

Thermodynamique des processus irréversibles

par **Anne-Marie ZAHRA**

Ingénieur Montanuniversität Leoben

Doctor of Philosophy Imperial College London

Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)

et **Jean-Claude MATHIEU**

Ingénieur de l'Institut National Polytechnique de Grenoble

Docteur ès Sciences

Directeur de Recherche au CNRS

Directeur du Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS

1. Principes généraux	A 228 - 3
1.1 Production d'entropie.....	— 3
1.2 Relations phénoménologiques. Principes d'Onsager et de Curie	— 4
1.3 États stationnaires à minimum de production d'entropie	— 4
1.4 Écarts à la linéarité flux-forces	— 5
1.5 Processus irréversibles non linéaires	— 5
1.5.1 Critère universel d'évolution	— 5
1.5.2 Approche d'un état stationnaire.....	— 6
1.5.3 Instabilité chimique	— 6
1.5.4 Oscillations chimiques	— 7
1.6 Bilans	— 7
1.6.1 Forme générale d'un bilan.....	— 7
1.6.2 Bilans des masses	— 8
1.6.3 Bilan d'impulsion.....	— 8
1.6.4 Bilans d'énergie	— 9
1.6.5 Bilan d'entropie.....	— 10
2. Applications	— 10
2.1 Systèmes homogènes.....	— 10
2.1.1 Réactions chimiques	— 10
2.1.2 Processus de relaxation	— 11
2.2 Systèmes continus	— 11
2.2.1 Diffusion	— 11
2.2.2 Conduction thermique	— 15
2.2.3 Thermodiffusion	— 16
2.2.4 Flux visqueux	— 17
2.2.5 Phénomènes électriques.....	— 17
2.3 Systèmes discontinus	— 22
2.3.1 Bilan d'énergie dans les systèmes ouverts	— 22
2.3.2 Production d'entropie.....	— 22
2.3.3 Différence de pression thermomoléculaire	— 23
2.3.4 Effet thermomécanique.....	— 24
2.3.5 Effets électrocinétiques.....	— 24
Références bibliographiques	— 25

Le succès du développement de la thermodynamique classique dans ses applications aux états d'équilibre a toujours présenté un attrait pour les physico-chimistes confrontés au suivi quantitatif de l'évolution d'un système avec le temps. Il faut bien admettre que la cinétique chimique, par exemple, n'a que peu évolué sur le plan fondamental en l'absence d'un support conceptuel comparable en rigueur. En contrepartie, cette discipline trouve actuellement un nouvel élan issu des méthodes numériques de simulation.

Rechercher, avec des méthodes empruntées à la thermodynamique de l'équilibre, le comportement d'un système qui s'en écarte est l'objet de la thermodynamique des processus irréversibles (TPI). Ce moyen d'analyse a le mérite d'englober de façon unitaire un nombre considérable de phénomènes mesurables en sciences physiques et techniques (physique de l'état solide, des plasmas, hydrodynamique, aérodynamique, biophysique, biochimie, électrochimie et autres). À ce jour, son évolution réside dans la recherche de concepts statistiques susceptibles, comme en thermodynamique de l'équilibre, de rapprocher ses conclusions macroscopiques d'une causalité microscopique.

Historiquement, la thermodynamique des processus irréversibles n'a été développée qu'après la compréhension des processus à l'équilibre. Thomson (1854) fut le premier à avoir tenté une explication thermodynamique de l'effet thermoélectrique. La deuxième loi de la thermodynamique classique fut reformulée pour inclure les états hors équilibre ; le terme d'affinité fut introduit par de Donder. En 1931, Onsager établit le principe de réciprocité qui fut généralisé par Casimir. Ce théorème, de même que les autres formulés ultérieurement, ne peut être vérifié qu'expérimentalement.

La thermodynamique des processus irréversibles, dans le domaine de validité d'équations phénoménologiques linéaires, a été élaborée entre 1940 et 1962 par des Allemands (Meixner, Haase), des Belges (Prigogine, Glansdorff) et des Hollandais (de Groot, Mazur). L'extension à des phénomènes non linéaires est en constant progrès ; la description macroscopique est possible tant que l'équilibre local est maintenu. Glansdorff et Prigogine ont proposé une théorie unifiée de la thermodynamique et des fluctuations applicables à des processus réversibles ou irréversibles, voisins ou éloignés de l'état d'équilibre [6].

Cet article fait suite à l'article **Thermodynamique macroscopique** [A 223] de ce traité ; il se compose de deux parties, principes généraux et applications. Ici, nous nous limitons à la présentation de phénomènes relativement simples.

Deux types d'équations de base permettent de décrire les processus irréversibles, les relations phénoménologiques (§ 1.2) et les équations de bilan (§ 1.6). Chaque processus irréversible est caractérisé par une production d'entropie qui est nécessairement positive ; elle représente le produit d'un flux irréversible par une force thermodynamique. En première approximation, ces flux sont des fonctions linéaires des forces comme dans la loi de Fick applicable à la diffusion (§ 2.2.1), de Fourier décrivant la conduction thermique (§ 2.2.2) et d'Ohm exprimant la conduction électrique (§ 2.2.5.4). Les couplages entre différents phénomènes, tels que la thermodiffusion (§ 2.2.3), les effets thermoélectriques (§ 2.2.5.5), thermomagnétiques et galvanomagnétiques (§ 2.2.5.6), thermomécaniques (§ 2.3.4) et électrocinétiques (§ 2.3.5), sont d'une grande importance pratique.

L'analyse des processus naturels et des procédés industriels est parfois basée sur le concept d'exergie [7] plutôt que sur les bilans énergétiques. L'**exergie** représente le travail maximal utile que peut produire un système sans provoquer de changement permanent dans l'état thermodynamique d'un autre système, mis à part le réservoir.

L'écart entre travail réel et travail maximal s'interprète comme une perte de rendement. La vitesse de la disparition de l'exergie dans un processus irréversible est égale à la vitesse de la création d'entropie multipliée par la température du réservoir.

