

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).

11.1 Solution

Pour montrer que le profil de température $T(x, t)$ est une solution de l'équation de diffusion de la chaleur (11.37), on doit calculer les dérivées partielles de cette fonction. La dérivée partielle de la température T par rapport au temps t est donnée par,

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C}{\sqrt{t}} \right) \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) + \frac{C}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) \right) \\ &= -\frac{C}{2t^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) + \frac{C x^2}{4\lambda t^{5/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) \end{aligned}$$

La dérivée partielle première de la température T par rapport à la position x s'écrit,

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{C}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) \right) = -\frac{C x}{2\lambda t^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right)$$

ce qui implique que le produit de λ et de la dérivée partielle seconde de la température T par rapport à la position x est donnée par,

$$\begin{aligned} \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= \lambda \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \\ &= -\lambda \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C x}{2\lambda t^{3/2}} \right) \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) - \lambda \frac{C x}{2\lambda t^{3/2}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) \right) \\ &= -\frac{C}{2t^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) + \frac{C x^2}{4\lambda t^{5/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) \end{aligned}$$

Ainsi, on trouve que les expressions pour $\partial T/\partial t$ et $\lambda \partial^2 T/\partial x^2$ sont identiques, ce qui établit que le profil de température $T(x, t)$ 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).

11.2 Solution

Pour montrer que le profil de température $T(x, t)$ est une solution de l'équation de diffusion de la chaleur (11.37), on doit calculer les dérivées partielles de cette fonction. La dérivée partielle de la température T par rapport au temps t est donnée par,

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \Delta T \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\cos\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) \right) \\ &= -\omega \Delta T \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \sin\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) \\ &= -\frac{2\lambda \Delta T}{d^2} \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \sin\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) \end{aligned}$$

La dérivée partielle première de la température T par rapport à la position x s'écrit,

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\Delta T \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \cos\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) \right) \\ &= -\frac{\Delta T}{d} \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \left(\cos\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) - \sin\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) \right) \end{aligned}$$

ce qui implique que le produit de λ et de la dérivée partielle seconde de la température T par rapport à la position x est donnée par,

$$\begin{aligned}\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= \lambda \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \\ &= -\frac{\lambda \Delta T}{d} \frac{\partial}{\partial x} \left(\exp\left(-\frac{x}{d}\right) \left(\cos\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) - \sin\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) \right) \right) \\ &= \frac{\lambda \Delta T}{d^2} \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \left(\cos\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) - \sin\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) \right. \\ &\quad \left. - \sin\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) - \cos\left(\omega t - \frac{x}{d}\right) \right) \\ &= -\frac{2\lambda \Delta T}{d^2} \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \sin\left(\omega t - \frac{x}{d}\right)\end{aligned}$$

Ainsi, on trouve que les expressions pour $\partial T/\partial t$ et $\lambda \partial^2 T/\partial x^2$ sont identiques, ce qui établit que le profil de température $T(x, t)$ est une solution de l'équation de diffusion de la chaleur (11.37).

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.

11.3 Solution

Dans le référentiel du conducteur électrique, i.e. $\mathbf{v} = \mathbf{0}$, et en absence de contrainte mécanique exercée sur le métal, i.e. $\pi_u = 0$, l'équation de continuité pour l'énergie interne (10.43) se réduit à,

$$\partial_t u + \nabla \cdot \mathbf{j}_u = 0$$

D'après la relation (11.33),

$$\partial_t u = c \partial_t T$$

Compte tenu de la relation (11.102) et de la définition (11.104) du coefficient Thomson, la relation (11.100) devient,

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_u = -\kappa \nabla^2 T + \tau \mathbf{j}_q \cdot \nabla T - \frac{\mathbf{j}_q^2}{\sigma} \quad (11.1)$$

Ainsi, on obtient l'équation de la chaleur,

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

Elle contient un terme de source de chaleur, constitué d'un effet Thomson et d'un effet Joule.

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.

11.4 Solution

Dans le référentiel du fil, i.e. $\mathbf{v} = \mathbf{0}$, en absence de contrainte mécanique exercée sur le métal, i.e. $\pi_u = 0$, et dans un état stationnaire, i.e. $\dot{u} = 0$, l'équation de continuité de l'énergie interne (10.43) impose la condition,

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_u = 0$$

En négligeant l'effet Thomson, i.e. $\nabla \varepsilon = \mathbf{0}$, la relation (11.100) se réduit à,

$$\kappa \nabla^2 T = - \frac{j_q^2}{\sigma}$$

où

$$\nabla^2 T = \partial_x^2 T \hat{\mathbf{x}} \quad \text{et} \quad \mathbf{j}_q = \frac{I}{\pi r^2} \hat{\mathbf{x}}$$

Ainsi,

$$\partial_x^2 T = - \frac{I^2}{\pi^2 r^4 \kappa \sigma}$$

La primitive de cette équation par rapport à x est,

$$\partial_x T = - \frac{I^2}{\pi^2 r^4 \kappa \sigma} x + A$$

où A est une constante. La primitive de cette deuxième équation par rapport à x est alors,

$$T(x) = - \frac{1}{2} \frac{I^2}{\pi^2 r^4 \kappa \sigma} x^2 + Ax + B$$

où B est une constante. Les constantes sont déterminées par les conditions aux bord sur la température,

$$T(0) = T(L) = T_0$$

ce qui implique que,

$$A = \frac{1}{2} \frac{I^2 L}{\pi^2 r^4 \kappa \sigma} \quad \text{et} \quad B = T_0$$

Ainsi,

$$T(x) = \frac{1}{2} \frac{I^2}{\pi^2 r^4 \kappa \sigma} x(L-x) + T_0$$

A l'aide de la définition de la résistance électrique $R(L)$ d'un fil de résistivité $\rho = 1/\sigma$, de longueur L et de section d'aire $A = \pi r^2$,

$$R = \rho \frac{L}{A} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{\pi r^2}$$

le profil de température est donné par,

$$T(x) = \frac{R I^2}{\kappa L A} \frac{1}{2} x(L-x) + T_0$$

Il est maximal pour $x = L/2$ au milieu du fil.

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 maintenue 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.

11.5 Solution

Dans le référentiel du fil, i.e. $\mathbf{v} = \mathbf{0}$, en absence de contrainte mécanique exercée sur le métal, i.e. $\pi_u = 0$, et dans un état stationnaire, i.e. $\dot{u} = 0$, l'équation de continuité de l'énergie interne (10.43) impose la condition,

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_u = 0$$

Ainsi, la densité de puissance (11.103) se réduit à,

$$\mathbf{j}_q \cdot \left(\tau \nabla T - \frac{\mathbf{j}_q}{\sigma} \right) = 0$$

Elle doit être satisfaite pour toute densité de courant électrique conductif \mathbf{j}_q . Ainsi,

$$\nabla T = \frac{\mathbf{j}_q}{\sigma \tau}$$

D'après la relation (11.22), le gradient de température est donné par,

$$\nabla T = \frac{T(x) - T_0}{x} \hat{\mathbf{x}}$$

La densité de courant électrique conductif \mathbf{j}_q s'écrit,

$$\mathbf{j}_q = \frac{I}{\pi r^2} \hat{\mathbf{x}}$$

où I est le courant électrique. Ainsi,

$$T(x) = T_0 + \frac{I}{\pi r^2 \sigma \tau} x$$

À l'extrémité droite, i.e. $x = L$, la température est,

$$T(L) = T_0 + \frac{LI}{\pi r^2 \sigma \tau}$$

La résistance électrique $R(L)$ du fil de résistivité $\rho = 1/\sigma$, de longueur L et de section d'aire $A = \pi r^2$ est donnée par,

$$R(L) = \rho \frac{L}{A} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{\pi r^2}$$

Par conséquent, la température à l'extrémité droite s'écrit,

$$T(L) = T_0 + \frac{R(L)I}{\tau}$$

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,

$$\partial_x T_1 = - \frac{\kappa}{h^2 c_1 v_1} (T_1 - T_2)$$

$$\partial_x T_2 = \frac{\kappa}{h^2 c_2 v_2} (T_1 - T_2)$$

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,

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

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

11.6 Solution

- 1) D'après la relation (10.101), vu qu'il n'y a pas de densité de courant de liquide à travers la paroi, i.e. $\mathbf{j}_C = \mathbf{0}$, la densité de courant de chaleur \mathbf{j}_Q à travers la paroi est égale à la densité de courant d'énergie interne \mathbf{j}_{u2} , qui est l'opposé de la densité d'énergie interne \mathbf{j}_{u1} due à la conservation d'énergie,

$$\mathbf{j}_Q = -\mathbf{j}_{u1} = \mathbf{j}_{u2}$$

Etant donné que le flux de liquide est uniforme dans les deux tubes, il n'y a pas de dilatation du fluide, i.e. $\nabla \cdot \mathbf{v}_1 = \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = 0$. De plus, en absence de contrainte mécanique exercée sur le liquide, i.e. $\pi_{u1} = \pi_{u2} = 0$, les équations de continuité de l'énergie interne (10.43) pour le liquide dans les tubes 1 et 2 peut être écrit comme,

$$\dot{u}_1 = -\nabla \cdot \mathbf{j}_{u1} = \nabla \cdot \mathbf{j}_Q$$

$$\dot{u}_2 = -\nabla \cdot \mathbf{j}_{u2} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_Q$$

Les densités d'énergie interne u_1 et u_2 sont écrites en termes des températures T_1 et T_2 des liquides comme,

$$u_1 = c_1 T_1 \quad \text{et} \quad u_2 = c_2 T_2$$

Dans un état stationnaire, les dérivées temporelles des densités d'énergie interne s'annulent, i.e. $\partial_t u_1 = \partial_t u_2 = 0$. Ainsi, à l'aide de la relation (10.18) pour les densités d'énergies internes u_1 et u_2 dans le cas particulier de flux uniformes de liquide de vitesses $\mathbf{v}_1 = v_1 \hat{\mathbf{x}}$ et $\mathbf{v}_2 = -v_2 \hat{\mathbf{x}}$, on obtient,

$$\dot{u}_1 = \partial_t u_1 + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla u_1 = v_1 \partial_x u_1 = c_1 v_1 \partial_x T_1$$

$$\dot{u}_2 = \partial_t u_2 + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla u_2 = -v_2 \partial_x u_2 = -c_2 v_2 \partial_x T_2$$

D'après l'équation (10.104) pour une section infinitésimale de de paroi de volume dV , de section infinitésimale d'aire dA et d'épaisseur h , la puissance thermique est donnée par,

$$P_Q = -dV \nabla \cdot \mathbf{j}_Q = -h dA \nabla \cdot \mathbf{j}_Q$$

Compte tenu de la loi de Fourier discrète (11.21), où la longueur caractéristique du transfert de chaleur ℓ est l'épaisseur h de la paroi, la divergence de la densité de courant de chaleur \mathbf{j}_Q s'écrit,

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_Q = -\frac{P_Q}{h dA} = -\frac{\kappa}{h^2} (T_1 - T_2)$$

Ainsi, les dérivées spatiales des températures sont données par,

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

2) Compte tenu des dérivées spatiales des températures, on a,

$$\partial_x j = \partial_x (c_1 v_1 T_1 + c_2 v_2 T_2) = c_1 v_1 \partial_x T_1 + c_2 v_2 \partial_x T_2 = 0$$

ce qui implique que la densité de courant de chaleur convective j est homogène.

