

# Chapitre 14

## Thermodynamique des processus irréversibles



Lars Onsager, 1903-1976

**EPFL**

## 14.1 Processus irréversibles

### 14.1.1 Processus irréversibles

## 14.2 Relations phénoménologiques linéaires

- 14.2.1 Evolution thermodynamique irréversible
- 14.2.2 Relations de réciprocité d'Onsager-Casimir
- 14.2.3 Relations linéaires scalaires
- 14.2.4 Relations linéaires vectorielles

## 14.3 Réactions chimiques et frottement visqueux

- 14.3.1 Couplage des réactions chimiques
- 14.3.2 Frottement interne

## 14.4 Transport

- 14.4.1 Loi de Fourier et effet Righi-Leduc
- 14.4.2 Equation de la chaleur
- 14.4.3 Diffusion de la chaleur dans une barre
- 14.4.4 Loi de Fick
- 14.4.5 Equation de la diffusion
- 14.4.6 Effet Dufour
- 14.4.7 Thermophorèse
- 14.4.8 Loi d'Ohm et effet Hall
- 14.4.9 Effet Ettingshausen
- 14.4.10 Effet Seebeck et effet Nernst
- 14.4.11 Relations phénoménologiques dans un métal
- 14.4.12 Effet Thomson et effet Joule
- 14.4.13 Effet Peltier

## 14.5 Dynamique des fluides

- 14.5.1 Equation de Navier-Stokes
- 14.5.2 Théorème de Bernoulli
- 14.5.3 Loi de l'hydrostatique

## 14.6 Application

- 14.6.1 Boucle de Seebeck

## 14.1 Processus irréversibles

### 14.1.1 Processus irréversibles

- **Lois phénoménologiques** : les lois phénoménologiques de Fourier, d'Ohm et de Fick ont été découvertes expérimentalement au XIX<sup>e</sup> 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 réciprocité 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 réciprocité d'Onsager-Casimir.

### 14.2 Relations phénoménologiques linéaires

- 14.2.1 Evolution thermodynamique irréversible
- 14.2.2 Relations de réciprocité d'Onsager-Casimir
- 14.2.3 Relations linéaires scalaires
- 14.2.4 Relations linéaires vectorielles

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

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \left\{ \sum_{a=1}^n \omega_a \mathcal{A}_a + \tau (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{j}_s \cdot (-\nabla T) + \sum_{A=1}^r \mathbf{j}_A \cdot (-\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi) \right\} \quad (13.116)$$

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

(14.1)

- 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** :  $\mathbf{F}_\alpha$  où  $\alpha \in \{s, A\}$
- ④ **Densités de courants généralisés vectoriels** :  $\mathbf{j}_\alpha$  où  $\alpha \in \{s, A\}$

- Evolution thermodynamique irréversible :

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \left\{ \sum_i F_i j_i + \sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha} \cdot \mathbf{j}_{\alpha} \right\} \quad (14.1)$$

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

- ① Affinité chimique et densité de vitesse 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 frottement scalaire :  $i = f$

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

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

- 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

$$\sigma_s \geqslant 0 \quad (13.38)$$

- **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 structurel des couplages linéaires entre les forces de nature scalaire et les forces de nature vectorielle. Pour satisfaire (13.38), la densité de source d'entropie  $\sigma_s$  est la somme d'une forme quadratique des forces scalaires  $F_i$  et d'une forme quadratique des forces vectorielles  $F_\alpha$ ,

(14.2)

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

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

$$\frac{1}{T} (F_1, F_2, \dots) \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \geqslant 0 \quad (14.3)$$

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

$$\frac{1}{T} (\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \dots) \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{11} & \mathbf{L}_{12} & \cdots \\ \mathbf{L}_{21} & \mathbf{L}_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{F}_1 \\ \mathbf{F}_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \geqslant 0 \quad (14.3)$$

- **Champs magnétique** : les éléments des matrices d'Onsager vectorielles sont des fonctions du champ magnétique  $\mathbf{B}$  (cas général).
- **Densité de source d'entropie** : (14.2)

(14.4)

- Forces généralisées : renversement du temps

(14.5)

- 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

(14.6)

- Température : renversement du temps

(14.7)

- Composantes des matrices d'Onsager : renversement du temps

(14.8)

- Densité de source d'entropie :

$$\begin{aligned}\sigma_s = & \frac{1}{T} \sum_{i,j} F_i L_{ij} (s, \{n_A\}, q) F_j \\ & + \frac{1}{T} \sum_{\alpha, \beta} \mathbf{F}_\alpha \cdot \mathsf{L}_{\alpha\beta} (s, \{n_A\}, q, \mathbf{B}) \cdot \mathbf{F}_\beta \geqslant 0\end{aligned}\tag{14.4}$$

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

(14.9)

- Densité de source d'entropie : (14.4) renversement du temps et permutation  $(i,j)$  et  $(\alpha,\beta)$

(14.11)

- Relations de réciprocité d'Onsager-Casimir :

(14.12)

- Densité de source d'entropie : somme de formes quadratiques semi-définies positives des forces généralisées scalaires  $F_i$  et  $F_j$  et vectorielles  $\mathbf{F}_\beta$  et  $\mathbf{F}_\alpha$

(14.13)

- Relations de réciprocité d'Onsager-Casimir : (14.13) dans (14.12)

$$\begin{aligned} L_{ij}(s, \{n_A\}, q) &= L_{ji}(s, \{n_A\}, q) \\ \mathsf{L}_{\alpha\beta}(s, \{n_A\}, q, \mathbf{B}) &= \mathsf{L}_{\beta\alpha}(s, \{n_A\}, q, -\mathbf{B}) \end{aligned} \tag{14.14}$$

- **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<sup>er</sup> ordre en termes des forces  $F_j$ .

(14.15)

- 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** : (14.15) explicitées

$$\left\{ \begin{array}{l} F_a = \mathcal{A}_a \\ j_a = \omega_a \\ F_f = \nabla \cdot \mathbf{v} \\ j_f = \tau \end{array} \right. \quad (14.16)$$

- **Matrice d'Onsager** : relations linéaires scalaires (14.16)

$$\begin{pmatrix} \omega_1 \\ \vdots \\ \omega_n \\ \tau \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & \cdots & L_{1n} & L_{1f} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ L_{n1} & \cdots & L_{nn} & L_{nf} \\ L_{f1} & \cdots & L_{fn} & L_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{A}_1 \\ \vdots \\ \mathcal{A}_n \\ \nabla \cdot \mathbf{v} \end{pmatrix} \quad (14.17)$$

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

$$\begin{cases} \omega_a = L_{aa} \mathcal{A}_a + L_{af} \nabla \cdot \mathbf{v} \\ \tau = L_{fa} \mathcal{A}_a + L_{ff} \nabla \cdot \mathbf{v} \end{cases} \quad (14.18)$$

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

$$\begin{pmatrix} \omega_a \\ \tau \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{aa} & L_{af} \\ L_{fa} & L_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{A}_a \\ \nabla \cdot \mathbf{v} \end{pmatrix} \quad (14.19)$$

- **Relations linéaires vectorielles** : au voisinage d'un état d'équilibre local, les densités vectorielles de courant  $j_\alpha$  peuvent être développées au 1<sup>er</sup> ordre en termes des forces  $F_\beta$ .

