

Chapitre 12

Thermodynamique des processus irréversibles



Lars Onsager, 1903-1976



12.1 Processus irréversibles

12.1.1 Processus irréversibles

12.2 Relations phénoménologiques linéaires

12.2.1 Evolution thermodynamique irréversible

12.2.2 Relations de réciprocity d'Onsager-Casimir

12.2.3 Relations linéaires scalaires

12.2.4 Relations linéaires vectorielles

12.3 Réactions chimiques et frottement visqueux

12.3.1 Couplage des réactions chimiques

12.3.2 Frottement interne

12.4 Transport

- 12.4.1 Loi de Fourier et effet Righi-Leduc
- 12.4.2 Equation de la chaleur
- 12.4.3 Diffusion de la chaleur dans une barre
- 12.4.4 Loi de Fick
- 12.4.5 Equation de la diffusion
- 12.4.6 Effet Dufour
- 12.4.7 Thermophorèse
- 12.4.8 Loi d'Ohm et effet Hall
- 12.4.9 Effet Ettingshausen
- 12.4.10 Effet Seebeck et effet Nernst
- 12.4.11 Relations phénoménologiques dans un métal
- 12.4.12 Effet Thomson et effet Joule
- 12.4.13 Effet Peltier

12.5 Dynamique des fluides

12.5.1 Equation de Navier-Stokes

12.5.2 Théorème de Bernoulli

12.5.3 Loi de l'hydrostatique

12.6 Application

12.6.1 Boucle de Seebeck

12.1 Processus irréversibles

12.1.1 Processus irréversibles

- **Lois phénoménologiques** : les lois phénoménologiques de Fourier, d'Ohm et de Fick ont été découvertes expérimentalement au XIX^e siècle. L'unification théorique de ces lois se fait dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles basée sur des relations phénoménologiques linéaires.
- **Relations phénoménologiques linéaires** : la théorie des processus irréversibles aboutit à des relations linéaires entre des forces généralisées et des courants généralisés. Ce sont des relations plus générales que les lois de Fourier, de Fick ou d'Ohm, parce qu'elles autorisent des effets croisés comme les effets Seebeck, Dufour ou la thermophorèse.
- **Relations de réciprocity d'Onsager-Casimir** : au voisinage d'un état d'équilibre thermodynamique local, où les forces généralisées sont suffisamment petites, la structure mathématique de la thermodynamique des phénomènes irréversibles permet de définir des relations phénoménologiques linéaires qui sont une conséquence du second principe. Les éléments de matrices liant les vecteurs de courants généralisés aux vecteurs de forces généralisées satisfont des relations de symétrie appelées relations de réciprocity d'Onsager-Casimir.

12.2 Relations phénoménologiques linéaires

- 12.2.1 Evolution thermodynamique irréversible
- 12.2.2 Relations de réciprocity d'Onsager-Casimir
- 12.2.3 Relations linéaires scalaires
- 12.2.4 Relations linéaires vectorielles

- **Evolution thermodynamique irréversible** : les phénomènes irréversibles sont décrits par la densité de source d'entropie.

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \left\{ \sum_{a=1}^n \omega_a \mathcal{A}_a + \tau (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{j}_s \cdot (-\nabla T) + \sum_{A=1}^r \mathbf{j}_A \cdot (-\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi) \right\} \quad (11.100)$$

- **Evolution thermodynamique irréversible** : les termes de densité de puissance sont le produit de forces généralisées et de densités de courants généralisés.

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \left\{ \sum_i F_i j_i + \sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha} \cdot \mathbf{j}_{\alpha} \right\} \quad (12.1)$$

- ① **Forces généralisées scalaires** : F_i où $i \in \{a, f\}$
- ② **Densités de courants généralisés scalaires** : j_i où $i \in \{a, f\}$
- ③ **Forces généralisées vectorielles** : \mathbf{F}_{α} où $\alpha \in \{s, A\}$
- ④ **Densités de courants généralisés vectoriels** : \mathbf{j}_{α} où $\alpha \in \{s, A\}$

- Evolution thermodynamique irréversible :

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \left\{ \sum_i F_i j_i + \sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha} \cdot \mathbf{j}_{\alpha} \right\} \quad (12.1)$$

- Forces et densités de courant généralisés scalaires : F_i et j_i

- ① Affinité chimique et densité de taux de réaction : $i = a$

$$F_a = \mathcal{A}_a \quad \text{et} \quad j_a = \omega_a \quad \text{où} \quad a = 1, \dots, n$$

- ② Taux d'expansion et contrainte scalaire : $i = f$

$$F_f = \nabla \cdot \mathbf{v} \quad \text{et} \quad j_f = \tau$$

- Forces et densités de courant généralisés vectoriels : \mathbf{F}_{α} et \mathbf{j}_{α}

- ① Gradient thermique et densité de courant d'entropie : $\alpha = s$

$$\mathbf{F}_s = -\nabla T \quad \text{et} \quad \mathbf{j}_s$$

- ② Gradient électrochimique et densité de courant de substance : $\alpha = A$

$$\mathbf{F}_A = -\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi \quad \text{et} \quad \mathbf{j}_A \quad \text{où} \quad A = 1, \dots, r$$

- **Deuxième principe** : condition locale

$$\sigma_s \geq 0 \quad (11.28)$$

- **Formes quadratiques** : au voisinage d'un état d'équilibre les densités de courants généralisés peuvent être exprimés comme des applications linéaires des forces généralisées. Le principe de symétrie de Curie interdit sur le plan structural des couplages linéaires entre les forces de nature scalaire et les forces de nature vectorielle. Pour satisfaire (11.28), la densité de source d'entropie σ_s est la somme d'une forme quadratique des forces scalaires F_i et d'une forme quadratique des forces vectorielles \mathbf{F}_α ,

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \left(\sum_{i,j} F_i (L_{ij} F_j) + \sum_{\alpha,\beta} \mathbf{F}_\alpha \cdot (\mathbf{L}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{F}_\beta) \right) \geq 0 \quad (12.2)$$

- **Éléments des matrices d'Onsager** : $\{L_{ij}\}$ et $\{\mathbf{L}_{\alpha\beta}\}$
 - ① Composantes scalaires : L_{ij}
 - ② Composantes tensorielles : $\mathbf{L}_{\alpha\beta}$

- **Forme quadratique semi-définie positive** : composantes scalaires

$$\frac{1}{T} (F_1, F_2, \dots) \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \geq 0 \quad (12.3)$$

- **Forme quadratique semi-définie positive** : composantes vectorielles

$$\frac{1}{T} (\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \dots) \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{11} & \mathbf{L}_{12} & \cdots \\ \mathbf{L}_{21} & \mathbf{L}_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{F}_1 \\ \mathbf{F}_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \geq 0 \quad (12.3)$$

- **Champs magnétique** : les éléments des matrices d'Onsager vectorielles sont des fonctions du champ magnétique \mathbf{B} (cas général).
- **Densité de source d'entropie** : (12.2)

$$\begin{aligned} \sigma_s = & \frac{1}{T} \sum_{i,j} F_i L_{ij}(s, \{n_A\}, q) F_j \\ & + \frac{1}{T} \sum_{\alpha, \beta} \mathbf{F}_\alpha \cdot \mathbf{L}_{\alpha\beta}(s, \{n_A\}, q, \mathbf{B}) \cdot \mathbf{F}_\beta \geq 0 \end{aligned} \quad (12.4)$$

- **Forces généralisées** : renversement du temps

$$\mathsf{T}(F_i) = \varepsilon_i F_i \quad \text{et} \quad \mathsf{T}(\mathbf{F}_\alpha) = \varepsilon_\alpha \mathbf{F}_\alpha \quad (12.5)$$

- **Paramètres** : $\varepsilon_i = \pm 1$ $\varepsilon_j = \pm 1$ $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = 1$

① **Positifs** : forces généralisées invariantes par renversement du temps

② **Négatifs** : forces généralisées changeant de signe par renvers. du temps

- **Champs d'état** : renversement du temps

$$\begin{aligned} \mathsf{T}(s) &= s & \text{et} & & \mathsf{T}(n_A) &= n_A \\ \mathsf{T}(q) &= q & \text{et} & & \mathsf{T}(\mathbf{B}) &= -\mathbf{B} \end{aligned} \quad (12.6)$$

- **Température** : renversement du temps

$$\mathsf{T}(T) = T \quad (12.7)$$

- **Composantes des matrices d'Onsager** : renversement du temps

$$\begin{aligned} \mathsf{T}(L_{ij}(s, \{n_A\}, q)) &= L_{ij}(s, \{n_A\}, q) \\ \mathsf{T}(L_{\alpha\beta}(s, \{n_A\}, q, \mathbf{B})) &= L_{\alpha\beta}(s, \{n_A\}, q, -\mathbf{B}) \end{aligned} \quad (12.8)$$

- **Densité de source d'entropie :**

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \sum_{i,j} F_i L_{ij}(s, \{n_A\}, q) F_j + \frac{1}{T} \sum_{\alpha,\beta} \mathbf{F}_\alpha \cdot \mathbf{L}_{\alpha\beta}(s, \{n_A\}, q, \mathbf{B}) \cdot \mathbf{F}_\beta \geq 0 \quad (12.4)$$

- **Densité de source d'entropie :** somme de formes quadratiques semi-définies positives : renversement du temps

$$\mathsf{T}(\sigma_s) = \sigma_s \quad (12.9)$$

- **Densité de source d'entropie :** (12.4) renversement du temps et permutation (i,j) et (α,β)

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \sum_{i,j} F_i \left(\varepsilon_i \varepsilon_j L_{ji}(s, \{n_A\}, q) \right) F_j + \frac{1}{T} \sum_{\alpha,\beta} \mathbf{F}_\alpha \cdot \left(\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \mathbf{L}_{\beta\alpha}(s, \{n_A\}, q, -\mathbf{B}) \right) \cdot \mathbf{F}_\beta \geq 0 \quad (12.11)$$

- **Relations de réciprocité d'Onsager-Casimir :**

$$\begin{aligned} L_{ij}(s, \{n_A\}, q) &= \varepsilon_i \varepsilon_j L_{ji}(s, \{n_A\}, q) \\ L_{\alpha\beta}(s, \{n_A\}, q, \mathbf{B}) &= \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta L_{\beta\alpha}(s, \{n_A\}, q, -\mathbf{B}) \end{aligned} \quad (12.12)$$

- **Densité de source d'entropie :** somme de formes quadratiques semi-définies positives des forces généralisées scalaires F_i et F_j et vectorielles F_β et F_α

$$\varepsilon_i = \varepsilon_j \quad \text{et} \quad \varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta \quad (12.13)$$

- **Relations de réciprocité d'Onsager-Casimir :** (12.13) dans (12.12)

$$\begin{aligned} L_{ij}(s, \{n_A\}, q) &= L_{ji}(s, \{n_A\}, q) \\ L_{\alpha\beta}(s, \{n_A\}, q, \mathbf{B}) &= L_{\beta\alpha}(s, \{n_A\}, q, -\mathbf{B}) \end{aligned} \quad (12.14)$$

- **Relations linéaires scalaires** : au voisinage d'un état d'équilibre local, les forces scalaires F_i sont suffisamment petites et les densités scalaires de courant j_i peuvent être développées au 1^{er} ordre en termes des forces F_j .

$$j_i = \sum_j L_{ij} F_j \quad (12.15)$$

- 1 **Affinité chimique et densités de taux de réaction** : $i = a$

$$F_a = \mathcal{A}_a \quad \text{et} \quad j_a = \omega_a \quad \text{où} \quad a = 1, \dots, n$$

- 2 **Taux d'expansion et contrainte scalaire** : $i = f$

$$F_f = \nabla \cdot \mathbf{v} \quad \text{et} \quad j_f = \tau$$

- **Relations linéaires scalaires** : (12.15) explicitées

$$\begin{cases} \omega_a = \sum_{b=1}^n L_{ab} \mathcal{A}_b + L_{af} \nabla \cdot \mathbf{v} \\ \tau = \sum_{b=1}^n L_{fb} \mathcal{A}_b + L_{ff} \nabla \cdot \mathbf{v} \end{cases} \quad \forall \quad a = 1, \dots, n \quad (12.16)$$

- **Matrice d'Onsager** : relations linéaires scalaires (12.16)

$$\begin{pmatrix} \omega_1 \\ \vdots \\ \omega_n \\ \tau \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & \cdots & L_{1n} & L_{1f} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ L_{n1} & \cdots & L_{nn} & L_{nf} \\ L_{f1} & \cdots & L_{fn} & L_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{A}_1 \\ \vdots \\ \mathcal{A}_n \\ \nabla \cdot \mathbf{v} \end{pmatrix} \quad (12.17)$$

