

THERMODYNAMIQUE - TD 2

21 novembre 2006

### III - Transition conducteur-supraconducteur

**1.** Lorsqu'un système est soumis à une excitation magnétique  $\mathbf{H}$ , il apparaît généralement une aimantation  $\mathbf{M}$  (moment magnétique par unité de volume du système) et un champ magnétique  $\mathbf{B}$  au sein du corps. L'expression du travail magnétique reçu par le système lors d'une évolution réversible est, comme pour les autres formes de travail déjà vues, de la forme  $\delta W_m = YdX$ , où  $X$  et  $Y$  sont des variables du système. Afin de déterminer sa forme exacte, on considère l'expérience suivante: Un solénoïde de longueur  $L$  et de section  $s$  est placé dans une enceinte adiabatique. Il est alimenté par un générateur de tension ajustable par l'intermédiaire de fils de résistivité nulle. On note  $I$  l'intensité électrique du courant dans les spires du solénoïde. Dans cette configuration, il existe, à l'intérieur de la bobine, un champ magnétique  $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$  qui est linéaire en  $I$  et peut donc s'écrire  $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{h}(\mathbf{r})I$ , où  $\mathbf{r}$  désigne la position au sein de la bobine. On place maintenant, en  $\mathbf{r}$  à l'intérieur du solénoïde, une petite boucle de courant, d'aire  $a$ , perpendiculaire à un vecteur unitaire  $\mathbf{n}$ , et parcourue par une intensité  $i$ . Son moment magnétique est donc donné par  $\mathbf{m} = ia\mathbf{n}$ . Le flux du champ magnétique créé par le solénoïde au travers de cette boucle de courant est  $\Phi = a\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{n} = \mu_0 a \mathbf{h}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} I$ . On a donc une inductance mutuelle  $\mathcal{L}$  entre les deux circuits, avec  $\mathcal{L} = \mu_0 a \mathbf{h}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}$ . Par suite, si l'intensité  $i$  dans la boucle de courant varie, la force électromotrice  $e$  induite dans les spires du solénoïde est

$$e = -\mathcal{L} \frac{di}{dt} = -\mu_0 a \mathbf{h}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} \frac{di}{dt} = -\mu_0 \mathbf{h}(\mathbf{r}) \cdot \frac{d\mathbf{m}}{dt}.$$

Ainsi, pendant  $dt$ , la petite boucle de courant fournit aux porteurs de charge du solénoïde un travail  $\delta W = eIdt$ . Le travail qu'elle reçoit est donc

$$\delta W_m = -\delta W = \mu_0 I \mathbf{h}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{m} = \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{m}$$

Ce résultat est en fait indépendant de la nature exacte du corps magnétique placé dans la bobine, dès lors que son moment magnétique  $\mathbf{m}$  est défini. Plus généralement, on introduit l'aimantation  $\mathbf{M}$  et on a, pour un système homogène de volume  $V$ ,

$$\delta W_m = \mu_0 V (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}).$$

De plus, on supposera dans toute la suite que les vecteurs champ magnétique  $\mathbf{B}$ , excitation magnétique  $\mathbf{H}$  et aimantation  $\mathbf{M}$  sont colinéaires, de sorte qu'on écrira, avec des notations algébriques,

$$\delta W_m = \mu_0 V H dM.$$

On considère maintenant un système immobile, indéformable, de volume  $V$  et d'aimantation  $M$ , soumis à une excitation magnétique  $H$  et à aucune autre force. Lors d'une évolution élémentaire réversible, la variation de son énergie interne est donnée par

$$dU = \delta Q + \delta W_m = TdS + \mu_0 V H dM,$$

les variables naturelles du système étant donc  $S$  et  $M$ . Les paramètres contrôlables par l'opérateur étant la température et l'excitation magnétique, on introduit la fonction

$$G = U - TS - \mu_0 V H M \quad \Rightarrow \quad dG = -SdT - \mu_0 V M dH.$$

**2.** La fonction thermodynamique  $G(T, H)$  ne dépend que de la température et de l'excitation. Elle a donc la même valeur dans l'état normal à  $(T, H_s)$  et dans l'état supraconducteur à  $(T, H_s)$ . Pour une variation  $dT$  de la température et une variation  $dH_s$  de l'excitation magnétique le long de la courbe d'équilibre, la variation du potentiel sera la même pour les deux états considérés,  $dG_n = dG_s$ , soit, en explicitant,