(14.20)

- 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** : (14.20) explicitées



(14.21)

- **Matrice d'Onsager** : relations linéaires vectorielles (14.21)

$$\begin{pmatrix} j_s \\ j_1 \\ \vdots \\ j_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{ss} & L_{s1} & \cdots & L_{sr} \\ L_{1s} & L_{11} & \cdots & L_{1r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{rs} & L_{r1} & \cdots & L_{rr} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla T \\ -\nabla \mu_1 - q_1 \nabla \varphi \\ \vdots \\ -\nabla \mu_r - q_r \nabla \varphi \end{pmatrix} \quad (14.22)$$

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

$$\begin{cases} j_s = L_{ss} \cdot (-\nabla T) + L_{sA} \cdot (-\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi) \\ j_A = L_{As} \cdot (-\nabla T) + L_{AA} \cdot (-\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi) \end{cases} \quad (14.23)$$

- **Matrice d'Onsager** : relations linéaires vectorielles (14.23) substance  $A$

$$\begin{pmatrix} j_s \\ j_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{ss} & L_{sA} \\ L_{As} & L_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla T \\ -\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi \end{pmatrix} \quad (14.24)$$

### 14.3 Réactions chimiques et frottement visqueux

14.3.1 Couplage des réactions chimiques

14.3.2 Frottement interne

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires scalaires (14.16) décrivent l'irréversibilité associée aux réactions chimiques entre les substances dans un milieu continu.
- **Volume constant** :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (14.25)$$

- **Relation linéaire scalaire** : (14.25) dans (14.16)

(14.26)

- **Couplage des réactions chimiques** : la relation (14.26) 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 (14.23) décrivent l'irréversibilité associée au frottement interne d'une substance dans un milieu continu.
- **Absence de réaction chimique** : densité de taux de réaction nul

$$\omega_a = 0 \quad (14.27)$$

- **Relation linéaire scalaire** : (14.27) dans (14.23)

$$(14.28)$$

- **Frottement interne** : la relation (14.28) lie la contrainte mécanique scalaire  $\tau$  décrivant le frottement interne au taux d'expansion  $\nabla \cdot v$  à travers la **viscosité volumique**,

$$\eta(s, n_A, q) \equiv L_{ff} + \frac{L_{af}^2}{L_{aa}} > 0 \quad (14.29)$$



- 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.

## 14.4 Transport

- 14.4.1 Loi de Fourier et effet Righi-Leduc
- 14.4.2 Equation de la chaleur
- 14.4.3 Diffusion de la chaleur dans une barre
- 14.4.4 Loi de Fick
- 14.4.5 Equation de la diffusion
- 14.4.6 Effet Dufour
- 14.4.7 Thermophorèse
- 14.4.8 Loi d'Ohm et effet Hall
- 14.4.9 Effet Ettingshausen
- 14.4.10 Effet Seebeck et effet Nernst
- 14.4.11 Relations phénoménologiques dans un métal
- 14.4.12 Effet Thomson et effet Joule
- 14.4.13 Effet Peltier

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (14.23) décrivent l'irréversibilité associée au transport de chaleur dans un milieu continu.
- **Absence de transfert de matière** :

$$\mathbf{j}_A = \mathbf{0} \quad (14.30)$$

- **Densité de courant de chaleur** :

$$(14.31)$$

- **Relation linéaire vectorielle** : (14.30) et (14.31) dans (14.23)

$$(14.32)$$

où  $\mathbf{j}_Q$  n'est pas nécessairement colinéaire à  $\nabla T$ .

- **Tenseur de conductivité thermique** :

$$\kappa(s, n_A, q, \mathbf{B}) = T \left( \mathbf{L}_{ss} - \mathbf{L}_{sA} \cdot \mathbf{L}_{AA}^{-1} \cdot \mathbf{L}_{As} \right) \quad (14.33)$$

- **Relation linéaire vectorielle inverse** : (14.33)

$$(14.34)$$

- **Relation linéaire vectorielle** : (14.34) décrit

① **Loi de Fourier** :  $\nabla T$  est colinéaire à  $j_Q$

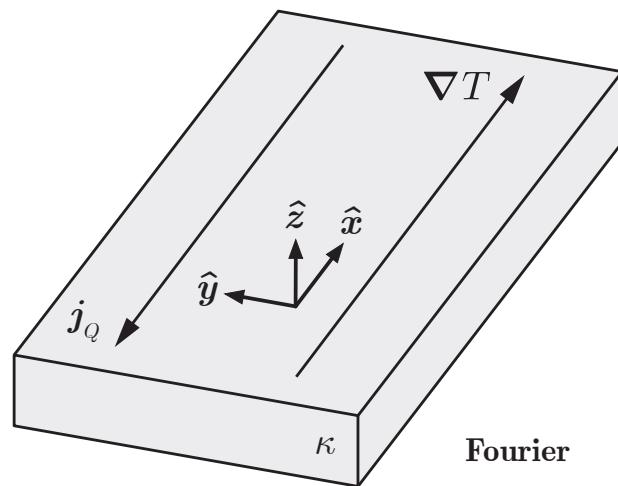
② **Effet Righi-Leduc** :  $\nabla T$  est orthogonal à  $j_Q$

- **Loi de Fourier** : pas de champ magnétique :  $\kappa = \kappa \mathbb{1}$

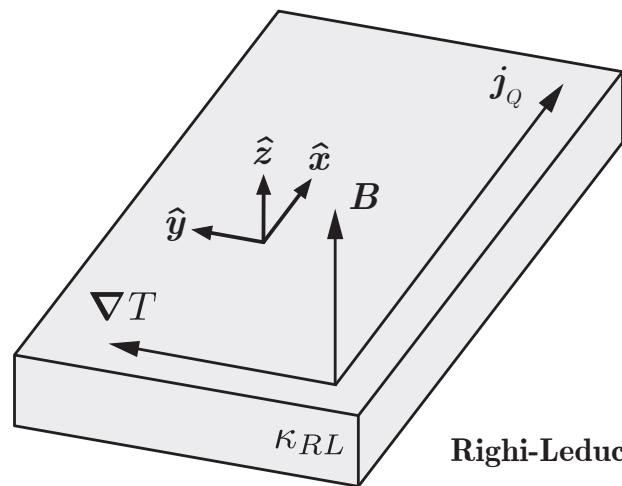
(14.35)

- **Effet Righi-Leduc** : (14.34) champ magnétique  $B$  orthogonal à  $j_Q$

(14.36)



Fourier



Righi-Leduc

- **Substance** : électrons de conduction d'un métal homogène :  $A = e$
- **Référentiel du métal** : au repos (13.70)

$$\mathbf{v} = \mathbf{0} \quad \text{ainsi} \quad \sigma_u = \tau : \nabla \mathbf{v} = \mathbf{0} \quad (14.37)$$

- **Equation de continuité de l'énergie interne** : (14.37) dans (13.72)

$$(14.38)$$

- **Référentiel du métal** : pas de transfert d'électrons (13.81)

$$(14.39)$$

- **Equation de continuité** : (14.39) dans (14.38)

$$(14.40)$$

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

$$(14.41)$$

- Dérivée temporelle : densité d'énergie interne (14.41)

(14.42)

- Equation de continuité : (14.42) dans (14.41)

(14.43)

- Loi de Fourier : (14.32) métal homogène :  $\nabla \kappa = 0$  et  $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$

(14.44)

- Diffusivité thermique :

(14.45)

- Equation de la chaleur : (14.44) et (14.45) dans (14.43)

(14.46)

Cette équation de diffusion de la chaleur n'est valable qu'en absence de courant électrique conductif  $j_q = q_e j_e = 0$ . Sinon, il faut ajouter des termes de source de chaleur.