- **Relations linéaires scalaires** : une seule réaction chimique a

$$\begin{cases} \omega_a = L_{aa} \mathcal{A}_a + L_{af} \nabla \cdot \mathbf{v} \\ \tau = L_{fa} \mathcal{A}_a + L_{ff} \nabla \cdot \mathbf{v} \end{cases}$$

- **Matrice d'Onsager** : relations linéaires scalaires : réaction chimique a

$$\begin{pmatrix} \omega_a \\ \tau \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{aa} & L_{af} \\ L_{fa} & L_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{A}_a \\ \nabla \cdot \mathbf{v} \end{pmatrix}$$

- **Relations linéaires vectorielles** : au voisinage d'un état d'équilibre local, les densités vectorielles de courant \mathbf{j}_α peuvent être développées au 1^{er} ordre en termes des forces \mathbf{F}_β .

$$\mathbf{j}_\alpha = \sum_{\beta} \mathbf{L}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{F}_\beta \quad (12.18)$$

- 1 **Gradient thermique et densité de courant d'entropie** : $\alpha = s$

$$\mathbf{F}_s = -\nabla T \quad \text{et} \quad \mathbf{j}_s$$

- 2 **Gradient électrochimique et densité de courant de substance** : $\alpha = A$

$$\mathbf{F}_A = -\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi \quad \text{et} \quad \mathbf{j}_A \quad \text{où} \quad A = 1, \dots, r$$

- **Relations linéaires vectorielles** : (12.18) explicitées

$$\begin{cases} \mathbf{j}_s = \mathbf{L}_{ss} \cdot (-\nabla T) + \sum_{B=1}^r \mathbf{L}_{sB} \cdot (-\nabla \mu_B - q_B \nabla \varphi) \\ \mathbf{j}_A = \mathbf{L}_{As} \cdot (-\nabla T) + \sum_{B=1}^r \mathbf{L}_{AB} \cdot (-\nabla \mu_B - q_B \nabla \varphi) \end{cases} \quad \forall A = 1, \dots, r \quad (12.19)$$

- **Matrice d'Onsager** : relations linéaires vectorielles (12.19)

$$\begin{pmatrix} \dot{j}_s \\ \dot{j}_1 \\ \vdots \\ \dot{j}_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{ss} & L_{s1} & \cdots & L_{sr} \\ L_{1s} & L_{11} & \cdots & L_{1r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{rs} & L_{r1} & \cdots & L_{rr} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla T \\ -\nabla\mu_1 - q_1 \nabla\varphi \\ \vdots \\ -\nabla\mu_r - q_r \nabla\varphi \end{pmatrix} \quad (12.20)$$

- **Relations linéaires vectorielles** : une seule substance A

$$\begin{cases} \dot{j}_s = L_{ss} \cdot (-\nabla T) + L_{sA} \cdot (-\nabla\mu_A - q_A \nabla\varphi) \\ \dot{j}_A = L_{As} \cdot (-\nabla T) + L_{AA} \cdot (-\nabla\mu_A - q_A \nabla\varphi) \end{cases} \quad (12.21)$$

- **Matrice d'Onsager** : relations linéaires vectorielles (12.21) substance A

$$\begin{pmatrix} \dot{j}_s \\ \dot{j}_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{ss} & L_{sA} \\ L_{As} & L_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla T \\ -\nabla\mu_A - q_A \nabla\varphi \end{pmatrix} \quad (12.22)$$

12.3 Réactions chimiques et frottement visqueux

12.3.1 Couplage des réactions chimiques

12.3.2 Frottement interne

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires scalaires (12.16) décrivent l'irréversibilité associée aux réactions chimiques entre les substances dans un milieu continu.

- **Volume constant** :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

- **Relation linéaire scalaire** : (12.16)

$$\omega_a = \sum_{b=1}^n L_{ab} (s, \{n_A\}, q) \mathcal{A}_b \quad (12.23)$$

- **Couplage des réactions chimiques** : la relation (12.13) décrit un couplage linéaire irréversible entre les réactions chimiques. En général, l'approximation linéaire n'est pas suffisante pour décrire ce couplage de manière adéquate. Il faut alors tenir compte du fait que les coefficients L_{ab} dépendent des concentrations.

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires scalaires (12.16) décrivent l'irréversibilité associée au frottement interne d'une substance dans un milieu continu.
- **Absence de réaction chimique** : densité de taux de réaction nul

$$\omega_a = 0$$

- **Relation linéaire scalaire** : (12.16)

$$\tau = \eta(s, n_A, q) \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (12.27)$$

- **Frottement interne** : la relation (12.27) lie la contrainte mécanique scalaire τ décrivant le frottement interne au taux d'expansion $\nabla \cdot \mathbf{v}$ à travers la **viscosité volumique**,

$$\eta(s, n_A, q) \equiv L_{ff} + \frac{L_{af}^2}{L_{aa}} > 0 \quad (12.28)$$



- On génère une compression initiale en torsion identique d'un oeuf cru et d'un oeuf cuit attachés à des ressorts spirals.
- Le frottement interne, dû à la viscosité lors de la rotation du blanc d'oeuf, est nul pour l'oeuf cuit (solide) mais non-nul pour l'oeuf cru (liquide).
- Le frottement interne va amortir le mouvement harmonique oscillatoire de l'oeuf cru mais pas celui de l'oeuf cuit.

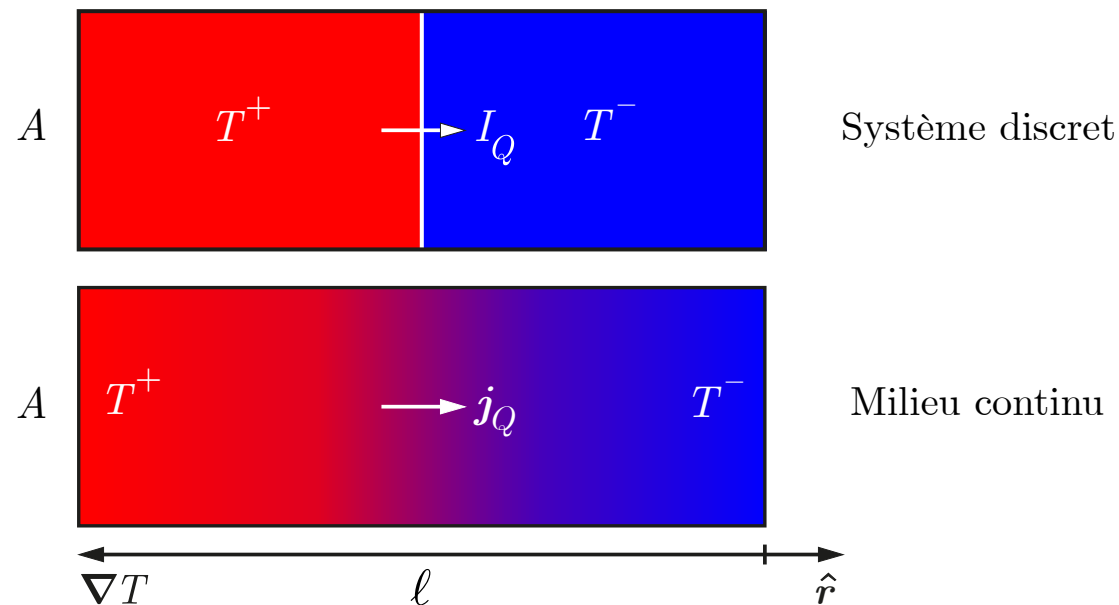
12.4 Transport

- 12.4.1 Loi de Fourier et effet Righi-Leduc
- 12.4.2 Equation de la chaleur
- 12.4.3 Diffusion de la chaleur dans une barre
- 12.4.4 Loi de Fick
- 12.4.5 Equation de la diffusion
- 12.4.6 Effet Dufour
- 12.4.7 Thermophorèse
- 12.4.8 Loi d'Ohm et effet Hall
- 12.4.9 Effet Ettingshausen
- 12.4.10 Effet Seebeck et effet Nernst
- 12.4.11 Relations phénoménologiques dans un métal
- 12.4.12 Effet Thomson et effet Joule
- 12.4.13 Effet Peltier

- **Démarche** : premièrement, on déduit la loi de Fourier pour un milieu continu en se basant sur la loi de Fourier (3.22) pour des sous-systèmes discrets. Deuxièmement, on établit la loi de Fourier et l'effet Righi-Leduc en se basant sur les relations linéaires vectorielles (12.21).
- **Système** : deux sous-systèmes simples aux températures T^+ et T^- .
- **Loi de Fourier** : discrète (3.22)

$$I_Q = \kappa \frac{A}{\ell} (T^+ - T^-) \quad (12.29)$$

- ① **Coefficient de conductivité thermique** : κ
- ② **Aire de la paroi** : A
- ③ **Epaisseur de la paroi** : ℓ
- **Formulation continue** : on considère que le système est inhomogène et que la température varie continument et linéairement de la température maximale T^+ à gauche à la température minimale T^- à droite. Soit ℓ la longueur entre les deux extrémités du système et \hat{r} le vecteur unitaire orienté de gauche à droite.



- **Gradient de température** : orienté sens croissant de T

$$\nabla T = - \frac{T^+ - T^-}{\ell} \hat{r} \quad (12.30)$$

- **Densité de courant de chaleur** : orienté sens décroissant de T

$$j_Q = \frac{I_Q}{A} \hat{r} \quad (12.31)$$

- **Loi de Fourier** : continue (12.29) et (12.30) dans (12.31)

$$j_Q = -\kappa \nabla T \quad (12.32)$$

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.13) décrivent l'irréversibilité associée au transport de chaleur dans un milieu continu.

- **Absence de transfert de matière** :

$$j_A = 0$$

- **Densité de courant de chaleur** :

$$j_Q = T j_s \tag{12.33}$$

- **Relation linéaire vectorielle** : (12.33) dans (12.21)

$$j_Q = -\kappa(s, n_A, q, \mathbf{B}) \cdot \nabla T \tag{12.24}$$

où j_Q n'est pas nécessairement colinéaire à ∇T .

- **Tenseur de conductivité thermique** :

$$\kappa(s, n_A, q, \mathbf{B}) = T \left(\mathbf{L}_{ss} - \mathbf{L}_{sA} \cdot \mathbf{L}_{AA}^{-1} \cdot \mathbf{L}_{sA} \right) \tag{12.35}$$

- Relation linéaire vectorielle inverse :

$$\nabla T = -\kappa^{-1}(s, n_A, q, \mathbf{B}) \cdot \mathbf{j}_Q \quad (12.36)$$

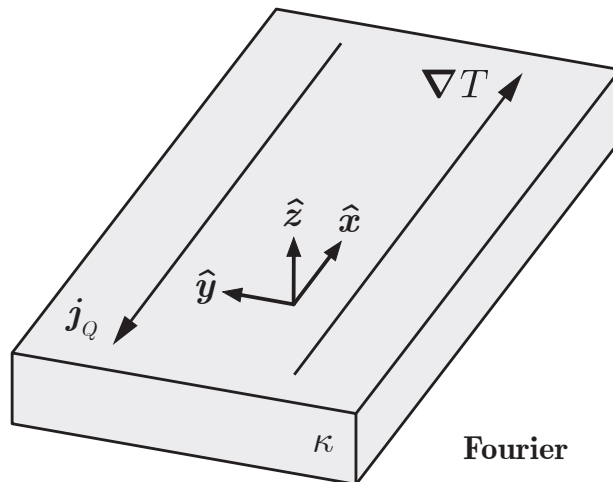
- Relation linéaire vectorielle : (12.36) décrit

① Loi de Fourier : ∇T est colinéaire à \mathbf{j}_Q

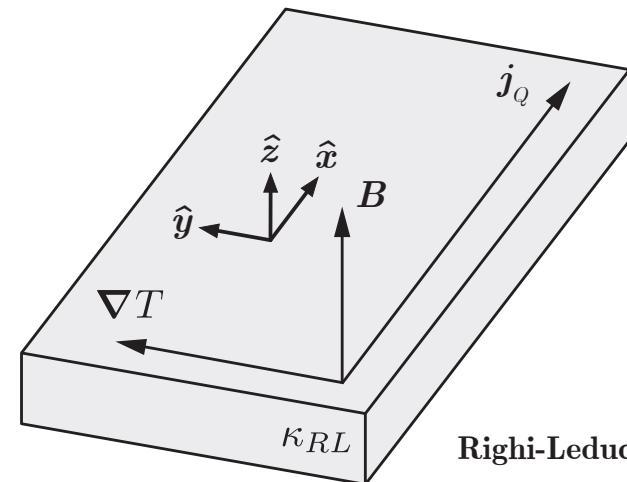
② Effet Righi-Leduc : ∇T est orthogonal à \mathbf{j}_Q