3) La différence entre les dérivées spatiales des températures s'écrit,

$$\partial_x (T_1 - T_2) = -\frac{1}{d} (T_1 - T_2)$$

où la longueur d'amortissement d est donnée par,

$$\frac{1}{d} = \frac{\kappa}{h^2 c_1 v_1} + \frac{\kappa}{h^2 c_2 v_2} = \frac{\kappa}{h^2} \left(\frac{c_1 v_1 + c_2 v_2}{c_1 v_1 c_2 v_2} \right)$$

Ainsi, la différence de température $\Delta T(x) = T_1(x) - T_2(x)$ décroît exponentiellement,

$$\Delta T(x) = \Delta T(0) \exp\left(-\frac{x}{d}\right)$$

4) La densité de courant de chaleur convective j peut être écrite comme,

$$\begin{aligned} j &= c_1 v_1 T_1(x) + c_2 v_2 \left(T_1(x) - \Delta T(0) \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \right) \\ j &= c_1 v_1 \left(T_2(x) + \Delta T(0) \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \right) + c_2 v_2 T_2(x) \end{aligned}$$

Ainsi, les profils de température sont donnés par,

$$\begin{aligned} T_1(x) &= \frac{1}{c_1 v_1 + c_2 v_2} \left(j + c_2 v_2 \Delta T(0) \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \right) \\ T_2(x) &= \frac{1}{c_1 v_1 + c_2 v_2} \left(j - c_1 v_1 \Delta T(0) \exp\left(-\frac{x}{d}\right) \right) \end{aligned}$$

- 5) Pour un transfert de chaleur qui a lieu sur une distance suffisamment courte, i.e. au premier ordre en x/d , les profils de température se réduisent à,

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

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

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.

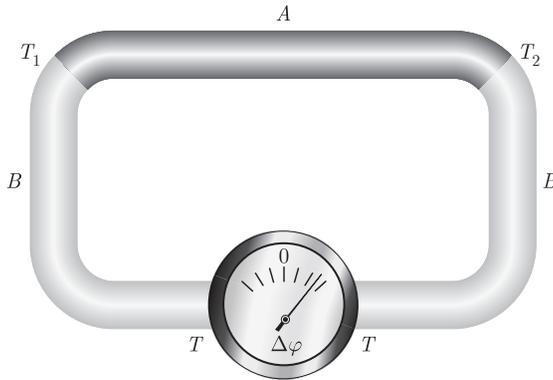


Fig. 11.1 Un voltmètre détecte la chute de tension aux extrémités d'un circuit composé d'un fil de métal B , d'un fil de métal A et d'un autre fil de métal B . Les jonctions entre les fils sont à température T_1 et T_2 comme indiqué. Les deux bornes du voltmètre sont à température T .

- 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 .

11.7 Solution

- 1) Par définition, la densité de courant d'électrons est nulle dans un voltmètre, i.e. $\mathbf{j}_e = \mathbf{0}$. Par conséquent, la seconde relation phénoménologique (11.92) appliquée aux métaux A et B s'exprime comme,

$$\begin{aligned}\nabla \bar{\mu}_A &= -q_e \varepsilon_A \nabla T_A \\ \nabla \bar{\mu}_B &= -q_e \varepsilon_B \nabla T_B\end{aligned}$$

L'intégration des relations phénoménologiques le long des fils de métaux A et B s'écrit,

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_l &= \int d\mathbf{r} \cdot \nabla \bar{\mu}_B = -q_e \varepsilon_B \int d\mathbf{r} \cdot \nabla T_B = -q_e \varepsilon_B \int_T^{T_1} dT' \\ \bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1 &= \int d\mathbf{r} \cdot \nabla \bar{\mu}_A = -q_e \varepsilon_A \int d\mathbf{r} \cdot \nabla T_A = -q_e \varepsilon_A \int_{T_1}^{T_2} dT' \\ \bar{\mu}_r - \bar{\mu}_2 &= \int d\mathbf{r} \cdot \nabla \bar{\mu}_B = -q_e \varepsilon_B \int d\mathbf{r} \cdot \nabla T_B = -q_e \varepsilon_B \int_{T_2}^T dT'\end{aligned}$$

- 2) Le potentiel chimique μ_e des électrons ne dépend que de la température, qui est la même aux bornes « g » et « d » du voltmètre. Par conséquent, le potentiel chimique des électrons est le même aux bornes,

$$\mu_l = \mu_r$$

En utilisant la définition du potentiel électrochimique aux bornes du voltmètre,

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_l &= \mu_l + q_e \varphi_l \\ \bar{\mu}_r &= \mu_r + q_e \varphi_r\end{aligned}$$

la différence de potentiel électrochimique aux bornes du voltmètre s'exprime comme,

$$\Delta \varphi = \varphi_r - \varphi_l = \frac{1}{q_e} (\bar{\mu}_r - \bar{\mu}_l)$$

En substituant les trois expressions des différences de potentiel électrochimique dans l'expressions précédente, on obtient,

$$\begin{aligned}\Delta \varphi &= -\varepsilon_B (T_1 - T) - \varepsilon_B (T - T_2) - \varepsilon_A (T_2 - T_1) \\ &= (\varepsilon_B - \varepsilon_A) (T_2 - T_1)\end{aligned}$$

- 3) En dérivant l'expression précédente par rapport à la température variable T_2 , on obtient l'expression du pouvoir thermoélectrique,

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

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 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.

11.8 Solution

Dans l'expérience considérée, la densité de courant électrique conducteur est $\mathbf{j}_q = q_e \mathbf{j}_e$ et il n'y a pas d'effet chimique, i.e. $\nabla \mu_e = 0$, ce qui implique que $\nabla \bar{\mu}_e = q_e \nabla \varphi$ d'après la relation (11.93) vu que la charge électrique q_e est une constante. Ainsi, les équations (11.95) de transport d'écrivent,

$$\begin{cases} \mathbf{j}_q = -\sigma \varepsilon \nabla T - \sigma \nabla \varphi \\ \mathbf{j}_Q = -\kappa \nabla T + T \varepsilon \mathbf{j}_q \end{cases}$$

Une résistivité adiabatique est mesurée en absence de densité de courant de chaleur, i.e. $\mathbf{j}_Q = \mathbf{0}$ (sect. 11.4.9). Ainsi, la deuxième équation de transport implique que la température est donnée par,

$$\nabla T = \frac{\varepsilon}{\kappa} T \mathbf{j}_q$$

Par conséquent, d'après la première équation de transport, la densité de courant électrique conducteur s'écrit,

$$\mathbf{j}_q = -\sigma \nabla \varphi - \sigma \frac{\varepsilon^2}{\kappa} T \mathbf{j}_q$$

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

La conductivité isotherme σ est l'inverse de la résistivité isotherme ρ , i.e. $\sigma = 1/\rho$. Par conséquent, compte tenu de la définition (11.81) de la résistivité adiabatique ρ_{ad} , le gradient de potentiel électrique est donné par,

$$\nabla\varphi = -\rho \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{\rho\kappa} T \right) \mathbf{j}_q = -\rho_{\text{ad}} \mathbf{j}_q$$

ce qui implique que la résistivité adiabatique ρ_{ad} s'écrit en termes de la résistivité isotherme comme,

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

Harman suggère de déterminer la résistivité ρ dans le même échantillon en utilisant un courant alternatif de fréquence suffisamment élevée pour qu'aucun gradient de température n'ait le temps de se former durant chaque demi-période du courant. Alors le rapport $(\varepsilon^2/\rho\kappa) T$ peut être déduit des mesures des résistivités ρ et ρ_{ad} . Ce rapport est appelé le coefficient ZT du matériau, c'est le facteur de mérite qui caractérise la production d'énergie thermoélectrique des matériaux. Comme alternative à une haute fréquence, une méthode transitoire a été suggérée,⁽²⁾ et des corrections pour des conditions de mesure non-adiabatiques dans un état stationnaire ont aussi été analysées.⁽³⁾

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.

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

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

⁽²⁾ E. E. Castillo, C. L. Hapenciuc, and Th. Borca-Tasciuc, *Thermoelectric characterization by transient Harman method under non-ideal contact and boundary conditions*, Rev. Sci. Instruments **81**, 033902 (2010).

⁽³⁾ I.-J. Roh, Y. G. Lee, M.-S. Kang, J.-U. Lee, S.-H. Baek, S. K. Kim, B.-K. Ju, D.-B. Hyun, J.-S. Kim, B. Kwon, *Harman Measurements for Thermoelectric Materials and Modules under Non-Adiabatic Conditions*, Scientific Reports, **6**, 39131 (2016).

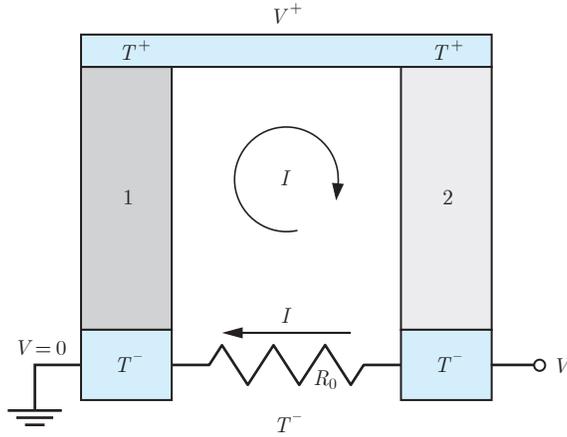


Fig. 11.2 Un générateur Peltier a une charge représentée par la résistance R_0 reliée aux bornes. V est la tension entre les bornes. Le pont électrique à V^+ n'est pas accessible à l'utilisateur. Les régions notées 1 et 2 représentent les deux matériaux thermoélectriques. Les régions notées T^+ et T^-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

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. $\mathbf{j}_{q1} = \mathbf{j}_{q2}$. Le courant électrique I traversant les matériaux 1 et 2 sont donnés par l'intégrale des densités de courant électrique \mathbf{j}_{q1} et \mathbf{j}_{q2} sur la surface A de la section,

$$I = \int_S \mathbf{j}_{q1} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{j}_{q2} \cdot d\mathbf{S}$$

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, ⁽⁴⁾

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

11.9 Solution

- 1) Afin de déterminer la puissance thermique P'_Q lorsqu'aucun courant électrique ne circule dans le circuit, i.e. $\mathbf{j}_{q_1} = \mathbf{j}_{q_2} = \mathbf{0}$, on intègre les équations de transport sur le volume V . Les intégrales sur le volume sont le produit des intégrales sur la section d'aire A et des intégrales sur la longueur d des matériaux thermoélectriques,

$$\int_S (-\mathbf{j}'_{Q_1}) \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \kappa_1 \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \nabla T_1 \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}}$$

$$\int_S \mathbf{j}'_{Q_2} \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \kappa_2 \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_2) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}}$$

⁽⁴⁾ H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer (2010).

ce qui se réduit à,

$$P'_{Q_1} = \kappa_1 \frac{A}{d} \Delta T \quad P'_{Q_2} = \kappa_2 \frac{A}{d} \Delta T$$