Le principe de Curie permet de classer les phénomènes irréversibles selon leur caractère tensoriel :

- les réactions chimiques et les phénomènes de relaxation font appel à des scalaires ;
- la diffusion, les conductions thermique et électrique ainsi que leurs couplages sont décrits par des tenseurs de rang 1 ;
- des tenseurs de rang 2 sont nécessaires pour représenter les phénomènes visqueux.

Nous retenons ici une autre classification en considérant la nature du système concerné :

- un système homogène (uniforme) peut être le siège de réactions chimiques et de phénomènes de relaxation (§ 2.1) ;
- les phénomènes de transport ont lieu dans un système continu ; ceux-ci sont provoqués par des gradients des paramètres intensifs (§ 2.2) ;
- dans un système discontinu (composé de deux sous-systèmes homogènes), les phénomènes de différence de pression thermomoléculaire ainsi que les effets thermomécaniques et électrocinétiques sont observables (§ 2.3).

Remarque :

La divergence d'un vecteur (ou tenseur du premier ordre) est un scalaire : $\text{div } \vec{p}$.

La divergence d'un tenseur du deuxième ordre est un vecteur : $\text{div } \mathbf{p}$.

Le gradient d'un scalaire et un vecteur : $\text{grad } v$.

Le gradient d'un vecteur est un tenseur du deuxième ordre : $\nabla \vec{v}$.

1. Principes généraux

Le bilan entropique joue un rôle essentiel ; le processus irréversible entraîne une production d'entropie qui est toujours positive et détermine la vitesse à laquelle il se déroule. Cette source d'entropie est la somme de termes dont chacun représente le produit d'un flux irréversible par une force thermodynamique et permet une description systématique des processus irréversibles.

1.1 Production d'entropie

Sous sa forme générale, le second principe de la thermodynamique traduit l'évolution d'un système par sa variation d'entropie dS. Celle-ci est la somme de deux termes $d_e S$ lié aux échanges avec l'extérieur et $d_i S$ traduisant les modifications internes du système, de sorte que :

$$dS = d_e S + d_i S$$

Le terme $d_i S$ ne peut être négatif. Lorsque le système ne subit que des transformations réversibles, $d_i S$ est nul ; il est positif lorsque le système est le siège d'un processus irréversible :

$$d_i S = 0 \text{ processus réversible}$$

$$d_i S > 0 \text{ processus irréversible}$$

Pour un **système isolé** qui ne peut échanger ni énergie ni matière avec l'extérieur :

$$dS = d_i S \geq 0$$

Le partage de dS en deux termes permet une distinction facile entre les **systèmes fermés** qui échangent de l'énergie avec l'extérieur et les **systèmes ouverts** qui échangent à la fois énergie et matière ; la variation d'entropie contient de ce fait des termes supplémentaires.

L'analyse de l'évolution d'un système sous-entend la variable temps. La **production d'entropie par unité de temps** sera désignée par :

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0$$

Pour une réaction chimique, cette grandeur s'exprime à partir de l'affinité A et du degré d'avancement ξ de la réaction :

$$A = T \frac{d_i S}{d\xi}$$

$$\sigma = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} = \frac{A}{T} v \geq 0 \tag{1}$$

avec T température thermodynamique.

Cette relation montre que l'affinité et la vitesse réactionnelle v ont le même signe et que la production d'entropie assure leur lien.

Bien que simple, l'équation (1) met en évidence un résultat d'une grande importance : la grandeur σ est le produit d'un flux scalaire, ici la vitesse de la réaction J :

$$J = \frac{d\xi}{dT} = v$$

par une force scalaire :

$$X = \frac{A}{T}$$

De façon générale, la production d'entropie d'un système sera exprimée en fonction des flux J_i , multipliés par les forces X_i à l'origine de ces flux ; ces flux et ces forces sont des tenseurs.

1.2 Relations phénoménologiques. Principes d'Onsager et de Curie

À l'équilibre, $X_i = 0$, d'où $J_i = 0$. Il est naturel de supposer que, près de l'équilibre, des relations linéaires entre les flux et les forces existent suivant :

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j$$

Ces lois linéaires sont appelées **relations phénoménologiques** ; elles contiennent les coefficients phénoménologiques L ; L_{ii} et L_{jj} sont des coefficients propres à un processus irréversible, tandis que L_{ij} et L_{ji} sont les coefficients mutuels résultant d'un couplage entre phénomènes irréversibles et peuvent être positifs ou négatifs.

La production d'entropie s'écrit :

$$\sigma = \sum_i J_i X_i = \sum_i \sum_j L_{ij} X_i X_j \geq 0 \quad (2)$$

Elle apparaît sous une forme quadratique qui est définie positive hors d'équilibre. Il en résulte les inégalités suivantes :

$$L_{ii} > 0 ; L_{jj} > 0 ; (L_{ij} + L_{ji})^2 < 4 L_{ii} L_{jj}$$

Onsager a démontré que, en toute généralité, la matrice des L_{ij} est symétrique :

$$L_{ij} = L_{ji}$$

Cette déduction assez fastidieuse est basée sur la théorie des fluctuations et sur le principe de réversibilité microscopique qui consiste en l'invariance des équations du mouvement des particules individuelles vis-à-vis de la transformation de t en $-t$. Le **relation de réciprocité** (ou **principe d'Onsager**) exprime que lorsque le flux correspondant au processus irréversible i est influencé par la force X_j du processus irréversible j , alors le flux J_j est aussi influencé par la force X_i par l'intermédiaire du même coefficient L_{ij} .