$$-S_n dT - \mu_0 V M_n dH_s = -S_s dT - \mu_0 V M_s dH_s,$$

où les indices  $n$  et  $s$  font référence respectivement aux états normal et supraconducteur. On a donc une formule de Clapeyron qui donne la chaleur latente  $L_{sn}$  de transition de  $s$  vers  $n$ ,

$$L_{sn} = T(S_n - S_s) = \mu_0 V T (M_s - M_n) \frac{dH_s}{dT}.$$

Or, à l'état normal, l'aimantation est nulle  $M_n = 0$ , et à l'état supraconducteur, c'est le champ qui est nul, donc, puisque  $B = \mu_0(H + M)$ , on a  $M_s = -H_s$  et

$$L_{sn} = T(S_n - S_s) = -\mu_0 V T H_s \frac{dH_s}{dT} = 2\mu_0 V H_0^2 \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right].$$

À  $T \neq T_c$ , la chaleur latente de transition de phase est non nulle, donc la transition est de première espèce. Elle devient une transition de deuxième espèce pour  $T = T_c$ , car alors  $L_{sn}(T_c) = 0$ . En ce qui concerne les ordres de grandeur, on a  $T_c = 1, 2$  K pour l'aluminium, 4, 16 K pour le Mercure (découverte initiale de la supraconductivité par Kammerlingh Onnes en 1911), et jusqu'à 93 K pour le  $\text{YBa}_2\text{CuO}_7$ . Dans chaque état la capacité calorifique du métal est reliée à la dérivée de l'entropie par rapport à la température, et la variation de  $C$  à la transition est alors

$$C_n - C_s = T \left[ \frac{dS_n}{dT} - \frac{dS_s}{dT} \right] = T \frac{d}{dT} \left( \frac{L_{sn}}{T} \right) = 2\mu_0 V H_0^2 \frac{T}{T_c^2} \left[ 1 - 3 \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right].$$

Pour qu'il n'y ait pas de discontinuité de la capacité calorifique à la transition il faut donc se placer à la température  $T_0 = T_c/\sqrt{3}$ . Cela ne veut pas dire que la transition est d'ordre plus élevé que deux, bien entendu, puisqu'à cette température, la chaleur latente de transition de phase est non nulle,

$$T_0 = \frac{T_c}{\sqrt{3}} \quad \Rightarrow \quad L_{sn}(T_0) = \frac{4}{9} \mu_0 V H_0^2 \neq 0.$$

## IV - Modèle de la cave

**1.** On considère un élément de volume  $d\tau$  dans le sol. Son énergie interne varie pendant l'intervalle de temps  $dt$  selon le premier principe de la thermodynamique,  $dU = \delta W + \delta Q$ . Pour simplifier, on suppose que le sol est indéformable, de sorte que le travail des forces de pression est nul. Comme il n'y a *a priori* pas d'autres forces s'exerçant sur le système, le premier principe se réduit à  $dU = \delta Q$ . La chaleur reçue par l'élément de volume, en l'absence de source de chaleur interne, telle que la radioactivité naturelle du sol par exemple, est alors exprimée en fonction du vecteur densité de courant de chaleur  $\mathbf{J}_Q$  par

$$\frac{\delta Q}{dt} = - \iint \mathbf{J}_Q \cdot d\mathbf{S},$$

l'intégration portant sur la surface délimitant le volume considéré, et le vecteur  $d\mathbf{S}$  étant porté par la normale externe. On en déduit, en introduisant l'énergie interne volumique  $u$ , puis la capacité calorifique massique  $c$  et la masse volumique  $\rho$  du sol,

$$\frac{dU}{dt} = \frac{du}{dt} d\tau = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} d\tau = \frac{\delta Q}{dt} = - \iint \mathbf{J}_Q \cdot d\mathbf{S} = -\text{div}(\mathbf{J}_Q) d\tau,$$

où l'on a utilisé le théorème de Green-Ostrogradsky et le fait que  $d\tau$  est un volume élémentaire. La loi de Fourier permet de relier  $\mathbf{J}_Q$  au gradient de la température  $T(\mathbf{r}, t)$  et on a donc

