

11 Thermodynamique des processus irréversibles

Grâce à la **thermodynamique des procédés irréversibles**, il sera alors possible d'unifier les lois phénoménologiques de **Fourier**, d'**Ohm** et de **Fick** en se basant sur des relations phénoménologiques **linéaires**. On utilisera alors des **forces** et des **courants généralisés** qui autorise alors les effets croisés.

11.1 Relations phénoménologiques linéaires, réaction chimique et frottement visqueux

Lorsqu'on se concentre sur l'**évolution thermodynamique irréversible** on peut écrire les termes de densité de puissance comme le produit de forces généralisées et de densités de courants généralisés:

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \left(\sum_i F_i j_i + \sum_\alpha F_\alpha \cdot j_\alpha \right) \quad (124)$$

où F_i est la force de courant généralisé scalaire, j_i est le la densité généralisé scalaire et F_α est la force généralisé vectorielle. On notera le **gradient thermique** $F_S = -\nabla T$ et le gradient électrochimique $F_A = -\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi$

Au voisinage d'un état d'équilibre les densités de courants généralisés peuvent être exprimés comme des applications linéaires des forces généralisées:

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \left(\sum_{ij} F_i (L_{ij} F_j) + \sum_{\alpha, \beta} F_\alpha \cdot (L_{\alpha\beta} \cdot F_\beta) \right) \leq 0 \quad (125)$$

où L_{ij} est la **composante scalaire** et $L_{\alpha\beta}$ est la **composante tensorielle**.

Ensuite, comme dans la partie 2.2, nous utiliserons le **renversement du temps** $\mathsf{T}(F_i) = \epsilon_i F_i$ avec $\epsilon_i = \pm 1$. On note le **champ magnétique B**.

On trouve les **Composantes des matrices d'Onsager**:

$$\mathsf{T}(L_{ij}(S, \{n_A\}, q)) = L_{ij}(S, \{n_A\}, q) \quad (126)$$

$$\mathsf{T}(L_{\alpha\beta}(S, \{n_A\}, q, \mathbf{B})) = (L_{\alpha\beta}(S, \{n_A\}, q, -\mathbf{B})) \quad (127)$$

ce qui est la **relations de réciprocité d'Onsager-Casimir**.

Les **Relations linéaires scalaires** nous donnent qu'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 : $j_i = \sum_j L_{ij} F_j$. Lorsque l'on a $i = a$ on peut alors écrire l'affinité chimique et la densité des taux de réaction $F_a = \mathcal{A}_a$ et $j_a = \omega_a$ et lorsque $i = f$ on a le taux d'expansion et la contrainte scalaire $F_f = \nabla \cdot v$ et $j_f = \tau$ alors la **réalisation linéaire scalaires** nous donne:

$$\omega_a = \sum_{b=1}^n L_{ab} \mathcal{A}_b + L_{af} \nabla \cdot v \quad \tau = \sum_{b=1}^n L_{fb} \mathcal{A}_b + L_{ff} \nabla \cdot v \quad (128)$$

On peut alors enfin écrire la **matrice d'Onsager** comme:

$$\begin{pmatrix} \omega_1 \\ \vdots \\ \omega_n \\ \tau^{fr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & \dots & L_{1n} & L_{1f} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ L_{n1} & \dots & L_{nn} & L_{nf} \\ L_{f1} & \dots & L_{fn} & L_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{A}_1 \\ \vdots \\ \mathcal{A}_n \\ \nabla \cdot v \end{pmatrix} \quad (129)$$

En utilisant les **relations linéaires vectorielles** on peut voir qu'au voisinage d'un état d'équilibre local, les densités vectorielles de courant j peuvent être développées au 1^{er} ordre en termes des forces F_β . Alors:

$$j_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta} \cdot F_\beta \quad (130)$$

On écrira aussi le Gradient thermique et la densité de courant d'entropie pour $\alpha = s$ comme $F_s = -\nabla T$ et j_s puis le gradient électrochimique et densité de courant de substance pour $\alpha = A$ comme $F_A = -\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi$ et j_A . On écrit alors les **Relations linéaires vectorielles** comme:

$$j_s = L_{ss} \cdot (-\nabla T) + \sum_{B=1}^r L_{sB} \cdot (-\nabla \mu_B - q_B \nabla \varphi) \quad (131)$$

$$j_A = L_{As} \cdot (-\nabla T) + \sum_{B=1}^r L_{AB} \cdot (-\nabla \mu_B - q_B \nabla \varphi) \quad (132)$$

ce qui nous donne la **matrice d'Onsager**:

$$\begin{pmatrix} j_s \\ j_1 \\ \vdots \\ j_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{ss} & L_{s1} & \dots & L_{sr} \\ L_{1s} & L_{11} & \dots & L_{1r} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ L_{rs} & L_{r1} & \dots & L_{rr} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla T \\ -\nabla \mu_1 - q_1 \nabla \varphi \\ \vdots \\ -\nabla \mu_r - q_r \nabla \varphi \end{pmatrix} \quad (133)$$

11.2 Réactions chimiques et frottement visqueux

Les **relations phénoménologiques linéaires scalaires** décrivent l'irréversibilité associée aux réactions chimiques entre les substances dans un milieu continu.

Pour un volume constant, on trouve la **relation linéaire scalaire**:

$$\omega_a = \sum_{b=1}^n L_{ab}(s, \{n_A\}, q) \mathcal{A}_b \quad (134)$$

et en absence de réaction chimique ($\omega_a = 0$) on trouve la relation linéaire scalaire:

$$\tau = \eta(s, n_A, q) \nabla \cdot v \quad (135)$$

qui lie alors la contrainte **mécanique scalaire** τ décrivant le frottement interne au taux d'expansion $\nabla \cdot v$ à travers la viscosité volumique.

11.3 Transport

les relations phénoménologiques linéaires vectorielles décrivent l'irréversibilité associée au transport de chaleur dans un milieu continu. On peut énoncer la **loi de fourrier** et l'**effet Righi-Leduc** respectivement comme:

$$j_Q = -\kappa(s, n_A, q) \nabla T \quad \rightarrow \quad \nabla T = -\kappa^{-1}(s, n_A, q) j_Q \quad (136)$$

$$\nabla T = \kappa_{RL}^{-1}(s, n_A, q) (j_Q \times \hat{\mathbf{B}}) \quad \text{où} \quad \hat{B} = \frac{\mathbf{B}}{\|\mathbf{B}\|} \quad (137)$$

On note la **diffusivité thermique** $\lambda = \kappa/c_e$ avec $c_e = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_{n_e}$ la **densité de capacité thermique**. Dans un métal homogène avec $\nabla \kappa = 0$, on peut écrire la **loi de Fourier**:

$$\nabla j_Q = \nabla \cdot (-\kappa \nabla T) = -\kappa \nabla^2 T \quad (138)$$

On trouve alors **l'équation de la chaleur**:

$$\partial_t T = \lambda \nabla^2 T \quad \text{selon Ox:} \quad \frac{\partial}{\partial t} T(x, t) = \lambda \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) \quad (139)$$

On va regarder un phénomène de **diffusion de chaleur dans une barre** comme montré dans la figure 14. On peut écrire la **température** dans le barreau comme:

$$T(x, T) = \frac{C}{\sqrt{4\pi\lambda t}} \exp -\frac{x^2}{4\lambda t} \quad (140)$$



Figure 14: diffusion de chaleur dans un barreau de métal