- Effet Righi-Leduc : (12.36) champ d'induction magnétique \mathbf{B} orthogonal à \mathbf{j}_Q

$$\nabla T = -\kappa_{RL}^{-1}(s, n_A, q) (\mathbf{j}_Q \times \hat{\mathbf{B}}) \quad \text{où} \quad \hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / \|\mathbf{B}\| \quad (12.37)$$



Fourier



Righi-Leduc

- **Substance** : électrons de conduction d'un métal homogène : $A = e$
- **Référentiel du métal** : au repos (11.56)

$$\mathbf{v} = 0 \quad \text{ainsi} \quad \sigma_u = \boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\nabla} \mathbf{v} = 0$$

- **Equation de continuité de l'énergie interne** : (11.54)

$$\partial_t u + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{j}_u = \sigma_u = 0 \quad (12.40)$$

- **Référentiel du métal** : pas de transfert d'électrons (11.119)

$$\mathbf{j}_e = 0 \quad \text{ainsi} \quad \mathbf{j}_u = \mathbf{j}_Q + \bar{\mu}_e \mathbf{j}_e = \mathbf{j}_Q \quad (12.41)$$

- **Equation de continuité** : (12.41) dans (12.40)

$$\partial_t u = -\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{j}_Q \quad (12.42)$$

- **Densité de capacité thermique** : électrons de conduction

$$c_e = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_{n_e} \quad (12.44)$$

- **Dérivée temporelle** : densité d'énergie interne (12.44)

$$\partial_t u = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_{n_e} \partial_t T = c_e \partial_t T \quad (12.43)$$

- **Equation de continuité** : (12.43) dans (12.42)

$$c_e \partial_t T = -\nabla \cdot \mathbf{j}_Q$$

- **Loi de Fourier** : (12.32) métal homogène : $\nabla \kappa = \mathbf{0}$ et $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_Q = \nabla \cdot (-\kappa \nabla T) = -\kappa \nabla^2 T$$

- **Diffusivité thermique** :

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_e} \quad (12.46)$$

- **Equation de la chaleur** :

$$\partial_t T = \lambda \nabla^2 T \quad (12.45)$$

Cette équation de diffusion de la chaleur n'est valable qu'en absence de courant électrique conductif $\mathbf{j}_q = q_e \mathbf{j}_e = \mathbf{0}$. Sinon, il faut ajouter des termes de source de chaleur (exercice 12.3).



- **Equation de la chaleur :** (12.45) selon l'axe Ox

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, t) = \lambda \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) \quad (12.47)$$

- **Equation aux dérivées partielles :** séparation des variables

$$T(x, t) = A(x) B(t) \quad (12.48)$$

- **Equations différentielles couplées :** (12.48) dans (12.47)/ $T(x, t)$

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{A(x)} \frac{d^2 A(x)}{dx^2} = -k^2 \lambda & \quad \text{ainsi} \quad \frac{d^2 A(x)}{dx^2} = -k^2 A(x) \\ \frac{1}{B(t)} \frac{dB(t)}{dt} = -k^2 \lambda & \quad \text{ainsi} \quad \frac{dB(t)}{dt} = -k^2 \lambda B(t) \end{aligned} \quad (12.49)$$



- **Fonction spatiale et temporelle** : solutions (12.49)

$$\begin{aligned} A(x) &= A(0) e^{ikx} \\ B(t) &= B(0) e^{-k^2 \lambda t} \end{aligned} \quad (12.50)$$

- **Température** : (12.47) solution particulière : $T(x, t) = A(x) B(t)$

$$T(x, t) = A(0) B(0) e^{-k^2 \lambda t} e^{ikx} = T(0, 0) e^{-k^2 \lambda t} e^{ikx} \quad (12.51)$$

Toute combinaison linéaire (discrète ou continue) d'une solution (12.51) avec un nombre d'onde k donné est une solution.

- **Température** : (12.37) solution générale où $C \propto T(0, 0)$

$$T(x, t) = \frac{C}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k^2 \lambda t} e^{ikx} dk \quad (12.52)$$



- **Température :** (12.53) : $e^{-k^2 \lambda t} e^{ikx} = e^{-\lambda t \left(k - i \frac{x}{2\lambda t}\right)^2} e^{-\frac{x^2}{4\lambda t}}$

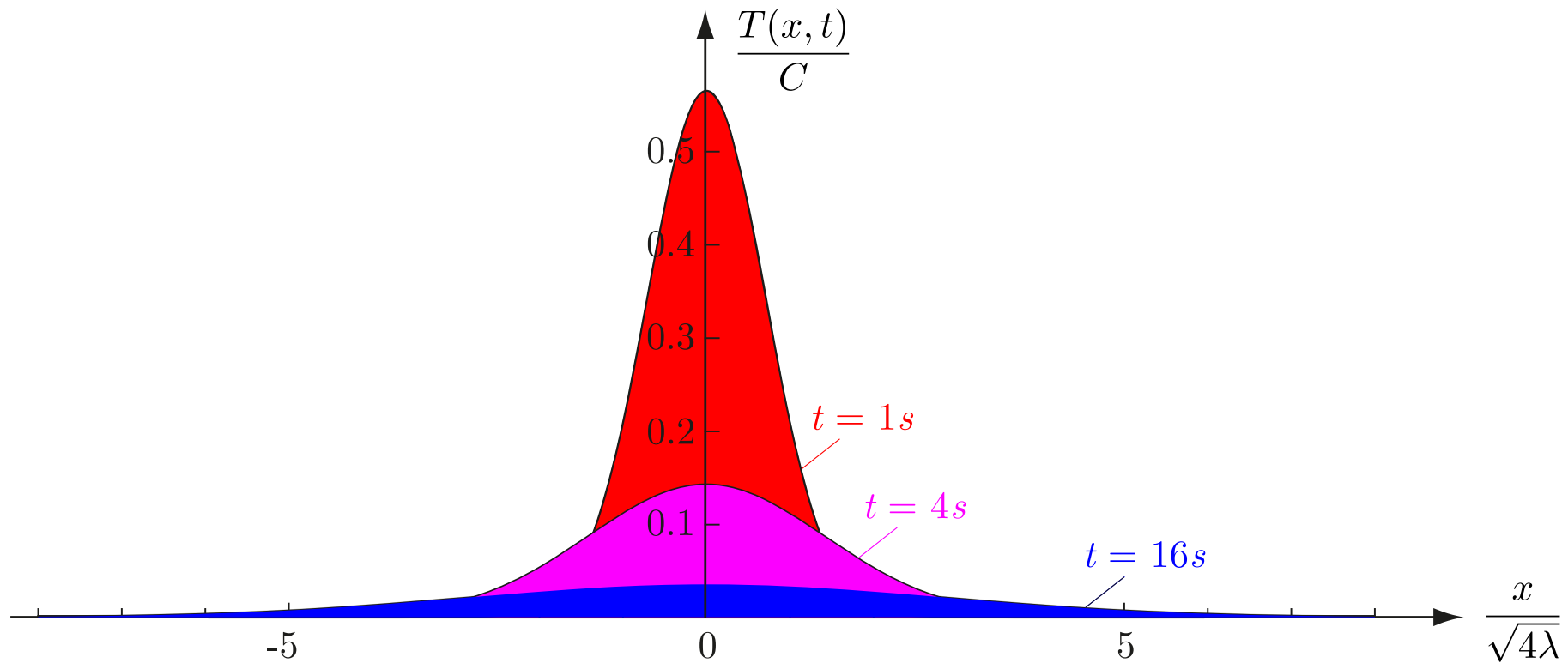
$$T(x, t) = \frac{C}{2\pi} e^{-\frac{x^2}{4\lambda t}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda t \left(k - i \frac{x}{2\lambda t}\right)^2} dk \quad (12.54)$$

- **Intégrale d'une gaussienne :**

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda t \left(k - i \frac{x}{2\lambda t}\right)^2} dk = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda t}} \quad (12.55)$$

- **Température :** (12.55) dans (12.54)

$$T(x, t) = \frac{C}{\sqrt{4\pi \lambda t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) \quad (12.56)$$



● **Température :**

$$T(x, t) = \frac{C}{\sqrt{4\pi \lambda t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) \quad (12.56)$$

① **Etat initial :** $T(0, 0) = \infty$ et $T(x, 0) = 0$ si $x \neq 0$

② **Etat final :** $T(x, \infty) = 0$ pour tout x



- **Température :**

$$T(x, t) = \frac{C}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k^2 \lambda t} e^{ikx} dk \quad (12.52)$$

- **Température initiale :**

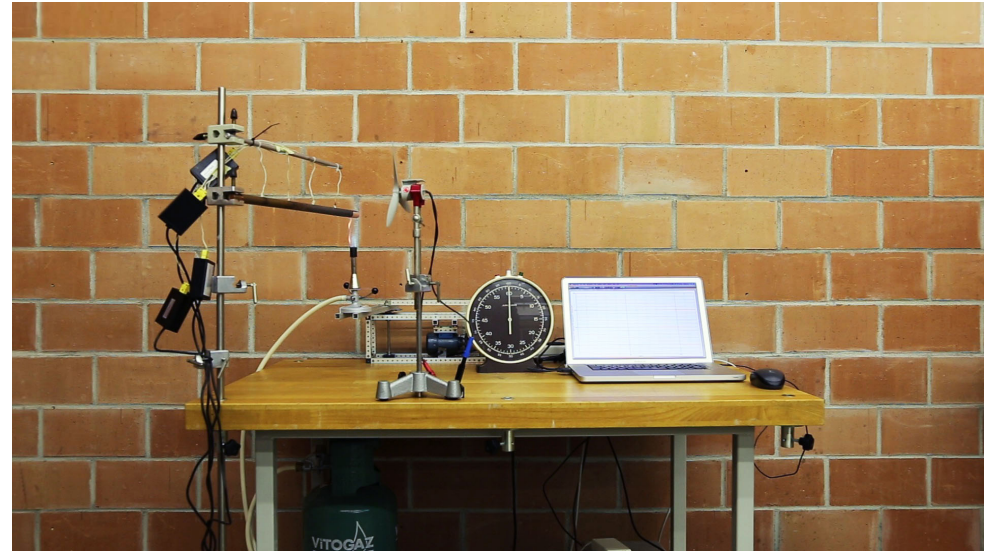
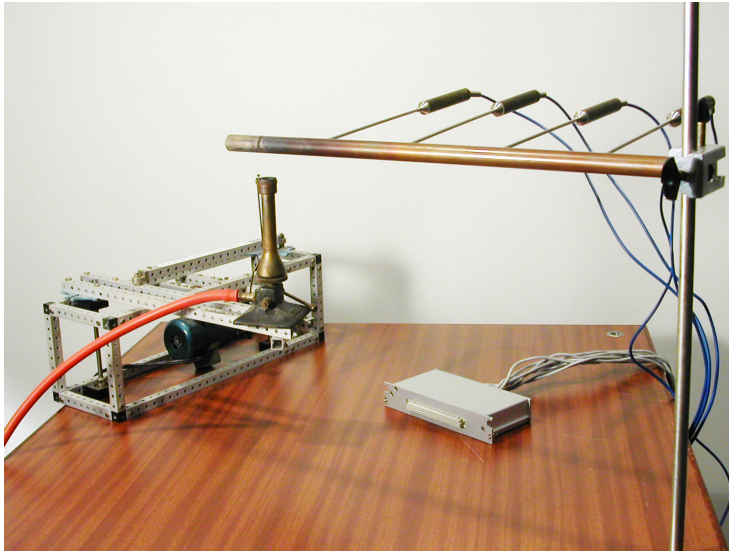
$$T(x, 0) = \frac{C}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk \quad (12.57)$$

- **Distribution de Dirac :**

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = \begin{cases} \infty & \text{si } x = 0 \\ 0 & \text{si } x \neq 0 \end{cases} \quad (12.58)$$

- **Température initiale :** point chaud où $C \propto T(0, 0)$

$$T(x, 0) = C \delta(x) = \begin{cases} \infty & \text{si } x = 0 \\ 0 & \text{si } x \neq 0 \end{cases} \quad (12.59)$$