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div}[-\kappa \mathbf{grad}(T)] = \kappa \nabla^2 T,$$

où  $\nabla^2$  est l'opérateur Laplacien. À une dimension, l'équation de la chaleur s'écrit

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{avec le coefficient de diffusion thermique} \quad D = \frac{\kappa}{\rho c}.$$

L'équation aux dimensions issue de l'équation de la chaleur s'écrit

$$[T][t]^{-1} = [D][T][L]^{-2} \quad \Rightarrow \quad [L] = [D]^{1/2}[t]^{1/2}.$$

Par conséquent, si on se donne une pulsation  $\omega$ , il apparaît naturellement une échelle de longueur  $z_0$  définie par  $z_0 = \sqrt{D/\omega}$ .

**2.** Le problème posé est celui de la propagation à l'intérieur du sol d'une onde thermique imposée par l'extérieur, en  $z = 0$ , par exemple par l'effet des fluctuations journalières d'éclairement. La forme la plus naturelle pour ces fluctuations est une sinusoïde de pulsation  $\omega$ , autour de la valeur moyenne  $T_0$ . Naturellement, on recherche alors la distribution de température sous la forme complexe suivante,

$$T^*(z, t) = T_0 + F(z) \exp(i\omega t),$$

où  $F(z)$  est une fonction éventuellement complexe de la profondeur  $z$ . L'équation de la chaleur s'écrivant alors  $i\omega F(z) \exp(i\omega t) = DF''(z) \exp(i\omega t)$ , la fonction  $F$  doit vérifier

$$F'' - \frac{i\omega}{D}F = 0 \quad \Rightarrow \quad F(z) = A \exp\left[(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}z\right] + B \exp\left[-(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}z\right],$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes. La température devant rester finie pour  $z \rightarrow \infty$ , on en déduit que  $A = 0$ , et par conséquent, en notant  $\Delta T$  l'amplitude des fluctuations à la surface,

$$T^*(z, t) = T_0 + \Delta T \exp\left[-(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}z\right] \exp(i\omega t).$$

En repassant en notation réelle, on obtient la forme de la distribution de température,

$$T(z, t) = T_0 + \Delta T \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \cos\left(\omega t - \frac{z}{z_0}\right) \quad \text{avec} \quad z_0 = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}.$$

**3.** On voit que l'onde thermique se propage vers l'intérieur du sol ( $z > 0$ ) avec une amplitude décroissant exponentiellement, l'échelle caractéristique de l'atténuation étant  $z_0$ , qui est, au facteur numérique près, l'échelle trouvée à la première question, puisque l'échelle de temps naturelle est précisément l'inverse de la pulsation. Le nombre d'onde de la propagation est égal à  $k = 1/z_0$  et la longueur d'onde est donc  $\lambda = 2\pi z_0$ . La propagation se fait à la vitesse de phase  $v_\phi = \omega/k = \omega z_0 = \sqrt{2D\omega}$ .

On peut comparer ce phénomène à l'effet de peau en électromagnétisme. Il y a là aussi une pénétration limitée de l'onde de courant à l'intérieur du matériau. Cependant, dans le cas de l'effet de peau, la profondeur de pénétration diminue lorsque la conductivité électrique augmente, alors qu'elle augmente avec la conductivité thermique. Le comportement en fréquence est néanmoins le même.

**4.** La profondeur de pénétration est donnée, en fonction de la période du forçage et des coefficients donnés relatifs au sol, est fournie par la relation suivante,

$$z_0 = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} = \sqrt{\frac{DT}{\pi}} = \sqrt{\frac{\kappa T}{\pi \rho c}}.$$

Pour les fluctuations journalières,  $T = 86400$  s, d'où  $z_0 \simeq 6,8$  cm, et pour les fluctuations annuelles ( $T \simeq 3,15 \cdot 10^7$  s) on a  $z_0 \simeq 1,3$  m. Ce sont ces chiffres qui justifient d'une part qu'on conserve des produits à la cave pour leur éviter les variations rapides de température qui pourraient les dégrader, et d'autre part qu'on enterre les canalisations pour éviter qu'elles éclatent en hiver .