Ainsi, la puissance thermique totale est donnée par,

$$P'_Q = P'_{Q_1} + P'_{Q_2} = (\kappa_1 + \kappa_2) \frac{A}{d} \Delta T$$

- 2) Si les températures des sources chaude et froide sont égales, i.e. $T^+ = T^-$, les gradients de température s'annulent, i.e. $\nabla T_1 = \nabla T_2 = \mathbf{0}$, ce qui implique qu'il n'y a pas d'effet thermoélectrique. Les intégrales des équations de transport de la charge électrique sur le volume sont le produit des intégrales sur la section d'aire A et des intégrales sur la longueur d des matériaux thermoélectriques,

$$\int_S (-\mathbf{j}_{q_1}) \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \sigma_1 \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_1 \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}}$$

$$\int_S (-\mathbf{j}_{q_2}) \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} = -\sigma_2 \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla \varphi_2) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}}$$

Etant donné que la résistance de charge est infinie, i.e. $R_0 = \infty$, le courant électrique utilisé pour la mesure de la résistance du dispositif circule dans la direction opposée, $I \rightarrow -I$ compte tenu de la condition $V^+ < V$. Dans ce cas, les équations de transport de la charge électrique intégrées sur le volume se réduisent à,

$$I = \sigma_1 \frac{A}{d} \Delta \varphi_1 = \sigma_1 \frac{A}{d} V^+$$

$$I = -\sigma_2 \frac{A}{d} \Delta \varphi_2 = -\sigma_2 \frac{A}{d} (V^+ - V)$$

La différence de potentiel électrique entre les extrémités des matériaux thermoélectriques 1 et 2 branchés en série est donnée par,

$$V = \Delta \varphi_1 - \Delta \varphi_2 = I \frac{d}{A} \left(\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} \right) = I \frac{2d}{A} \frac{1}{\sigma}$$

où σ est la conductivité effective des deux matériaux thermoélectriques. Etant donné que la résistivité électrique ρ est l'inverse de la conductivité électrique effective ρ ,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} \right)$$

Ainsi, la différence de potentiel électrique entre les extrémités des matériaux thermoélectriques s'écrit,

$$V = \rho \frac{2d}{A} I = RI$$

où $2d$ est la longueur effective deux deux matériaux de longueur d chacun, de section d'aire A , branchés en série, et R est leur résistance effective. Ainsi,

$$R = \rho \frac{2d}{A} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} \right) \frac{2d}{A}$$

- 3) Les intégrales des équations de transport de la charge électrique sur le volume sont le produit des intégrales sur la section d'aire A et des intégrales sur la longueur d des matériaux thermoélectriques,

$$\begin{aligned} \int_S \mathbf{j}_{q_1} \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} &= -\sigma_1 \varepsilon_1 \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \nabla T_1 \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad - \sigma_1 \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_1 \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ \int_S \mathbf{j}_{q_2} \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} &= \sigma_2 \varepsilon_2 \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_2) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad + \sigma_2 \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla \varphi_2) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \end{aligned}$$

Les équations de transport de la charge électrique intégrées sur le volume se réduisent à,

$$\begin{aligned} I &= -\sigma_1 \varepsilon_1 \frac{A}{d} \Delta T - \sigma_1 \frac{A}{d} V^+ \\ I &= \sigma_2 \varepsilon_2 \frac{A}{d} \Delta T + \sigma_2 \frac{A}{d} (V^+ - V) \end{aligned}$$

La loi d'Ohm pour la résistance de charge s'écrit,

$$V = R_0 I$$

Compte tenu de cette relation qui caractérise les propriétés électriques de la résistance de charge, les équations de transport de la charge électrique peuvent être mise sous la forme suivante,

$$\begin{aligned} V^+ &= -\frac{1}{\sigma_1} \left(\frac{d}{A} I - \sigma_1 \varepsilon_1 \Delta T \right) \\ V^+ &= \frac{1}{\sigma_2} \left(\left(\frac{d}{A} + \sigma_2 R_0 \right) I - \sigma_2 \varepsilon_2 \Delta T \right) \end{aligned}$$

ce qui implique que le courant électrique est donné par,

$$I = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\left(\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} \right) \frac{d}{A} + R_0} \Delta T = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{R + R_0} \Delta T$$

Ce résultat pour le courant I est cohérent avec l'expression du courant obtenue en analysant la boucle de Seebeck (sect. 11.6.1), qui est équivalent à un générateur Peltier (fig. 11.2) pour lequel la résistance de charge est mise à zéro, i.e. $R_0 = 0$.

- 4) Afin de déterminer la puissance thermique P_Q qui entre à travers la plaque chaude à température T^+ , on intègre les équations de transport de la chaleur sur le volume V . Les intégrales sur le volume sont le produit des intégrales sur la section d'aire A et des intégrales sur la longueur d des matériaux thermoélectriques,

$$\begin{aligned} \int_S (-\mathbf{j}_{Q_1}) \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} &= \kappa_1 \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \nabla T_1 \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad - T^+ \varepsilon_1 \int_S \mathbf{j}_{q_1} \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ \int_S \mathbf{j}_{Q_2} \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} &= \kappa_2 \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_2) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad + T^+ \varepsilon_2 \int_S \mathbf{j}_{q_2} \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} \end{aligned}$$

qui se réduit à,

$$\begin{aligned} P_{Q_1} &= \kappa_1 \frac{A}{d} \Delta T - T^+ \varepsilon_1 I \\ P_{Q_2} &= \kappa_2 \frac{A}{d} \Delta T + T^+ \varepsilon_2 I \end{aligned}$$

et implique que,

$$P_Q = P_{Q_1} + P_{Q_2} = (\kappa_1 + \kappa_2) \frac{A}{d} \Delta T + T^+ (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) I$$

Par conséquent, le rendement η pour une résistance de charge R_0 est donné par,

$$\eta = \frac{R_0 I^2}{P_Q} = \frac{R_0 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 \Delta T^2}{(R + R_0)^2}}{(\kappa_1 + \kappa_2) \frac{A}{d} \Delta T + T^+ (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 \frac{\Delta T}{R + R_0}}$$

qui peut être mis sous la forme,

$$\eta = \frac{\Delta T}{T^+} \frac{\frac{R_0}{R}}{\frac{(\kappa_1 + \kappa_2)}{T^+ (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2} \left(\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} \right) \left(1 + \frac{R_0}{R} \right)^2 + \left(1 + \frac{R_0}{R} \right)}$$

A l'aide de la définition du coefficient $\zeta > 0$, de la différence de température $\Delta T = T^+ - T^- > 0$ et du rapport $r = 1 + R_0/R > 0$, le rendement se réduit à,

$$\eta = \left(1 - \frac{T^-}{T^+} \right) \frac{r - 1}{\zeta^{-1} r^2 + r}$$

Afin de trouver la résistance de charge optimale, on doit optimiser le rendement η par rapport au rapport r ,

$$\frac{d\eta}{dr} = \left(1 - \frac{T^-}{T^+} \right) \frac{\zeta^{-1} r^2 + r - (r - 1)(\zeta^{-1} r^2 + r)}{(\zeta^{-1} r^2 + r)^2} = 0$$

ce qui implique que,

$$r^2 - 2r - \zeta = 0$$

Ainsi, le rapport optimal $r > 0$, est donné par,

$$r = 1 + \sqrt{1 + \zeta}$$

Par conséquent, pour une résistance de charge optimale, le rendement est donné par,

$$\eta = \left(1 - \frac{T^-}{T^+}\right) \frac{\zeta \sqrt{1 + \zeta}}{(1 + \sqrt{1 + \zeta})^2 + \zeta (1 + \sqrt{1 + \zeta})} \leq 1 - \frac{T^-}{T^+}$$

Dans la limite $\zeta \rightarrow \infty$, le rendement du générateur Peltier η tend vers le rendement de Carnot η_C (7.46),

$$\lim_{\zeta \rightarrow \infty} \eta = 1 - \frac{T^-}{T^+} = \eta_C$$

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,⁽⁵⁾

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

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.

⁽⁵⁾ G. J. Snyder, T. S. Ursell, *Thermoelectric Efficiency and Compatibility*, Phys. Rev. Lett. **91** (4) 138301 (2003).

11.10 Solution

Afin de déterminer la puissance thermique P_Q , on intègre les équations de transport sur le volume V . L'intégrale sur le volume est le produit de l'intégrale sur la section d'aire A et de l'intégrale sur la longueur L du matériau thermoélectrique,

$$\int_S \mathbf{j}_Q \cdot d\mathbf{S} \int_0^L d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \kappa \int_0^L d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} + T^+ \varepsilon \int_S \mathbf{j}_q \cdot d\mathbf{S} \int_0^L d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}}$$

où $\hat{\mathbf{r}}$ est le vecteur unitaire dans le sens des densités de courant \mathbf{j}_Q et \mathbf{j}_q , et les vecteurs longueur infinitésimale $d\mathbf{r}$ et surface infinitésimale $d\mathbf{S}$ sont orientés dans le même sens. La puissance thermique P_Q et le courant électrique I sont définis comme,

$$P_Q = \int_S \mathbf{j}_Q \cdot d\mathbf{S} \quad I = \int_S \mathbf{j}_q \cdot d\mathbf{S} \quad \Delta T = \int_0^L d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T)$$

L'aire A de la section et la longueur L peuvent être écrites comme,

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

Ainsi, la puissance thermique P_Q s'écrit,

$$P_Q = \kappa \frac{A}{L} \Delta T + T^+ \varepsilon I$$

De manière similaire, afin de déterminer la puissance électrique P_q , on déduit la différence de potentiel électrique $\nabla \varphi$ de l'équation de transport de la charge électrique et on intègre le produit scalaire entre $-\nabla \varphi$ et la densité de courant électrique \mathbf{j}_q sur le volume V du matériau thermoélectrique,

$$\int_V \mathbf{j}_q \cdot (-\nabla \varphi) dV = -\varepsilon \int_S \mathbf{j}_q \cdot d\mathbf{S} \int_0^L d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T) + \frac{1}{\sigma} \int_S \mathbf{j}_q \cdot d\mathbf{S} \int_0^L \mathbf{j}_q \cdot d\mathbf{r}$$

La puissance électrique P_q est définie comme,

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

et

$$I \frac{L}{A} = \int_0^L \mathbf{j}_q \cdot d\mathbf{r}$$

Ainsi, la puissance électrique P_q s'écrit,

$$P_q = -\varepsilon I \Delta T + \frac{I^2}{\sigma} \frac{L}{A}$$

Par conséquent, le rendement η du matériau thermoélectrique est donné par,

$$\eta = -\frac{P_q}{P_Q} = \frac{\varepsilon I \Delta T - \frac{I^2}{\sigma} \frac{L}{A}}{\kappa \frac{A}{L} \Delta T + T^+ \varepsilon I}$$

et peut être mis sous la forme,

$$\eta = \frac{\Delta T}{T^+} \left(\frac{\varepsilon - \frac{I}{\sigma} \frac{L}{A} \frac{1}{\Delta T}}{\varepsilon + \frac{I}{\kappa} \frac{L}{A} \frac{1}{T^+}} \right)$$

A l'aide du rapport sans dimension,

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

le rendement η devient,

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

A l'aide de la relation $\Delta T = T^+ - T^-$ dans la limite $r \varepsilon \ll 1/T^+$, le rendement η se réduit à,

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

Afin de déterminer le rapport optimal r , on doit optimiser le rendement η par rapport à r ,

$$\frac{d\eta}{dr} = \left(1 - \frac{T^-}{T^+} \right) T^+ \left(\varepsilon - \frac{2\kappa}{\sigma} r \right) = 0$$

ce qui implique que le rapport optimal est,

$$r = \frac{\sigma \varepsilon}{2 \kappa}$$

Ainsi, le rendement optimal du matériau thermoélectrique est,

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

qui est un quart du produit du rendement de Carnot et du « coefficient ZT » $(\sigma \varepsilon^2 / \kappa) T^+$. Dans la limite où l'effet thermoélectrique est beaucoup plus petit que la puissance thermique, on a,

$$I \frac{\varepsilon}{\kappa} \frac{L}{A} \frac{T^+}{\Delta T} \ll 1$$

D'après la loi d'Ohm et l'effet Seebeck, l'ordre de grandeur de l'intensité du courant électrique I est donnée par,

$$I = \frac{\varepsilon \Delta T}{R} = \varepsilon \sigma \Delta T \frac{A}{L}$$

Ainsi, la condition limite peut être mise sous la forme,

$$\frac{\sigma \varepsilon^2}{\kappa} T^+ \ll 1$$

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).