Comme exemple de couplage, prenons le cas de réactions chimiques. Considérons d'abord deux réactions indépendantes qui se déroulent près de l'équilibre :

$$A \rightarrow B \text{ caractérisée par } v'_1 = L'_{11} \frac{A_1}{T}$$

$$A \rightarrow C \text{ caractérisée par } v'_2 = L'_{22} \frac{A_2}{T}$$

Une troisième réaction :

$$B \rightarrow C \text{ caractérisée par } v'_3 = L'_{33} \frac{A_3}{T} \text{ et } A_3 = A_2 - A_1$$

peut intervenir et effectuer un couplage entre les deux premières, de sorte que leurs vitesses deviennent :

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= v'_1 - v'_3 = L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T} \\ v_2 &= v'_2 + v'_3 = L_{21} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

En identifiant on obtient :

$$\begin{aligned} v_1 &= (L'_{11} + L'_{33}) \frac{A_1}{T} - L'_{33} \frac{A_2}{T} \\ v_2 &= -L'_{33} \frac{A_1}{T} + (L'_{22} + L'_{33}) \frac{A_2}{T} \end{aligned}$$

Il y a donc la correspondance suivante :

$$\begin{aligned} L_{11} &= L'_{11} + L'_{33} \\ L_{22} &= L'_{22} + L'_{33} \\ L_{12} &= L_{21} = -L'_{33} \end{aligned}$$

La production d'entropie est donnée par :

$$\sigma = \frac{1}{T^2} (L_{11} A_1^2 + 2L_{12} A_1 A_2 + L_{22} A_2^2) > 0$$

Selon le **principe de symétrie de Curie**, les causes macroscopiques ont toujours les mêmes éléments de symétrie que les effets qu'ils produisent. Dans un système isotrope, un flux ne peut donc pas dépendre d'une force dont l'ordre tensoriel en diffère.

1.3 États stationnaires à minimum de production d'entropie

Le régime stationnaire est défini comme un état hors d'équilibre dans lequel les variables d'état ne dépendent plus du temps ; il est caractérisé par une production d'entropie qui passe par un minimum ($d\sigma = 0$). Ce théorème, dû à Prigogine, s'applique à tous les états de non-équilibre, quelle que soit la nature des contraintes ; il est limité au domaine de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles (lois phénoménologiques linéaires avec des coefficients constants, validité des relations de réciprocité). L'état est stable par rapport aux perturbations locales.

Soit n phénomènes irréversibles de même ordre tensoriel se produisant simultanément dans un système ; la production d'entropie est donnée par l'équation (2). Si les forces X_1, \dots, X_k imposées sont maintenues constantes, σ n'est alors fonction que des forces X_{k+1}, \dots, X_n . À l'état stationnaire :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_m} = 0 ; \text{ avec } m = k+1, \dots, n$$

En conséquence, tous les flux J_m, \dots, J_n sont nuls. L'état ainsi défini correspond à un système soumis à la contrainte de k forces constantes (système d'ordre k) pour lequel la production d'entropie est minimale. La stabilité est la condition nécessaire et suffisante pour que le système évolue spontanément vers cet état appelé état stationnaire. L'entropie du système reste constante tant que le flux de chaleur ou de matière venu de l'extérieur compense exactement la variation d'entropie liée au processus irréversible :

$$-d_e S = d_i S$$

L'état stationnaire ne peut donc pas se produire dans un système isolé.

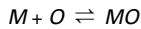
À titre d'exemple d'état stationnaire à minimum de production d'entropie, prenons le cas de deux réactions chimiques couplées : au voisinage de l'équilibre, les vitesses de ces réactions sont données par les équations (3). Si l'affinité de la première réaction A_1 est maintenue constante, l'application du théorème du minimum de production d'entropie conduit à :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial A_2} = 2(L_{12} A_1 + L_{22} A_2) = 0$$

soit $v_2 = 0$. Le système évolue vers un état stationnaire pour lequel la vitesse de la deuxième réaction est nulle.

1.4 Écarts à la linéarité flux-forces

Considérons la réaction chimique suivante :



Dans le cas de constituants ayant un comportement idéal, l'affinité est donnée par :

$$A = \mu_M + \mu_O - \mu_{MO} = A^0 - RT \ln \frac{x_{MO}}{x_M x_O}$$

avec $A^0 = RT \ln K_e(T)$,
 K_e constante d'équilibre,
 x fraction molaire,
 μ potentiel chimique.

On obtient donc :

$$\frac{x_{MO}}{x_M x_O} = K_e \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)$$

Dans son expression la plus simplifiée, la vitesse de la réaction est donnée par :

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \vec{k} x_M x_O - \overleftarrow{k} x_{MO} = \vec{k} x_M x_O \left[1 - \frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} \frac{x_{MO}}{x_M x_O} \right]$$

où \vec{v} et \overleftarrow{v} représentent les vitesses partielles dans les deux sens.

À l'équilibre $\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K_e(T)$, d'où :

$$v = \vec{v} \left[1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \right]$$

■ Remarques

- Pour des réactions proches de l'équilibre ($v \rightarrow 0$), $A/RT \ll 1$ et :

$$v = \frac{\vec{v}_e}{R} \frac{A}{T}$$

On obtient une relation linéaire avec $L = \vec{v}_e/R$; le coefficient phénoménologique traduit la vitesse partielle à l'équilibre. Cet exemple permet de définir la condition de validité de l'approximation linéaire :

$$A/RT \ll 1$$

- Dans le cas où $A/RT \rightarrow \infty$, $v \approx \vec{v}$ et la vitesse réactionnelle apparaît comme indépendante de son affinité. Cela correspond toujours au stade initial de la réaction dans un système fermé. La production d'entropie devient fonction linéaire de l'affinité selon :

$$\sigma = \vec{v} \frac{A}{T}$$

Lorsque les transformations se déroulent très éloignées de l'équilibre thermodynamique, l'approximation de linéarité entre flux et forces n'est plus valable et il faut faire appel à un principe d'évolution plus général que celui qui correspond au minimum de production d'entropie.

1.5 Processus irréversibles non linéaires

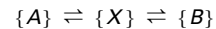
Du point de vue macroscopique, il est nécessaire de distinguer deux types de structures (organisations) :

- les structures d'équilibre formées et maintenues au moyen de transformations réversibles ;

- les structures dissipatives formées et maintenues par l'intermédiaire d'échanges d'énergie et de matière avec l'extérieur, au cours d'un processus de non-équilibre.