## VI - Diffusion moléculaire et libre parcours moyen

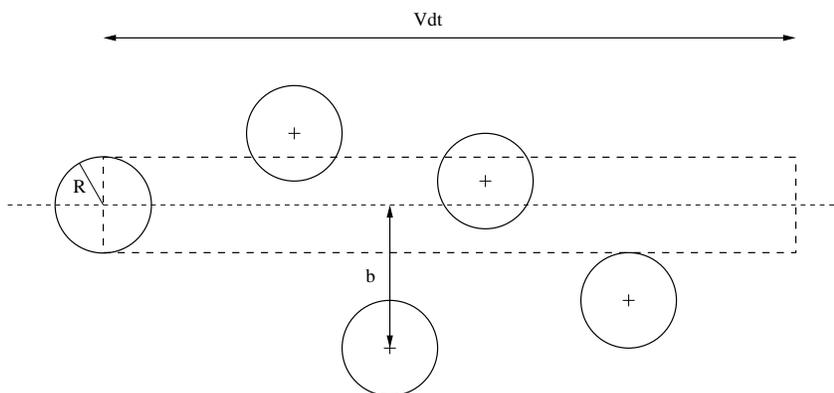


Figure 6.1: Libre parcours moyen - modèle des sphères dures.

**1.** Comme l'indique la figure 6.1, dans le modèle des sphères dures, la particule projectile subit une collision avec une cible si le paramètre d'impact - distance minimale entre les centres des deux particules au cours du mouvement - est inférieur à  $2R$ . La trajectoire du projectile est une ligne brisée du fait de ces collisions, mais il est possible de représenter les libres parcours successifs bout à bout, comme c'est le cas sur la figure 6.1. On voit alors que si on note  $v$  la vitesse de la particule - qu'on peut supposer constante en module pendant le temps  $dt$  - le nombre de collisions subies pendant un temps  $dt$  est égal au nombre de cibles présentes à l'intérieur du cylindre de base  $\pi(2R)^2$  et de hauteur  $vdt$ . La densité numérique de particules cibles étant  $n$ , ce nombre de collisions est  $n_c = 4\pi n v R^2 dt$ . Le libre parcours moyen est alors le rapport de la distance parcourue au nombre de collisions, donc

$$l = \frac{vdt}{n_c} = \frac{1}{4\pi R^2 n}.$$

Par conséquent, la section efficace de collision dans ce modèle est  $\sigma = 4\pi R^2$ , soit exactement la surface d'une particule individuelle.

Dans le cas où les cibles sont en mouvement, la vitesse intervenant dans le calcul du libre parcours moyen est la vitesse relative  $\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_p - \mathbf{v}_c$  entre le projectile et la cible. Le calcul étant identique par ailleurs, il convient donc d'estimer la vitesse relative moyenne des particules entre elles. Une possibilité est d'écrire la vitesse relative quadratique moyenne

$$\overline{\mathbf{v}_r^2} = \overline{\mathbf{v}_p^2 + \mathbf{v}_c^2 - 2\mathbf{v}_p \cdot \mathbf{v}_c} = 2\overline{\mathbf{v}^2},$$

car les directions des vitesses étant aléatoires, la moyenne du produit scalaire  $\mathbf{v}_p \cdot \mathbf{v}_c$  est nulle. On en déduit que la vitesse relative moyenne est environ  $\sqrt{2}$  fois plus grande que la vitesse moyenne individuelle, de sorte que, pendant  $dt$ , le projectile parcourt la distance  $vdt$  mais le nombre des collisions est multiplié par  $\sqrt{2}$ , soit  $n_c = 4\sqrt{2}\pi R^2 n v dt$ , donc

$$l = \frac{vdt}{n_c} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi R^2 n} \quad \text{et} \quad \sigma = 4\sqrt{2}\pi R^2.$$

Pour l'application numérique, on réécrit ce résultat en introduisant la température  $T$  et la pression  $p$ , sachant que  $n = p/(k_B T)$ . On en déduit que pour l'air à 295 K et sous 1 bar, le libre parcours moyen est  $l \simeq 750 \text{ \AA}$ , soit quelques  $10^2$  à  $10^3$  fois la taille d'une particule.

