

4. Taux de production d'entropie

but : trouve σ_s taux volumique de production de S en fonction des j_A + fractions

On repart d'éuler : pour système de volume V : $U = TS - pV + \sum_A \mu_A N_A$

on considère un petit volume δV autour de V . T, p, μ_A homogènes dans δV

$$U \rightarrow U + \delta U; S \rightarrow S + \delta S; V \rightarrow V + \delta V; N_A \rightarrow N_A + \delta N_A \Rightarrow U + \delta U = TS + \delta S - p(V + \delta V) + \sum_A \mu_A (N_A + \delta N_A)$$

$$U = TS - pV + \sum_A \mu_A N_A \quad dU = TdS - pdV + \sum_A \mu_A dN_A \quad \text{devient } d(U + \delta U) = Td(S + \delta S) - pd(V + \delta V) + \sum_A \mu_A d(N_A + \delta N_A)$$

$$dU = TdS + \sum_A \mu_A dN_A \Rightarrow \dot{U} = T\dot{S} + \sum_A \mu_A \dot{n}_A \quad T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad ; \mu_A = \frac{\partial U}{\partial n_A}$$

$$\dot{S} = \frac{1}{T} \dot{U} - \sum_A \frac{\mu_A}{T} \dot{n}_A$$

$$\dot{J}_S = \frac{1}{T} \vec{J}_U - \sum_A \frac{\mu_A}{T} \vec{J}_A$$

On cherche σ_s $\dot{s} = \sigma_s - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s$ $\dot{u} = \sigma_u - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_u$ On suppose $\sigma_u = 0$

$$\dot{n}_A = \sigma_A - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A \quad (\sigma_s - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s) = \frac{1}{T} (-\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_u) - \sum_n \frac{\mu_n}{T} (\sigma_A - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A)$$

$$\sigma_s = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \vec{j}_u - \sum_n \frac{\mu_n}{T} \vec{j}_A \right) - \frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_u - \sum_n \frac{\mu_n}{T} \sigma_A + \sum_n \frac{\mu_n}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A$$

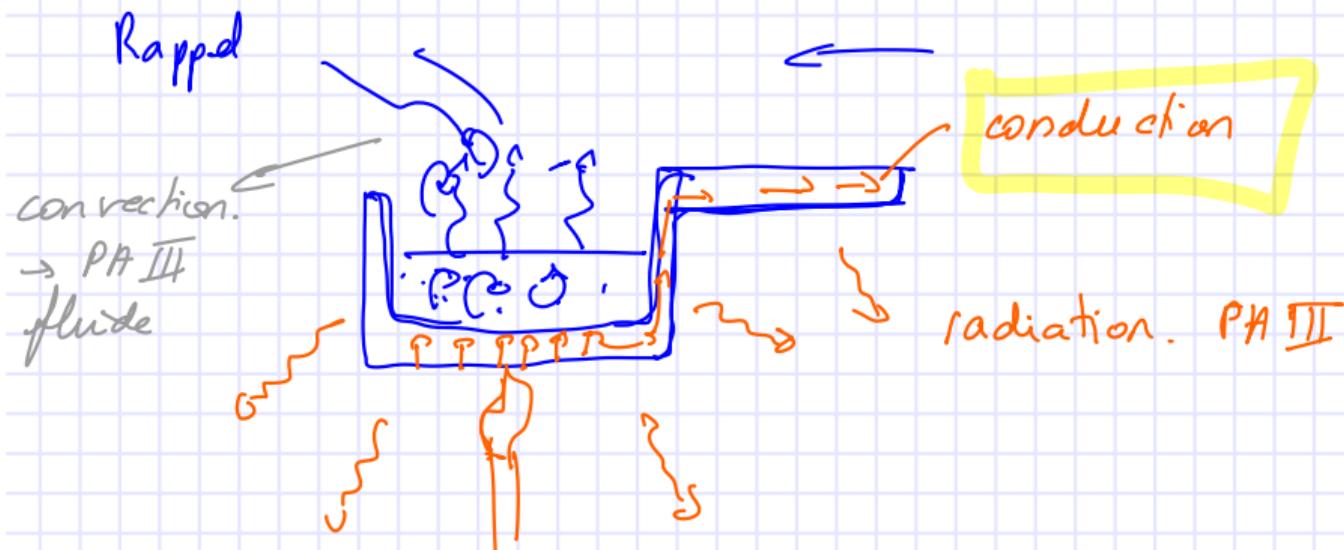
$$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \vec{j}_u \right) ?? \quad T(x, y, z) \quad \text{Foralexe et } \vec{G} \text{ vectoriel} \quad \vec{\nabla}(FG) = \vec{\nabla}F \cdot \vec{G} + F \vec{\nabla} \vec{G}$$

