de chaleur et symétrie cristalline

On considère un cristal de symétrie hexagonale, c'est-à-dire qu'il est invariant sous une rotation d'angle $\pi/6$ autour de l'axe vertical dans le plan horizontal. Cela signifie que les propriétés physiques du cristal sont les mêmes après une telle rotation. Montrer que le tenseur de conductivité thermique symétrique κ s'écrit en composantes comme,

$$\kappa = \begin{pmatrix} \kappa_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{\parallel} \end{pmatrix}$$

où κ_{\parallel} est la conductivité thermique le long de l'axe de rotation vertical et κ_{\perp} est la conductivité thermique dans le plan de rotation horizontal.

11.15 Effet Ettingshausen planaire

Dans ce chapitre, on a examiné plusieurs exemples de densité de courant unidimensionnel qui induisent le gradient d'une grandeur intensive dans une direction perpendiculaire. Ces effets sont appelés du nom des physiciens qui les ont découverts : Righi-Leduc (11.29), Hall (11.75), Nernst (11.85), Ettingshausen (11.80). Le dernier se réfère à un gradient de température induit par une densité de courant électrique orthogonale. Cet effet a été récemment mis en évidence dans un cristal constitué de deux types de porteurs de charges électriques qui présente une forte anisotropie cristalline dans le plan où ont lieu les transport de chaleur et de charge électrique. Aucun champ d'induction magnétique orthogonal n'a besoin d'être appliqué orthogonal à ce plan pour observer cet effet.⁽⁵⁾

Le matériau a deux types de porteurs de charges électriques, les électrons (e) et les trous (h). On suppose qu'il n'y a pas de « réaction chimique » entre les deux. Les propriétés thermoélectriques sont isotropes, c'est-à-dire qu'elles sont identiques dans toutes les directions. Par conséquent, les tenseurs de Seebeck pour les électrons et les trous s'écrivent,

$$\varepsilon_e = \begin{pmatrix} \varepsilon_e & 0 \\ 0 & \varepsilon_e \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \varepsilon_h = \begin{pmatrix} \varepsilon_h & 0 \\ 0 & \varepsilon_h \end{pmatrix}$$

Toutefois, les conductivités varient beaucoup entre deux directions orthogonales. Ainsi, les tenseurs de conductivité s'écrivent,

$$\sigma_e = \begin{pmatrix} \sigma_{e,aa} & 0 \\ 0 & \sigma_{e,bb} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \sigma_h = \begin{pmatrix} \sigma_{h,aa} & 0 \\ 0 & \sigma_{h,bb} \end{pmatrix}$$

⁽⁵⁾ C. Zhou, S. Birner, Y. Tang, K. Heinselman, M. Grayson, *Driving perpendicular Heat Flow : (p × n)-Type Transverse Thermoelectrics for Microscale and Cryogenic Peltier Cooling*, Phys. Rev. Lett. **110**, 227701 (2013).

où les indices a et b dénotent les axes a et b , qui sont des axes cristallins orthogonaux.

On considère un transport de charges électriques le long de l'axe x qui fait un angle θ avec l'axe a . Montrer que la densité de courant électrique \mathbf{j}_q induit une densité de courant de chaleur \mathbf{j}_Q le long de l'axe y . C'est l'effet Ettingshausen planaire. Il peut être établi en utilisant les instructions suivantes :

- 1) Montrer que le tenseur de Seebeck de ce cristal s'écrit, ⁽⁶⁾

$$\boldsymbol{\varepsilon} = (\boldsymbol{\sigma}_e + \boldsymbol{\sigma}_h)^{-1} \cdot (\boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_e + \boldsymbol{\sigma}_h \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_h)$$

- 2) Montrer que le tenseur de Seebeck pour le cristal est diagonal et s'écrit,

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{aa} & 0 \\ 0 & \varepsilon_{bb} \end{pmatrix}$$

où la composante diagonale ε_{aa} est différente de ε_{bb} en général. La matrice est donnée ici pour un repère orienté le long des axes cristallins a et b .