1.5.1 Critère universel d'évolution

Dans le cas de systèmes stables, l'intervention de fluctuations, qui peuvent avoir une origine externe ou interne, est sans importance, car elles régressent pour une observation suffisamment longue. Lorsque des instabilités se présentent, les fluctuations sont amplifiées, condition nécessaire à la production de structures nouvelles. La **stabilité d'un état** par rapport à ses propres fluctuations a été définie par Glansdorff et Prigogine [6] en considérant le signe de la production d'entropie d'excès induite par celles-ci : **chaque fois qu'il est positif, le système est stable**. Cela est illustré en considérant un système chimique hors d'équilibre :



{A} représente l'ensemble des produits initiaux et {B} celui des produits finals. Les concentrations de {A} et {B} sont maintenues indépendantes du temps, ce qui exprime des conditions aux limites fixes. Au contraire, les produits {X} sont des constituants intermédiaires dont la concentration peut dépendre du temps. Supposons que les concentrations {X₀} soient celles d'un état stationnaire, stable ou non.

Le comportement de ce système sera différent selon que l'état stationnaire envisagé est voisin ou éloigné d'un état d'équilibre. Dans le premier cas, le système retourne directement vers l'état stationnaire après une légère perturbation. Les états stationnaires éloignés de l'équilibre sont tantôt stables, tantôt instables. Lorsqu'ils sont stables, différents comportements sont possibles (figure 1). Les états stationnaires instables offrent des possibilités encore plus nombreuses.

La production d'entropie dans un élément de volume est donné par :

$$P = \int_V \sigma dV = \int_V \sum J_i X_i dV$$

La dérivée par rapport au temps peut être scindée en deux parties, l'une reliée à la variation des forces et l'autre à celle des flux :

$$\frac{dP}{dt} = \int_V \sum J_i \frac{dX_i}{dt} dV + \int_V \sum \frac{dJ_i}{dt} X_i dV \equiv \frac{d_X P}{dt} + \frac{d_J P}{dt}$$

Glansdorff et Prigogine ont pu définir le **critère universel d'évolution** des systèmes dissipatifs exempts d'effets convectifs, par :

$$\frac{d_X P}{dt} \leq 0$$

Le changement des forces X_i s'effectue toujours de manière à favoriser une diminution de la production d'entropie. Le signe d'égalité indique l'établissement d'un état stationnaire qui ne correspond pas nécessairement à un minimum de la production d'entropie, car le critère ne se prononce pas sur le signe du terme $\frac{d_J P}{dt}$.

Ce minimum est réalisé quand les coefficients phénoménologiques restent constants (thermodynamique linéaire) :

$$\begin{aligned} \frac{d_J P}{dt} &= \int_V \sum L_{ij} X_i \frac{\partial X_j}{\partial t} dV = \int_V \sum J_i \frac{\partial X_i}{\partial t} dV \\ d_J P &= d_X P = \frac{1}{2} dP \leq 0 \end{aligned}$$

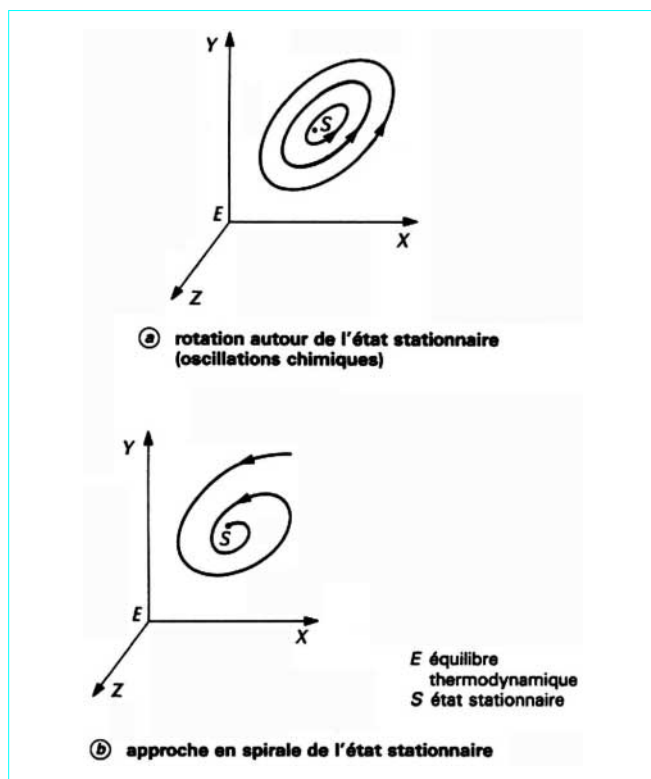


Figure 1 – États stationnaires stables

Il s'ensuit que l'état stationnaire est caractérisé par $dP = d\sigma = 0$; la production d'entropie prend sa valeur la plus basse compatible avec les contraintes extérieures.

Le critère d'évolution fournit en même temps un critère de stabilité. En effet, si aucune perturbation partant de l'équilibre ne peut satisfaire ce critère d'évolution, le système reste obligatoirement à l'équilibre. La condition de stabilité de l'état stationnaire est ainsi donnée par :

$$\delta_X P > 0$$

1.5.2 Approche d'un état stationnaire

Envisageons n transformations chimiques simultanées se développant dans le volume V . L'équation (1) permet d'écrire pour l'état stationnaire a :

$$T d_X P = 0 = \sum v_{i, \text{st}} dA_{i, \text{st}}$$

avec st indice pour l'état stationnaire.

Au voisinage b de l'état stationnaire :

$$T d_X P = \sum v_i dA_i < 0$$

d'où pour $b - a$:

$$T d_X P = \sum_i \delta v_i d\delta A_i < 0 \quad (4)$$

avec $\delta v_i = v_i - v_{i, \text{st}}$,
 $\delta A_i = A_i - A_{i, \text{st}}$.

On peut développer les différences δv_i en fonction des écarts δA_i en se limitant aux termes du premier ordre :

$$\delta v_i = \sum_j \ell_{ij} \delta A_j$$

Les coefficients $\ell_{ij} = \delta v_i / \delta A_j$ se rapportent à l'état stationnaire de référence.

La matrice ℓ_{ij} peut être décomposée en une partie symétrique et une partie antisymétrique :

$$\ell_{ij} = \ell_{ij}^s + \ell_{ij}^a$$

avec $\ell_{ij}^s = \ell_{ji}^s$ et $\ell_{ij}^a = -\ell_{ji}^a$.

