

# Thermodynamique des processus irréversibles

## 14.1 Équation de diffusion de la chaleur

★★★★ Montrer que le profil de température (12.56),

$$T(x, t) = \frac{C}{\sqrt{4\pi \lambda t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right) \equiv \frac{D}{t^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda t}\right)$$

où  $T$  est la température et  $x$  la coordonnée spatiale, est une solution de l'équation de diffusion de la chaleur (12.47).

## 14.2 Équation de la chaleur avec une source de chaleur

★★★★ L'équation de diffusion de la chaleur a été établie au paragraphe 12.4.2, en l'absence de terme de source lié au transport des électrons de conduction. On considère que le potentiel chimique des électrons est négligeable par rapport au potentiel électrostatique, c'est-à-dire que  $\mu_e \ll q_e \varphi$ .

1) Montrer que la densité de puissance dissipée s'écrit,

$$p_s = -\nabla \cdot \mathbf{j}_u$$

2) À l'aide de la densité de puissance dissipée (12.129),

$$p_s = \kappa \nabla^2 T - \tau \mathbf{j}_q \cdot \nabla T + \frac{\mathbf{j}_q^2}{\sigma}$$

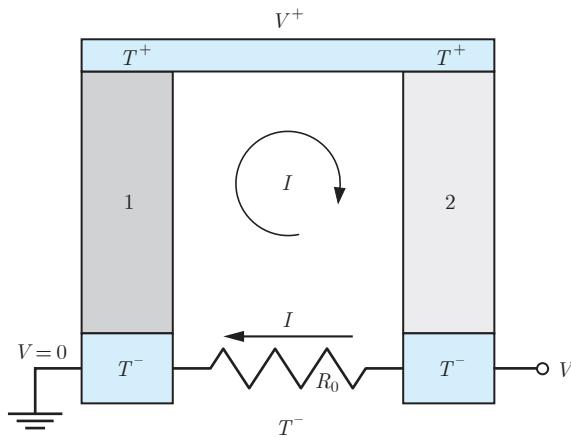
en déduire que pour un conducteur électriquement neutre traversé par une densité de courant électrique conductif  $\mathbf{j}_q$ , l'équation de la chaleur devient,

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

où  $\lambda$  est la diffusivité thermique,  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $\varepsilon$  est le coefficient Seebeck,  $\tau$  est le coefficient de Thomson du conducteur électrique et  $c_e$  est la densité de capacité thermique des électrons de conduction.

### 14.3 Générateur Peltier

★★★★★ Un générateur Peltier est constitué de deux éléments thermoélectriques reliés en série (fig. 14.1). Le côté gauche du générateur est maintenu à une température  $T^+$  et le côté droit, à une température  $T^-$ . Le courant électrique  $I$  généré par le générateur Peltier circule à travers les matériaux thermoélectriques dénotés 1 et 2. La plaque chauffée à température  $T^+$  relie électriquement les deux matériaux, mais elle n'est pas électriquement accessible à l'utilisateur. Son potentiel électrique est  $V^+$ . Les autres extrémités des matériaux thermoélectriques sont du côté froid, à température  $T^-$ . Ils sont reliés aux bornes électriques du dispositif. Une résistance de charge  $R_0$  est reliée à ces bornes. La tension  $V$  est la différence de potentiel électrique entre les bornes.



**Fig. 14.1** Un générateur Peltier a une charge représentée par la résistance  $R_0$  reliée aux bornes.  $V$  est la tension entre les bornes. Le pont électrique à  $V^+$  n'est pas accessible à l'utilisateur. Les régions notées 1 et 2 représentent les deux matériaux thermoélectriques. Les régions notées  $T^+$  et  $T^-$  sont les côtés chaud et froid du dispositif.

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

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

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

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

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

différence de température entre le côté chaud et le côté froid s'écrit,

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

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

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

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

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

D'après la relation (11.122), les courants de chaleur  $I_{Q_1}$  et  $I_{Q_2}$  sont les intégrales des densités de courant de chaleur  $\mathbf{j}_{Q_1}$  et  $\mathbf{j}_{Q_2}$ , traversant les matériaux 1 et 2, sur la surface  $A$  de la section,

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

Déterminer :

- 1) le courant de chaleur  $I'_Q$  appliqué sur le côté chaud du dispositif lorsque aucun courant électrique ne le traverse ;
- 2) la résistance électrique  $R$  des deux matériaux thermoélectriques lorsque les températures sont égales, c'est-à-dire  $T^+ = T^-$ , et qu'aucun courant électrique ne traverse la résistance  $R_0$ , c'est-à-dire lorsque  $R_0 = \infty$ . Dans ce cas, un courant électrique traverse les matériaux thermoélectriques sans traverser la résistance ;
- 3) le courant électrique  $I$  en termes de la différence de température  $\Delta T$  ;
- 4) le rendement thermodynamique du générateur défini comme,