- 3) Ecrire les composantes du tenseur de Seebeck en termes des coordonnées spatiales (x, y) ,

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix}$$

en termes des composantes diagonales ε_{aa} et ε_{bb} du tenseur de Seebeck représenté en termes des coordonnées spatiales (a, b) .

- 4) La densité de courant de chaleur \mathbf{j}_Q est liée à la densité de courant électrique \mathbf{j}_q par,

$$\mathbf{j}_Q = \boldsymbol{\Pi} \cdot \mathbf{j}_q$$

qui est une version locale de l'effet Peltier (11.108). Le tenseur de Peltier est lié au tenseur de Seebeck par,

$$\boldsymbol{\Pi} = T \boldsymbol{\varepsilon}$$

En particulier, pour une densité de courant de électrique $\mathbf{j}_q = j_{q,x} \hat{\mathbf{x}}$, où $\hat{\mathbf{x}}$ est un vecteur unitaire le long de l'axe x , montrer que la composante $j_{Q,y}$ le long de l'axe y de la densité de courant de chaleur $\mathbf{j}_Q = j_{Q,x} \hat{\mathbf{x}} + j_{Q,y} \hat{\mathbf{y}}$, où $\hat{\mathbf{y}}$ est le vecteur unitaire le long de l'axe y , s'écrit,

$$j_{Q,y} = \frac{1}{2} T (\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}) \sin(2\theta) j_{q,x}$$

Ainsi, l'effet Ettingshausen planaire est maximal pour un angle $\theta = \pi/4$.

⁽⁶⁾ S. D. Brechet et J.-Ph. Ansermet, *Heat-driven spin currents on large scales.*, *physica status solidi (RRL)* **5**, (12) 423-425 (2011).

11.16 Structure de Turing

Un milieu biologique est constitué de deux substances 1 et 2 de densités n_1 et n_2 . Ce milieu génère ces deux substances à l'aide de processus caractérisés par des densités de source $\pi_1(n_1, n_2)$ et $\pi_2(n_1, n_2)$. Les substances 1 et 2 peuvent diffuser dans le milieu. Les densités de courant de matière \mathbf{j}_1 et \mathbf{j}_2 satisfont la loi de Fick (11.51),

$$\mathbf{j}_1 = -D_1 \nabla n_1 \quad \text{et} \quad \mathbf{j}_2 = -D_2 \nabla n_2$$

où $D_1 > 0$ et $D_2 > 0$ sont les constantes de diffusion homogènes des substances 1 et 2. Le milieu a un volume fixe, ce qui signifie que son taux d'expansion s'annule, i.e. $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$. Ainsi, les équations de continuité pour les substances 1 et 2 s'écrivent,

$$\dot{n}_1 + \nabla \cdot \mathbf{j}_1 = \pi_1(n_1, n_2) \quad \text{et} \quad \dot{n}_2 + \nabla \cdot \mathbf{j}_2 = \pi_2(n_1, n_2)$$

A l'équilibre, on suppose que le système est homogène et caractérisé par les densités n_{01} et n_{02} des substances 1 et 2. Dans le voisinage de l'équilibre, les densités de source de matière $\pi_1(n_1, n_2)$ et $\pi_2(n_1, n_2)$ s'écrivent au premier ordre en termes des perturbations de densité $\Delta n_1 = n_1 - n_{01}$ et $\Delta n_2 = n_2 - n_{02}$ par,

$$\begin{aligned} \pi_1(n_1, n_2) &= \Omega_{11} \Delta n_1 + \Omega_{12} \Delta n_2 \\ \pi_2(n_1, n_2) &= \Omega_{21} \Delta n_1 + \Omega_{22} \Delta n_2 \end{aligned}$$

où les coefficients $\Omega_{11}, \Omega_{12}, \Omega_{21}, \Omega_{22}$ s'écrivent,

$$\Omega_{11} = \frac{\partial \pi_1}{\partial n_1} \quad \Omega_{12} = \frac{\partial \pi_1}{\partial n_2} \quad \Omega_{21} = \frac{\partial \pi_2}{\partial n_1} \quad \Omega_{22} = \frac{\partial \pi_2}{\partial n_2}$$