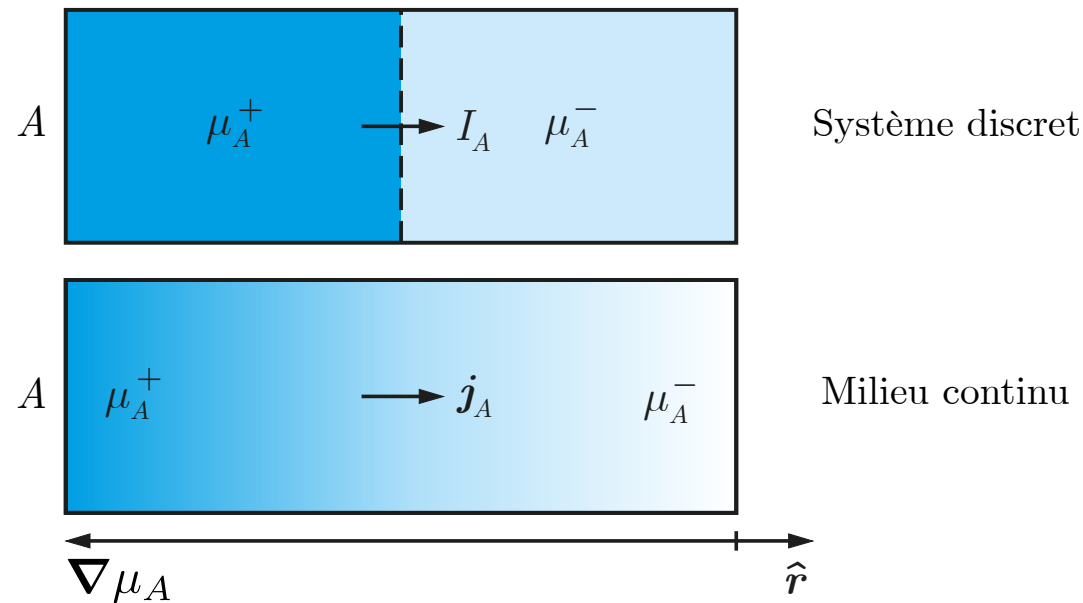


- On chauffe un barreau de cuivre de manière périodique à une de ses extrémités grâce à un bec Bunsen mobile. La chaleur diffuse le long du barreau.
- On mesure la température le long du barreau grâce à quatre thermocouples.
- On observe un déphasage des quatre courbes de température comme fonction du temps.

- **Démarche** : premièrement, on déduit la loi de Fick pour un milieu continu en se basant sur la loi de Fick (3.75) pour des sous-systèmes discrets. Deuxièmement, on établit la loi de Fick en se basant sur les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.21).
- **Système** : deux sous-systèmes simples avec une seule substance aux potentiels chimiques μ_A^+ et μ_A^- .
- **Loi de Fick** : discrète (3.75)

$$I_A = F_A \frac{A}{\ell} \left(\mu_A^+ - \mu_A^- \right) \quad (12.60)$$

- 1 Coefficient de diffusion : F_A
- 2 Aire de la paroi : A
- 3 Epaisseur de la paroi : ℓ
- **Formulation continue** : on considère que le système est inhomogène et que le potentiel chimique varie continument et linéairement du potentiel chimique maximal μ_A^+ à gauche au potentiel chimique minimal μ_A^- à droite. Soit ℓ la longueur entre les deux extrémités du système et \hat{r} le vecteur unitaire orienté de gauche à droite.



- **Gradient de potentiel chimique** : orienté sens croissant de μ_A

$$\nabla \mu_A = - \frac{\mu_A^+ - \mu_A^-}{\ell} \hat{r} \quad (12.61)$$

- **Densité de courant de matière** : orienté sens décroissant de μ_A

$$j_A = \frac{I_A}{A} \hat{r} \quad (12.62)$$

- **Loi de Fick** : continue (12.60) et (12.61) dans (12.62)

$$j_A = - F_A \nabla \mu_A \quad (12.63)$$

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.21) décrivent l'irréversibilité associée au transport de matière dans un milieu continu.
- **Substance électriquement neutre** :

$$q_A = 0$$

- **Température uniforme** :

$$\nabla T = 0$$

- **Relation linéaire vectorielle** : (12.65)

$$\mathbf{j}_A = -F_A(s, n_A) \nabla \mu_A \quad (12.65)$$

où \mathbf{j}_A est nécessairement colinéaire à $\nabla \mu_A$.

- **Coefficient de diffusion chimique** : substance A

$$F_A = L_{AA}$$

- **Gradient du potentiel chimique** : $\mu_A (T, n_A)$ à température constante

$$\nabla \mu_A = \frac{\partial \mu_A}{\partial n_A} \nabla n_A$$

- **Loi de Fick** : (12.65) deuxième formulation

$$j_A = - D (s, n_A) \nabla n_A \quad (12.66)$$

- **Coefficients de diffusion** :

$$D (s, n_A) = F_A \frac{\partial \mu_A}{\partial n_A} \quad (12.67)$$

- **Référentiel du centre de masse** : une seule substance chimique

$$v = 0$$

- **Absence de réaction chimique** : pas de densité de source de matière

$$\sigma_A = 0$$

- **Equation de continuité de la substance** : A

$$\partial_t n_A + \nabla \cdot (n_A v) = \sigma_A - \nabla \cdot j_A \quad (11.31)$$

- **Equation de continuité :** (11.31)

$$\partial_t n_A = - \nabla \cdot \mathbf{j}_A \quad (12.68)$$

- **Loi de Fick :** deuxième formulation

$$\mathbf{j}_A = - D \nabla n_A \quad (12.66)$$

- **Equation de la diffusion :** substance A (12.66) dans (12.68)

$$\partial_t n_A = D \nabla^2 n_A \quad (12.69)$$

Cette équation a une structure analogue à l'équation (de diffusion) de la chaleur (12.45) :

① **Grandeur diffusée :** $n_A \leftrightarrow T$

② **Coefficient de diffusion :** $D \leftrightarrow \lambda$

- **Equation de la chaleur :**

$$\partial_t T = \lambda \nabla^2 T \quad (12.45)$$



- On verse des colorants différents dans de l'eau. On observe la diffusion des colorants qui se mélangent à l'eau.
- Le fait que les colorants se diffusent dans l'eau signifie qu'au cours du temps, le volume d'eau occupé par les colorants augmente et que la densité des colorants diminue.

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.21) décrivent l'irréversibilité associée au transport de chaleur dans un milieu continu inhomogène.
- **Absence de transfert de matière et substance neutre** :

$$\dot{j}_A = 0 \quad \text{et} \quad q_A = 0$$

- **Densité de courant de chaleur** :

$$\dot{j}_Q = T \dot{j}_s \tag{12.33}$$

- **Relation linéaire vectorielle** :

$$\dot{j}_Q = -D_A(s, n_A) \nabla \mu_A \tag{12.72}$$

où \dot{j}_Q est nécessairement colinéaire à $\nabla \mu_A$.

- **Coefficient Dufour** :

$$D_A(s, n_A) = T \left(L_{sA} - L_{ss} L_{sA}^{-1} L_{AA} \right) \tag{12.71}$$

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.21) décrivent l'irréversibilité associée à la thermophorèse d'une substance chimique neutre A dans un gradient de température.

- **Substance homogène neutre** : état initial

$$\nabla \mu_A = 0 \quad \text{et} \quad q_A = 0$$

- **Relation linéaire vectorielle** :

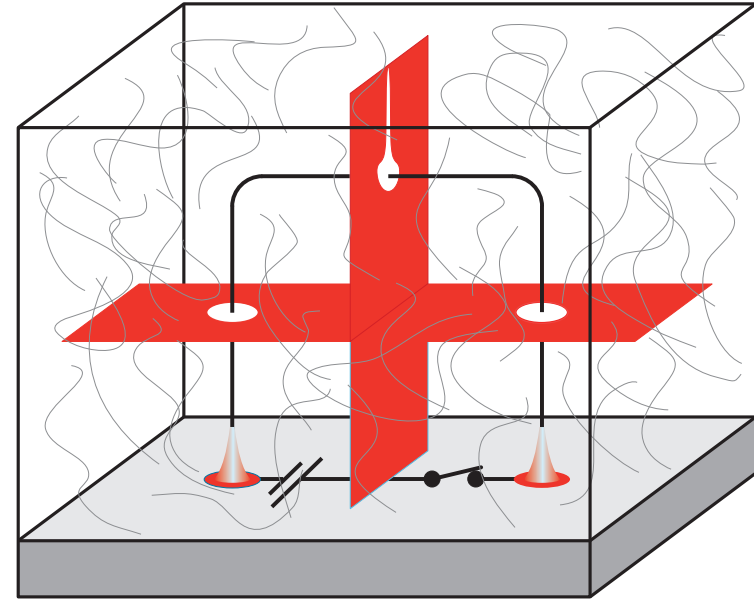
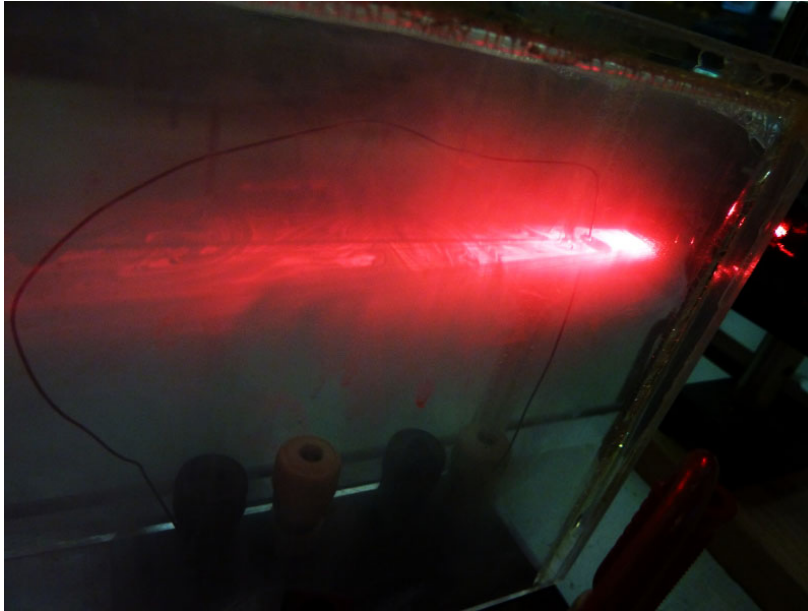
$$\mathbf{j}_A = -\mathcal{T}_A(s, n_A) \nabla T \quad (12.75)$$

où \mathbf{j}_A est nécessairement colinéaire à ∇T .

- **Coefficient de thermophorèse** :

$$\mathcal{T}_A(s, n_A) = L_{As} - L_{AA} L_{As}^{-1} L_{ss} \quad (12.74)$$

- **Thermophorèse et effet Soret** : la thermophorèse décrit le mouvement d'une substance sous l'effet d'un gradient de température. Il faut la distinguer de l'effet Soret qui décrit l'état stationnaire de deux substances différentes à la fin de la thermophorèse.



- On remplit de fumée un cube de plexiglas contenant par un fil de constantan traversé par un courant électrique.
- A l'aide d'un faisceau laser défocalisé, on éclaire le fil de constantan dans lequel circule un courant électrique. Lors de l'échauffement du fil, on observe une absence de fumée sur plusieurs millimètres autour du fil.
- Cette zone d'exclusion de la fumée est due à la thermophorèse : le gradient de température dû à l'échauffement du fil génère une diffusion de la fumée vers l'extérieur.