$$\sigma_s = \vec{\nabla} \frac{1}{T} \cdot \vec{j}_u + \frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_u - \sum_A \vec{\nabla} \frac{\mu_A}{T} \cdot \vec{j}_A - \sum_A \frac{\mu_A}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A - \frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_u - \sum_A \frac{\mu_A}{T} \sigma_A + \sum_A \frac{\mu_A}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A$$

$$\sigma_s = \underbrace{\vec{\nabla} \frac{1}{T} \cdot \vec{j}_u}_{\text{réactions chimiques}} - \sum_A \underbrace{\vec{\nabla} \frac{\mu_A}{T} \cdot \vec{j}_A}_{\text{réactions chimiques}} - \sum_A \frac{\mu_A}{T} \sigma_A$$

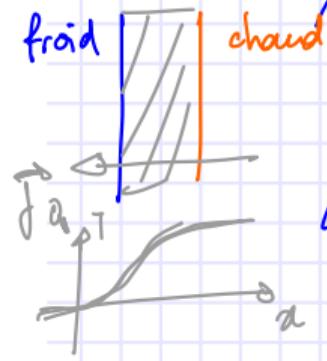
5. Loi de Fourier gère un mode de transfert de chaleur

Différentes formes de transfert de chaleur



"loi" de Fourier loi phénoménologique

- Un gradient de T provoque un courant de chaleur \vec{j}_Q 1Q par unité de temps et surface
- plus le gradient est élevé plus $|\vec{j}_Q|$ est élevé
- On a une dépendance linéaire $\vec{j}_Q = \text{cte} \vec{\nabla T}$
- les coefficients dépendent des matériaux.



$\vec{\nabla}T$ a une composante positive sur x

On a un système incompressible incompressible

$$\delta V = \text{cte} \quad \delta Q = dU \quad \vec{j}_Q = \vec{j}_u$$

$\vec{j}_u = -\lambda \vec{\nabla}T$ λ conductivité thermique

$$\lambda = \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\text{Équation de continuité sur } \frac{\partial u}{\partial t} = \sigma_u - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_u$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \sigma_u - \vec{\nabla} (-\lambda \vec{\nabla} T) = \sigma_u + \lambda \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} T)$$

$$\operatorname{div}(\vec{\nabla} T) = \operatorname{div}\left(\frac{\partial T}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial T}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial T}{\partial z} \vec{e}_z\right) = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} T) = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \Delta T \quad \text{et laplacien.}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \sigma_u + \lambda \Delta T \quad \text{solide, ichores } V = \text{cste}$$

$$dU = C dT \quad \delta U = \delta C \delta T$$



δC capacité thermique de SV
 δU masse dans SV

$$\frac{\delta C}{\delta V} = \frac{\delta C}{\delta m} \cdot \frac{\delta m}{\delta V} = c^* \cdot \rho$$

c capacité thermique massique
ρ masse volumique.*

$$\frac{d(\delta u)}{\delta V} = \frac{\delta C}{\delta V} dT = du = c^* \rho dT \quad \text{pendant } dt$$

$$\dot{u} = c^* \rho \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$\dot{u} = \sigma_u + \lambda \Delta T = c^* \rho \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c^* \rho} \Delta T + \frac{\sigma_u}{c^* \rho}}$$

Résumé

Equation de propagation de la chaleur ; permet (en principe) de déterminer $T(x, y, z, t)$

Version "propre" :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c^* \rho} \nabla^2 T$$

Version avec "source de u "

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c^* \rho} \nabla^2 T + \frac{\sigma_u}{c^* \rho}$$

Le terme source de u permet de rendre compte d'un apport d'énergie par unité de volume par un processus non pris en compte dans le modèle thermodynamique. Par exemple la chaleur générée par la fission dans un barreau de combustible nucléaire.