- **Equation de la chaleur :** (14.46) selon l'axe  $Ox$

(14.47)

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

(14.48)

- **Équations différentielles couplées :** (14.48) dans (14.47)/ $T(x, t)$

(14.49)



- **Fonction spatiale et temporelle** : solutions (14.49)

(14.50)

- **Température** : (14.47) solution particulière :  $T(x, t) = A(x) B(t)$

(14.51)

Toute combinaison linéaire (discrète ou continue) d'une solution (14.51) avec un nombre d'onde  $k$  donné est une solution.

- **Température** : (14.51) solution générale où  $C \propto T(0, 0)$

(14.52)



- **Température :** (14.53) :  $e^{-k^2\lambda t} e^{ikx} = e^{-\lambda t \left(k - i \frac{x}{2\lambda t}\right)^2} e^{-\frac{x^2}{4\lambda t}}$

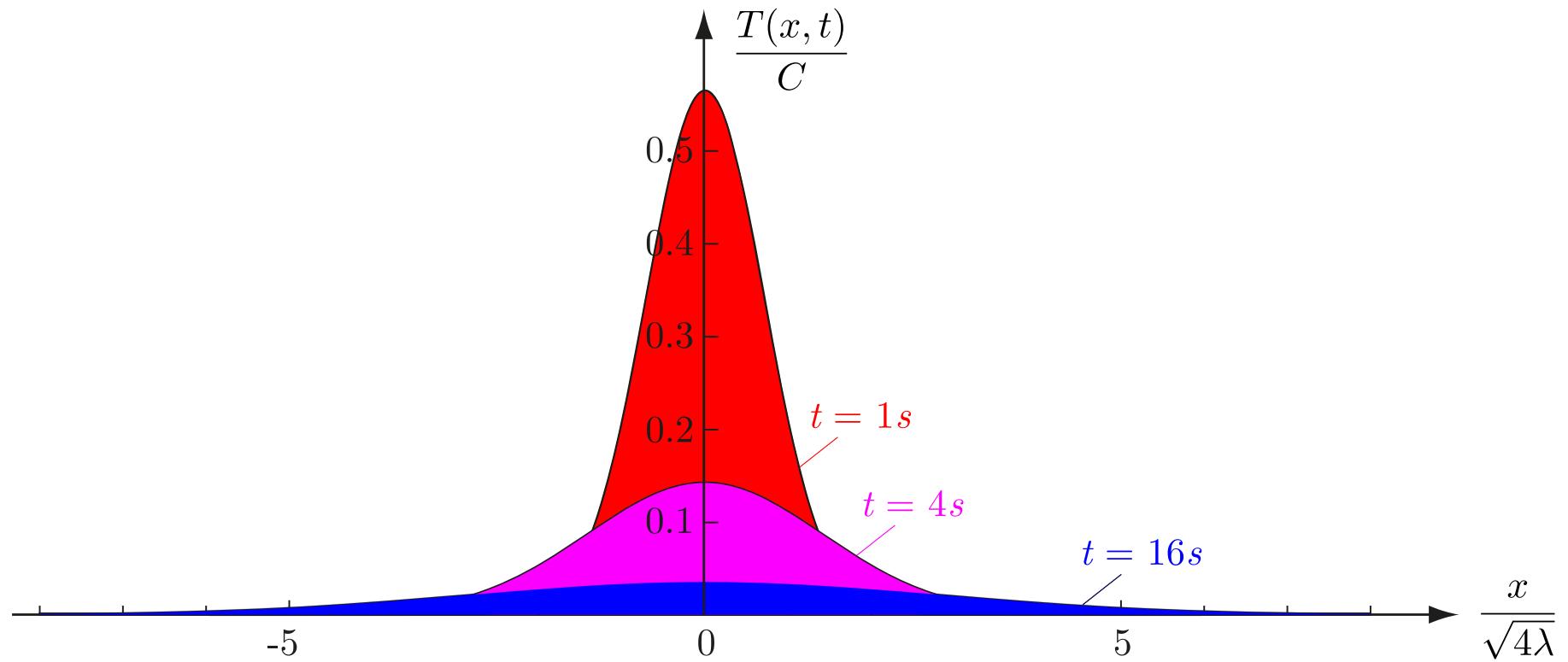
(14.54)

- **Intégrale d'une gaussienne :**

(14.55)

- **Température :** (14.55) dans (14.54)

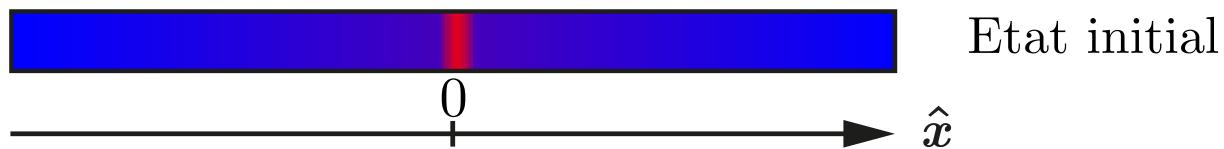
(14.56)



- **Température :**

$$T(x, t) = \frac{C}{\sqrt{4\pi\lambda t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) \quad (14.56)$$

- 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 :**

$$T(x, t) = \frac{C}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k^2 \lambda t} e^{ikx} dk \quad (14.52)$$

- **Température initiale :**

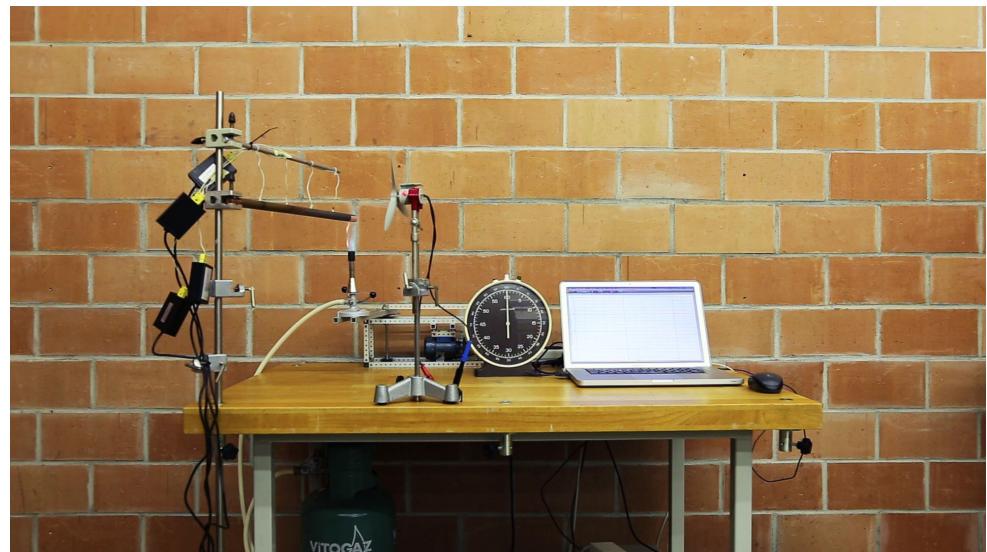
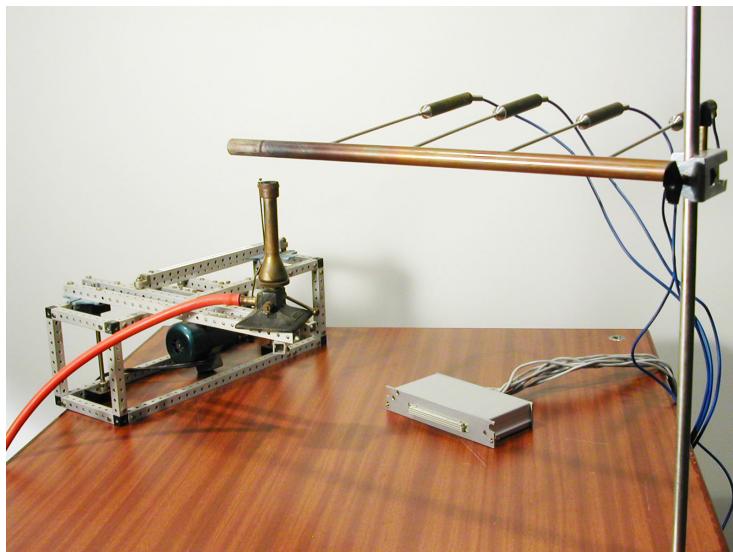
$$(14.57)$$