- **Démarche** : premièrement, on déduit la loi d'Ohm pour un milieu continu en se basant sur la loi d'Ohm (3.16) pour des sous-systèmes discrets. Deuxièmement, on établit la loi d'Ohm et l'effet Hall en se basant sur les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.13).
- **Système** : deux sous-systèmes simples constitués d'électrons de conduction ($A = e$) aux potentiels électrochimiques $\bar{\mu}_e^+$ et $\bar{\mu}_e^-$.

$$\bar{\mu}_e^+ = \mu_e^+ + q_e \varphi^+ \quad \text{et} \quad \bar{\mu}_e^- = \mu_e^- + q_e \varphi^- \quad (12.84)$$

- **Potentiels électrochimiques** : la variation du potentiel chimique est négligeable par rapport à la variation du potentiel électrostatique

$$\bar{\mu}_e^+ - \bar{\mu}_e^- = \mu_e^+ - \mu_e^- + q_e (\varphi^+ - \varphi^-) \simeq q_e (\varphi^+ - \varphi^-) \quad (12.85)$$

- **Loi de Fick électrochimique** : (3.60) $\mu_e^+ \rightarrow \bar{\mu}_e^+$ et $\mu_e^- \rightarrow \bar{\mu}_e^-$

$$I_e = F_e \frac{A}{\ell} \left(\bar{\mu}_e^+ - \bar{\mu}_e^- \right) \simeq F_e \frac{A}{\ell} q_e \left(\varphi^+ - \varphi^- \right) \quad (12.86)$$

- **Dérivée temporelle de la charge électrique** : courant électrique

$$I = q_e I_e \quad (12.87)$$

- **Conductivité électrique** : électrons de conduction $A = e$

$$\sigma = q_e^2 F_e$$

- **Courant électrique** : discrète (12.85) et (12.87) dans (12.87)

$$I = \sigma \frac{A}{\ell} (\varphi^+ - \varphi^-) \quad (12.88)$$

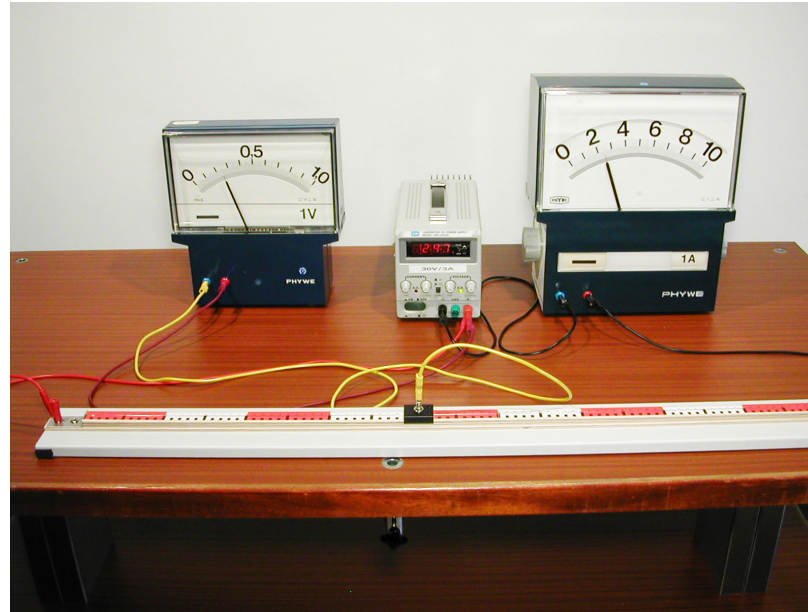
- **Loi d'Ohm** : discrète

$$\Delta\varphi = \varphi^+ - \varphi^- = \frac{1}{\sigma} \frac{\ell}{A} I = \rho \frac{\ell}{A} I \equiv R I \quad (12.89)$$

- ① Coefficient de conductivité électrique : σ
- ② Coefficient de résistivité électrique : $\rho = \sigma^{-1}$
- ③ Aire de la paroi : A
- ④ Epaisseur de la paroi : ℓ

- **Résistance électrique** :

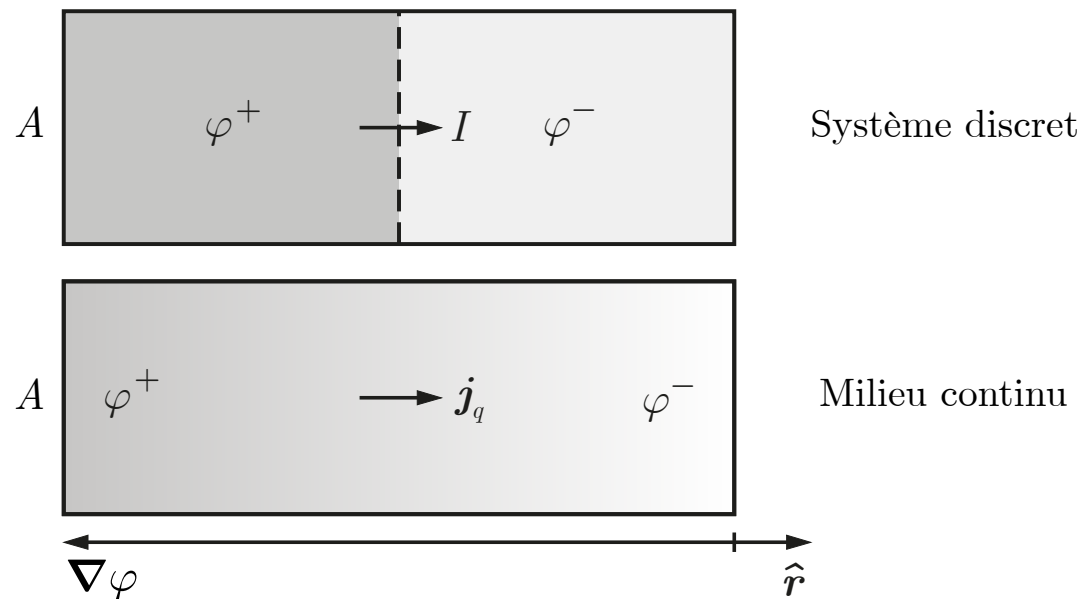
$$R = \rho \frac{\ell}{A} \quad (12.90)$$

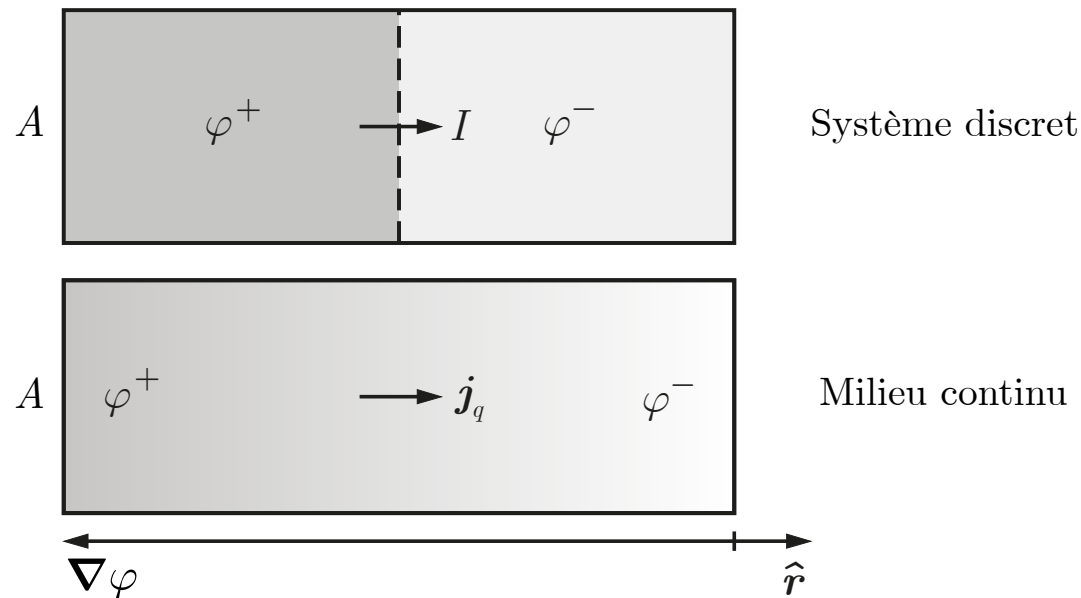


- ① On mesure le courant électrique I qui parcourt un fil à l'aide d'un ampèremètre branché en série avec le fil.
- ② On mesure la tension électrique $\nabla \varphi = \varphi^+ - \varphi^-$ aux bornes du fil à l'aide d'un voltmètre branché en parallèle avec le fil.
- ③ On en déduit la résistance électrique R grâce à la loi d'Ohm (12.89).

$$\Delta \varphi = \varphi^+ - \varphi^- = \frac{1}{\sigma} \frac{\ell}{A} I = \underbrace{\rho \frac{\ell}{A}}_{=R} I = R I$$

- **Formulation continue** : on considère que le système est inhomogène et que le potentiel électrostatique varie continument et linéairement du potentiel électrostatique maximal φ^+ à gauche au potentiel électrostatique minimal φ^- à droite. Soit ℓ la longueur entre les deux extrémités du système et \hat{r} le vecteur unitaire orienté de gauche à droite.





- **Gradient de potentiel électrostatique** : orienté sens croissant de φ

$$\nabla \varphi = - \frac{\varphi^+ - \varphi^-}{\ell} \hat{r} \quad (12.91)$$

- **Densité de courant électrique** : orienté sens décroissant de φ

$$\dot{j}_q = \frac{I}{A} \hat{r} \quad (12.92)$$

- **Loi d'Ohm** : continue (12.89) et (12.91) dans (12.92)

$$\dot{j}_q = -\sigma \nabla \varphi \quad (12.93)$$

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.13) décrivent l'irréversibilité associée au transport d'électrons de conduction dans un métal ($A = e$).

- **Température uniforme** : isotherme

$$\nabla T = 0$$

- **Densité de courant électrique** :

$$\dot{j}_q = q_e \dot{j}_e \quad (12.86)$$

- **Relation linéaire vectorielle** : (12.86) dans (12.21)

$$\dot{j}_q = -\sigma(s, n_e, q, \mathbf{B}) \cdot \nabla \varphi \quad (12.94)$$

où \dot{j}_q n'est pas nécessairement colinéaire à $\nabla \varphi$.

- **Tenseur de conductivité électrique** : isotherme

$$\sigma(s, n_e, q_e, \mathbf{B}) = q_e^2 \mathbf{L}_{ee} \quad (12.95)$$

- **Tenseur de résistivité électrique** : isotherme

$$\rho(s, n_e, q_e, \mathbf{B}) = \sigma^{-1}(s, n_e, q_e, \mathbf{B}) = \frac{1}{q_e^2} \mathbf{L}_{ee}^{-1}$$

- Relation linéaire vectorielle inverse : (12.94)

$$\nabla \varphi = -\rho(s, n_e, q_e, \mathbf{B}) \cdot \mathbf{j}_q \quad (12.96)$$

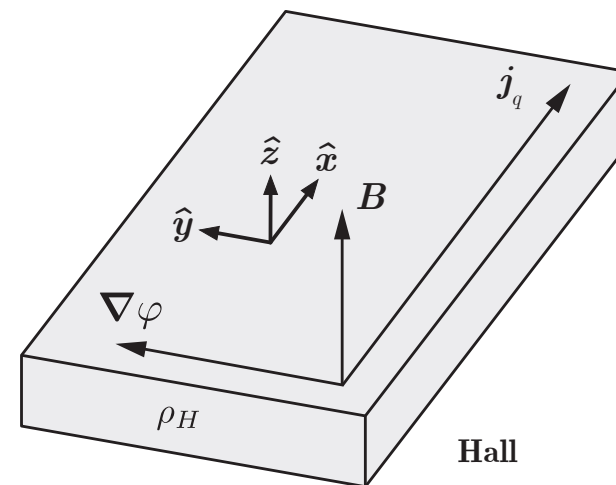
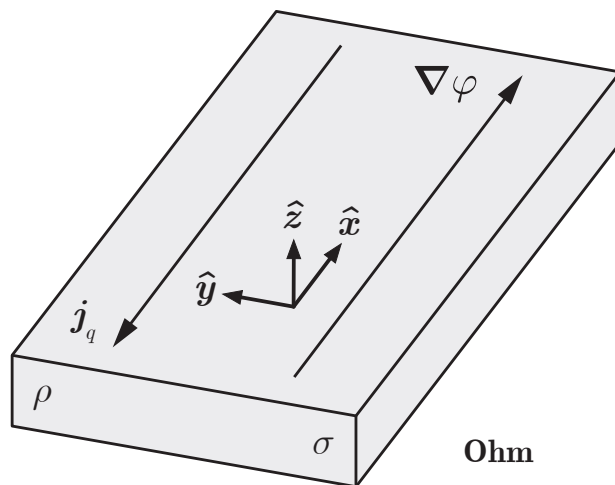
- Relation linéaire vectorielle : (12.96) décrit