Loi de Fourier et conductivités typiques :

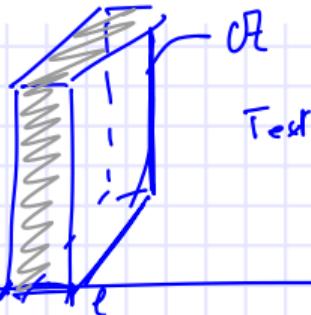
$$\vec{j}_U(\vec{r}, t) = -\lambda \vec{\nabla} T(\vec{r}, t)$$

Valeurs de λ :

Matériau	λ en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Bois	0.1 à 0.4
Polystyrène expansé (Sagex)	0.036
Acier	50
Cuivre	390
Diamant	1000 à 2600
Pierre calcaire	1.5
Verre	1
Air sec	0.024
Laine de verre	0.04

factor $\sim 10^5$!

Exemple 1 : conduction à travers une fenêtre

 T_{int} 

fenêtre vitre verre d'épaisseur $l = 4 \text{ mm}$
d'air $A = 2 \text{ m}^2$

$$\Delta T = T_{ext} - T_{int} = -20^\circ\text{C}$$

On cherche: 1) profil de température dans
le verre et 2) la puissance thermique perdue.

Vitre: $\lambda = 4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

hypothèse: régime stationnaire T dans la vitre indépendante du t
faces latérales isolées $\Rightarrow \vec{J}_k \neq \vec{0}_x \quad T(x, y, z, t) = T(z)$

équation de propagation: $\frac{\partial T}{\partial z} = 0 = \frac{\lambda}{c * \rho} \Delta T = \frac{\lambda}{c * \rho} \frac{d^2 T}{dz^2} = 0$

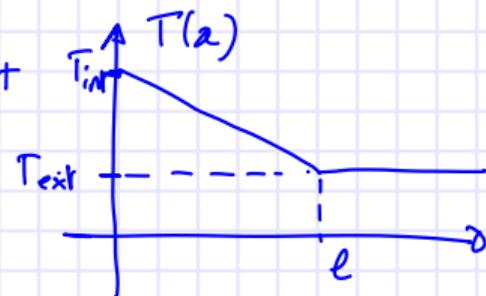
$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0 \quad T(x) = ax + b \quad a \text{ et } b \text{ constantes}$$

conditions aux limites $T(0) = T_{int}$

$$T(l) = T_{ext}$$

$$T(0) = b = T_{int} \quad T(l) = T_{ext} = al + T_{int} \Rightarrow a = \frac{T_{ext} - T_{int}}{l} = \frac{\Delta T}{l}$$

$$T(x) = \frac{\Delta T}{l} x + T_{int}$$

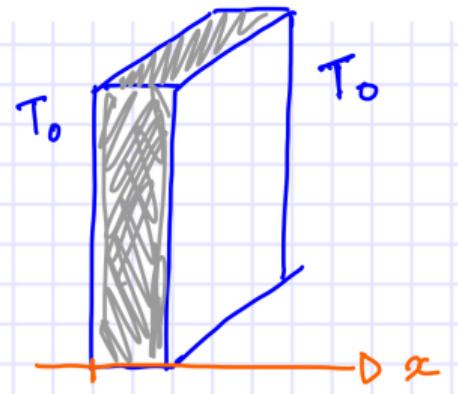


$$2) \vec{J}_u = -\lambda \vec{\nabla} T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \vec{e}_x = -\lambda \frac{\Delta T}{l} \vec{e}_x = \vec{J}_u = \vec{J}_Q \quad j_Q = \frac{I_Q}{CE}$$