- **Distribution de Dirac :**

$$(14.58)$$

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

$$(14.59)$$



- 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.

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (14.21) décrivent l'irréversibilité associée au transport de matière dans un milieu continu en absence de champ magnétique.
- **Température uniforme** :

$$\nabla T = 0 \quad (14.61)$$

- **Relation linéaire vectorielle** : (14.23) où  $L_{AA} = L_{AA} \mathbb{1}$

$$(14.62)$$

où  $j_A$  est nécessairement colinéaire à  $\nabla \bar{\mu}_A$ .

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

$$F_A = L_{AA} \quad (14.63)$$

- Gradient du potentiel électrochimique : à  $s = \text{cste}$  et  $q = \text{cste}$

$$\nabla \bar{\mu}_A(s, n_A, q) = \frac{\partial \bar{\mu}_A(s, n_A, q)}{\partial n_A} \nabla n_A \quad (14.64)$$

- Loi de Fick : (14.62) deuxième formulation

(14.65)

- Coefficient de diffusion :

(14.66)

- Absence de réaction chimique : pas de densité de source de substance

$$\sigma_A = \sum_{a=1}^n \omega_a \nu_{aA} = 0 \quad (13.39)$$

- Equation de continuité de la substance : A

$$\partial_t n_A + \nabla \cdot j_A = 0 \quad (13.48)$$

## 14.4.5 Equation de la diffusion

- **Equation de continuité** : (13.39) dans (13.48)

$$\partial_t n_A = - \nabla \cdot j_A \quad (14.67)$$

- **Loi de Fick** : deuxième formulation

$$(14.65)$$

- **Equation de la diffusion** : substance  $A$  (14.65) dans (14.67)  $\nabla D \simeq 0$

$$(14.68)$$

Cette équation a une structure analogue à l'équation (de diffusion) de la chaleur (14.46) :

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

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

- **Equation de la chaleur** :

$$\partial_t T = \lambda \nabla^2 T \quad (14.46)$$



- 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 (14.23) décrivent l'irréversibilité associée au transport de chaleur dans un milieu continu inhomogène en absence de champ magnétique.
- **Absence de transfert de matière** :

$$\mathbf{j}_A = \mathbf{0} \quad (14.69)$$

- **Densité de courant de chaleur** :

$$j_Q = T j_s \quad (14.31)$$

- **Relation linéaire vectorielle** : (14.31) et (14.69) dans (14.23)

(14.70)

où  $j_Q$  est nécessairement colinéaire à  $\nabla \bar{\mu}_A$ .

- **Coefficient Dufour** :

$$D_A(s, n_A, q) = T(L_{sA} - L_{ss} L_{As}^{-1} L_{AA}) \quad (14.71)$$

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (14.23) décrivent l'irréversibilité associée à la thermophorèse d'une substance chimique  $A$  dans un gradient de température en absence de champ magnétique.
- **Absence de transfert de chaleur** : adiabatique

$$\dot{j}_Q = T \dot{j}_s = \mathbf{0} \quad (14.72)$$

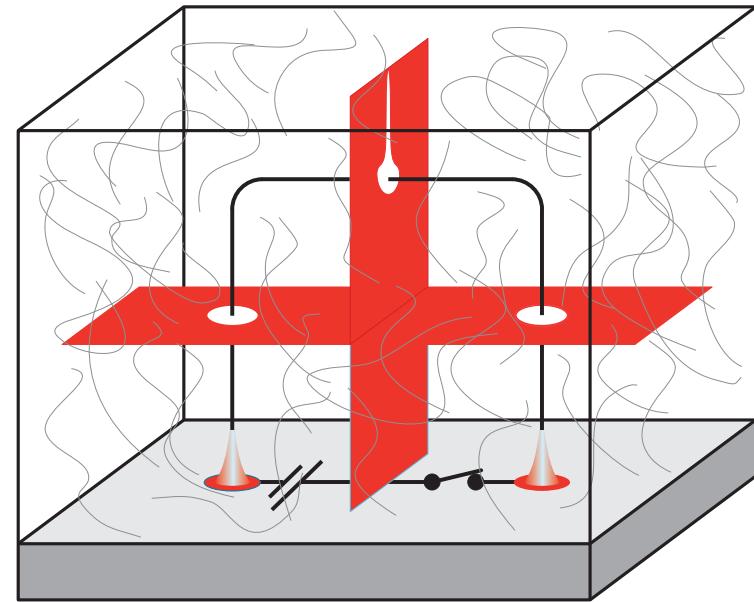
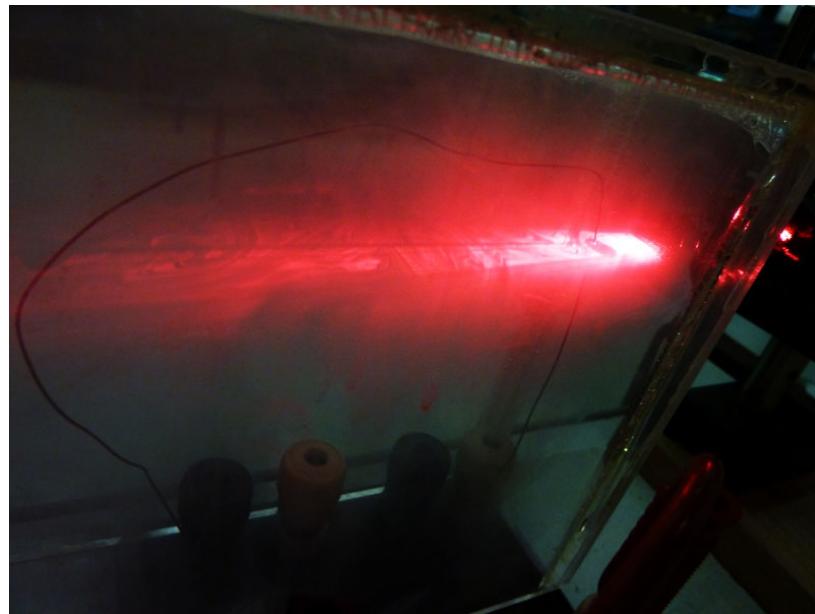
- **Relation linéaire vectorielle** : (14.72) dans (14.23)

(14.73)

où  $\dot{j}_A$  est nécessairement colinéaire à  $\nabla T$ .