La relation (4) devient alors :

$$T d_X P = \sum_{ij} [\ell_{ij}^s \delta A_j d\delta A_i + \ell_{ij}^a \delta A_j d\delta A_i] < 0$$

Deux cas se présentent.

– Si l'état stationnaire est suffisamment voisin de l'équilibre pour relever de la thermodynamique linéaire, les coefficients ℓ_{ij} s'identifient aux coefficients phénoménologiques L_{ij} ; on obtient, avec $\ell_{ij}^a = 0$:

$$T d_X P = \sum L_{ij} \delta A_j d\delta A_i = T d_J P = \frac{1}{2} T dP \leq 0$$

On retrouve le théorème du minimum de production d'entropie.

– Si l'état stationnaire est éloigné de l'état d'équilibre, il relève de la thermodynamique non linéaire et ℓ_{ij}^a ne s'annule pas ; prenons le cas extrême de deux réactions chimiques régies par des lois correspondant à une matrice purement antisymétrique avec :

$$\ell_{12}^s = 0 ; \quad \ell_{12}^a = -\ell_{21}^a = \ell$$

Il s'ensuit que :

$$T d_X P = \ell [\delta A_2 d\delta A_1 - \delta A_1 d\delta A_2] < 0$$

En adoptant les coordonnées polaires r et θ autour de l'état stationnaire :

$$T d_X P = -\ell r^2 d\theta < 0$$

Cette inégalité prescrit une direction de rotation irréversible autour de l'état stationnaire.

Une rotation est possible autour d'un état stationnaire alors qu'elle ne serait pas permise autour d'un état d'équilibre. Cette différence provient du fait que dans le premier cas la production d'entropie est due principalement à l'état stationnaire lui-même. Même si cette rotation introduit une contribution négative à la production d'entropie, elle est possible aussi longtemps que la production totale d'entropie reste positive.

Dans le cas intermédiaire où la matrice ℓ_{ij} possède à la fois une partie symétrique et une partie antisymétrique, le critère général d'évolution introduirait dans une description en coordonnées polaires une variation dr/dt jointe à $d\theta/dt$. On peut alors se trouver dans le cas de l'approche en spirale de l'état stationnaire.

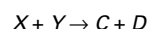
1.5.3 Instabilité chimique

La condition de stabilité d'un système chimique au voisinage d'un état stationnaire est donnée par :

$$\delta P = \sum \delta A \delta v > 0$$

où δA et δv sont respectivement des perturbations de l'affinité et de la vitesse réactionnelle. Admettons d'abord que le système non perturbé ainsi que le système perturbé puissent être considérés comme homogènes.

Prenons une réaction chimique du type :



Loin de l'équilibre, sa vitesse s'écrit :

$$v = XY$$

X et Y représentent aussi les concentrations en X et Y ; la constante cinétique est supposée égale à 1. L'affinité est donnée par :

$$A = \ln \frac{XY}{CD}$$

en posant $K(T) = 1$ et $RT = 1$.

■ Considérons une fluctuation δX autour de la valeur stationnaire :

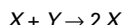
$$\delta A = \frac{\delta X}{X} \text{ et } \delta v = Y \delta X$$

d'où :

$$\delta A \delta v = \frac{Y}{X} (\delta X)^2 > 0$$

La condition de stabilité n'est donc pas menacée pour cette perturbation.

■ Considérons une réaction autocatalytique :



$$A = \ln \frac{XY}{X^2} = \ln \frac{Y}{X} \text{ et } v = XY$$

$$\delta A \delta v = -\frac{Y}{X} (\delta X)^2 < 0$$

Pour cette réaction, une perturbation au voisinage de l'état stationnaire entraîne une contribution négative à $\sum \delta A \delta v$ qui dans certains cas peut être suffisamment importante pour que la condition de stabilité soit violée. S'il en est ainsi, une perturbation infinitésimale aura pour conséquence d'éloigner le système de son état stationnaire. L'instabilité sera créée.

La possibilité d'une instabilité chimique implique la présence d'au moins une réaction autocatalytique dans le système.

Il peut être démontré que, au-delà du point d'instabilité de l'état stationnaire, les concentrations X et Y deviennent des fonctions périodiques non amorties du temps. Quel que soit l'état initial, le système tend au cours du temps vers une même solution de fréquence et d'amplitude bien déterminées (figure 2) appelée **cycle limite**. Pour de longues durées, le système suit la même trajectoire $X = f(Y)$; ce cycle limite est unique et stable par rapport aux petites perturbations (métastabilité). Plus un système est instable, plus fortement il se rapproche de ce cycle.

La **réaction de Zhabotinski** peut figurer comme exemple; elle concerne l'oxydation d'une solution d'acide malonique, en présence de sulfate de cérium et de bromate de potassium, et produit des oscillations au cours du temps des concentrations en Ce^{3+} et Ce^{4+} . Ces oscillations semblent correspondre à un cycle limite autour d'un état stationnaire instable; elles donnent également naissance à une périodicité spatiale avec alternance des couches riches en Ce^{3+} et en Ce^{4+} . Cela s'explique par l'intervention des phénomènes de diffusion qui rendent le système non homogène.

D'une manière générale, il faut examiner la stabilité d'un système par rapport à la diffusion, c'est-à-dire pour des perturbations localisées dans l'espace. Il peut être démontré que la région instable se divise en un ensemble de domaines où des régimes organisés, soit dans le temps (cycles limites), soit dans l'espace (**structures dissipatives spatiales**) existent. La transition d'un domaine à l'autre peut intervenir à la suite d'une très faible modification soit du paramètre chimique, soit du coefficient de diffusion.

1.5.4 Oscillations chimiques

Les réactions chimiques oscillantes correspondent aux rotations autour de l'état stationnaire. Elles ne se présentent que dans des conditions éloignées de l'équilibre, ce qui est essentiel pour qu'il puisse se former de nouvelles structures caractérisées par une décroissance discontinue de l'entropie.