$$I_Q = -\frac{\lambda \Delta T}{l} A$$

$$I_Q = -\frac{1 (-20) \times 2}{4 \cdot 10^{-3}} = 10^4 W = 10 kW$$

Exemple 2 : Température dans une plaque de combustible nucléaire

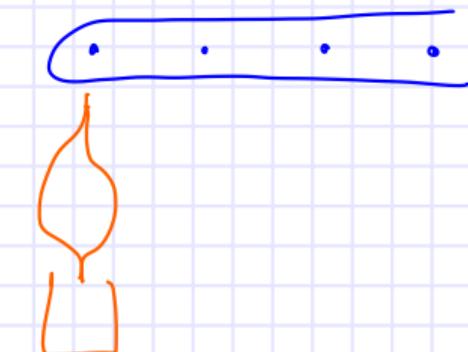


On considère une plaque de combustible nucléaire rectangulaire, d'épaisseur l , dont les faces latérales sont parfaitement isolées et les grandes faces maintenues à la température T_0 .

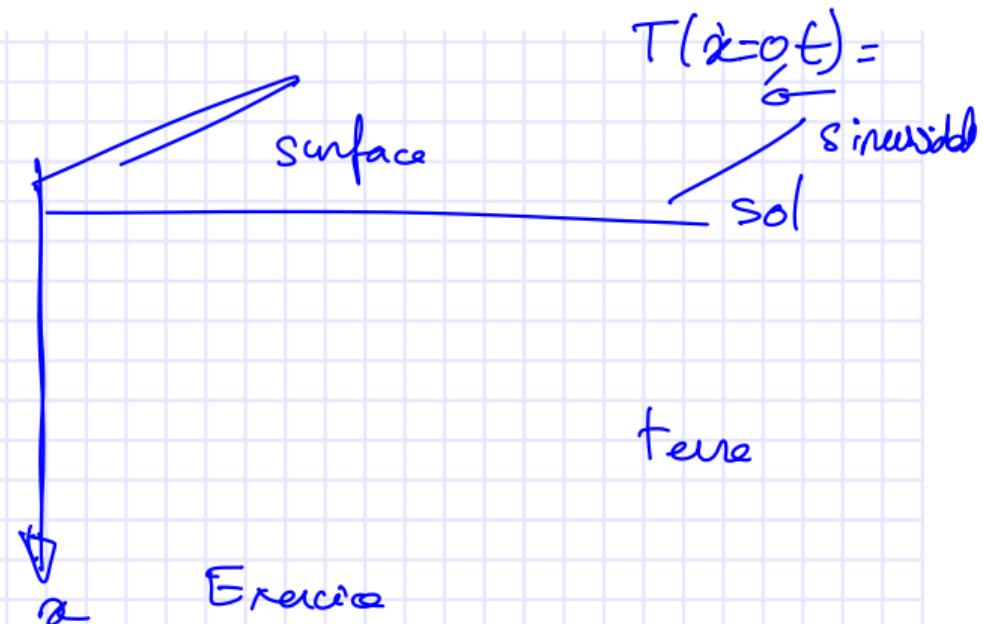
La réaction nucléaire est à l'origine d'un dégagement d'énergie dont la puissance volumique p_Q est connue.
Etablire le profil de température dans la plaque en régime stationnaire.