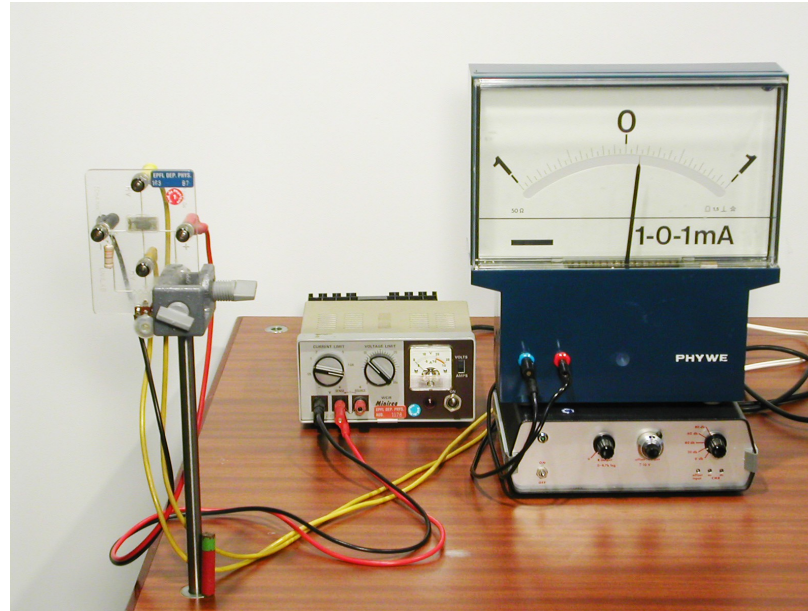
① Loi d'Ohm : $\nabla \varphi$ est colinéaire à \mathbf{j}_q

② Effet Hall : $\nabla \varphi$ est orthogonal à \mathbf{j}_q

- Effet Hall : (12.96) champ d'induction magnétique \mathbf{B} orthogonal à \mathbf{j}_q

$$\nabla \varphi = -\rho_H(s, n_e, q_e) (\mathbf{j}_q \times \hat{\mathbf{B}}) \quad \text{où} \quad \hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / \|\mathbf{B}\| \quad (12.97)$$





- On fait passer un courant électrique I dans un conducteur (germanium). On approche un aimant du conducteur qui génère un champ d'induction magnétique B dans une direction orthogonale au courant. Les extrémités de l'axe orthogonal au plan généré par le courant et le champ d'induction magnétique sont reliées à un circuit contenant un ampèremètre.
- Lorsqu'on approche l'aimant du conducteur, on observe un courant électrique dans le circuit contenant l'ampèremètre dû à la tension de Hall $\Delta\varphi$ générée dans le conducteur.

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.21) décrivent l'irréversibilité associée au transport de charge électrique dans un milieu continu qui génère un gradient de température.
- **Absence de transfert de chaleur** : adiabatique

$$\dot{j}_Q = 0$$

- **Densité de courant électrique** : électrons de conduction $A = e$

$$\dot{j}_q = q_e \dot{j}_e$$

- **Relation linéaire vectorielle** : (12.21)

$$\nabla T = -\mathcal{E}(s, n_A, q, \mathbf{B}) \cdot \dot{j}_q \quad (12.100)$$

où \dot{j}_q est pas colinéaire à ∇T .

- **Tenseur d'Ettingshausen** :

$$\mathcal{E}(s, n_A, q, \mathbf{B}) \equiv \frac{1}{q_A} \left(\mathbf{L}_{sA} - \mathbf{L}_{AA} \cdot \mathbf{L}_{sA}^{-1} \cdot \mathbf{L}_{ss} \right)^{-1} \quad (12.101)$$

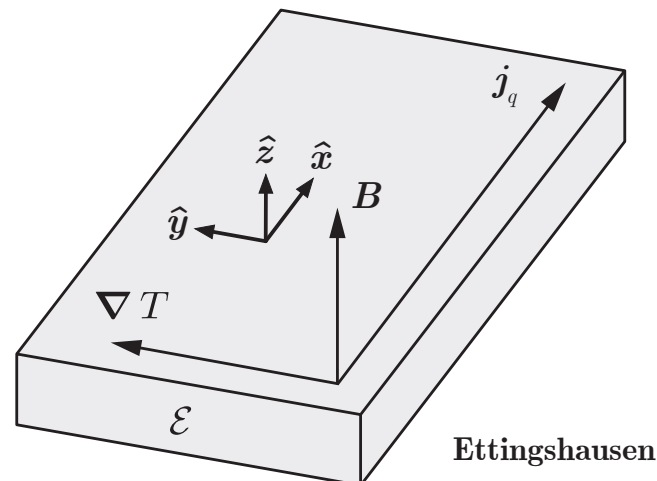
- Relation linéaire vectorielle :

$$\nabla T = -\mathcal{E}(s, n_A, q, \mathbf{B}) \cdot \mathbf{j}_q \quad (12.100)$$

où \mathbf{j}_q est pas colinéaire à ∇T .

- **Effet Ettingshausen** : (12.100) champ d'induction magnétique \mathbf{B} orthogonal à \mathbf{j}_q

$$\nabla T = -\mathcal{E}(s, n_e, q) (\mathbf{j}_q \times \hat{\mathbf{B}}) \quad \text{où} \quad \hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / \|\mathbf{B}\| \quad (12.102)$$



- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.21) décrivent l'irréversibilité associée à la thermoélectricité due au transport d'électrons de conduction dans un métal ($A = e$).
- **Absence de courant de matière** : où $A = e$

$$\dot{j}_e = 0$$

- **Potentiel chimique uniforme** :

$$\nabla \mu_e = 0$$

Relation linéaire vectorielle : (12.21)

$$\nabla \varphi = -\varepsilon(s, n_e, q_e, \mathbf{B}) \cdot \nabla T \quad (12.105)$$

- **Tenseur de Seebeck** :

$$\varepsilon(s, n_e, q_e, \mathbf{B}) = \frac{1}{q_e} \mathbf{L}_{ee}^{-1} \cdot \mathbf{L}_{se} \quad (12.106)$$

- Relation linéaire vectorielle : (12.105) décrit

① Effet Seebeck : $\nabla \varphi$ est colinéaire à ∇T

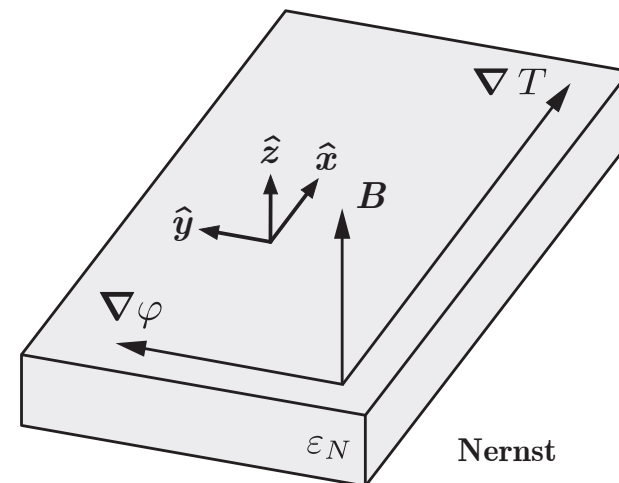
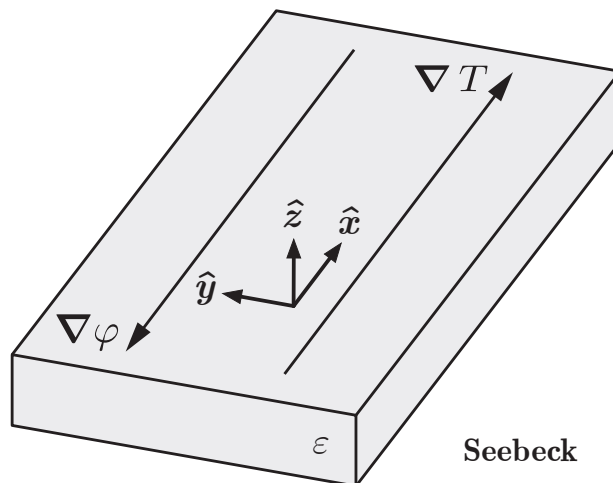
② Effet Nernst : $\nabla \varphi$ est orthogonal à ∇T

- Effet Seebeck :

$$\nabla \varphi = -\varepsilon(s, n_e, q_e) \nabla T \quad (12.108)$$

- Effet Nernst : champ d'induction magnétique B orthogonal à ∇T

$$\nabla \varphi = -\varepsilon_N(s, n_e, q_e) (\nabla T \times \hat{B}) \quad \text{où} \quad \hat{B} = B / \|B\| \quad (12.107)$$



- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.21) décrivent l'irréversibilité associée au transport d'électrons de conduction dans un métal ($A = e$).
- **Relations phénoménologiques linéaires** : (12.21) où $A = e$

$$\begin{cases} j_s = -L_{ss} \nabla T - L_{se} \nabla \bar{\mu}_e \\ j_e = -L_{se} \nabla T - L_{ee} \nabla \bar{\mu}_e \end{cases} \quad (12.110)$$

- **Coefficient phénoménologique** : (12.99) où $A = e$

$$L_{ee} = \frac{\sigma}{q_e^2} \quad (12.111)$$

- **Coefficient phénoménologique** : (12.106) et (12.111) où $A = e$

$$L_{se} = q_e \varepsilon L_{ee} = \frac{\sigma \varepsilon}{q_e} \quad (12.112)$$

- **Coefficient phénoménologique** : (12.39), (12.111), (12.112) où $A = e$

$$L_{ss} = \frac{\kappa}{T} + \frac{L_{se}^2}{L_{ee}} = \frac{\kappa}{T} + \sigma \varepsilon^2 \quad (12.113)$$

- **Relations phénoménologiques** : (12.111) - (12.113) dans (12.110)

$$\begin{cases} j_s = - \left(\frac{\kappa}{T} + \sigma \varepsilon^2 \right) \nabla T - \frac{\sigma \varepsilon}{q_e} \nabla \bar{\mu}_e \\ j_e = - \frac{\sigma \varepsilon}{q_e} \nabla T - \frac{\sigma}{q_e^2} \nabla \bar{\mu}_e \end{cases} \quad (12.114)$$

- **Potentiel électrochimique** :

$$\bar{\mu}_e = \mu_e + q_e \varphi \quad (12.115)$$

- **Gradient de potentiel chimique** : négligeable (12.115) et $q_e = \text{cste}$

$$\nabla \bar{\mu}_e = \nabla \mu_e + q_e \nabla \varphi \simeq q_e \nabla \varphi$$

- **Relations phénoménologiques** : (12.114)

$$\begin{cases} j_s = - \frac{\kappa}{T} \nabla T + \varepsilon q_e j_e \\ j_e = - \frac{\sigma \varepsilon}{q_e} \nabla T - \frac{\sigma}{q_e} \nabla \varphi \end{cases} \quad (12.116)$$

- Densité de courant de chaleur :

$$\dot{j}_Q = T \dot{j}_s \quad (12.33)$$

- Densité de courant électrique :

$$\dot{j}_q = q_e \dot{j}_e$$

- Relations phénoménologiques : (12.116) dans (12.33)

$$\begin{cases} \dot{j}_Q = -\kappa \nabla T + T \varepsilon \dot{j}_q \\ \dot{j}_q = -\sigma \varepsilon \nabla T - \sigma \nabla \varphi \end{cases} \quad (12.117)$$

- ❶ Si $\dot{j}_q = 0$, la première équation se réduit à la loi de Fourier.
- ❷ Le terme $T \varepsilon \dot{j}_q$ décrit le transfert de chaleur dû au courant électrique.
- ❸ Si $\nabla T = 0$, la deuxième équation se réduit à la loi d'Ohm.
- ❹ Le terme $-\sigma \varepsilon \nabla T$ décrit le courant électrique généré par un gradient de température (combinaison de la loi d'Ohm et de l'effet Seebeck).

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.117) décrivent l'irréversibilité associée au transport d'électrons de conduction dans un métal ($A = e$).