- **Coefficient de thermophorèse** :

$$\mathcal{T}_A(s, n_A, q) = L_{As} - L_{AA} L_{sA}^{-1} L_{ss} \quad (14.74)$$



- 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.

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (14.23) décrivent l'irréversibilité associée au transport d'électrons de conduction dans un métal ( $A = e$ ).
- **Température homogène et densité de courant électrique :**

(14.75)

- **Relation linéaire vectorielle** : (14.75) dans (14.23)

(14.76)

et  $j_q$  n'est pas nécessairement colinéaire à  $\nabla \varphi$ .

- **Tenseur de conductivité électrique** : isotherme

$$\sigma(s, n_e, q, \mathbf{B}) = q_e^2 \mathsf{L}_{ee} \quad (14.77)$$

- **Tenseur de résistivité électrique** : isotherme

$$\rho(s, n_e, q, \mathbf{B}) = \sigma^{-1}(s, n_e, q, \mathbf{B}) = \frac{1}{q_e^2} \mathsf{L}_{ee}^{-1} \quad (14.78)$$

- **Relation linéaire vectorielle inverse** : (14.76)

(14.79)

- Relation linéaire vectorielle : (14.79) décrit

1 Loi d'Ohm :  $\nabla \varphi$  est colinéaire à  $j_q$

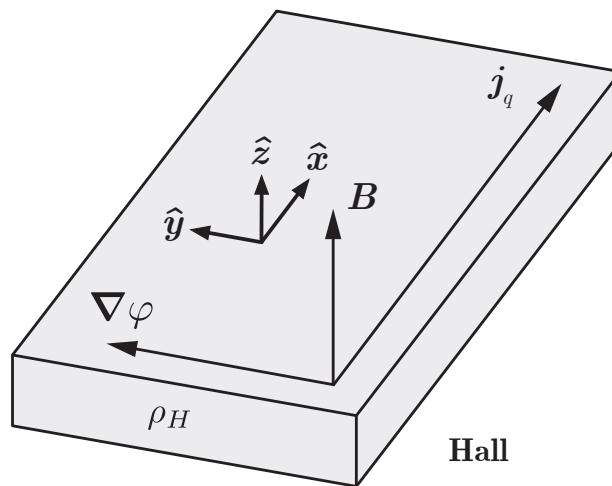
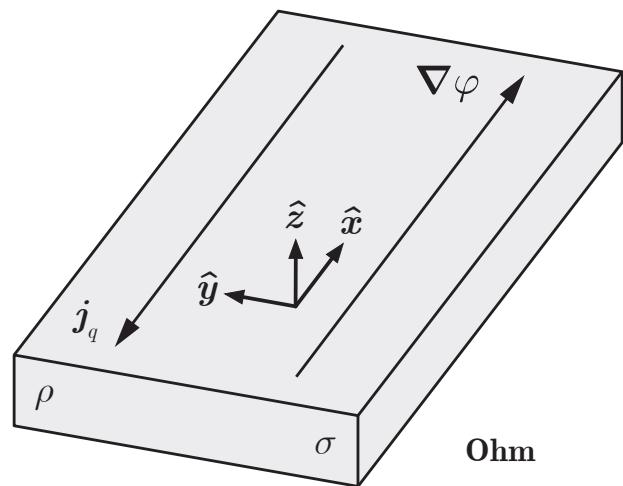
2 Effet Hall :  $\nabla \varphi$  est orthogonal à  $j_q$

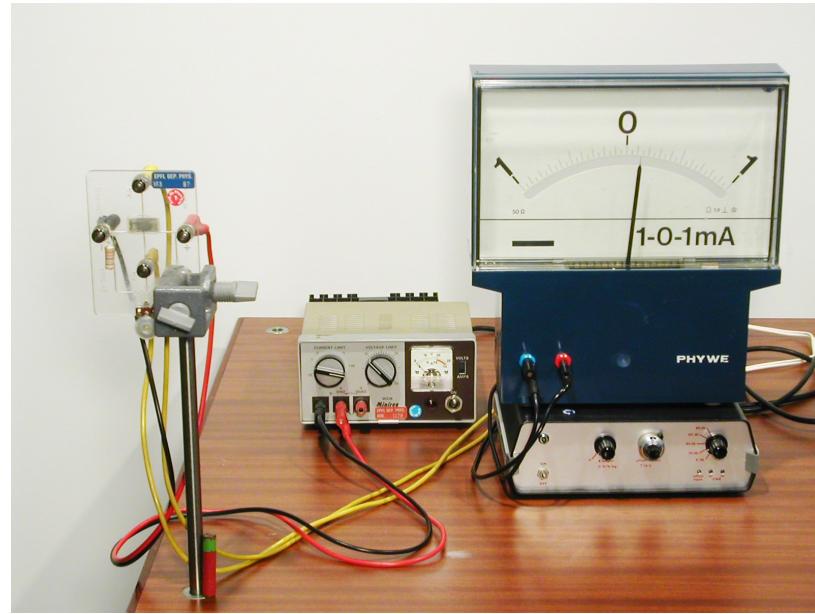
- Loi d'Ohm : pas de champ magnétique :  $\sigma = \sigma \mathbb{1}$  et  $\rho = \rho \mathbb{1}$

(14.80)

- Effet Hall : (14.79) champ magnétique  $B$  orthogonal à  $j_q$

(14.81)





- On fait passer un courant électrique  $I$  dans un conducteur (germanium). On approche un aimant du conducteur qui génère un champ magnétique  $B$  dans une direction orthogonale au courant. Les extrémités de l'axe orthogonal au plan généré par le courant et le champ 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 (14.21) 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

$$\mathbf{j}_Q = T \mathbf{j}_s = \mathbf{0} \quad (14.82)$$

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

$$\mathbf{j}_q = q_e \mathbf{j}_e \quad (14.83)$$

- **Relation linéaire vectorielle** : (14.82) et (14.83) dans (14.23)

$$(14.84)$$

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

- **Tenseur d'Ettingshausen** :

$$\mathcal{E}(s, n_e, q, \mathbf{B}) \equiv \frac{1}{q_e} \left( \mathbf{L}_{se} - \mathbf{L}_{ee} \cdot \mathbf{L}_{es}^{-1} \cdot \mathbf{L}_{ss} \right)^{-1} \quad (14.85)$$

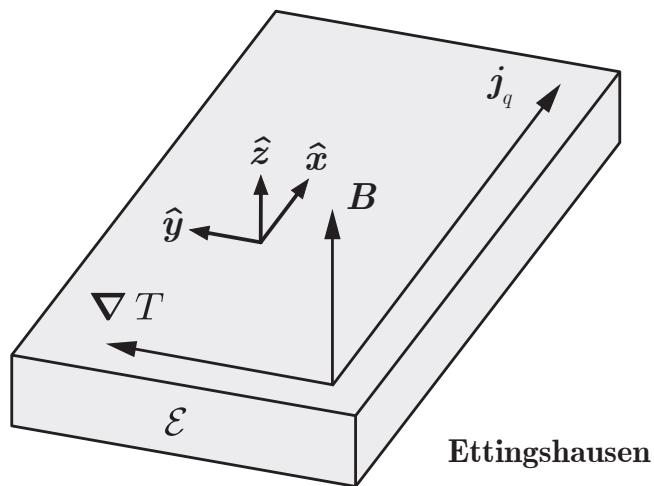
- Relation linéaire vectorielle :

$$\nabla T = -\mathcal{E}(s, n_e, q, \mathbf{B}) \cdot \mathbf{j}_q \quad (14.84)$$