Exemple 3 : Onde de chaleur

Exemple de conditions aux limites (boundary conditions) dépendant du temps



barreau métallique
en flamme



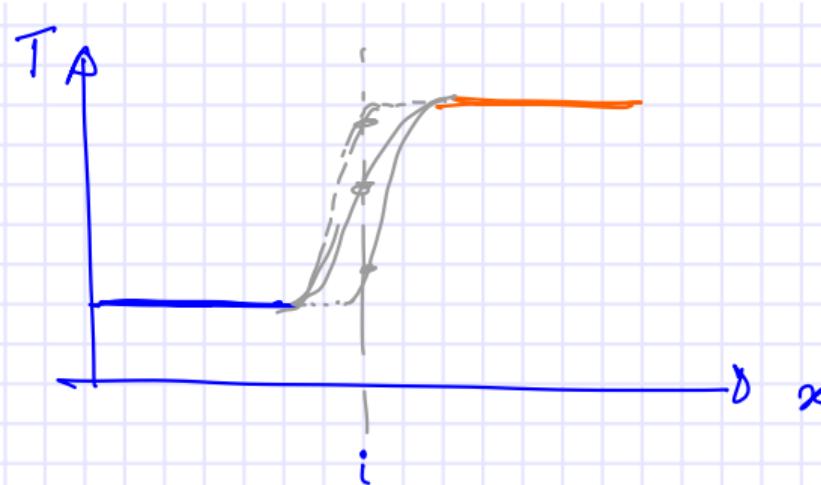
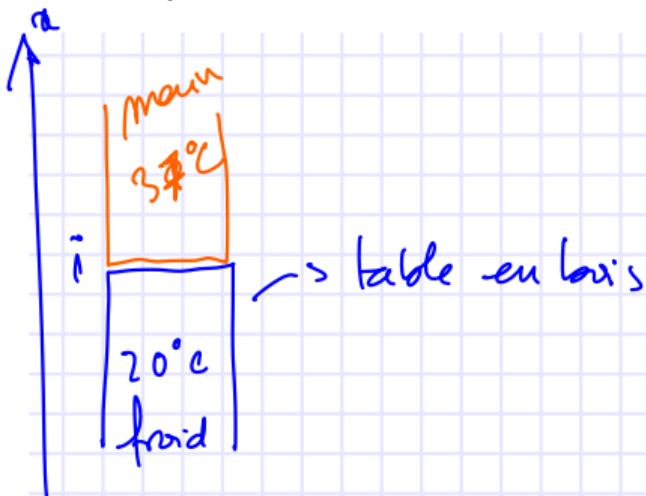
$$T(x=0,t) = \sin(\omega t)$$

terre

Exercice

6. Effusivité

Certains matériaux sont plus chaud au toucher que d'autres, même s'ils sont à la même température



T_i dépend de λ , $C_{volumique}$ ($= c * \rho$)

IX - Transport 6. Effusivité

$$E = \sqrt{\rho \lambda c^*} \quad \text{J K}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1/2} \quad [\text{SI}]$$

Si on met 2 matériaux avec T_1 et T_2 en contact et qu'ils ont les effusivités E_1 et E_2 et

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

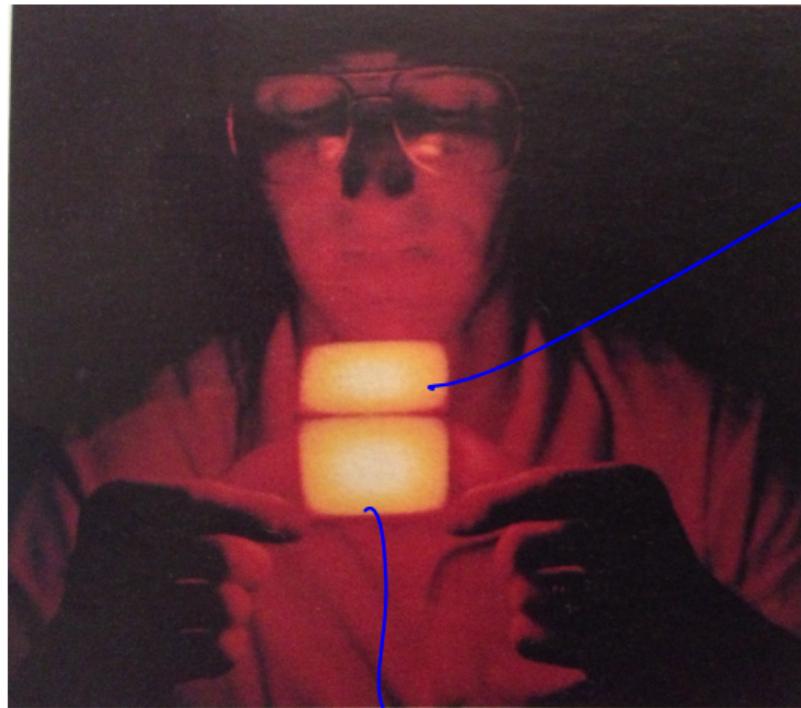
Exemple :