- **Courant électrique nul** : flux d'électrons de conduction entrant et sortant égaux

$$I = - \oint_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j}_q = - \int_V dV (\nabla \cdot \mathbf{j}_q) = 0 \quad (12.118)$$

- **Densité de courant électrique** : stationnaire

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_q = 0 \quad (12.119)$$

- **Equation de continuité de l'entropie** : métal immobile : $v = 0$

$$\partial_t s + \nabla \cdot \mathbf{j}_s = \sigma_s \geq 0 \quad (10.120)$$

- **Densité de puissance dissipée** :

$$p_s = T \partial_t s = T (\sigma_s - \nabla \cdot \mathbf{j}_s) \quad (12.121)$$

- **Densité de puissance dissipée :**

$$p_s = T \partial_t s = T (\sigma_s - \nabla \cdot \mathbf{j}_s) \quad (12.121)$$

- **Densité de source d'entropie :** (11.100) où $\nabla \mu_e \ll \nabla \varphi$

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \left(\mathbf{j}_s \cdot (-\nabla T) + \mathbf{j}_q \cdot (-\nabla \varphi) \right) \quad (12.122)$$

- **Densité de puissance :** (12.122) dans (12.121)

$$p_s = \mathbf{j}_s \cdot (-\nabla T) + \mathbf{j}_q \cdot (-\nabla \varphi) - T \nabla \cdot \mathbf{j}_s \quad (12.123)$$

- **Densité de courant de chaleur :**

$$\mathbf{j}_Q = T \mathbf{j}_s \quad (11.120)$$

- **Densité de puissance :** (11.120) dans (12.123)

$$p_s = -\nabla \cdot (T \mathbf{j}_s) + \mathbf{j}_q \cdot (-\nabla \varphi) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_Q + \mathbf{j}_q \cdot (-\nabla \varphi) \quad (12.124)$$

- **Relations phénoménologiques :**

$$\begin{cases} \mathbf{j}_Q = -\kappa \nabla T + T \varepsilon \mathbf{j}_q \\ \mathbf{j}_q = -\sigma \varepsilon \nabla T - \sigma \nabla \varphi \end{cases} \quad (12.117)$$

- **Densité de puissance** : (12.117) dans (12.124) où $\rho = \sigma^{-1}$

$$p_s = -\nabla \cdot (-\kappa \nabla T + T \varepsilon \dot{\mathbf{j}}_q) + \dot{\mathbf{j}}_q \cdot (\rho \dot{\mathbf{j}}_q + \varepsilon \nabla T) \quad (12.125)$$

- **Densité de courant électrique** : stationnaire

$$\nabla \cdot \dot{\mathbf{j}}_q = 0 \quad (12.119)$$

- **Courant électrique stationnaire** : (12.119)

$$\nabla \cdot (T \varepsilon \dot{\mathbf{j}}_q) = T \dot{\mathbf{j}}_q \cdot \nabla \varepsilon + \varepsilon \dot{\mathbf{j}}_q \cdot \nabla T \quad (12.126)$$

- **Densité de puissance dissipée** : (12.126) dans (12.125) où $\nabla \kappa = 0$

$$p_s = \kappa \nabla^2 T - T \dot{\mathbf{j}}_q \cdot \nabla \varepsilon + \rho \dot{\mathbf{j}}_q^2 \quad (12.127)$$

- **Gradient du coefficient Seebeck** : où $\varepsilon \equiv \varepsilon(T)$

$$\nabla \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \nabla T \quad (12.128)$$

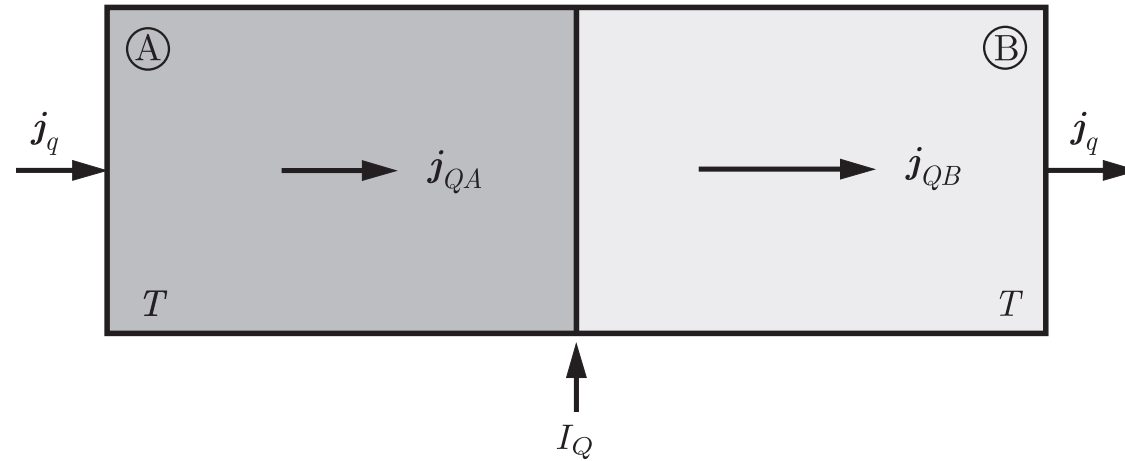
- **Densité de puissance** : (12.128) dans (12.127)

$$p_s = \kappa \nabla^2 T - \tau \mathbf{j}_q \cdot \nabla T + \rho \mathbf{j}_q^2 \quad (12.129)$$

- **Coefficient Thomson** :

$$\tau \equiv T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (12.130)$$

- ❶ **Loi de Fourier** : le terme $\kappa \nabla^2 T$ est la densité puissance dissipée par un courant de chaleur dans un métal de conductivité thermique κ soumis à un gradient de température inhomogène.
- ❷ **Effet Thomson** : le terme $-\tau \mathbf{j}_q \cdot \nabla T$ est la densité puissance dissipée par un courant électrique en présence d'un gradient de température dans un métal de coefficient Thomson τ .
- ❸ **Effet Joule** : le terme $\rho \mathbf{j}_q^2$ est la densité puissance dissipée par un courant électrique dans un métal de résistivité électrique $\rho = \sigma^{-1}$.

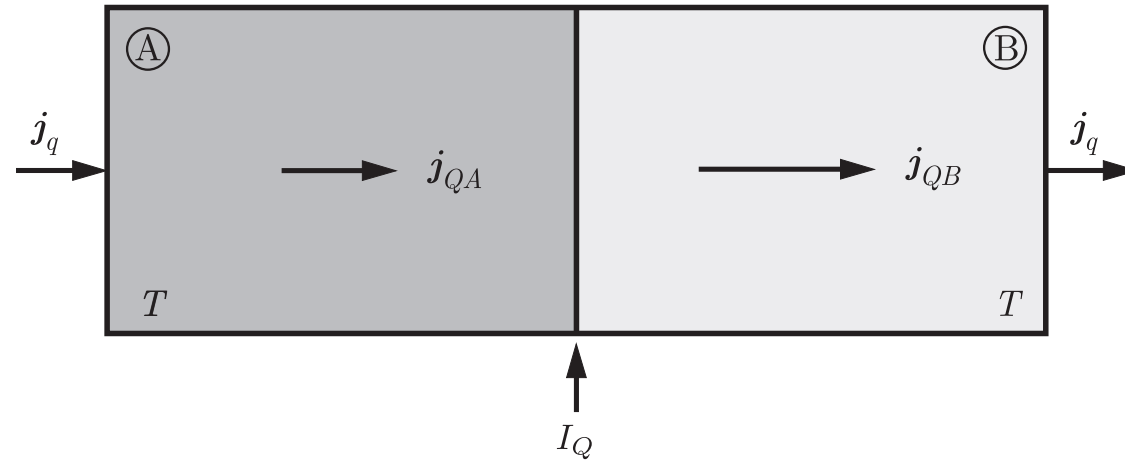


- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (12.117) décrivent l'irréversibilité associée au transport de chaleur dans une jonction isotherme à température T entre deux métaux.
- **Relation phénoménologique linéaire** : (12.117) isotherme : $\nabla T = 0$

$$\begin{aligned} j_{QA} &= T\varepsilon_A j_{qA} \\ j_{QB} &= T\varepsilon_B j_{qB} \end{aligned} \quad (12.134)$$

- **Continuité de la densité de courant électrique** : jonction

$$j_q = j_{qA} = j_{qB} \quad (12.135)$$



- **Discontinuité de la densité de courant de chaleur : jonction**

$$\varepsilon_A \neq \varepsilon_B \quad \text{ainsi} \quad j_{QA} \neq j_{QB} \quad (12.136)$$

- **Effet Peltier :**

$$j_{QB} - j_{QA} = \Pi_{AB} j_q \quad (12.137)$$

L'effet Peltier est le transfert de chaleur I_Q (positif ou négatif) à température constante T entre le système et l'environnement.

- **Coefficient Peltier :**

$$\Pi_{AB} = T (\varepsilon_B - \varepsilon_A) \quad (12.138)$$

L'effet Peltier est dû à la jonction entre deux matériaux alors que l'effet Seebeck est dû au gradient de température dans un seul matériau.

12.5 Dynamique des fluides

12.5.1 Equation de Navier-Stokes

12.5.2 Théorème de Bernoulli

12.5.3 Loi de l'hydrostatique

- **Equation de Navier-Stokes** : décrit le mouvement d'un fluide visqueux constitué d'une seule substance chimique électriquement neutre soumise à son poids et à des contraintes internes de cisaillement.
- **Tenseur des contraintes** : généralisation de (11.93)

$$\boldsymbol{\tau} = (\tau - p) \mathbb{1} + \boldsymbol{\tau}' \quad (12.139)$$

où $\boldsymbol{\tau}'$ est le tenseur symétrique de trace nulle qui rend compte du cisaillement et des déformations irréversibles qui conservent le volume.

- **Densité de force extérieure** : densité de poids

$$\sum \mathbf{f}^{\text{ext}} = m \mathbf{g} \quad (12.140)$$

- **Théorème du centre de masse** :

$$m \dot{\mathbf{v}} = \sum \mathbf{f}^{\text{ext}} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (11.42)$$

- **Théorème du centre de masse** : (12.139) et (12.140) dans (11.42)

$$m \dot{\mathbf{v}} = m \mathbf{g} - \nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}' + \nabla \tau \quad (12.141)$$

- **Densité de puissance dissipée** : le cisaillement du fluide ajoute le terme de densité de puissance dissipée τ' : (∇v) dans la densité de source d'entropie (11.100). Le tenseur symétrique de trace nulle τ est une densité de courant tensoriel. Le gradient tensoriel du champ de vitesses ∇v est une force tensorielle généralisée.

- **Relation phénoménologique linéaire tensorielle** :

$$\tau' = \mu(s, n_A) \nabla v \quad (12.142)$$

où $\mu(s, n_A)$ est le coefficient scalaire de viscosité dynamique.

- **Relation phénoménologique linéaire scalaire** : (12.27)

$$\tau = \eta(s, n_A) \nabla \cdot v \quad (12.143)$$

où $\eta(s, n_A)$ est le coefficient scalaire de viscosité volumique.

- **Théorème du centre de masse** : (12.142) et (12.143) dans (12.141)

$$m\dot{v} = m g - \nabla p + \nabla \cdot \left(\mu (\nabla v) \right) + \nabla \left(\eta \nabla \cdot v \right) \quad (12.144)$$

- **Gradients de viscosités** : négligeables

$$\nabla \mu = 0 \quad \text{et} \quad \nabla \eta = 0$$

- **Equation de Navier-Stokes** : fluide compressible (12.144)

$$m\dot{\mathbf{v}} = m\mathbf{g} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + (\mu + \eta) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (12.145)$$

- **Fluide incompressible** : taux d'expansion nul

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

- **Equation de Navier-Stokes** : fluide incompressible (12.144)

$$m\dot{\mathbf{v}} = m\mathbf{g} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} \quad (12.146)$$

- **Théorème de Bernoulli** : décrit le mouvement réversible d'un fluide incompressible constitué d'une seule substance chimique neutre soumise à son propre poids en absence de cisaillement et de frottement.
- **Théorème du centre de masse** : (12.141) avec $\tau' = 0$ et $\tau = 0$

$$m\dot{\mathbf{v}} = m\mathbf{g} - \nabla p \quad (12.147)$$

- **Densité de puissance** : (12.147) produit scalaire avec la vitesse \mathbf{v}

$$m\dot{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v} = m\mathbf{g} \cdot \mathbf{v} - \nabla p \cdot \mathbf{v} \quad (12.148)$$

- **Equation de continuité de la masse** :

$$\dot{m} + (\nabla \cdot \mathbf{v}) m = 0 \quad (11.41)$$

- **Conservation de la masse** : (11.41) fluide incompressible

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{ainsi} \quad \dot{m} = 0 \quad (12.149)$$

- Densité de puissance :

$$m \dot{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v} = m \mathbf{g} \cdot \mathbf{v} - \nabla p \cdot \mathbf{v} \quad (12.148)$$

- Densité de puissance : $\dot{m} = 0$ ainsi $m = \text{cste}$

$$m \dot{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 \right) \quad (12.150)$$

- Densité de puissance : $\dot{m} = 0$ ainsi $m = \text{cste}$

$$m \mathbf{g} \cdot \mathbf{v} = \frac{d}{dt} (m \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (12.151)$$

- Densité de puissance : avec $p(\mathbf{r})$

$$\nabla p \cdot \mathbf{v} = \frac{dp}{d\mathbf{r}} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{dp}{dt} \quad (12.152)$$

- Densité de puissance : (12.150) - (12.152) dans (12.148)

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 - m \mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + p \right) = 0 \quad (12.153)$$