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

- Effet Ettingshausen : (14.85) champ magnétique  $\mathbf{B}$  orthogonal à  $\mathbf{j}_q$

(14.86)



- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (14.23) décrivent l'irréversibilité associée à la thermoélectricité due au transport d'électrons de conduction dans un métal ( $A = e$ ).
- **Etat stationnaire** : absence de courant de matière où  $A = e$

$$\mathbf{j}_e = \mathbf{0} \quad (14.87)$$

- **Gradient de potentiel électrochimique** : négligeable

$$\nabla \mu_e \ll q_e \nabla \varphi \quad (14.88)$$

**Relation linéaire vectorielle** : (14.87) et (14.88) dans (14.23)

$$(14.89)$$

- **Tenseur de Seebeck** :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(s, n_e, q, \mathbf{B}) = \frac{1}{q_e} \mathbf{L}_{ee}^{-1} \cdot \mathbf{L}_{es} \quad (14.90)$$

- Relation linéaire vectorielle : (14.89) décrit

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

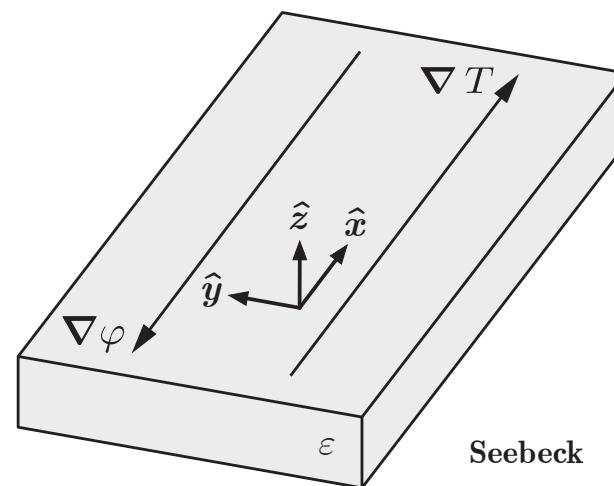
② **Effet Nernst** :  $\nabla \varphi$  est orthogonal à  $\nabla T$

- Effet Seebeck** : pas de champ magnétique :  $\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon \mathbb{1}$

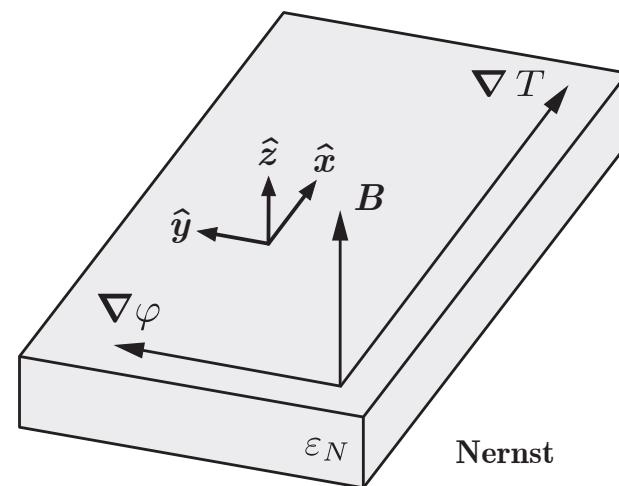
(14.91)

- Effet Nernst** : champ magnétique  $\mathbf{B}$  orthogonal à  $\nabla T$

(14.92)



Seebeck



Nernst

- **Phénoménologie** : les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (14.23) décrivent l'irréversibilité associée au transport d'électrons de conduction dans un métal ( $A = e$ ) en absence de champ magnétique :  $L_{es} = L_{se}$ .

- **Relations phénoménologiques linéaires** : (14.23) où  $A = e$

$$\begin{cases} j_s = -L_{ss} \nabla T - L_{se} \nabla \bar{\mu}_e \\ j_e = -L_{se} \nabla T - L_{ee} \nabla \bar{\mu}_e \end{cases} \quad (14.93)$$

- **Coefficient phénoménologique** : (14.78)

$$L_{ee} = \frac{\sigma}{q_e^2} \quad (14.94)$$

- **Coefficient phénoménologique** : (14.90) et (14.94) où  $A = e$

$$L_{se} = q_e \varepsilon L_{ee} = \frac{\sigma \varepsilon}{q_e} \quad (14.95)$$

- **Coefficient phénoménologique** : (14.33), (14.94), (14.95) où  $A = e$

$$L_{ss} = \frac{\kappa}{T} + \frac{L_{se}^2}{L_{ee}} = \frac{\kappa}{T} + \sigma \varepsilon^2 \quad (14.96)$$

- Relations phénoménologiques : (14.94) - (14.96) dans (14.93)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(14.97)} \\ \end{array} \right.$$

- Potentiel électrochimique :

$$\bar{\mu}_e = \mu_e + q_e \varphi \quad (14.98)$$

- Gradient de potentiel chimique : négligeable (14.98) et  $q_e = \text{cste}$

$$(14.99)$$

- Relations phénoménologiques : (14.97)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(14.100)} \\ \end{array} \right.$$

- Densité de courant de chaleur :

$$j_Q = T j_s \quad (14.33)$$

- Densité de courant électrique :

$$j_q = q_e j_e \quad (14.83)$$

- Relations phénoménologiques : (14.33) et (14.83) dans (14.100)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(14.33)} \\ \text{(14.83)} \end{array} \right. \quad (14.101)$$

- ① Si  $j_q = 0$ , la première équation se réduit à la loi de Fourier.
- ② Le terme  $T \varepsilon j_q$  décrit le transfert de chaleur dû au courant électrique.
- ③ Si  $\nabla T = 0$ , la deuxième équation se réduit à la loi d'Ohm.
- ④ 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 (14.101) 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

(14.102)

- **Densité de courant électrique** : stationnaire

(14.103)

- **Equation de continuité de l'entropie** :

$$\partial_t s + \nabla \cdot j_s = \sigma_s \geqslant 0 \quad (13.47)$$

- **Densité de puissance** :

(14.104)

- Densité de puissance :

$$p_s = T \partial_t s = T (\sigma_s - \nabla \cdot j_s) \quad (14.104)$$

- Densité de source d'entropie : (13.116) où  $\nabla \mu_e \ll q_e \nabla \varphi$

$$(14.105)$$

- Densité de puissance : (14.105) dans (14.104)

$$(14.106)$$

- Densité de courant de chaleur :

$$j_Q = T j_s \quad (14.31)$$

- Densité de puissance : (14.31) dans (14.106)

$$(14.107)$$

- Relations phénoménologiques : où  $\rho = \sigma^{-1}$

$$\begin{cases} j_Q = -\kappa \nabla T + T \varepsilon j_q \\ \nabla \varphi = -(\rho j_q + \varepsilon \nabla T) \end{cases} \quad (14.101)$$

- Densité de puissance : (14.101) dans (14.107)

(14.108)

- Densité de courant électrique : stationnaire

$$\nabla \cdot j_q = 0 \quad (14.103)$$

- Courant électrique stationnaire : (14.103)