Pour rester dans le cadre de la phénoménologie des processus irréversibles, on fait ici l'hypothèse que les processus qui génèrent les substances 1 et 2 sont les deux réactions chimiques $1 \xrightarrow{a} 2$ et $2 \xrightarrow{b} 1$ décrites par les coefficients stœchiométriques $\nu_{a1} = -1$, $\nu_{a2} = 1$, $\nu_{b1} = 1$, $\nu_{b2} = -1$ et les densités de taux de réaction ω_a et ω_b . On suppose que la température T et les potentiels chimiques μ_1 et μ_2 sont homogènes, i.e. $\nabla T = \mathbf{0}$ et $\nabla \mu_1 = \nabla \mu_2 = \mathbf{0}$. Analyser l'évolution des perturbations de densité Δn_1 et Δn_2 en utilisant les instructions suivantes :

- 1) Exprimer les coefficients $\Omega_{11}, \Omega_{12}, \Omega_{21}, \Omega_{22}$ en termes de la densité totale $n = n_1 + n_2$, des perturbations de densité Δn_1 et Δn_2 , de la température T et du scalaire $W \geq 0$, qui est une combinaison linéaire des éléments de matrice d'Onsager L_{aa}, L_{ab}, L_{ba} et L_{bb} . Commencer en utilisant le deuxième principe, i.e. $\pi_s \geq 0$, et la relation (8.68) pour un mélange de gaz parfaits.
- 2) Déterminer les équations d'évolution temporelles des perturbations de densité Δn_1 et Δn_2 .
- 3) Montrer que sous les conditions imposées en 1) la relation,

$$\begin{pmatrix} \Delta n_1(t) \\ \Delta n_2(t) \end{pmatrix} = e^{\lambda t} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \varphi) \begin{pmatrix} \Delta n_1(0) \\ \Delta n_2(0) \end{pmatrix}$$

est une solution des équations d'évolution temporelle couplées où $\lambda < 0$.

11.17 Ultramicroélectrodes

En électrochimie, le courant électrique qu'on observe est dû essentiellement à la diffusion des ions dans l'électrolyte parce que le champ électrique est écranté par l'électrolyte, sauf au voisinage immédiat des électrodes. Il a été constaté que ces courants conductifs peuvent être évités en utilisant de très petites électrodes appelées des **ultramicroélectrodes**.^{(7) (8) (9)} On décrit le fonctionnement de ces microélectrodes dans le référentiel de l'électrolyte, i.e. $\mathbf{v} = \mathbf{0}$. Afin de comprendre comment les densités de courant conductif varient avec la taille de l'électrode, on considère une électrode sphérique et une densité de courant conductif de matière de symétrie sphérique, $\mathbf{j}_A = j_{Ar} \hat{\mathbf{r}} \equiv j_r \hat{\mathbf{r}}$. Montrer que lorsque le système atteint un état stationnaire, la densité de courant conductif de matière n'est pas nul. L'analyse du comportement transitoire montrerait que l'état stationnaire est atteint plus rapidement lorsque l'électrode est plus petite.⁽¹⁰⁾ En coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) , compte tenu de la symétrie sphérique de la densité de courant de matière, i.e. $\partial/\partial\theta = 0$ et $\partial/\partial\phi = 0$, l'équation de diffusion de la matière (11.54) pour un soluté de concentration $c(r, t)$ s'écrit,

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right)$$

Les conditions au bord sont,

$$c(r > r_0, t = 0) = c^* \quad \text{et} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} c(r, t) = c^*$$

où c^* est la concentration très loin de l'électrode et r_0 est le rayon de électrode. D'après la relation (11.51), la densité scalaire de courant conductif de matière j_r qui caractérise cette électrode est,

$$j_r(r_0, t) = -D \left. \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0}$$

Etablir les résultats suivants :

- 1) L'équation de diffusion exprimée en termes de la fonction $w(r, t) = r c(r, t)$ a la structure d'une équation de diffusion où la coordonnée sphérique r joue un rôle analogue à une coordonnée cartésienne.
- 2) L'équation de diffusion,

$$\frac{\partial w(r, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w(r, t)}{\partial r^2}$$

⁽⁷⁾ K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Osteryoung, *Linear sweep voltammetry at very small stationary disk electrodes*, J. Electroanal. Chem. **171**, 219-230 (1984).