**2.** Le courant de particules à la traversée de la section  $S$  située à l'abscisse  $x$  est la somme algébrique du courant de particules allant de 1 vers 2 et du courant de particules allant de 2 vers 1. Considérant un intervalle de temps  $dt$  entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , le nombre de particules traversant  $S$  dans le sens  $1 \rightarrow 2$  est égal au nombre de particules contenues à l'instant  $t$  dans le cylindre de volume  $S\bar{v}dt$  et de vitesse  $\mathbf{v} = \bar{v}\mathbf{e}_x$ . Les particules dans ce cylindre n'ont en moyenne pas subi de choc depuis la position  $x - l$ , elles arrivent donc en  $x$  avec la densité qu'elles ont en  $x - l$ . Le nombre de particules allant de 1 vers 2 est donc

$$dN_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{6}n(x-l)S\bar{v}dt \quad \text{et pareillement} \quad dN_{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{6}n(x+l)S\bar{v}dt.$$

On en déduit que le vecteur densité de courant de particules  $\mathbf{J}_N$  est donné par

$$\mathbf{J}_N = \frac{dN_{1 \rightarrow 2} - dN_{2 \rightarrow 1}}{Sdt}\mathbf{e}_x = \frac{\bar{v}}{6}[n(x-l) - n(x+l)]\mathbf{e}_x \simeq -\frac{\bar{v}l}{3}\frac{\partial n}{\partial x}\mathbf{e}_x.$$

On retrouve donc la loi de Fick à l'approximation linéaire, avec un coefficient de diffusion

$$D = \frac{\bar{v}l}{3}.$$

Dans le cas du gaz parfait, on a alors, en fonction des paramètres accessibles

$$l = \frac{1}{n\sigma} = \frac{kT}{p\sigma} \quad \text{et} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{donc} \quad D = \sqrt{\frac{8}{9\pi}} \frac{(RT)^{3/2}}{p\sigma N\sqrt{M}}.$$

Pour l'air dans les conditions usuelles, on a approximativement  $D \simeq 0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**3.** La loi de conservation du nombre de particules, associée à la loi de Fick, permet de montrer que la densité numérique de particules suit une équation aux dérivées partielles. En effet, si l'on considère un élément de volume  $d\tau$  centré sur la position  $\mathbf{r}$ , le nombre  $N(\mathbf{r})$  de particules qu'il contient varie entre les instants  $t$  et  $t + dt$  du fait des échanges à travers la surface qui le délimite,

$$\frac{dN(\mathbf{r})}{dt} = - \iint \mathbf{J}_N \cdot d\mathbf{S} = -\text{div}(\mathbf{J}_N)d\tau \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n.$$

A une dimension, cette équation - équation de la diffusion - devient

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

**4.** On peut déjà vérifier que le nombre total  $N$  de particules est conservé,

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \int n(x,t)dx = \int \frac{\partial n}{\partial t} dx = \int D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} dx = D \left[ \frac{\partial n}{\partial x} (+\infty) - \frac{\partial n}{\partial x} (-\infty) \right] = 0.$$

De même, on peut calculer l'évolution avec le temps de la position moyenne des particules, laquelle est naturellement définie par

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \int xn(x,t)dx.$$

En procédant de la même manière que pour la conservation de  $N$ , on montre que

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{1}{N} \frac{d}{dt} \int x n(x, t) dx = \frac{1}{N} \int x \frac{\partial n}{\partial t} dx = \frac{D}{N} \int x \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} dx,$$

qu'on intègre alors par parties

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{D}{N} \int x \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} dx = \frac{D}{N} \left[ x \frac{\partial n}{\partial x} - n \right]_{-\infty}^{+\infty} = 0,$$

la densité de particules à l'infini étant nulle ainsi que toutes ses dérivées. Finalement, la mesure de l'étalement  $\Delta x$  des particules passe par le calcul du moment d'ordre 2,

$$E = (\Delta x)^2 = \overline{x^2} = \frac{1}{N} \int x^2 n(x, t) dx.$$

Au cours du temps, l'évolution de  $E$  est donnée par la relation

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{N} \frac{d}{dt} \int x^2 n(x, t) dx = \frac{1}{N} \int x^2 \frac{\partial n}{\partial t} dx = \frac{D}{N} \int x^2 \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} dx.$$

Par une succession de deux intégration par parties, on obtient sans problème

$$\frac{dE}{dt} = 2D = \text{Cte} \quad \Rightarrow \quad \Delta x = \sqrt{2Dt}.$$