$$E_{\text{acca}} = 14'000 \quad [\text{SI}]$$

$$E_{\text{bois}} = 400 \quad -$$

$$E_{\text{main}} = 500 \quad -$$

$$\begin{array}{ll} \text{main } 37^\circ \text{C} & \text{objet } 20^\circ \text{C} \\ \text{main/bois} & T_i = 28^\circ \text{C} \\ \text{main/acca} & T_i = 20,3 \end{array}$$

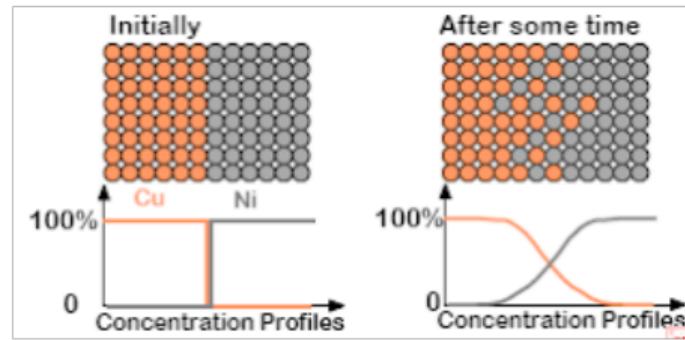
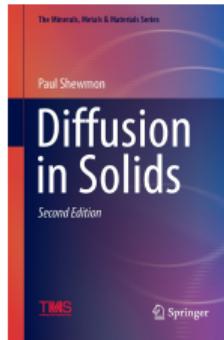
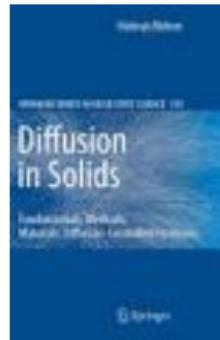


E très faible

3000 - 4000 K

7. Loi de Fick

La loi de Fick régit la diffusion d'espèce en l'absence de convection.



déplacements individuels d'atomes en l'absence de convection
en conditions "lentaines" dans un fluide : la convection gare.

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \sigma_A - \vec{J}_A \quad \text{équation de continuité}$$

Loi de Fick phénoménologique

$$\vec{J}_A = -D_A \vec{\nabla} n_A$$

D_A coefficient de diffusion de A dans le milieu considéré

$$D_A \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \sigma_A - \vec{\nabla} \left(-D_A \vec{\nabla} n_A \right) = \sigma_A + D_A \vec{\nabla}^2 n_A = \sigma_A + D_A \Delta n_A$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \sigma_A + D_A \Delta n_A$$

$D_A(T)$!

Equation de continuité :

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \sigma_A - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A$$

Loi de Fick

$$\vec{j}_A(x, t) = -D_A \vec{\nabla} n_A$$

D_A coefficient de diffusion $m^2 s^{-1}$

Equation de la diffusion

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \sigma_A + D_A \vec{\nabla}^2 n_A$$

$$\Delta n_A$$

Fin de ce qui est au programme

8. Généralisation, formalisme de Onsager

Exemple : conduction de charges électriques.

$$\mu(S, V, \{N_A\}) \quad dU = TdS - pdV + \{ \mu_A dN_A \} \quad \text{du} = Tds + \{ \mu_A dn_A \}$$

milieu inélastique / incompressible

+ courant de charges électriques Q_e q_e densité volumique de charges

Champ électrique \vec{E} responsable du déplacement des Q_e

$$\text{on définit } \Psi \Rightarrow \vec{E} = -\vec{\nabla} \Psi \quad \Psi \text{ est le potentiel électrique (V.)}$$

$$\text{Loi d'Ohm} \quad \vec{j}_e = -K \vec{\nabla} \Psi \quad \vec{j}_e \text{ courant de } Q_e$$