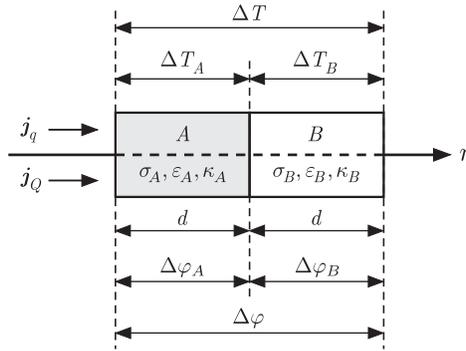


Fig. 11.3 Un courant électrique traverse un barreau formé de deux métaux différents A et B en contact électrique. La figure indique les variations de potentiel électrostatique et de température à travers chaque métal. L'origine de l'axe Ox est située à la jonction entre les deux métaux.

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. $\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_{q_A} = \mathbf{j}_{q_B}$ et $\mathbf{j}_Q = \mathbf{j}_{Q_A} = \mathbf{j}_{Q_B}$. Le courant électrique I qui traverse les métaux A et B est l'intégrale des densités de courant \mathbf{j}_{q_A} et \mathbf{j}_{q_B} sur la surface A de la section,

$$I = \int_S \mathbf{j}_{q_A} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{j}_{q_B} \cdot d\mathbf{S}$$

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}_{Q_A} et \mathbf{j}_{Q_B} sur la surface A de la section,

$$P_Q = \int_S \mathbf{j}_{Q_A} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{j}_{Q_B} \cdot d\mathbf{S}$$

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.

11.11 Solution

- 1) Les équations de transport de la charge électrique à travers les métaux A et B à la jonction entre ces métaux s'écrivent,

$$\begin{aligned}\mathbf{j}_{qA} &= -\sigma_A \varepsilon_A \nabla T_A - \sigma_A \nabla\varphi_A \\ \mathbf{j}_{qB} &= -\sigma_B \varepsilon_B \nabla T_B - \sigma_B \nabla\varphi_B\end{aligned}$$

De manière similaire, les équations de transport de la chaleur à travers les métaux A et B à la jonction entre ces métaux s'écrivent,

$$\begin{aligned}\mathbf{j}_{Q_A} &= -\kappa_A \nabla T_A + T_{AB} \varepsilon_A \mathbf{j}_q \\ \mathbf{j}_{Q_B} &= -\kappa_B \nabla T_B + T_{AB} \varepsilon_B \mathbf{j}_q\end{aligned}$$

- 2) Les intégrales des équations de transport de la charge électrique sur le volume sont le produit des intégrales sur la section de surface A et des intégrales sur la longueur d des métaux,

$$\begin{aligned}\int_S \mathbf{j}_{q_A} \cdot d\mathbf{S} \int_{-d}^0 d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} &= \sigma_A \varepsilon_A \int_{-d}^0 d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_A) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad + \sigma_A \int_{-d}^0 d\mathbf{r} \cdot (-\nabla \varphi_A) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ \int_S \mathbf{j}_{q_B} \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} &= \sigma_B \varepsilon_B \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_B) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad + \sigma_B \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla \varphi_B) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}}\end{aligned}$$

En utilisant les relations intégrales pour I , ΔT_A , ΔT_B , $\Delta \varphi_A$ et $\Delta \varphi_B$, l'intégrale de l'équation de transport de la charge électrique à travers les métaux A et B peut être mise sous la forme suivante,

$$I = \frac{A}{d} (\sigma_A \varepsilon_A \Delta T_A + \sigma_A \Delta \varphi_A) = \frac{A}{d} (\sigma_B \varepsilon_B \Delta T_B + \sigma_B \Delta \varphi_B)$$

- 3) Les intégrales des équations de transport de la chaleur sur le volume sont le produit des intégrales sur la section de surface A et des intégrales sur la longueur d des métaux,

$$\begin{aligned}\int_S \mathbf{j}_{Q_A} \cdot d\mathbf{S} \int_{-d}^0 d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} &= \kappa_A \int_{-d}^0 d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_A) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad + T_{AB} \varepsilon_A \int_S \mathbf{j}_{q_A} \cdot d\mathbf{S} \int_{-d}^0 d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ \int_S \mathbf{j}_{Q_B} \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} &= \kappa_B \int_0^d d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_B) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad + T_{AB} \varepsilon_B \int_S \mathbf{j}_{q_B} \cdot d\mathbf{S} \int_0^d d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}}\end{aligned}$$

En utilisant les relations intégrales pour P_Q , I , ΔT_A et ΔT_B , l'intégrale de l'équation de transport de la chaleur à travers les métaux A et B peut être mise sous la forme suivante,

$$P_Q = \kappa_A \frac{A}{d} \Delta T_A + T_{AB} \varepsilon_A I = \kappa_B \frac{A}{d} \Delta T_B + T_{AB} \varepsilon_B I$$

- 4) En utilisant la relation $\Delta T_B = \Delta T - \Delta T_A$ dans l'équation de transport de la chaleur, on obtient,

$$\kappa_A \Delta T_A + T_{AB} \varepsilon_A \frac{d}{A} I = \kappa_B (\Delta T - \Delta T_A) + T_{AB} \varepsilon_B \frac{d}{A} I$$

qui peut être mis sous la forme suivante,

$$\Delta T_A = \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\kappa_A + \kappa_B} T_{AB} \frac{d}{A} I + \frac{\kappa_B}{\kappa_A + \kappa_B} \Delta T$$

En utilisant la relation $\Delta T_A = \Delta T - \Delta T_B$ dans l'équation précédente, on obtient,

$$\Delta T_B = \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{\kappa_A + \kappa_B} T_{AB} \frac{d}{A} I + \frac{\kappa_A}{\kappa_A + \kappa_B} \Delta T$$

- 5) En substituant l'expression pour ΔT_A dans l'équation de transport de la charge électrique, on obtient,

$$I = \sigma_A \frac{\varepsilon_A (\varepsilon_B - \varepsilon_A)}{\kappa_A + \kappa_B} T_{AB} I + \sigma_A \frac{\varepsilon_A \kappa_B}{\kappa_A + \kappa_B} \frac{A}{d} \Delta T + \sigma_A \frac{A}{d} \Delta \varphi_A$$

qui peut être mis sous la forme suivante,

$$\Delta \varphi_A = \left(\frac{1}{\sigma_A} - \frac{\varepsilon_A (\varepsilon_B - \varepsilon_A)}{\kappa_A + \kappa_B} T_{AB} \right) \frac{d}{A} I - \frac{\varepsilon_A \kappa_B}{\kappa_A + \kappa_B} \Delta T$$

De manière similaire, en substituant l'expression pour ΔT_B dans l'équation de transport de la charge électrique, on obtient,

$$I = \sigma_B \frac{\varepsilon_B (\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{\kappa_A + \kappa_B} T_{AB} I + \sigma_B \frac{\varepsilon_B \kappa_A}{\kappa_A + \kappa_B} \frac{A}{d} \Delta T + \sigma_B \frac{A}{d} \Delta \varphi_B$$

qui peut être mis sous la forme suivante,

$$\Delta \varphi_B = \left(\frac{1}{\sigma_B} - \frac{\varepsilon_B (\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{\kappa_A + \kappa_B} T_{AB} \right) \frac{d}{A} I - \frac{\varepsilon_B \kappa_A}{\kappa_A + \kappa_B} \Delta T$$

- 6) Une expression de la différence de potentiel électrostatique $\Delta \varphi$ entre les extrémités du barreau est obtenue en substituant les expressions pour $\Delta \varphi_A$ et $\Delta \varphi_B$ dans l'équation $\Delta \varphi = \Delta \varphi_A + \Delta \varphi_B$,

$$\Delta \varphi = \left[\left(\frac{1}{\sigma_A} + \frac{1}{\sigma_B} \right) + \frac{(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2}{\kappa_A + \kappa_B} T_{AB} \right] \frac{d}{A} I - \frac{\varepsilon_A \kappa_B + \varepsilon_B \kappa_A}{\kappa_A + \kappa_B} \Delta T$$

Le premier terme entre crochets représente la loi d'Ohm. Le dernier terme de l'équation représente l'effet Seebeck et le deuxième terme entre crochets impose des gradients thermiques dans chaque métal même dans le cas où $\Delta T = 0$.⁽⁶⁾

⁽⁶⁾ L. Gravier, S. Serrano-Guisan, F. Reuse, J.-Ph. Ansermet, « Spin-dependent Peltier effect of perpendicular currents in multilayered nanowires », *Phys. Rev. B* 73, 052410, 2006.

11.12 Effets de transport transverses

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

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

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.