Au voisinage d'un état stationnaire de non-équilibre, aucune oscillation n'est possible car toute fluctuation arbitraire est immédiatement suivie d'une régression qui ramène le système à l'état stationnaire.

Si l'état stationnaire est éloigné de l'équilibre et $A \rightarrow \infty$, des oscillations entretenues de type **Lotka-Volterra** apparaissent sans que l'instabilité soit déclarée. Des fluctuations non amorties se présentent à l'échelle macroscopique. La figure 3 illustre que, dans le plan (X, Y) , le système admet une infinité continue d'orbites fermées entourant l'état stationnaire S . Il suffit d'une faible perturbation pour modifier le mouvement du système en une autre cycle auquel correspond généralement une autre fréquence. Plus une courbe s'approche de l'origine et devient donc voisine de l'état d'équilibre, plus elle s'en éloigne ensuite, dans la région opposée.

1.6 Bilans

1.6.1 Forme générale d'un bilan

Considérons un volume V qui est délimité par une surface Ω , à l'intérieur d'un **système continu**, et caractérisé par une grandeur extensive X de sorte que :

$$X = \int_V x \, dV$$

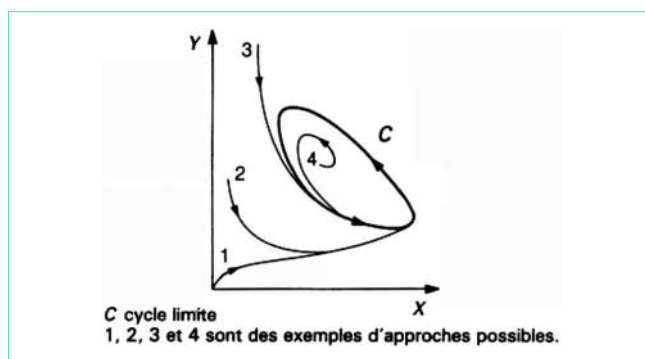


Figure 2 – Schéma d'un cycle limite

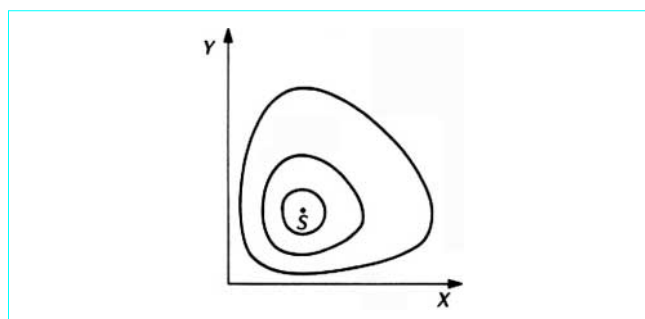


Figure 3 – Orbites autour de l'état stationnaire S

La variation de X au cours du temps est provoquée par le transport de X à travers la surface et un processus créateur ou destructeur de X :

$$\frac{dX}{dt} = - \int_{\Omega} \vec{J}_x d\Omega + \int_V \sigma_x dV$$

ou bien :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{J}_x + \sigma_x \quad (5)$$

La contribution négative représente le flux \vec{J}_x fourni au système par unité de temps et de surface, la contribution positive la quantité de X produite par unité de temps et de volume, dite source de X de symbole σ_x .

Toute propriété de conservation s'exprime par l'annulation du terme σ_x . Si, par exemple, l'énergie totale E est constante :

$$\sigma_E = 0 \text{ (premier principe de la thermodynamique)}$$

Le bilan peut aussi être établi par rapport à un champ de vitesses de telle sorte que le volume et la surface participent au mouvement.

Puisque les vitesses \vec{v}_i des différents constituants i d'un système peuvent différer entre elles, on se réfère à une vitesse moyenne (barycentrique) \vec{v} définie par :

$$\rho \vec{v} = \sum_i \rho_i \vec{v}_i$$

où ρ_i est la masse volumique du constituant i .

Cette notion entraîne la définition d'un flux diffusif \vec{J}_i , donné par :

$$\vec{J}_i = \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}) = \rho_i \vec{\theta}_i \quad (6)$$

avec $\sum_i \vec{J}_i = 0$.

Le flux de l'équation (5) doit être reformulé comme suit :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = - \operatorname{div} (\vec{J}_x - \rho \vec{v}) + \sigma_x$$

Ce **bilan barycentrique** ne contient plus la contribution convective $\rho \vec{v}$ due au mouvement barycentrique.

Plus généralement, un flux peut se décomposer en un flux conductif (diffusif) et un flux convectif.

1.6.2 Bilans des masses

Le **bilan de la masse totale** est obtenu à partir de l'équation (5)

en posant $\vec{J}_m = \rho \vec{v}$ et $\sigma_m = 0$:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \operatorname{div} \rho \vec{v} \quad (7)$$

En hydrodynamique, cette équation est connue sous le nom d'**équation de continuité**. La dérivée barycentrique définie par :

$$\frac{d...}{dt} = \frac{\partial ...}{\partial t} + \vec{v} \cdot \operatorname{grad} ... \quad (8)$$

permet d'exprimer le **bilan barycentrique** :

$$\frac{d\rho}{dt} = - \rho \operatorname{div} \vec{v}$$

Le vecteur flux du constituant i est donné par :

$$\vec{J}_{m_i} = \rho c_i \vec{v}_i = \rho_i \vec{v}_i$$

où $c_i = \rho_i/\rho$ est la concentration de i .

Le **bilan des masses des constituants** devient, à l'aide des équations (7) et (6) :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \operatorname{div} \rho_i \vec{v}_i = - \operatorname{div} \rho_i \vec{v} - \operatorname{div} \vec{J}_i \quad (9)$$

Le flux de transport \vec{J}_{m_i} se décompose alors en un flux convectif $\rho_i \vec{v}$ et un flux diffusif \vec{J}_i .

Le **bilan barycentrique du constituant i** a pour expression :

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = - \operatorname{div} \vec{J}_i$$

Si, de plus, le système est le siège de réactions chimiques, un terme de source σ_{m_i} apparaît suivant :

$$\sigma_{m_i} = \sum_{j=1}^r v_{ij} \nu_j = \sum_j v_{ij} J_j$$

avec r nombre des réactions chimiques,

v_{ij}/M_i coefficient stœchiométrique,

M_i masse molaire de i ,

ν_j vitesse de la $j^{\text{ième}}$ réaction par unité de volume.