(14.109)

- Densité de puissance : (14.109) dans (14.108) où  $\nabla \kappa = 0$

(14.110)

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

(14.111)

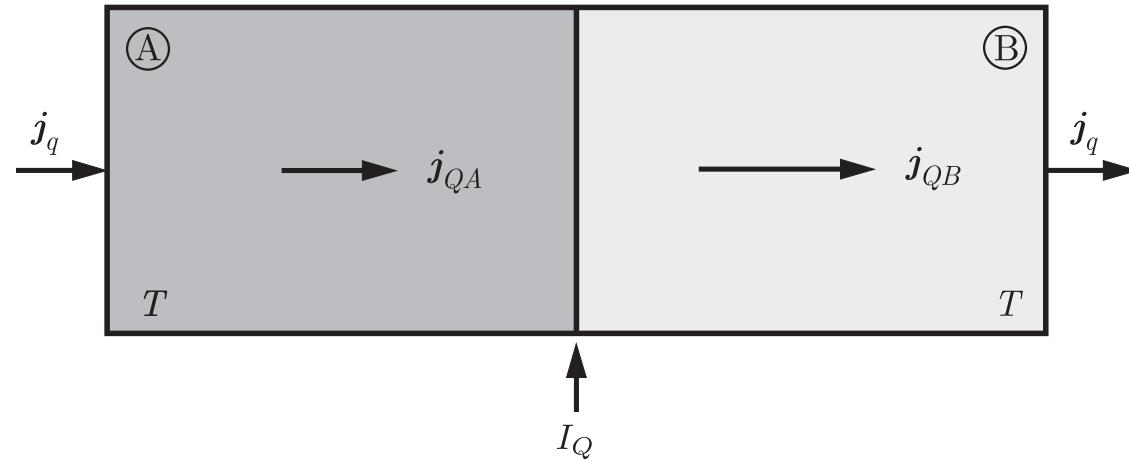
- Densité de puissance : (14.111) dans (14.110)

(14.112)

- Coefficient Thomson :

(14.113)

- ➊ **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  $\kappa$  soumis à un gradient de température inhomogène.
- ➋ **Effet Thomson** : le terme  $-\tau j_q \cdot \nabla T$  est la densité puissance dissipée par un courant électrique en présence d'un gradient de température dans un métal de coefficient Thomson  $\tau$ .
- ➌ **Effet Joule** : le terme  $\rho j_q^2$  est la densité puissance dissipée par un courant électrique dans un métal de résistivité électrique  $\rho = \sigma^{-1}$ .

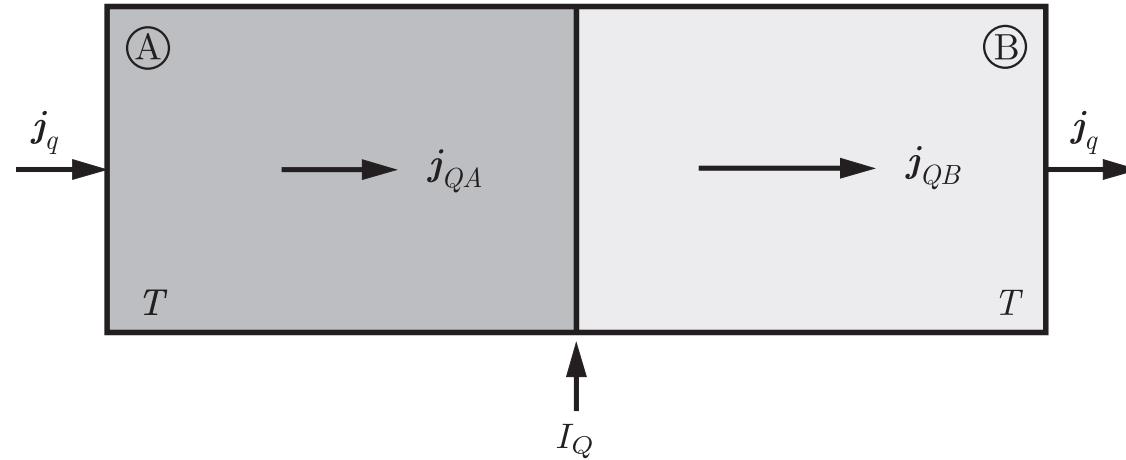


- **Phénoménologie :** les relations phénoménologiques linéaires vectorielles (14.101) décrivent l'irréversibilité associée au transport de chaleur dans une jonction isotherme à température  $T$  entre deux métaux.
- **Relation phénoménologique linéaire :** (14.101) isotherme :  $\nabla T = \mathbf{0}$

(14.114)

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

(14.115)



- Discontinuité de la densité de courant de chaleur : jonction

(14.116)

- Effet Peltier :

(14.117)

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 :

(14.118)

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.

### 14.5 Dynamique des fluides

14.5.1 Equation de Navier-Stokes

14.5.2 Théorème de Bernoulli

14.5.3 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** :

(13.61)

où  $\tau'$  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

(13.117)

- **Théorème du centre de masse** :

$$m\dot{\mathbf{v}} = \sum f^{\text{ext}} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (13.60)$$

- **Théorème du centre de masse** : (13.61) et (13.117) dans (13.60)

(13.64)

- **Densité de puissance dissipée** : le cisaillement du fluide ajoute le terme de densité de puissance dissipée  $\tau'$ :  $(\nabla v)$  dans la densité de source d'entropie (13.116). Le tenseur symétrique de trace nulle  $\tau'$  est une densité de courant tensoriel. Le gradient tensoriel du champ de vitesses  $\nabla v$  est une force tensorielle généralisée.
- **Relation phénoménologique linéaire tensorielle** :

(14.119)

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

- **Relation phénoménologique linéaire scalaire** :

(14.28)

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

- **Théorème du centre de masse** : (14.28) et (14.119) dans (13.64)

(14.120)

- **Gradients de viscosités** : négligeables

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

- **Identités vectorielles** : gradients de viscosités négligeables

$$\begin{aligned}\nabla \cdot (\mu (\nabla \cdot \mathbf{v})) &= \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \mu \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) \\ \nabla (\eta \nabla \cdot \mathbf{v}) &= \eta \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v})\end{aligned}\tag{14.121}$$

- **Equation de Navier-Stokes** : fluide compressible (14.121) dans (14.120)

(14.122)

- **Fluide incompressible** : volume constant (13.66)

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0\tag{14.123}$$

- **Equation de Navier-Stokes** : fluide incompressible (14.123)

(14.124)

- **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** : (13.64) avec  $\tau' = \mathbf{0}$  et  $\tau = 0$

(14.125)

- **Densité de puissance** : (14.125) produit scalaire avec la vitesse  $\mathbf{v}$

(14.126)

- **Equation de continuité de la masse** : (13.59)

(14.127)

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

(14.128)

- Densité de puissance :

$$m\dot{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v} - m\mathbf{g} \cdot \mathbf{v} + \nabla p \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (14.126)$$