11.12 Solution

- 1) Les composantes du tenseur de résistivité symétrique de rang 2 s'écrivent,

$$\rho_{ij}^s = \frac{1}{2} (\rho_{ij} + \rho_{ji})$$

Les composantes du tenseur de résistivité antisymétrique de rang 2 sont données par,

$$\rho_{ij}^a = \frac{1}{2} (\rho_{ij} - \rho_{ji})$$

Les composantes du tenseur de résistivité de rang 2 s'écrivent,

$$\rho_{ij} = \frac{1}{2} (\rho_{ij} + \rho_{ji}) + \frac{1}{2} (\rho_{ij} - \rho_{ji})$$

ce qui implique que,

$$\rho_{ij} = \rho_{ij}^s + \rho_{ij}^a$$

Ainsi, le tenseur de résistivité $\boldsymbol{\rho}$ est la somme du tenseur de résistivité symétrique $\boldsymbol{\rho}^s$ de rang 2 et du tenseur de résistivité antisymétrique $\boldsymbol{\rho}^a$ de rang 2,

$$\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}^s + \boldsymbol{\rho}^a$$

2) L'application linéaire $\rho^a \cdot \mathbf{j}_q$ s'écrit en composantes comme,

$$\begin{pmatrix} 0 & \rho_{12}^a & \rho_{13}^a \\ -\rho_{12}^a & 0 & \rho_{23}^a \\ -\rho_{13}^a & -\rho_{23}^a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{q1} \\ j_{q2} \\ j_{q3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{12}^a j_{q2} + \rho_{13}^a j_{q3} \\ -\rho_{12}^a j_{q1} + \rho_{23}^a j_{q3} \\ -\rho_{13}^a j_{q1} - \rho_{23}^a j_{q2} \end{pmatrix}$$

Le produit vectoriel $\rho^a (\hat{\mathbf{u}} \times \mathbf{j}_q)$ s'écrit en composantes comme,

$$\begin{pmatrix} \rho^a \hat{u}_1 \\ \rho^a \hat{u}_2 \\ \rho^a \hat{u}_3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} j_{q1} \\ j_{q2} \\ j_{q3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho^a \hat{u}_2 j_{q3} - \rho^a \hat{u}_3 j_{q2} \\ \rho^a \hat{u}_3 j_{q1} - \rho^a \hat{u}_1 j_{q3} \\ \rho^a \hat{u}_1 j_{q2} - \rho^a \hat{u}_2 j_{q1} \end{pmatrix}$$

L'identification des composantes de ces deux vecteurs donne,

$$\hat{u}_1 = -\frac{\rho_{23}^a}{\rho^a} \quad \hat{u}_2 = \frac{\rho_{13}^a}{\rho^a} \quad \hat{u}_3 = -\frac{\rho_{12}^a}{\rho^a}$$

Le vecteur $\hat{\mathbf{u}}$ est un vecteur unitaire axial,

$$\hat{\mathbf{u}}^2 = \hat{u}_1^2 + \hat{u}_2^2 + \hat{u}_3^2 = \frac{1}{(\rho^a)^2} \left((\rho_{23}^a)^2 + (\rho_{13}^a)^2 + (\rho_{12}^a)^2 \right) = 1$$

ce qui implique que,

$$\rho^a = \sqrt{(\rho_{23}^a)^2 + (\rho_{13}^a)^2 + (\rho_{12}^a)^2}$$

Ainsi, la partie antisymétrique du gradient de potentiel électrique est donnée par,

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

où le vecteur unitaire axial $\hat{\mathbf{u}}$ est écrit en composantes comme,

$$\hat{\mathbf{u}} = \frac{1}{\rho_a} \begin{pmatrix} -\rho_{23}^a \\ \rho_{13}^a \\ -\rho_{12}^a \end{pmatrix}$$

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} .⁽⁷⁾ Ainsi,

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

⁽⁷⁾ 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).

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.

11.13 Solution

Le tenseur de résistivité électrique $\boldsymbol{\rho}(\mathbf{B})$ peut s'écrire comme la somme d'une partie symétrique $\boldsymbol{\rho}^s(\mathbf{B})$ et d'une partie antisymétrique $\boldsymbol{\rho}^a(\mathbf{B})$ (sect. 11.12). Ainsi, la loi d'Ohm (11.74) est mise sous la forme suivante,

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

Le tenseur de résistivité électrique $\boldsymbol{\rho}(\mathbf{B})$ est une fonction linéaire du champ d'induction magnétique \mathbf{B} dans le cadre de électromagnétisme linéaire. D'après la relation statistique basée sur la réversibilité de la dynamique à l'échelle microscopique, le tenseur de résistivité électrique est antisymétrique en présence d'un champ d'induction magnétique \mathbf{B} . Ainsi, la partie symétrique du tenseur de résistivité $\boldsymbol{\rho}^s = \boldsymbol{\rho}(\mathbf{0}) \equiv \boldsymbol{\rho}$ est indépendante du champ d'induction magnétique \mathbf{B} ,

$$\boldsymbol{\rho}^T(\mathbf{0}) = \boldsymbol{\rho}(\mathbf{0})$$

D'après le résultat établi pour la partie antisymétrique (sect. 11.12), la loi d'Ohm est mise sous la forme,

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

où $\rho^a(\mathbf{B})$ est une fonction linéaire du champ d'induction magnétique \mathbf{B} et $\hat{\mathbf{u}}$ est un vecteur unitaire sans dimension qui peut être choisi orthogonal à la densité de courant électrique conducteur \mathbf{j}_q sans perte de généralité. Le vecteur unitaire d'anisotropie $\hat{\mathbf{u}}$ est dû à la présence du champ d'induction magnétique \mathbf{B} qui brise l'isotropie du conducteur et donne lieu à des termes hors diagonaux dans le tenseur de résistivité électrique $\boldsymbol{\rho}(\mathbf{B})$. Par conséquent, le vecteur unitaire d'anisotropie $\hat{\mathbf{u}}$ est orienté le long du champ d'induction magnétique \mathbf{B} . Lorsque le champ d'induction magnétique \mathbf{B} est appliqué perpendiculairement à la densité de courant électrique conducteur \mathbf{j}_q , le terme d'anisotropie dans la loi d'Ohm peut être mis sous la forme,

$$\rho^a(\mathbf{B}) \hat{\mathbf{u}} \times \mathbf{j}_q = -\mathcal{H} \mathbf{B} \times \mathbf{j}_q$$

où $\mathcal{H} = -\rho^a(\mathbf{B}) / \|\mathbf{B}\|$ est un coefficient scalaire. Ainsi, la loi d'Ohm est mise sous la forme,

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

où le premier terme est la loi d'Ohm (11.74) et le second terme est l'effet Hall 11.75.

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.

11.14 Solution

Le tenseur symétrique de conductivité thermique κ s'écrit en composantes comme,

$$\kappa = \begin{pmatrix} \kappa_{11} & \kappa_{12} & \kappa_{13} \\ \kappa_{12} & \kappa_{22} & \kappa_{23} \\ \kappa_{13} & \kappa_{23} & \kappa_{33} \end{pmatrix}$$

La matrice de rotation $\mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}}$ qui décrit une rotation d'angle $\pi/6$ dans le plan horizontal autour de l'axe vertical qui laisse le tenseur de conductivité thermique invariant, et son inverse $\mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}}^{-1}$, s'écrivent,

$$\mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}}^{-1} = \mathcal{R}_{-\frac{\pi}{6}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} & 0 \\ -\sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Etant donné que les propriétés physiques du cristal sont invariantes par la rotation $\mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}}$, on effectue une rotation d'angle $\pi/6$ de la loi de Fourier (11.26),

$$\mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}} \cdot \mathbf{j}_Q = -\mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}} \cdot \kappa \cdot \nabla T = -\mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}} \cdot \kappa \cdot \mathcal{R}_{-\frac{\pi}{6}} \cdot \mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}} \cdot \nabla T$$

où $\mathcal{R}_{-\frac{\pi}{6}} \cdot \mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}} = 1$. Comme la loi de Fourier (11.26) est invariante par cette rotation,

$$\mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}} \cdot \mathbf{j}_Q = \mathbf{j}_Q \quad \text{et} \quad \mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}} \cdot \nabla T = \nabla T$$

et

$$\mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}} \cdot \kappa \cdot \mathcal{R}_{-\frac{\pi}{6}} = \kappa \quad \text{ou} \quad \mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}} \cdot \kappa = \kappa \cdot \mathcal{R}_{\frac{\pi}{6}}$$

qui peut être écrit en composantes comme,

$$\begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa_{11} & \kappa_{12} & \kappa_{13} \\ \kappa_{12} & \kappa_{22} & \kappa_{23} \\ \kappa_{13} & \kappa_{23} & \kappa_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa_{11} & \kappa_{12} & \kappa_{13} \\ \kappa_{12} & \kappa_{22} & \kappa_{23} \\ \kappa_{13} & \kappa_{23} & \kappa_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les solutions de ce système matriciel sont,

$$\kappa_{12} = \kappa_{13} = \kappa_{23} = 0 \quad \text{et} \quad \kappa_{11} = \kappa_{22}$$

Avec les identifications,

$$\kappa_{\parallel} = \kappa_{33} \quad \text{et} \quad \kappa_{\perp} = \kappa_{11} = \kappa_{22}$$

le tenseur de conductivité thermique $\boldsymbol{\kappa}$ se réduit à,

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

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.⁽⁸⁾

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,

$$\boldsymbol{\varepsilon}_e = \begin{pmatrix} \varepsilon_e & 0 \\ 0 & \varepsilon_e \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\varepsilon}_h = \begin{pmatrix} \varepsilon_h & 0 \\ 0 & \varepsilon_h \end{pmatrix}$$

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

$$\boldsymbol{\sigma}_e = \begin{pmatrix} \sigma_{e,aa} & 0 \\ 0 & \sigma_{e,bb} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\sigma}_h = \begin{pmatrix} \sigma_{h,aa} & 0 \\ 0 & \sigma_{h,bb} \end{pmatrix}$$

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

⁽⁸⁾ 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).

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,⁽⁹⁾

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

- 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 $\theta = \pi/4$.

11.15 Solution

- 1) Les équations de transport de la charge électrique pour les électrons et les trous sont données par,

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{q,e} &= -\boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_e \cdot \nabla T - \boldsymbol{\sigma}_e \cdot \nabla \varphi \\ \mathbf{j}_{q,h} &= -\boldsymbol{\sigma}_h \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_h \cdot \nabla T - \boldsymbol{\sigma}_h \cdot \nabla \varphi \end{aligned}$$

⁽⁹⁾ S. D. Brechet et J.-Ph. Ansermet, *Heat-driven spin currents on large scales.*, *physica status solidi (RRL)* **5**, (12) 423-425 (2011).

L'effet Seebeck est observé lorsque la densité de courant électrique s'annule, i.e. $\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_{q,e} + \mathbf{j}_{q,h} = \mathbf{0}$. Ainsi,

$$\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_{q,e} + \mathbf{j}_{q,h} = -(\boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_e + \boldsymbol{\sigma}_h \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_h) \cdot \nabla T - (\boldsymbol{\sigma}_e + \boldsymbol{\sigma}_h) \cdot \nabla \varphi = \mathbf{0}$$

D'après l'effet Seebeck (11.83),

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

Ainsi, le tenseur de Seebeck est donné par,

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

2) Le tenseur de Seebeck s'écrit en composantes,

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\sigma_{e,aa} \varepsilon_e + \sigma_{h,aa} \varepsilon_h}{\sigma_{e,aa} + \sigma_{h,aa}} & 0 \\ 0 & \frac{\sigma_{e,bb} \varepsilon_e + \sigma_{h,bb} \varepsilon_h}{\sigma_{e,bb} + \sigma_{h,bb}} \end{pmatrix}$$

Par conséquent, les composantes diagonales sont données par,

$$\varepsilon_{aa} = \frac{\sigma_{e,aa} \varepsilon_e + \sigma_{h,aa} \varepsilon_h}{\sigma_{e,aa} + \sigma_{h,aa}} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{bb} = \frac{\sigma_{e,bb} \varepsilon_e + \sigma_{h,bb} \varepsilon_h}{\sigma_{e,bb} + \sigma_{h,bb}}$$