Chaque terme $v_{ij} J_j$ représente la masse du constituant i produite dans la réaction j par unité de volume et de temps.

L'équation (9) devient :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \operatorname{div} (\rho_i \vec{v} + \vec{J}_i) + \sum_j v_{ij} J_j \quad (10)$$

Le bilan barycentrique s'écrit :

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = - \operatorname{div} \vec{J}_i + \sum_j v_{ij} J_j$$

1.6.3 Bilan d'impulsion

L'**équation du mouvement** du centre de gravité en notation tensorielle est donnée par :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = - \operatorname{div} \mathbf{p} + \sum_i \rho_i \vec{F}_i \quad (11)$$

avec \mathbf{p} tenseur pression supposé symétrique, qui résulte des interactions entre les particules du système,

\vec{F}_i force extérieure agissant sur l'unité de masse constituant i et dépendant d'un potentiel scalaire ψ_i suivant :

$$\vec{F}_i = - \operatorname{grad} \psi_i \text{ et } \partial \psi_i / \partial t = 0$$

L'application de l'équation (8) donne :

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = - \operatorname{div} (\rho \vec{v} \vec{v} + \mathbf{p}) + \sum_i \rho_i \vec{F}_i \quad (12)$$

où la grandeur $\vec{v} \vec{v}$ est un **produit dyadique** (extérieur).

Le terme $\sum \rho_i \vec{F}_i$ représente la source d'impulsion, tandis que le tenseur $(\rho \vec{v} \vec{v} + \mathbf{p})$ exprime le flux d'impulsion. Ce dernier comprend un flux de convection $\rho \vec{v} \vec{v}$ et un flux de conduction \mathbf{p} causé par les contraintes internes. L'équation du mouvement n'est donc autre que le **bilan d'impulsion barycentrique**.

Le tenseur de pression \mathbf{p} peut être décomposé en un tenseur représentant la contribution élastique du milieu et un tenseur de pression visqueuse (ou tenseur de viscosité) \mathbf{II} :

$$\mathbf{p}_{ij} = \mathbf{p}_{ij \text{ élast}} + \mathbf{II}_{ij}$$

Pour les fluides, le tenseur élastique se réduit à la pression hydrostatique p , δ_{ij} étant le symbole de Kronecker :

$$\mathbf{p}_{ij} = \delta_{ij} p + \mathbf{II}_{ij}$$

À l'équilibre thermodynamique, seul le tenseur élastique subsiste ; la pression visqueuse s'annule.

1.6.4 Bilans d'énergie

Puisque les fonctions d'état sont définies pour des systèmes en équilibre, il faut introduire l'hypothèse de l'**équilibre local** qui est satisfait tant que les écarts à l'équilibre ne sont pas trop grands.

La relation de Gibbs de l'article *Thermodynamique macroscopique* [A 223] permet d'exprimer la variation d'enthalpie libre locale par unité de volume (g_v) sous la forme :

$$dg_v = -s_v dT + dp + \sum \mu_{m_i} d\rho_i$$

avec s_v entropie par unité de volume,

μ_{m_i} potentiel chimique massique.

Par ailleurs, on a :

$$g_v = \sum \rho_i \mu_{m_i}$$

et

$$dg_v = \sum \rho_i d\mu_{m_i} + \sum \mu_{m_i} d\rho_i$$

De la comparaison des deux expressions pour dg_v , il vient :

$$dp = s_v dT + \sum \rho_i d\mu_{m_i}$$

ou bien
$$\overrightarrow{\text{grad}} p = s_v \overrightarrow{\text{grad}} T + \sum \rho_i \overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_i} \quad (13)$$

Ces équations représentent la **relation de Gibbs-Duhem** en forme locale.

Le bilan local de l'**énergie cinétique du mouvement barycentrique** est obtenu en multipliant l'équation (11) par \vec{v} :

$$\rho \frac{d}{dt} \frac{1}{2} \vec{v}^2 = - \text{div}(\mathbf{p} \cdot \vec{v}) + \mathbf{p} : \nabla \vec{v} + \sum_i \rho_i \vec{F}_i \cdot \vec{v}$$

Les deux points (:) indiquent le **produit scalaire** de deux tenseurs, tandis qu'un point (souvent omis) représente le **produit interne**.

À l'aide des équations (7) et (8), ce bilan devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \rho \vec{v}^2 = - \text{div} \left(\frac{1}{2} \rho \vec{v}^2 \vec{v} + \mathbf{p} \cdot \vec{v} \right) + \mathbf{p} : \nabla \vec{v} + \sum_i \rho_i \vec{F}_i \cdot \vec{v}$$

Le bilan de la **densité d'énergie potentielle** est obtenu en multipliant l'équation (10) des bilans des masses des constituants par ψ_i et en sommant sur tous les constituants, compte tenu de :

$$\begin{aligned} \vec{F}_i &= - \overrightarrow{\text{grad}} \psi_i \\ \frac{\partial \rho \psi}{\partial t} &= - \text{div}(\rho \psi \vec{v} + \sum_i \psi_i \vec{J}_i) \\ &\quad - \sum_i \rho_i \vec{F}_i \cdot \vec{v} - \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i + \sum_i \sum_j \psi_i v_{ij} J_j \end{aligned}$$

Le dernier terme s'annule si l'énergie potentielle est conservée au cours de toutes les réactions chimiques. Cette condition est vérifiée, par exemple, pour le champ de gravitation, à cause de la conservation de la masse, ou pour le champ électrique, à cause de la conservation de la charge.

Dans ce cas, la somme des énergies cinétique et potentielle est exprimée par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho \left(\frac{1}{2} \vec{v}^2 + \psi \right)}{\partial t} &= - \text{div} \left[\rho \left(\frac{1}{2} \vec{v}^2 + \psi \right) \vec{v} + \mathbf{p} \cdot \vec{v} + \sum_i \psi_i \vec{J}_i \right] \\ &\quad + \mathbf{p} : \nabla \vec{v} - \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i \end{aligned} \quad (14)$$

Elle n'est pas conservée, puisqu'un terme de source y figure.