L'étalement est donc proportionnel à la racine carrée du temps, propriété caractéristique des marches au hasard. Si on se place dans un gaz, le temps nécessaire pour que  $\Delta x \simeq 1$  cm est de l'ordre de 5 s. En revanche, dans un liquide, le coefficient de diffusion est environ  $10^4$  fois plus faible que dans un gaz, et le temps d'étalement est donc  $10^4$  fois plus grand, de l'ordre de 14 heures. C'est en fait la convection qui est le "processus de transport" le plus efficace. Une illustration frappante de la lenteur de la diffusion seule est l'expérience de Kelvin: il y a plus d'un siècle qu'il a placé une solution de cuivre (II) surmontée d'eau pure dans un long tube vertical. De nos jours, la solution n'est toujours pas uniformément colorée.

## VII - Théorie d'Onsager - Effets thermoélectriques

**1.** Commençons par écrire les formes locales des deux principes de la thermodynamique. Pour cela, on considère un système  $\mathcal{S}$  fermé, immobile et rigide, de volume total  $V$  et délimité par une surface  $\Sigma$ . Pour chaque élément de volume  $d\tau$  de ce système, la quantité d'énergie interne que recèle ledit élément de volume ne peut varier que du fait d'un transfert d'énergie au travers de sa frontière, du fait de la conservation de l'énergie qu'exprime le premier principe, en supposant que le système ne dispose pas d'une source interne. Autrement dit, on peut définir un vecteur  $\mathbf{J}_U$  appelé courant volumique d'énergie interne, qui est tel que

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \int_V u d\tau \right) = \int_V \frac{\partial u}{\partial t} d\tau = - \int_{\Sigma} \mathbf{J}_U \cdot \mathbf{n} d\sigma = - \int_V \text{div} \mathbf{J}_U d\tau.$$

Dans ces équations,  $u$  est l'énergie interne volumique et  $d\sigma$  un élément de surface de la frontière de  $\mathcal{S}$ , orienté par le vecteur  $\mathbf{n}$ . L'égalité étant valable pour n'importe quel volume  $V$ , elle est valable localement, et on déduit que la conservation de l'énergie au niveau local s'écrit

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_U = 0.$$

De même, on obtient des formes locales pour la conservation de la charge et du nombre de particules,

$$\frac{\partial \rho_q}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_E = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_N = 0.$$

De manière générale, si une quantité extensive  $X_i$  est conservée, on peut lui associer un courant volumique  $\mathbf{J}_i$ , de sorte que  $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} d\sigma$  soit la quantité de  $X_i$  traversant  $d\sigma$  dans le sens de  $\mathbf{n}$  par unité de temps. On a alors

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_i = 0 \quad \text{où } x_i \text{ est la densité volumique de } X_i.$$

Pour écrire l'expression locale du second principe, on remarque que l'expression du premier principe, lorsque les échanges sont réversibles et de nature thermique, électrique ou particulaire,

$$dU = TdS + \phi dq + \mu dN \quad \text{implique} \quad dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\mu}{T}dN - \frac{\phi}{T}dq = \sum_i F_i dX_i,$$

ce qui amène à définir le vecteur

$$\mathbf{J}_S = \frac{1}{T} \mathbf{J}_U - \frac{\mu}{T} \mathbf{J}_N - \frac{\phi}{T} \mathbf{J}_E = \sum_i F_i \mathbf{J}_i,$$

qu'on appellera courant volumique d'entropie. Celui-ci intervient dans le terme d'échange  $d_e S$  lorsque l'on écrit le second principe sous la forme  $dS = d_e S + d_i S$ , avec  $d_i S \geq 0$ . On a alors

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \frac{\partial s}{\partial t} d\tau = - \int_\Sigma \mathbf{J}_S \cdot \mathbf{n} d\sigma + \frac{d_i S}{dt} = - \int_V \operatorname{div} \mathbf{J}_S d\tau + \int_V \dot{S} d\tau, \quad \text{soit} \quad \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_S = \dot{S},$$

où  $\dot{S} \geq 0$  désigne la densité volumique d'entropie créée par irréversibilité.