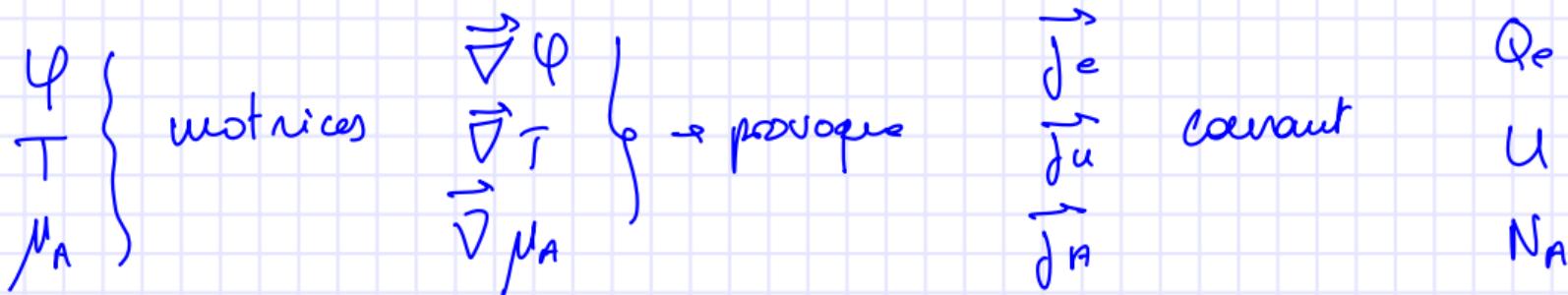
K conductivité électrique

Q_e charges en Coulomb $\vec{j}_e : C m^{-2} s^{-1} = Am^{-2}$
 $\vec{\nabla} \varphi$ harmonique à $\vec{E} \quad V m^{-1}$

$$K = Am^{-2} V^{-1} m = AV^{-1} m^{-1} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} K \text{ en } \Omega^{-1} m^{-1}$$

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

$(\rho = \frac{1}{K}$ résistivité électrique)



$$\mu(s, \{N_A\}) \rightarrow \mu(s, Q_e, \{N_A\}) \quad \mu(s, q_e, \{n_A\})$$

$$dU = TdS + \Psi dQ_e + \{\mu_A dN_A\}$$

$$du = Tds + \Psi dq_e + \{\mu_A dn_A\}$$

$$ds = \frac{1}{T} dU - \frac{\Psi}{T} dq_e - \{\frac{\mu_A}{T} dn_A\}$$

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

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

par définition on appelle forces thermodynamiques \vec{F}_i
 telles que $\sigma_S = \sum_i j_i \cdot \vec{F}_i$

Formalisme de Onsager

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

Courant: dépendance linéaire des forces

(contient Ohm, Fick, Fourier) Mais en plus les phénomènes croissants

$$\begin{aligned} \text{Si on a uniquement un courant de } u & \quad \vec{j}_u = L_{uu} \vec{F}_u \\ \vec{j}_u = L_{uu} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) &= L_{uu} \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} = -L_{uu} \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} = -\frac{L_{uu}}{T^2} \vec{\nabla} T \quad \left. \begin{array}{l} \lambda = \frac{L_{uu}}{T^2} \\ L_{uu} = \lambda T^2 \end{array} \right\} \end{aligned}$$

$$\text{Fourier} \quad \vec{j}_u = -\lambda \vec{\nabla} T$$

Avec courant de Q_e et de \bar{U} \vec{j}_e et \vec{j}_u

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

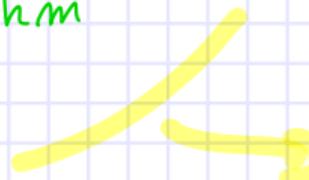
$$\vec{j}_e = L_{eu} \vec{f}_u + L_{ee} \vec{f}_e$$