3) La matrice de rotation \mathcal{R}_θ qui décrit la rotation d'un angle θ dans le plan qui amène les axes cristallins a et b sur les x et y respectivement, et son inverse $\mathcal{R}_{-\theta}$, s'écrivent,

$$\mathcal{R}_\theta = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathcal{R}_{-\theta} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

où $\mathcal{R}_{-\theta} \cdot \mathcal{R}_\theta = \mathbf{1}$. Les coordonnées du gradient de potentiel électrique $\nabla \varphi$ dans la base (x, y) sont liées aux coordonnées dans la base (a, b) par,

$$\begin{pmatrix} \partial_x \varphi \\ \partial_y \varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_a \varphi \\ \partial_b \varphi \end{pmatrix}$$

Les coordonnées du gradient de température ∇T dans la base (x, y) sont liées aux coordonnées dans la base (a, b) par,

$$\begin{pmatrix} \partial_x T \\ \partial_y T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_a T \\ \partial_b T \end{pmatrix}$$

Ainsi, compte tenu de l'effet Seebeck (11.83), les coordonnées du tenseur de Seebeck dans la base (x, y) sont liées aux coordonnées dans la base (a, b) par,

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{aa} & 0 \\ 0 & \varepsilon_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

ce qui implique que,

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{aa} \cos^2 \theta + \varepsilon_{bb} \sin^2 \theta & (\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}) \sin \theta \cos \theta \\ (\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}) \sin \theta \cos \theta & \varepsilon_{aa} \sin^2 \theta + \varepsilon_{bb} \cos^2 \theta \end{pmatrix}$$

4) L'effet Peltier est donné par,

$$\mathbf{j}_Q = T \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{j}_q$$

Pour une densité de courant de chaleur $\mathbf{j}_Q = j_{Q,x} \hat{\mathbf{x}} + j_{Q,y} \hat{\mathbf{y}}$ et une densité de courant électrique $\mathbf{j}_q = j_{q,x} \hat{\mathbf{x}}$, cet effet s'écrit en composantes comme,

$$\begin{pmatrix} j_{Q,x} \\ j_{Q,y} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \varepsilon_{aa} \cos^2 \theta + \varepsilon_{bb} \sin^2 \theta & (\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}) \sin \theta \cos \theta \\ (\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}) \sin \theta \cos \theta & \varepsilon_{aa} \sin^2 \theta + \varepsilon_{bb} \cos^2 \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{q,x} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Ainsi, l'effet Ettingshausen planaire s'écrit,

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

compte tenu de l'identité trigonométrique $\sin(2\theta) = 2 \sin \theta \cos \theta$.

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 Ω_{11} , Ω_{12} , Ω_{21} , Ω_{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 Ω_{11} , Ω_{12} , Ω_{21} , Ω_{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 $\lambda < 0$.

11.16 Solution

- 1) A l'aide de la définition (10.25) pour les densités de source de matière $\pi_1(n_1, n_2)$ et $\pi_2(n_1, n_2)$ et des coefficients stœchiométriques $\nu_{a1} = -1$, $\nu_{a2} = 1$, $\nu_{b1} = 1$, $\nu_{b2} = -1$, on peut écrire que,

$$\begin{aligned} \pi_1(n_1, n_2) &= \Omega_{11} \Delta n_1 + \Omega_{12} \Delta n_2 = \nu_{a1} \omega_a + \nu_{b1} \omega_b = -(\omega_a - \omega_b) \\ \pi_2(n_1, n_2) &= \Omega_{21} \Delta n_1 + \Omega_{22} \Delta n_2 = \nu_{a2} \omega_a + \nu_{b2} \omega_b = \omega_a - \omega_b \end{aligned}$$

A l'aide de la définition (8.18) pour les affinités chimiques \mathcal{A}_a et \mathcal{A}_b ,

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_a &= -\mu_1 \nu_{a1} - \mu_2 \nu_{a2} = \mu_1 - \mu_2 \\ \mathcal{A}_b &= -\mu_1 \nu_{b1} - \mu_2 \nu_{b2} = -(\mu_1 - \mu_2) = -\mathcal{A}_a \end{aligned}$$

Comme il n'y a pas de dilatation du système, i.e. $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$, les relations phénoménologiques linéaires (11.6) se réduisent à,

$$\begin{aligned} \omega_a &= L_{aa} \mathcal{A}_a + L_{ab} \mathcal{A}_b = (L_{aa} - L_{ab}) \mathcal{A}_a = (L_{aa} - L_{ab})(\mu_1 - \mu_2) \\ \omega_b &= L_{ba} \mathcal{A}_a + L_{bb} \mathcal{A}_b = (L_{ba} - L_{bb}) \mathcal{A}_a = (L_{ba} - L_{bb})(\mu_1 - \mu_2) \end{aligned}$$

Etant donné que la température et les potentiels chimiques sont homogènes, i.e. $\nabla T = \mathbf{0}$ et $\nabla \mu_1 = \nabla \mu_2 = \mathbf{0}$, le deuxième principe (10.88) se réduit à,

$$\begin{aligned} \pi_s &= \frac{1}{T} (\omega_a \mathcal{A}_a + \omega_b \mathcal{A}_b) = \frac{\mathcal{A}_a}{T} (\omega_a - \omega_b) \\ &= \frac{\mathcal{A}_a^2}{T} (L_{aa} - L_{ab} - L_{ba} + L_{bb}) = \frac{W \mathcal{A}_a^2}{T} \geq 0 \end{aligned}$$

ce qui implique que $W \geq 0$ vu que $T > 0$ et $\mathcal{A}_a^2 \geq 0$. Ainsi,

$$\begin{aligned}\Omega_{11} \Delta n_1 + \Omega_{12} \Delta n_2 &= -(\omega_a - \omega_b) = -W (\mu_1 - \mu_2) \\ \Omega_{21} \Delta n_1 + \Omega_{22} \Delta n_2 &= \omega_a - \omega_b = W (\mu_1 - \mu_2)\end{aligned}$$

A présent, les potentiels chimiques μ_1 et μ_2 doivent être exprimés en termes des concentrations n_1/n et n_2/n des substances 1 et 2 à l'aide de la relation (8.68) pour un mélange de gaz parfaits,

$$\begin{aligned}\mu_1(T, n_1, n) &= \mu_1(T, n_1) + RT \ln \left(\frac{n_1}{n} \right) \\ &= \mu_1(T, n_1) + RT \ln \left(\frac{n_{01} + \Delta n_1}{n} \right) \\ \mu_2(T, n_2, n) &= \mu_2(T, n_2) + RT \ln \left(\frac{n_2}{n} \right) \\ &= \mu_2(T, n_2) + RT \ln \left(\frac{n_{02} + \Delta n_2}{n} \right)\end{aligned}$$

qui peut être mis sous la forme,

$$\begin{aligned}\mu_1(T, n_1, n) &= \mu_1^0(T, n_1, n) + RT \ln \left(1 + \frac{\Delta n_1}{n} \right) \\ \mu_2(T, n_2, n) &= \mu_2^0(T, n_1, n) + RT \ln \left(1 + \frac{\Delta n_2}{n} \right)\end{aligned}$$

où les potentiels chimiques sont à l'équilibre,

$$\begin{aligned}\mu_1^0(T, n_1, n) &= \mu_1(T, n_1) + RT \ln \left(\frac{n_{01}}{n} \right) \\ \mu_2^0(T, n_2, n) &= \mu_2(T, n_2) + RT \ln \left(\frac{n_{02}}{n} \right)\end{aligned}$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques sont égaux,

$$\mu_1^0(T, n_1, n) = \mu_2^0(T, n_2, n) \equiv \mu^0(T, n_1, n_2)$$

Ainsi, pour de faibles perturbations de densité, i.e. $\Delta n_1 \ll 1$ et $\Delta n_2 \ll 1$, les potentiels chimiques deviennent,

$$\begin{aligned}\mu_1(T, n_1, n) &= \mu^0(T, n_1, n_2) + RT \frac{\Delta n_1}{n} \\ \mu_2(T, n_1, n) &= \mu^0(T, n_1, n_2) + RT \frac{\Delta n_2}{n}\end{aligned}$$

Par conséquent,

$$\begin{aligned}\Omega_{11} \Delta n_1 + \Omega_{12} \Delta n_2 &= -W (\mu_1 - \mu_2) = -\frac{RTW}{n} (\Delta n_1 - \Delta n_2) \\ \Omega_{21} \Delta n_1 + \Omega_{22} \Delta n_2 &= W (\mu_1 - \mu_2) = \frac{RTW}{n} (\Delta n_1 - \Delta n_2)\end{aligned}$$

ce qui implique que les coefficients sont donnés par,

$$\Omega_{11} = \Omega_{22} = -\frac{RTW}{n} \leq 0 \quad \text{et} \quad \Omega_{12} = \Omega_{21} = \frac{RTW}{n} \geq 0$$

- 2) A l'aide des densités de courant de matière \mathbf{j}_1 et \mathbf{j}_2 , les équations de continuité pour la matière peuvent être mises sous la forme,

$$\dot{n}_1 = D_1 \nabla^2 n_1 + \pi_1(n_1, n_2) \quad \text{et} \quad \dot{n}_2 = D_2 \nabla^2 n_2 + \pi_2(n_1, n_2)$$

où le laplacien $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$ est un opérateur scalaire. En introduisant le scalaire $\Omega \equiv \Omega_{12} = \Omega_{21} = -\Omega_{11} = -\Omega_{22} \geq 0$ et en tenant compte des relations pour les densités de source de matière $\pi_1(n_1, n_2)$ et $\pi_2(n_1, n_2)$, les équations de continuité pour la matière deviennent,

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= D_1 \nabla^2 n_1 - \Omega \Delta n_1 + \Omega \Delta n_2 \\ \dot{n}_2 &= D_2 \nabla^2 n_2 + \Omega \Delta n_1 - \Omega \Delta n_2 \end{aligned}$$

Etant donné que $\Delta n_1 = n_1 - n_{01}$ et $\Delta n_2 = n_2 - n_{02}$ où n_{01} et n_{02} sont des constantes,

$$\dot{n}_1 = \Delta \dot{n}_1 \quad \dot{n}_2 = \Delta \dot{n}_2 \quad \nabla^2 n_1 = \nabla^2 (\Delta n_1) \quad \nabla^2 n_2 = \nabla^2 (\Delta n_2)$$

Ainsi, les équations d'évolutions temporelles couplées pour les perturbations de densité Δn_1 et Δn_2 sont données par,

$$\begin{aligned} \Delta \dot{n}_1 &= D_1 \nabla^2 (\Delta n_1) - \Omega \Delta n_1 + \Omega \Delta n_2 \\ \Delta \dot{n}_2 &= D_2 \nabla^2 (\Delta n_2) + \Omega \Delta n_1 - \Omega \Delta n_2 \end{aligned}$$

- 3) Les équations d'évolution temporelle couplées peuvent être mises sous la forme d'un système matriciel,

$$\begin{pmatrix} \Delta \dot{n}_1 \\ \Delta \dot{n}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Omega + D_1 \nabla^2 & \Omega \\ \Omega & -\Omega + D_2 \nabla^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n_1 \\ \Delta n_2 \end{pmatrix}$$

En substituant la solution donnée dans les équations temporelles couplées et à l'aide des relations,

$$\begin{aligned} \Delta \dot{n}_1 &= \lambda \Delta n_1 & \text{et} & \quad \nabla^2 (\Delta n_1) = -\mathbf{k}^2 \Delta n_1 \\ \Delta \dot{n}_2 &= \lambda \Delta n_2 & \text{et} & \quad \nabla^2 (\Delta n_2) = -\mathbf{k}^2 \Delta n_2 \end{aligned}$$

le système matriciel est alors mis sous la forme,

$$\begin{pmatrix} -\Omega - D_1 \mathbf{k}^2 - \lambda & \Omega \\ \Omega & -\Omega - D_2 \mathbf{k}^2 - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n_1 \\ \Delta n_2 \end{pmatrix} = 0$$