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

$$(14.129)$$

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

$$(14.130)$$

- Densité de puissance : avec  $p(r)$

$$(14.131)$$

- Densité de puissance : (14.129) - (14.131) dans (14.126)

$$(14.132)$$

- **Densité d'énergie** : (14.132) intégrée par rapport au temps  $t$

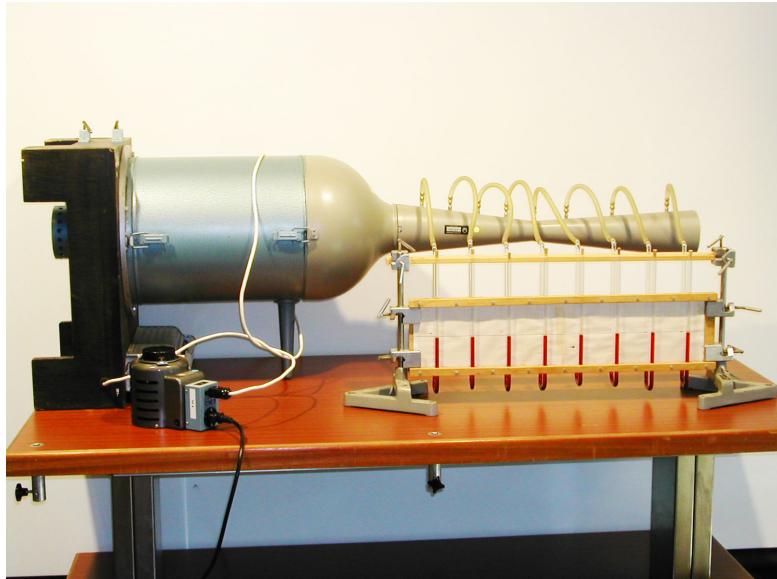
(14.133)

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

(14.134)

- **Théorème de Bernoulli** : (14.134) dans (14.133)

(14.135)



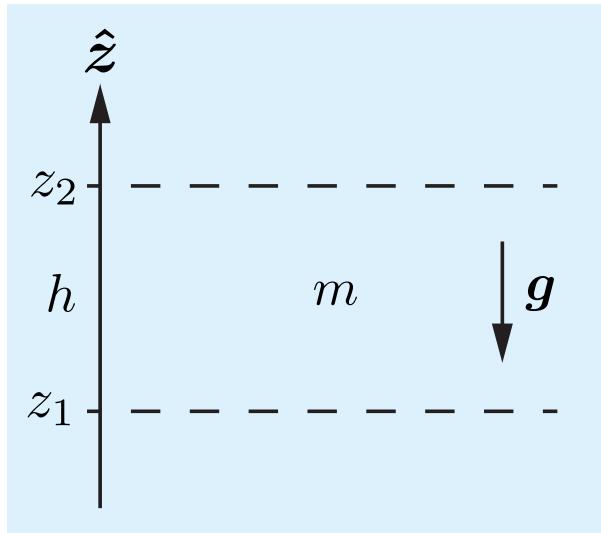
- **Effet Venturi** : lorsqu'un flux d'air stationnaire passe dans un tube dont le diamètre diminue, sa vitesse augmente. D'après le théorème de Bernoulli sa pression diminue. Cette dépression au centre du tube est mise en évidence par le niveau de liquide rouge aspiré dans des tuyaux reliés au tube.
- **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 (14.135) se réduit alors à,

(14.136)



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

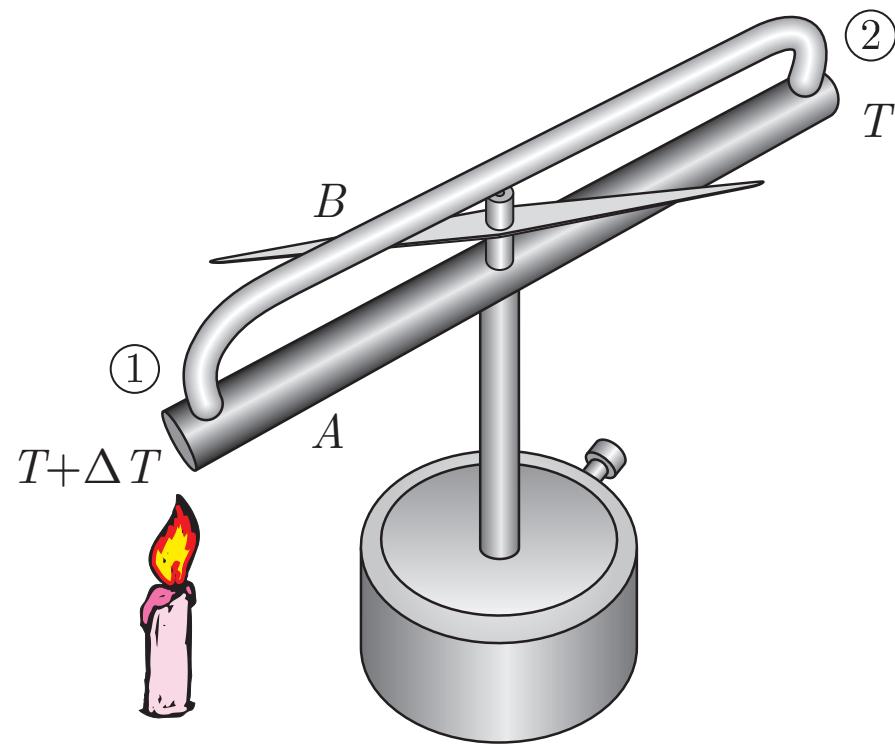
(14.137)

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

(14.138)

## 14.6 Application

### 14.6.1 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  $T$ .
- **Déviation de l'aiguille** : le champ 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 (14.101)

(14.139)

(14.140)

- Géométrie des métaux : longueur et section

(14.141)

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

- Continuité : densité de courant électrique

(14.142)

- Continuité : courant électrique intégrée sur la surface

(14.143)

- Différence de température :

(14.144)

- Differences de potentiel électrostatique :

(14.145)

- Relations phénoménologiques : intégrées sur le volume

$$\int_S \mathbf{j}_{q_A} \cdot d\mathbf{S} \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \sigma_A \varepsilon_A \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot (-\nabla T_A) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ + \sigma_A \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot (-\nabla \varphi_A) \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad (14.146)$$

$$\int_S \mathbf{j}_{q_B} \cdot d\mathbf{S} \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} = -\sigma_B \varepsilon_B \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \nabla T_B \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}} \\ - \sigma_B \int_0^\ell d\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_B \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{r}}$$

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.

(14.147)

- **Courant électrique** : (14.144), (14.145) et (14.147) dans (14.146)

(14.148)

- **Combinaison linéaire** : (14.148)

(14.149)

- **Effect Seebeck** : (14.149) remis en forme

(14.150)

- **Effect Seebeck :** (14.150)

(14.151)

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

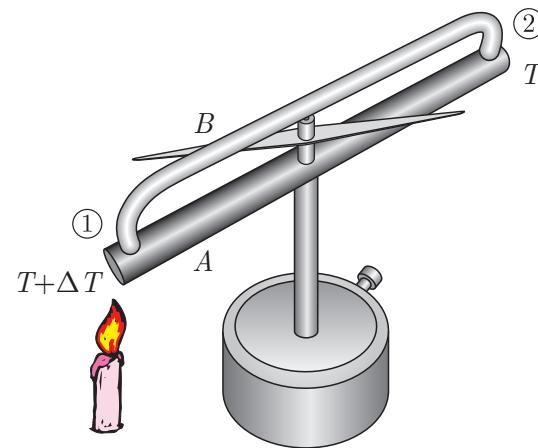
(14.152)

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

(14.153)

- **Loi d'Ohm :** (14.151)

(14.154)



- 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 magnétique qui dévie l'aiguille métallique aimantée.