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

où ici,  $I_Q$  est le courant chaleur du côté chaud à température  $T^+$  lorsque le courant électrique traverse le dispositif. Montrer que la résistance de charge optimale s'écrit,

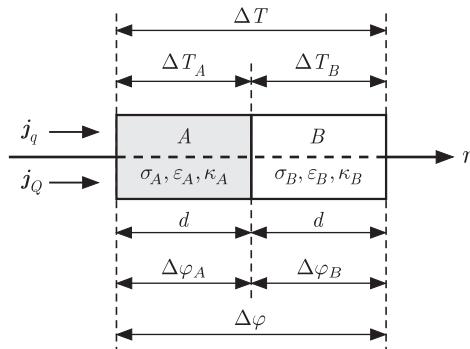
$$R_0 = R \sqrt{1 + \zeta}$$

où  $\zeta$  est un paramètre sans dimension donné par<sup>(1)</sup>,

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

## 14.4 Jonction thermoélectrique

★★★★ On considère un barreau constitué de deux métaux différents  $A$  et  $B$  d'épaisseur  $d$  en contact thermique. Les métaux sont définis par leur conductivité électrique  $\sigma_A$  ou  $\sigma_B$ , leur conductivité thermique  $\kappa_A$  ou  $\kappa_B$ , et leur coefficient Seebeck  $\varepsilon_A$  ou  $\varepsilon_B$ . Ces propriétés peuvent toutes être considérées comme indépendantes de la température. L'extrémité du métal  $A$  est en contact avec un bain thermique à haute température et l'extrémité du métal  $B$  est en contact avec un bain thermique à basse température, ce qui impose une différence de température  $\Delta T$  à travers le barreau. Une densité de courant électrique  $j_q$  constante traverse le barreau. On mesure une différence de potentiel électrostatique  $\Delta\varphi$  entre les extrémités du barreau (fig. 14.2).



**Fig. 14.2** Un courant électrique traverse un barreau formé de deux métaux différents  $A$  et  $B$  en contact électrique. La figure indique les variations de potentiel électrostatique et de température à travers chaque métal. L'origine de l'axe  $Or$  est située à la jonction entre les deux métaux.

Par conservation de la charge électrique en régime stationnaire, la densité de courant électrique  $j_q$  et la densité de courant de chaleur  $j_Q$  sont conservées à la jonction entre les métaux  $A$  et  $B$ , c'est-à-dire que  $j_q = j_{q_A} = j_{q_B}$  et  $j_Q = j_{Q_A} = j_{Q_B}$ . Le courant électrique  $I$  qui traverse les métaux  $A$  et  $B$  est l'intégrale des densités de courant  $j_{q_A}$  et  $j_{q_B}$  sur la surface  $A$  de la section,

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

<sup>(1)</sup> H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, 2010.

où le vecteur de surface infinitésimale  $d\mathbf{S}$  est orienté le long de la densité de courant électrique  $\mathbf{j}_q$ . Le courant de chaleur  $I_Q$  exercé sur les métaux  $A$  et  $B$  est l'intégrale des densités de courant de chaleur  $\mathbf{j}_{Q_A}$  et  $\mathbf{j}_{Q_B}$  sur la surface  $A$  de la section,

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

Les différences de température  $\Delta T_A$  et  $\Delta T_B$ , et les différences de potentiel électrostatique  $\Delta \varphi_A$  et  $\Delta \varphi_B$  à travers les métaux  $A$  et  $B$  sont données par,

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

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

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

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

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

où  $\hat{\mathbf{r}}$  est le vecteur unitaire orienté de la gauche vers la droite dans le même sens que la densité de courant électrique  $\mathbf{j}_q$  et la densité de courant de chaleur  $\mathbf{j}_Q$ .

- 1) Exprimer les équations de transport de la charge électrique et de la chaleur (12.117) pour les métaux  $A$  et  $B$  à la jonction entre les métaux en termes des forces généralisées  $\nabla T_A$ ,  $\nabla T_B$ ,  $\nabla \varphi_A$ ,  $\nabla \varphi_B$  et de la température  $T_{AB}$  évaluée à la jonction entre les métaux.
- 2) Si l'épaisseur  $d$  des métaux est suffisamment petite, les gradients peuvent être considérés comme indépendants de la position. Dans ce cas, intégrer l'équation de transport de la charge électrique entre les extrémités des métaux  $A$  et  $B$ .
- 3) Dans ce même cas, intégrer l'équation de transport de la chaleur entre les extrémités des métaux  $A$  et  $B$ .
- 4) En déduire les expressions de  $\Delta T_A$  et  $\Delta T_B$  en termes de  $I$ ,  $\Delta T$  et des coefficients phénoménologiques.
- 5) En déduire les expressions de  $\Delta \varphi_A$  et  $\Delta \varphi_B$  en termes de  $I$ ,  $\Delta T$  et des coefficients phénoménologiques.
- 6) Déterminer l'expression de  $\Delta \varphi$  en termes de  $T_{AB}$ ,  $I$ ,  $\Delta T$  et des coefficients phénoménologiques.