⁽⁸⁾ M. Fleischmann, S. Pons, *The behavior of microdisk and microring electrodes*, J. Electroanal. Chem. **222**, 107-115 (1987).

⁽⁹⁾ A. M. Bond, K. B. Oldham, C. G. Zoski, *Steady-state voltammetry*, Analytica Chimica Acta, **216**, 177-230 (1989).

⁽¹⁰⁾ J. Heinze, *Ultramicroelectrodes in Electrochemistry*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32**, 1268-1288 (1993).

admet comme solution,

$$w(r, t) = B \int_{\nu_0}^{\nu} \exp(-\nu'^2) d\nu' \quad \text{où} \quad \nu = \frac{r}{2\sqrt{Dt}}$$

et B est une grandeur à déterminer. D'abord, écrire $w(r, t) = f(\eta)$ où la variable η est une fonction sans dimension de r et t qui s'écrit,

$$\eta(r, t) = \frac{r^2}{Dt}$$

- 3) Dans la limite où le rayon de l'électrode est négligeable, i.e. $r = 0$, la densité scalaire de courant conductif de matière s'écrit,

$$j_r(0, t) = \frac{B}{8\sqrt{Dt}^{3/2}}$$

- 4) Après un comportement transitoire, la densité scalaire de courant conductif de matière atteint une valeur stationnaire,

$$j_r(r_0, \infty) = -\frac{Dc^*}{r_0}$$

11.18 Effusivité

Deux longs blocs constitués de matériaux homogènes différents sont à des températures T_1 et T_2 lorsqu'ils ont mis en contact l'un avec l'autre. L'interface atteint rapidement une température T_0 qui s'écrit,

$$T_0 = \frac{E_1 T_1 + E_2 T_2}{E_1 + E_2}$$

où $E_1 = \sqrt{\kappa_1 c_1} > 0$ et $E_2 = \sqrt{\kappa_2 c_2} > 0$ sont appelées les **effusivités** des matériaux 1 et 2, κ_1 et κ_2 sont les conductivités thermiques et c_1 et c_2 sont les chaleurs spécifiques par unité de volume des deux matériaux. Si le matériau 1 est très chaud, mais qu'il a une conductivité thermique κ_1 et une chaleur spécifique par unité de volume c_1 faibles, et qu'au contraire le matériau 2 a une conductivité thermique κ_2 et une chaleur spécifique par unité de volume c_2 importantes, alors la température de l'interface T_0 sera presque T_2 , i.e. le matériau 2 ne « ressent pas la chaleur » du matériau 1. Etablir ce résultat en utilisant les instructions suivantes :

- 1) On considère un axe x normal à interface avec $x = 0$ à l'interface, $x < 0$ dans le matériau 1 et $x > 0$ dans le matériau 2. Soient $T_1(x, t)$ et $T_2(x, t)$ les solutions de l'équation de diffusion de la chaleur (11.35) dans les matériaux 1 et 2. Déterminer les conditions au bord sur $T_1(x, t)$ et $T_2(x, t)$ à l'interface.

- 2) En utilisant une démarche qui est analogue à celle présentée en sect.11.17, montrer que les solutions générales pour les profils de température $T_1(x, t)$ et $T_2(x, t)$ s'écrivent,

$$\begin{aligned} T_1(x, t) &= C_1 + D_1 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_1 t}}\right) & \text{où} & \quad x \leq 0 \\ T_2(x, t) &= C_2 + D_2 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_2 t}}\right) & \text{où} & \quad x \geq 0 \end{aligned}$$

où $\operatorname{erf}(\nu)$ est la fonction d'erreur définie comme,

$$\operatorname{erf}(\nu) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\nu \exp(-s^2) ds$$

et C_1, C_2, D_1 et D_2 sont des coefficients constants.

- 3) Utiliser les conditions au bord pour déterminer ces coefficients en termes des températures T_0, T_1 et T_2 . Montrer que la température T_0 est donnée par la relation écrite en termes des effusivités juste après que les deux blocs aient atteint une température commune à l'interface.