"effet Peltier"

Ohm

effet Seebeck

thermocouples



effets
fluoélectriques

Couplage entre coefficients, effet thermoélectriques

$$\begin{pmatrix} J_e \\ J_q \end{pmatrix} = \sigma \begin{pmatrix} 1 & \alpha \\ \sigma T & \frac{\lambda}{\sigma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\vec{\nabla}\varphi \\ -\vec{\nabla}T \end{pmatrix}$$

écriture "habituelle"

effets thermoélectriques

X - Introduction à la physique statistique

Prof. Cécile Hébert

12 mai 2025

Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changements de phases
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction
2. Définitions, Hypothèses fondamentales
3. Statistique de Boltzman

1. Introduction, motivation

- ▶ On ne peut pas modéliser intégralement un système de 10^{23} particules
- ▶ la thermo classique permet une description macroscopique
- ▶ le but de ce chapitre est de compléter le lien entre microscopique et macroscopique
- ▶ vous aurez un cours entier de physique statistique en 3ème année
- ▶ nous allons voir les implications accessibles de la statistique de Boltzman

2. Définitions, Hypothèses fondamentales

Définition :

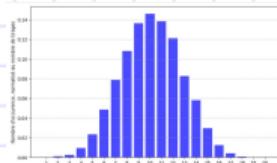
On appelle nombre de configurations d'un système dans un état donné, le nombre d'états microscopiques qui ont le même état macroscopique

Exemple : dés à 20 faces un dé E_i = valeur affichée par la face
de 1 à 20

$$N_{\text{dof}} \quad E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{dof}}} E_i; \quad \bar{E} = \frac{E_{\text{tot}}}{N_{\text{dof}}} \quad \text{énergie moyenne -}$$

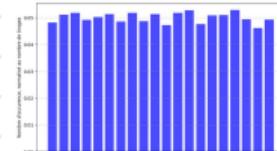
un tirage donne des $\varepsilon_i \Rightarrow \bar{E}$ par tirage si beaucoup de tirage

I did Nitrogen fraud n



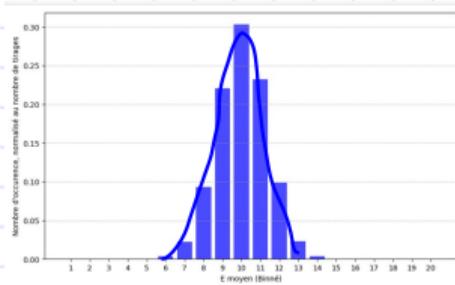
Suds N tirages

10000 trapez

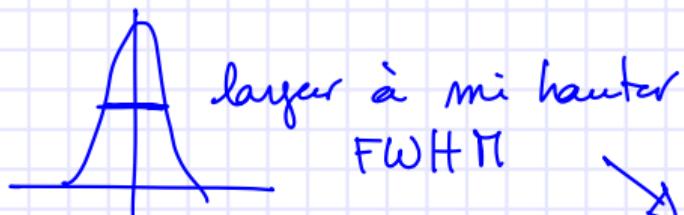
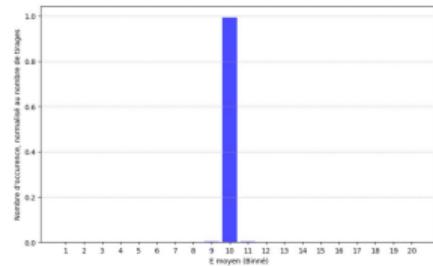


10000 tirage

20 dés



1000 dés



FWHM → quand $N_{\text{dés}} \rightarrow \infty$
théorème de la limite centrale → Bao

Hypothèse fondamentale :

La fluctuation microscopique est très rapide : le système explore les états microscopiques d'un état macroscopique sur une échelle de temps bien plus courts que le temps caractéristique d'évolution des grandeurs macroscopiques

On a une équiprobabilité des états microscopiques

Le notre système se comporte
comme les dés "non pipés"

l'état observé macroscopiquement correspond à l'état le plus probable