- **Densité d'énergie** : (12.153) intégrée par rapport au temps t

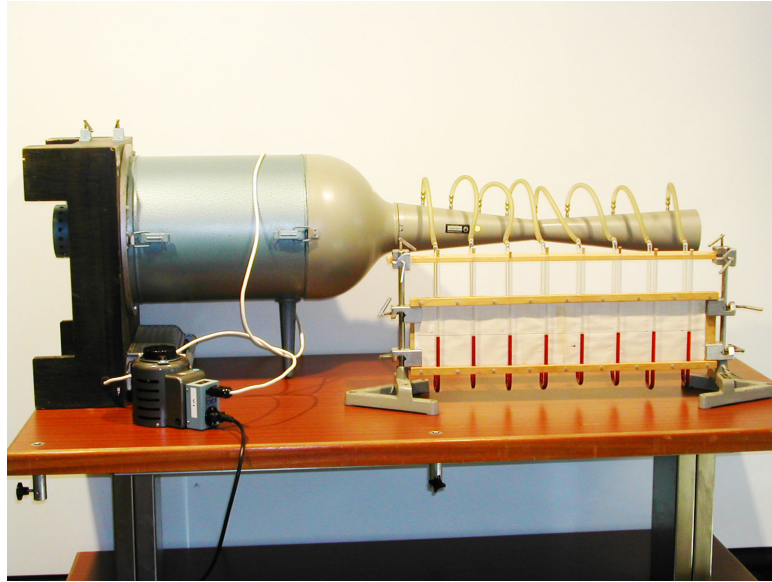
$$\frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 - m \mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + p = \text{cste} \quad (12.154)$$

- **Champ gravitationnel et position** : coordonnées cartésiennes

$$\mathbf{g} = -g \hat{\mathbf{z}} \quad \text{et} \quad \mathbf{r} = x \hat{\mathbf{x}} + y \hat{\mathbf{y}} + z \hat{\mathbf{z}} \quad (12.155)$$

- **Théorème de Bernoulli** : (12.155) dans (12.154)

$$\frac{1}{2} m v^2 + m g z + p = \text{cste} \quad (12.156)$$



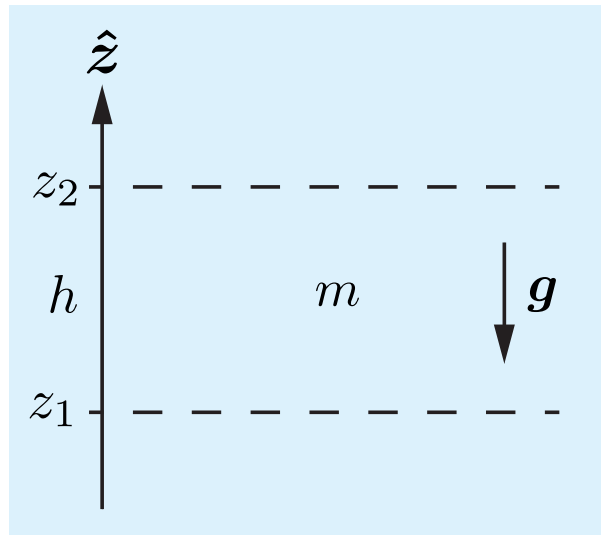
- **Effet Venturi** : lorsqu'un flux d'air stationnaire passe dans un tube dont le diamètre diminue, sa vitesse augmente. D'après le théorème de Bernoulli sa pression diminue. Cette dépression au centre du tube est mise en évidence par le niveau de liquide rouge aspiré dans des tuyaux reliés au tube.
- **Vaporisateur** : certains vaporisateurs utilisent l'effet Venturi. Lorsque le diamètre diminue brusquement à la fin du tube, la dépression aspire de l'air, souvent saturé d'un parfum, qui peut alors se diffuser.



- **Cavitation** : lorsqu'un milieu liquide initialement homogène est soumis à une dépression, il peut y avoir une transition de phase qui génère de petites bulles de gaz.
- **Expérience** : on fait passer un courant d'eau dans un tube à étranglement et on observe l'apparition de bulles de gaz sombres à la sortie du rétrécissement.

- **Hydrostatique** : en statique, la vitesse d'un fluide est nulle, i.e $v = 0$. Le théorème de Bernoulli (12.156) se réduit alors à,

$$p + m g z = \text{cste} \quad (12.157)$$



- **Niveaux** : z_1 et z_2 dans un fluide où $h = z_2 - z_1 > 0$

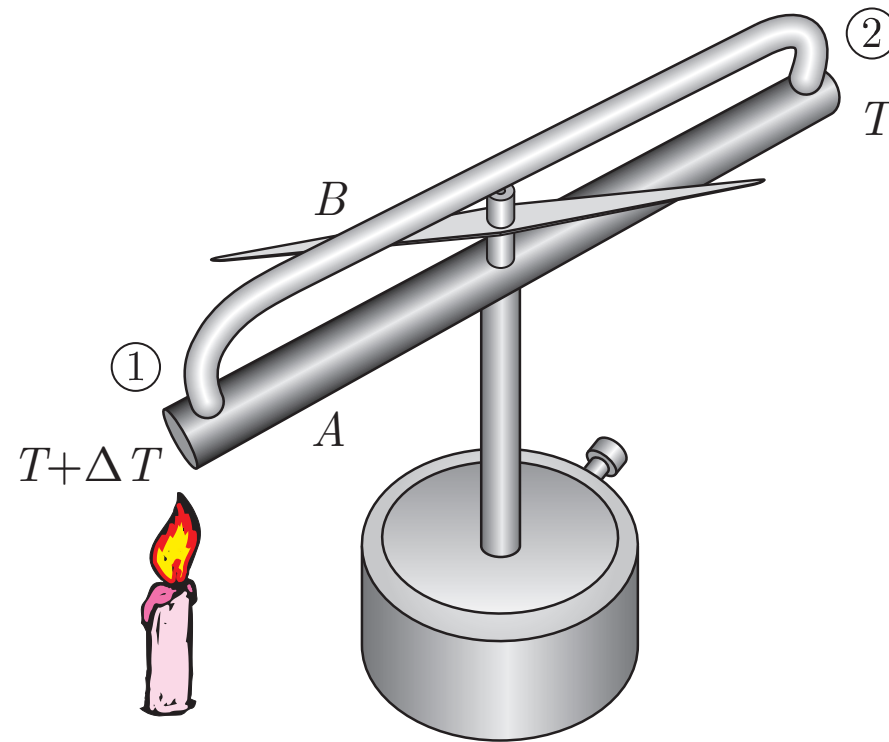
$$p_1 + m g z_1 = p_2 + m g z_2 \quad (12.158)$$

- **Loi de l'hydrostatique** : pression de la colonne de fluide de hauteur h

$$\Delta p = p_1 - p_2 = m g (z_2 - z_1) = m g h \quad (12.159)$$

12.6 Application

12.6.1 Boucle de Seebeck



- **Effet Seebeck** : dans une boucle métallique formée de deux métaux A et B , un courant électrique circule quand la jonction (1) est chauffée à une température $T + \Delta T$ alors que la jonction (2) a une température T .
- **Déviat**ion de l'aiguille : le champ d'induction magnétique généré par le courant circulant dans la boucle provoque une déviation de l'aiguille magnétique. C'est l'effet que Seebeck a observé !

- **Densités de courant électrique** : relations phénoménologiques (12.117)

$$\dot{j}_{q_A} = \sigma_A \varepsilon_A (-\nabla T_A) + \sigma_A (-\nabla \varphi_A) \quad (12.161)$$

$$\dot{j}_{q_B} = -\sigma_B \varepsilon_B \nabla T_B - \sigma_B \nabla \varphi_B \quad (12.162)$$

- **Géométrie des métaux** : longueur et section

$$\ell = \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad \text{et} \quad A = \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad (12.163)$$

où $\hat{\mathbf{r}}$ est le vecteur unité orienté dans le sens trigonométrique le long de la boucle. Les vecteurs infinitésimaux $d\mathbf{r}$ et $d\mathbf{S}$ ont la même orientation.

- **Continuité** : densité de courant électrique

$$\dot{j}_q = \dot{j}_{q_A} = \dot{j}_{q_B}$$

- **Continuité** : courant électrique intégrée sur la surface

$$I = \int_S \dot{j}_q \cdot d\mathbf{S} = \int_S \dot{j}_{q_A} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \dot{j}_{q_B} \cdot d\mathbf{S} \quad (12.167)$$

- **Différence de température :**

$$\Delta T = \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_A) = \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \nabla T_B > 0 \quad (12.168)$$

- **Différences de potentiel électrostatique :**

$$\Delta \varphi_A = \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot (-\nabla \varphi_A) \quad \text{et} \quad \Delta \varphi_B = \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_B \quad (12.169)$$

- **Relations phénoménologiques :** intégrées sur le volume

$$\begin{aligned} \int_S \mathbf{j}_{qA} \cdot d\mathbf{S} \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} &= \sigma_A \varepsilon_A \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_A) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad + \sigma_A \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot (-\nabla \varphi_A) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ \int_S \mathbf{j}_{qB} \cdot d\mathbf{S} \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} &= -\sigma_B \varepsilon_B \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \nabla T_B \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad - \sigma_B \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_B \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (12.166)$$

où l'élément de volume infinitésimal $dV = d\mathbf{S} \cdot d\mathbf{r}$.

- **Différence de potentiel électrostatique** : les potentiels électrostatiques sont identiques aux jonctions par contact électrique.

$$\Delta \varphi = \Delta \varphi_A = \Delta \varphi_B \quad (12.170)$$

- **Courant électrique** : (12.167) - (12.170) dans (12.166)

$$I = \frac{A}{\ell} \left(\sigma_A \varepsilon_A \Delta T + \sigma_A \Delta \varphi \right) \quad (12.171)$$

$$I = - \frac{A}{\ell} \left(\sigma_B \varepsilon_B \Delta T + \sigma_B \Delta \varphi \right)$$

- **Combinaison linéaire** : (12.171)

$$(\sigma_A + \sigma_B) I = \frac{A}{\ell} \sigma_A \sigma_B (\varepsilon_A - \varepsilon_B) \Delta T \quad (12.172)$$

- **Effect Seebeck** : (12.172) remis en forme

$$(\varepsilon_A - \varepsilon_B) \Delta T = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{\sigma_A \sigma_B} \frac{\ell}{A} I \quad (12.173)$$

- **Effect Seebeck** : (12.173)

$$\Delta\varphi = (\varepsilon_A - \varepsilon_B) \Delta T = \left(\frac{1}{\sigma_A} + \frac{1}{\sigma_B} \right) \frac{\ell}{A} I = (\rho_A + \rho_B) \frac{\ell}{A} I \quad (12.174)$$

- **Coefficient Seebeck équivalent** : métaux A et B reliés en série

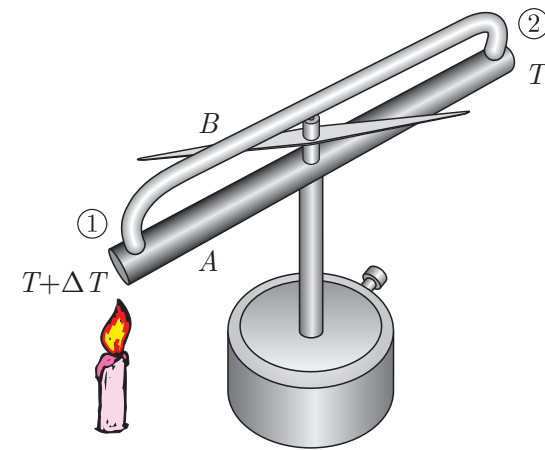
$$\varepsilon = \varepsilon_A - \varepsilon_B \quad (12.175)$$

- **Conductivité et résistivité équivalentes** : métaux A et B reliés en série

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_A} + \frac{1}{\sigma_B} \quad \text{et} \quad \rho = \rho_A + \rho_B \quad (12.176)$$

- **Loi d'Ohm** : (12.174)

$$\Delta\varphi = \varepsilon \Delta T = \frac{1}{\sigma} \frac{\ell}{A} I = \rho \frac{\ell}{A} I = R I \quad (12.177)$$



- Une aiguille métallique aimantée (boussole) montée dans un cadre constitué de constantan et de cuivre formant une boucle verticale peut osciller horizontalement. Initialement, elle point vers le nord.
- En chauffant une jonction et en maintenant l'autre jonction à température ambiante, on constate que l'aiguille est déviée.
- La tension générée par effet Seebeck (thermoélectricité) à la jonction chaude permet la circulation d'un courant électrique dans le circuit. La circulation de ce courant génère un champ d'induction magnétique qui dévie l'aiguille métallique aimantée.