**2.** On peut la relier aux courants volumiques en écrivant que

$$dS = \sum_i F_i dX_i \quad \text{donc} \quad \dot{S} = \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_S = \sum_i \left[ F_i \frac{\partial x_i}{\partial t} + \operatorname{div}(F_i \mathbf{J}_i) \right].$$

Or on a la relation  $\operatorname{div}(f \mathbf{A}) = f \operatorname{div} \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla f$ . Par conséquent,

$$\dot{S} = \sum_i \left[ F_i \left( \frac{\partial x_i}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_i \right) + \mathbf{J}_i \cdot \nabla F_i \right] = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla F_i,$$

les termes entre parenthèses étant nuls par les équations de conservation. On appelle le vecteur  $\nabla F_i$  affinité conjuguée du courant  $\mathbf{J}_i$  - ou encore force thermodynamique associée à ce courant. Si elles sont toutes nulles, on est à l'équilibre et les courants sont nuls. En revanche, si l'une au moins est non nulle, on est hors équilibre, et des courants s'installent pour rétablir l'équilibre.

La théorie d'Onsager consiste à supposer que tout courant volumique  $\mathbf{J}_i$  peut s'exprimer comme une combinaison linéaire des forces thermodynamiques, soit

$$\mathbf{J}_i = \sum_j L_{ij} \nabla F_j.$$

Cette forme suppose d'une part que le système est isotrope, pour que les coefficients  $L_{ij}$  soient des scalaires, et d'autre part que les affinités sont suffisamment faibles (théorie linéaire). Les lois de Fourier, Fick et Ohm sont des cas particuliers de cette approche, et font intervenir les coefficients diagonaux  $L_{ii}$ . Les coefficients non-diagonaux traduisent eux le couplage entre différents phénomènes irréversibles.

La densité volumique d'entropie créée est alors

$$\dot{S} = \sum_i \sum_j L_{ij} \nabla F_j \cdot \nabla F_i \geq 0.$$

La positivité de cette forme multilinéaire en  $\nabla F_j$  et  $\nabla F_i$  implique tout d'abord que les coefficients diagonaux sont positifs. En effet, si une seule des affinités, mettons  $\nabla F_i$ , est non nulle, alors

$$\dot{S} = L_{ii} (\nabla F_i)^2 \geq 0 \quad \text{donc} \quad L_{ii} \geq 0.$$

D'autre part, si seulement deux affinités sont non nulles, on a

$$\dot{S} = (L_{ij} + L_{ji}) \nabla F_j \cdot \nabla F_i + L_{ii} (\nabla F_i)^2 + L_{jj} (\nabla F_j)^2 \geq 0 \quad \text{donc} \quad (L_{ij} + L_{ji})^2 - 4L_{ii}L_{jj} \leq 0.$$

Enfin, en l'absence de champ magnétique et de force de Coriolis, la symétrie miroir impose que  $L_{ij} = L_{ji}$ .

**3.** On se place dans le cas d'un conducteur soumis à des gradients de température et de potentiel électrique, dans lequel on laisse les électrons circuler. Seuls des échanges thermiques, particuliers et électriques peuvent avoir lieu. De plus, les échanges de particules et de charges sont notoirement liés, puisque c'est la circulation des électrons qui est en cause dans un cas comme dans l'autre. Le courant particulière et le courant de charge sont donc liés par  $\mathbf{J}_E = -e\mathbf{J}_N$ , et les variables extensives  $N$  et  $q$  par  $dq = -e dN$ . En fait, il est avantageux d'introduire le potentiel électrochimique  $\mu_e = \mu - e\phi$  car

$$dU = TdS + \phi dq + \mu dN = TdS - e\phi dN + \mu dN = TdS + \mu_e dN \quad \text{et} \quad \mathbf{J}_S = \frac{1}{T} \mathbf{J}_U - \frac{\mu_e}{T} \mathbf{J}_N.$$

De plus, en pratique, on mesure non pas le courant volumique d'énergie interne  $\mathbf{J}_U$ , mais plutôt le courant de chaleur  $\mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_U - \mu_e \mathbf{J}_N$ . Le calcul des affinités associées à cette "nouvelle base" ( $\mathbf{J}_Q, \mathbf{J}_N$ ) est très simple. On réécrit la densité volumique d'entropie créée par irréversibilité sous la forme

$$\dot{S} = \mathbf{J}_U \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_N \cdot \nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) - \mathbf{J}_E \cdot \nabla \left( \frac{\phi}{T} \right) = (\mathbf{J}_Q + \mu_e \mathbf{J}_N) \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_N \cdot \left[ \frac{1}{T} \nabla \mu_e + \mu_e \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \right]$$