Pour des solutions non-triviales, le déterminant de cette matrice s'annule,

$$(\Omega + D_1 \mathbf{k}^2 + \lambda) (\Omega + D_2 \mathbf{k}^2 + \lambda) - \Omega^2 = 0$$

ce qui peut être écrit comme,

$$\lambda^2 + 2\omega \lambda + \alpha = 0$$

où,

$$\begin{aligned}\omega &\equiv \frac{1}{2} \left(2\Omega + (D_1 + D_2) \mathbf{k}^2 \right) \geq 0 \\ \alpha &\equiv (\Omega + D_1 \mathbf{k}^2) (\Omega + D_2 \mathbf{k}^2) - \Omega^2 \geq 0\end{aligned}$$

ce qui implique que $\omega^2 - \alpha \geq 0$. Les solutions de cette équation quadratique en λ sont,

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= -\omega + \sqrt{\omega^2 - \alpha} \\ \lambda_2 &= -\omega - \sqrt{\omega^2 - \alpha}\end{aligned}$$

Ces solutions sont appelées les *exposants de Lyapunov* du système. Sous l'hypothèse d'un système fermé au sein duquel des réactions ont lieu, qui transforment la substance 1 en substance 2 et vice versa, les exposants de Lyapunov sont donc négatifs, i.e. $\lambda_1 < 0$ et $\lambda_2 < 0$, ce qui correspond à des solutions stables. Pour la formation d'instabilités, où les perturbations de densités croissent exponentiellement, au moins un des exposants de Lyapunov doit être positif, i.e. $\lambda_1 > 0$ ou $\lambda_2 > 0$. Ainsi, dans un système fermé, les perturbations de densité ne peuvent pas croître. Afin de permettre la formation et la croissance d'instabilités, qui peuvent donner lieu à la formation de structures appelées les *structures de Turing*, il doit y avoir une source des substances 1 et 2 qui se situe dans l'environnement.⁽¹⁰⁾

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*.^{(11) (12) (13)} 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

⁽¹⁰⁾ R. Phillips, *Physical Biology of the Cell*, Taylor & Francis, 2nd edition (2012).

⁽¹¹⁾ 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).

⁽¹²⁾ M. Fleischmann, S. Pons, *The behavior of microdisk and microring electrodes*, J. Electroanal. Chem. **222**, 107-115 (1987).

⁽¹³⁾ A. M. Bond, K. B. Oldham, C. G. Zoski, *Steady-state voltammetry*, Analytica Chimica Acta, **216**, 177-230 (1989).

que l'état stationnaire est atteint plus rapidement lorsque l'électrode est plus petite.⁽¹⁴⁾ 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,

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

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,

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

⁽¹⁴⁾ J. Heinze, *Ultramicroelectrodes in Electrochemistry*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32**, 1268-1288 (1993).

11.17 Solution

- 1) Afin de montrer que la fonction $w(r, t) = r c(r, t)$ satisfait une équation de diffusion pour la variable spatiale r , on détermine les dérivées partielles compte tenu du fait que les variables r et t sont indépendantes. A l'aide de l'équation de diffusion pour la concentration de matière $c(r, t)$, la dérivée partielle par rapport au temps de $w(r, t)$ peut être mise sous la forme,

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

Les dérivées partielles secondes sont données par,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 w(r, t)}{\partial r^2} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial}{\partial r} (r c(r, t)) \right) = \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right) \\ &= r \frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \end{aligned}$$

Ainsi,

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

- 2) Les dérivées partielles de la fonction $w(r, t)$ doivent être exprimées en termes des dérivées partielles de la fonction $f(\eta)$ où $\eta(r, t) = r^2/Dt$.⁽¹⁵⁾ Les dérivées partielles de la fonction $\eta(r, t) = r^2/Dt$ sont,

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{r^2}{Dt^2} = -\frac{\eta}{t} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \eta}{\partial r} = \frac{2r}{Dt} = \frac{2\eta}{r}$$

Etant donné que $f(\eta) = w(r, t)$, les dérivées partielles premières de la fonction $w(r, t)$ sont exprimées en termes de la dérivée première de la fonction $f(\eta)$ comme,

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{df}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{r^2}{Dt^2} \frac{df}{d\eta} = -\frac{\eta}{t} \frac{df}{d\eta} \\ \frac{\partial w}{\partial r} &= \frac{df}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial r} = \frac{2r}{Dt} \frac{df}{d\eta} = \frac{2\eta}{r} \frac{df}{d\eta} \end{aligned}$$

Les dérivées partielles secondes de la fonction $w(r, t)$ sont exprimées en termes de la dérivée seconde de la fonction $f(\eta)$ comme,

$$\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{2r}{Dt} \frac{df}{d\eta} \right) = \frac{2}{Dt} \frac{df}{d\eta} + \frac{2r}{Dt} \frac{d^2 f}{d\eta^2} \frac{\partial \eta}{\partial r} = \frac{2\eta}{r^2} \frac{df}{d\eta} + \frac{4\eta^2}{r^2} \frac{d^2 f}{d\eta^2}$$

Ainsi, l'équation de diffusion devient,

$$-\frac{\eta}{t} \frac{df}{d\eta} = \frac{2D\eta}{r^2} \frac{df}{d\eta} + \frac{4D\eta^2}{r^2} \frac{d^2 f}{d\eta^2}$$

⁽¹⁵⁾ K. F. Riley, M. P. Hobson, S. J. Bence, *Mathematical Methods for Physics and Engineering*, Cambridge University Press, 3rd édition (2006), sect. 20.5.

A l'aide de la définition de la fonction sans dimension η , cette équation différentielle est mise sous la forme,

$$4\eta \frac{d^2 f}{d\eta^2} + (\eta + 2) \frac{df}{d\eta} = 0$$

A présent, on introduit une fonction $g(\eta)$ définie comme la dérivée de $f(\eta)$ par rapport à η ,

$$g(\eta) = \frac{df}{d\eta}$$

Ainsi, l'équation différentielle devient,

$$4\eta \frac{dg(\eta)}{d\eta} + (\eta + 2) g(\eta) = 0$$

qui peut être mise sous la forme,

$$\frac{dg(\eta)}{g(\eta)} = - \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2\eta} \right) d\eta$$

En intégrant de η_0 à η , on obtient,

$$\int_{g_0}^{g(\eta)} \frac{dg'(\eta')}{g'(\eta')} = - \int_{\eta_0}^{\eta} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2\eta'} \right) d\eta'$$

où $g_0 = g(\eta_0)$. La solution est,

$$\ln \left(\frac{g(\eta)}{g_0} \right) = - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) - \frac{1}{4} (\eta - \eta_0)$$

qui peut être mise sous la forme,

$$\ln \left(\frac{g(\eta) \eta^{1/2}}{g_0 \eta_0^{1/2}} \right) = - \frac{1}{4} (\eta - \eta_0)$$

et implique que,

$$g(\eta) = \frac{A}{\eta^{1/2}} \exp \left(- \frac{\eta}{4} \right)$$

où la constante $A = g_0 \eta_0^{1/2} \exp(\eta_0/4)$. En intégrant de η_0 à η , on obtient,

$$f(\eta) = \int_{\eta_0}^{\eta} g'(\eta') d\eta' = A \int_{\eta_0}^{\eta} \frac{1}{\eta'^{1/2}} \exp \left(- \frac{\eta'}{4} \right) d\eta'$$

A l'aide du changement de variable,

$$\nu = \frac{\eta^{1/2}}{2} = \frac{r}{2\sqrt{Dt}} \quad \text{alors} \quad d\nu = \frac{d\eta}{4\eta^{1/2}}$$

et compte tenu de la définition $h(\nu) = f(\eta) = w(r, t)$, la solution devient,

$$w(r, t) = h(\nu) = B \int_{\nu_0}^{\nu} \exp(-\nu'^2) d\nu'$$

où la constante $B = 4A$. Pour $\nu_0 = 0$, la solution est la fonction d'erreur $h(\nu) = \text{erf}(\nu)$ multipliée par une constante.

3) La concentration de matière $c(r, t)$ est donnée par,

$$c(r, t) = \frac{w(r, t)}{r} = \frac{B}{r} \int_{\nu_0}^{\nu} \exp(-\nu'^2) d\nu'$$

où $\nu(r, t)$ et on choisit $\nu_0(r, t) = \nu(r_0, t)$. Ainsi, la densité scalaire de courant conductif de matière à l'électrode de rayon r_0 s'écrit,

$$\begin{aligned} j_r(r_0, t) &= -D \left. \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \\ &= \frac{BD}{r_0^2} \int_{\nu_0}^{\nu} \exp(-\nu'^2) d\nu' \Big|_{r=r_0} - \frac{BD}{r_0^2} \exp(-\nu^2) \left. \frac{\partial \nu}{\partial r} \right|_{r=r_0} \end{aligned}$$

où on a utilisé le fait que la borne supérieure d'intégration $\nu(r, t)$ est une fonction de r . Dans cette relation, l'intégrale s'annule car ν évaluée en r_0 est ν_0 , ce qui signifie que les bornes d'intégration inférieure et supérieure sont égales. Compte tenu du fait que,

$$\begin{aligned} \exp(-\nu^2) \left. \frac{\partial \nu}{\partial r} \right|_{r=r_0} &= \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \left. \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \right|_{r=r_0} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{r_0^2}{4Dt}\right) \end{aligned}$$

on obtient,

$$j_r(r_0, t) = -\frac{B}{2r_0^2} \sqrt{\frac{D}{t}} \exp\left(-\frac{r_0^2}{4Dt}\right)$$

Dans la limite où le rayon de l'électrode est négligeable, i.e. $r_0 = 0$, la densité scalaire de courant conductif de matière est donnée par,

$$j_r(0, t) = \lim_{r_0 \rightarrow 0} j_r(r_0, t) = \lim_{r_0 \rightarrow 0} \left(-\frac{B}{2r_0^2} \sqrt{\frac{D}{t}} \left(1 - \frac{r_0^2}{4Dt} \right) \right) = \frac{B}{8\sqrt{Dt}^{3/2}}$$

4) L'état stationnaire est atteint dans la limite où $t \rightarrow \infty$. Dans la limite stationnaire,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \nu(r_0, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{r_0}{2\sqrt{Dt}} = 0$$

et initialement,

$$\nu_0 = \lim_{t \rightarrow 0} \nu(r_0, t) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{r_0}{2\sqrt{Dt}} = \infty$$

Ainsi, dans l'état stationnaire, l'expression générale pour la densité scalaire de courant conductif de matière obtenue en 3) se réduit à,

$$j_r(r_0, \infty) = -D \left. \frac{\partial c(r, \infty)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = -\frac{BD}{r_0^2} \int_0^{\infty} \exp(-\nu^2) d\nu$$

La fonction d'erreur $\operatorname{erf}(x)$ est définie comme,

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

et $\operatorname{erf}(\infty) = 1$. Ainsi, la densité scalaire de courant conductif de matière est mise sous la forme,

$$j_r(r_0, \infty) = -\frac{\sqrt{\pi}BD}{2r_0^2} \operatorname{erf}(\infty) = -\frac{\sqrt{\pi}BD}{2r_0^2} = -\frac{Dc^*}{r_0}$$

où

$$B = \frac{2r_0 c^*}{\sqrt{\pi}}$$

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,

$$T_1(x, t) = C_1 + D_1 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_1 t}}\right) \quad \text{où} \quad x \leq 0$$

$$T_2(x, t) = C_2 + D_2 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_2 t}}\right) \quad \text{où} \quad x \geq 0$$

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

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

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.