On a donc, en regroupant les termes,

$$\dot{S} = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_N \cdot \frac{\nabla \mu_e}{T}.$$

On n'a alors plus que deux forces thermodynamiques,

$$\nabla F_Q = \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \quad \text{et} \quad \nabla F_N = -\frac{1}{T} \nabla \mu_e,$$

dont les courants conjugués ont, dans la théorie d'Onsager, la forme

$$\mathbf{J}_N = -\frac{L_{11}}{T} \nabla \mu_e + L_{12} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \quad \text{et} \quad \mathbf{J}_Q = -\frac{L_{21}}{T} \nabla \mu_e + L_{22} \nabla \left( \frac{1}{T} \right)$$

**4.** On se place dans le cas isotherme, par conséquent  $T$  est uniforme. On suppose en revanche qu'on applique une différence de potentiel électrique entre les deux bornes du conducteur, mais non de potentiel chimique, donc  $\nabla \mu_e = -e \nabla \phi = e\mathbf{E}$  est non nul. On a alors le courant de charge

$$\mathbf{J}_E = -e\mathbf{J}_N = \frac{eL_{11}}{T} \nabla \mu_e = \frac{e^2 L_{11}}{T} \mathbf{E} \quad \text{Loi d'Ohm avec} \quad \sigma = \frac{e^2 L_{11}}{T} > 0.$$

Pour calculer la conductivité thermique, on se place dans le cas où il y a un transport d'énergie sans transport de particules, autrement dit  $\mathbf{J}_N = \mathbf{0}$ . On a donc

$$\frac{L_{11}}{T} \nabla \mu_e = L_{12} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \quad \text{et donc} \quad \mathbf{J}_Q = -\frac{L_{21}}{T} \left[ \frac{TL_{12}}{L_{11}} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \right] + L_{22} \nabla \left( \frac{1}{T} \right).$$

En regroupant et en exprimant  $\mathbf{J}_Q$  en fonction de  $\nabla T$ , on a

$$\mathbf{J}_Q = -\frac{L_{11}L_{22} - L_{21}L_{12}}{L_{11}T^2} \nabla T \quad \text{Loi de Fourier avec } \kappa = \frac{L_{11}L_{22} - L_{21}L_{12}}{L_{11}T^2} > 0.$$

**5.** L'effet Seebeck est l'apparition d'une force électromotrice aux bornes d'un dipôle formé de deux conducteurs formant deux jonctions maintenues à des températures différentes. Cette force électromotrice est mesurée avec un voltmètre, dont la résistance est suffisante pour empêcher le passage du courant. On est donc en circuit ouvert, de sorte que le courant particulaire est nul, et que  $\nabla T$  et  $\nabla \mu_e$  sont proportionnels. Cette proportionnalité est notée  $\nabla \mu_e = e\epsilon \nabla T$ , où

$$\epsilon = -\frac{L_{12}}{L_{11}eT} \quad \text{est appelé pouvoir thermoélectrique.}$$

La différence de potentiel électrochimique entre les deux bornes du voltmètre est alors

$$\Delta \mu_e = \int_{T_0}^{T_1} e\epsilon_B dT + \int_{T_1}^{T_2} e\epsilon_A dT + \int_{T_2}^{T_0} e\epsilon_B dT = \int_{T_1}^{T_2} e(\epsilon_A - \epsilon_B) dT.$$

Le potentiel chimique étant le même des deux côtés du voltmètre, la différence de potentiel électrochimique est entièrement due à une différence de potentiel électrique,

$$\Delta \phi = \frac{\Delta \mu_e}{e} = \int_{T_1}^{T_2} (\epsilon_A - \epsilon_B) dT.$$

Il est à noter que la relation entre  $\Delta \phi$  et  $\Delta T = T_2 - T_1$  n'a *a priori* aucune raison d'être linéaire, mais en pratique on peut souvent l'approcher par une fonction linéaire si les écarts en température ne sont pas trop importants.