11.18 Solution

- 1) A l'interface, une condition au bord est que les températures des deux matériaux sont égales,

$$T_1(0, t) = T_2(0, t)$$

L'autre condition au bord est que les densités de courant de chaleur $\mathbf{j}_{Q_1} = -\kappa_1 \partial_x T_1 \hat{\mathbf{x}}$ et $\mathbf{j}_{Q_2} = -\kappa_2 \partial_x T_2 \hat{\mathbf{x}}$ sont aussi égales,

$$\kappa_1 \frac{\partial T_1(0, t)}{\partial x} = \kappa_2 \frac{\partial T_2(0, t)}{\partial x}$$

où $\hat{\mathbf{x}}$ est le vecteur unitaire le long de l'axe x .

- 2) L'équation de diffusion de la chaleur dans le bloc 1 s'écrit,

$$\frac{\partial T_1(x, t)}{\partial t} = \lambda_1 \frac{\partial^2 T_1(x, t)}{\partial x^2}$$

Les dérivées partielles de la fonction $T_1(x, t)$ doivent être exprimées en termes des dérivées partielles de la fonction $f_1(\eta_1)$ où $\eta_1(x, t) = x^2/\lambda_1 t$.⁽¹⁶⁾ Les dérivées partielles de la fonction $\eta_1(x, t) = x^2/\lambda_1 t$ sont,

$$\frac{\partial \eta_1}{\partial t} = -\frac{x^2}{\lambda_1 t^2} = -\frac{\eta_1}{t} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \eta_1}{\partial x} = \frac{2x}{\lambda_1 t} = \frac{2\eta_1}{x}$$

Etant donné que $f_1(\eta_1) = T_1(x, t)$, les dérivées partielles premières de la fonction $T_1(x, t)$ sont exprimées en termes des dérivées premières de la fonction $f_1(\eta_1)$ comme,

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_1}{\partial t} &= \frac{df_1}{d\eta_1} \frac{\partial \eta_1}{\partial t} = -\frac{x^2}{\lambda_1 t^2} \frac{df_1}{d\eta_1} = -\frac{\eta_1}{t} \frac{df_1}{d\eta_1} \\ \frac{\partial T_1}{\partial x} &= \frac{df_1}{d\eta_1} \frac{\partial \eta_1}{\partial x} = \frac{2x}{\lambda_1 t} \frac{df_1}{d\eta_1} = \frac{2\eta_1}{x} \frac{df_1}{d\eta_1} \end{aligned}$$

⁽¹⁶⁾ K. F. Riley, M. P. Hobson, S. J. Bence, *Mathematical Methods for Physics and Engineering*, Cambridge University Press, 3rd édition (2006), sect. 20.5.

Les dérivées partielles secondes de la fonction $T_1(x, t)$ sont exprimées en termes des dérivées secondes de $f_1(\eta_1)$ comme,

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{2x}{\lambda_1 t} \frac{df_1}{d\eta_1} \right) = \frac{2}{\lambda_1 t} \frac{df_1}{d\eta_1} + \frac{2x}{\lambda_1 t} \frac{d^2 f_1}{d\eta_1^2} \frac{\partial \eta_1}{\partial x} = \frac{2\eta_1}{x^2} \frac{df_1}{d\eta_1} + \frac{4\eta_1^2}{x^2} \frac{d^2 f_1}{d\eta_1^2}$$

Ainsi, l'équation de la diffusion de la chaleur devient,

$$-\frac{\eta_1}{t} \frac{df_1}{d\eta_1} = \frac{2\lambda_1 \eta_1}{x^2} \frac{df_1}{d\eta_1} + \frac{4\lambda_1 \eta_1^2}{x^2} \frac{d^2 f_1}{d\eta_1^2}$$

A l'aide de la définition de la fonction sans dimension η_1 , cette équation différentielle est mise sous la forme,

$$4\eta_1 \frac{d^2 f_1}{d\eta_1^2} + (\eta_1 + 2) \frac{df_1}{d\eta_1} = 0$$

A présent, on introduit une fonction $g_1(\eta_1)$ définie comme la dérivée de $f_1(\eta_1)$ par rapport à η_1 ,

$$g_1(\eta_1) = \frac{df_1}{d\eta_1}$$

Ainsi, l'équation différentielle devient,

$$4\eta_1 \frac{dg_1(\eta_1)}{d\eta_1} + (\eta_1 + 2) g_1(\eta_1) = 0$$

et peut être mise sous la forme,

$$\frac{dg_1(\eta_1)}{g_1(\eta_1)} = - \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2\eta_1} \right) d\eta_1$$

En intégrant de η_0 à η_1 , on obtient,

$$\int_{g_0}^{g_1(\eta_1)} \frac{dg_1'(\eta_1')}{g_1'(\eta_1')} = - \int_{\eta_0}^{\eta_1} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2\eta_1'} \right) d\eta_1'$$

où $g_0 = g_1(\eta_0)$. La solution est,

$$\ln \left(\frac{g_1(\eta_1)}{g_0} \right) = - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\eta_1}{\eta_0} \right) - \frac{1}{4} (\eta_1 - \eta_0)$$

qui est mise sous la forme,

$$\ln \left(\frac{g_1(\eta_1) \eta_1^{1/2}}{g_0 \eta_0^{1/2}} \right) = - \frac{1}{4} (\eta_1 - \eta_0)$$

ce qui implique que,

$$g_1(\eta_1) = \frac{A_1}{\eta_1^{1/2}} \exp \left(- \frac{\eta_1}{4} \right)$$

où la constante $A_1 = g_0 \eta_0^{1/2} \exp(\eta_0/4)$. En intégrant de η_0 à η_1 on obtient,

$$f_1(\eta_1) = \int_{\eta_0}^{\eta_1} g'_1(\eta'_1) d\eta'_1 = A_1 \int_{\eta_0}^{\eta_1} \frac{1}{\eta_1'^{1/2}} \exp\left(-\frac{\eta'_1}{4}\right) d\eta'_1$$

A l'aide du changement de variable,

$$\nu_1 = \frac{\eta_1^{1/2}}{2} = \frac{x}{2\sqrt{\lambda_1 t}} \quad \text{alors} \quad d\nu_1 = \frac{d\eta_1}{4\eta_1^{1/2}}$$

et compte tenu de la définition $h_1(\nu_1) = f_1(\eta_1)$, cette solution devient,

$$h_1(\nu_1) = B_1 \int_{\nu_0}^{\nu_1} \exp(-\nu_1'^2) d\nu_1'$$

où la constante $B_1 = 4A_1$, ce qui peut être exprimé comme,

$$h_1(\nu_1) = C_1 + B_1 \int_0^{\nu_1} \exp(-\nu_1'^2) d\nu_1'$$

où la constante C_1 est donnée par,

$$C_1 = - \int_0^{\nu_0} \exp(-\nu_1'^2) d\nu_1'$$

La fonction d'erreur $\text{erf}(\nu)$, définie comme,

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

est une fonction impaire, i.e. $\text{erf}(-\nu) = -\text{erf}(\nu)$ telle que $\text{erf}(0) = 0$ et $\text{erf}(\infty) = 1$. La dérivée de la fonction d'erreur $\text{erf}(\nu)$ est donnée par,

$$\frac{d\text{erf}(\nu)}{d\nu} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\nu^2)$$

Ainsi, à l'aide de la fonction d'erreur, on obtient,

$$h_1(\nu_1) = C_1 + D_1 \text{erf}(\nu_1)$$

où $D_1 = (\sqrt{\pi}/2) B_1$. Etant donné que $h_1(\nu_1) = T_1(x, t)$ et $\nu_1 = x/2\sqrt{\lambda_1 t}$, on obtient,

$$T_1(x, t) = C_1 + D_1 \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_1 t}}\right) \quad \text{où} \quad x \leq 0$$

De manière similaire, on obtient le profil de température dans le bloc 2,

$$T_2(x, t) = C_2 + D_2 \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_2 t}}\right) \quad \text{où} \quad x \geq 0$$

- 3) A l'interface, i.e. $x = 0$, la première condition au bord, $T_1(0, t) = T_2(0, t) = T_0$, est satisfait si,

$$C_1 = C_2 = T_0$$

Les blocs sont suffisamment longs pour que les températures à l'extrémité de chaque bloc soit en tout temps égales aux températures initiales. Ainsi,

$$\begin{aligned} T_1 &= T_1(-\infty, t) = T_0 + D_1 \operatorname{erf}(-\infty) = T_0 - D_1 \\ T_2 &= T_2(\infty, t) = T_0 + D_2 \operatorname{erf}(\infty) = T_0 + D_2 \end{aligned}$$

Par conséquent, les profils de températures s'expriment comme,

$$\begin{aligned} T_1(x, t) &= T_0 + (T_0 - T_1) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_1 t}}\right) & \text{et} & \quad x \leq 0 \\ T_2(x, t) &= T_0 + (T_2 - T_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_2 t}}\right) & \text{et} & \quad x \geq 0 \end{aligned}$$

Les dérivées spatiales des profils de température sont données par,

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_1(0, t)}{\partial x} &= (T_0 - T_1) \frac{d}{d\nu} \left(\operatorname{erf}(\nu) \right) \Big|_{\nu=0} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_1 t}} \right) \Big|_{x=0} \\ &= \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi \lambda_1 t}} \\ \frac{\partial T_2(0, t)}{\partial x} &= (T_2 - T_0) \frac{d}{d\nu} \left(\operatorname{erf}(\nu) \right) \Big|_{\nu=0} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_2 t}} \right) \Big|_{x=0} \\ &= \frac{T_2 - T_0}{\sqrt{\pi \lambda_2 t}} \end{aligned}$$

La seconde condition au bord, i.e. $\kappa_1 \partial_x T_1(0, t) = \kappa_2 \partial_x T_2(0, t)$, est mise sous la forme,

$$\kappa_1 \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi \lambda_1 t}} = \kappa_2 \frac{T_2 - T_0}{\sqrt{\pi \lambda_2 t}}$$

Elle doit être satisfaite en tout temps t après que l'interface ait atteint une température T_0 . D'après la relation (11.36),

$$\lambda_1 = \frac{\kappa_1}{c_1} \quad \text{et} \quad \lambda_2 = \frac{\kappa_2}{c_2}$$

Ainsi,

$$\frac{T_1 - T_0}{T_0 - T_2} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \sqrt{\frac{\kappa_1 c_2}{\kappa_2 c_1}} = \sqrt{\frac{\kappa_2 c_2}{\kappa_1 c_1}} = \frac{E_2}{E_1}$$

ce qui implique que,

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