Une loi de conservation s'applique, en revanche, à l'énergie totale (donc $\sigma_e = 0$). Le bilan local de l'**énergie totale** est déduit de l'équation (5) :

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = - \text{div} \vec{J}_e$$

avec e énergie totale par unité de masse,

\vec{J}_e flux d'énergie totale.

■ Remarques

● e peut être décomposé en énergie cinétique, potentielle (ψ) et interne (u) selon :

$$e = \frac{1}{2} \vec{v}^2 + \psi + u$$

● \vec{J}_e est constitué d'un flux convectif $\rho e \vec{v}$ lié à la vitesse barycentrique, d'un flux d'énergie potentielle $\sum \psi_i \vec{J}_i$ lié à la diffusion, d'un flux calorifique \vec{J}_q et d'un flux $\mathbf{p} \cdot \vec{v}$ lié au travail mécanique. Les trois derniers termes représentent un flux conductif.

Le bilan local de l'énergie interne devient ainsi :

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = - \text{div}(\rho u \vec{v} + \vec{J}_q) - \mathbf{p} : \nabla \vec{v} + \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i$$

On s'aperçoit que la source de l'énergie interne :

$$\sigma_u = \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i$$

est identique à celle de l'énergie mécanique dans l'équation (14) ; la production d'énergie interne correspond donc à une dissipation d'énergie mécanique.

L'équation (8) permet de déduire le bilan barycentrique de l'énergie interne :

$$\rho \frac{du}{dt} = - \text{div} \vec{J}_q - \mathbf{p} : \nabla \vec{v} + \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i \quad (15)$$

En y introduisant la variation de chaleur par unité de masse dq définie par :

$$\rho \frac{dq}{dt} = - \operatorname{div} \vec{J}_q$$

l'équation (15) devient :

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - \rho \frac{dv}{dt} - \frac{1}{\rho} \mathbf{II} : \nabla \vec{v} + \frac{1}{\rho} \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i$$

où $v = 1/\rho$ est le volume massique. On retrouve le premier principe de la thermodynamique qui inclut l'effet des processus irréversibles sur la variation de l'énergie interne. En fait, la suppression des deux derniers termes du membre de droite, qui traduit l'équilibre, aboutit à :

$$du = dq - pdv$$

1.6.5 Bilan d'entropie

Ce bilan joue un rôle aussi important que le deuxième principe en thermodynamique classique ; sous forme locale, il a pour expression :

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{\Phi}_S + \sigma \tag{16}$$

avec s entropie par unité de masse,

σ source d'entropie qui est nulle à l'équilibre et positive hors d'équilibre.

Le flux total $\vec{\Phi}_S$ peut être décomposé en un flux convectif $\rho s \vec{v}$ et un flux conductif \vec{J}_S selon :

$$\vec{\Phi}_S = \rho s \vec{v} + \vec{J}_S$$

Le bilan barycentrique se réduit à :

$$\rho \frac{ds}{dt} = \operatorname{div} \vec{J}_S + \sigma$$

Par ailleurs, un développement de la relation de Gibbs aboutit à :

$$\rho \frac{ds}{dt} = - \operatorname{div} \frac{(\vec{J}_q - \sum \mu_i \vec{J}_i)}{T} - \frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \sum \vec{J}_i \cdot (T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \vec{F}_i) - \frac{1}{T} \mathbf{II} : \nabla \vec{v} + \frac{1}{T} \sum J_j A_j$$

On peut justifier les correspondances suivantes :

– le flux d'entropie \vec{J}_S est lié au flux de chaleur \vec{J}_q et à la diffusion selon :

$$\vec{J}_S = \frac{1}{T} (\vec{J}_q - \sum \mu_i \vec{J}_i)$$

– la production d'entropie σ provient de quatre sources, à savoir dans l'ordre, la conduction thermique, la diffusion, le flux visqueux et les réactions chimiques :

$$\sigma = - \frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \sum_i \vec{J}_i \cdot (T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \vec{F}_i) - \frac{1}{T} \mathbf{II} : \nabla \vec{v} + \frac{1}{T} \sum J_j A_j \tag{17}$$

ou bien :

$$T\sigma = - \vec{J}_S \cdot \operatorname{grad} T - \sum \vec{J}_i \cdot (\operatorname{grad} \mu_i - \vec{F}_i) - \mathbf{II} : \nabla \vec{v} + \sum J_j A_j$$

Trois types de grandeurs de caractère tensoriel différent apparaissent :

Différentes productions d'entropie	ordre tensoriel
$\sigma_{\text{chimique}} = \frac{1}{T} \sum J_j A_j$	0
$\sigma_{\text{transport}} = \vec{J}_q \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \sum_i \vec{J}_i \cdot \left(\operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \frac{\vec{F}_i}{T} \right)$	1
$\sigma_{\text{viscosité}} = - \frac{1}{T} \mathbf{II} : \nabla \vec{v}$	2

2. Applications

2.1 Systèmes homogènes

La présentation est limitée à des réactions chimiques et à des phénomènes de relaxation qui ont lieu dans un système homogène et isotrope. Ces processus doivent se dérouler lentement, afin de maintenir les équilibres thermique et mécanique ainsi qu'une composition uniforme, quoique la température, la pression et les concentrations changent en fonction du temps. Tandis que les réactions chimiques ne mettent en jeu que des scalaires, les phénomènes de relaxation sont nettement plus difficiles à traiter.

2.1.1 Réactions chimiques

2.1.1.1 Réaction isolée

Considérons un système uniforme à plusieurs constituants, siège d'une seule réaction chimique. La production d'entropie s'exprime par :

$$\sigma = \frac{A}{T} J = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} \geq 0$$

Le flux J est équivalent à la vitesse réactionnelle $v = d\xi/dt$; il est défini par le bilan des masses (10) :

$$\rho \frac{\partial c_i}{\partial t} = v_i J$$

L'affinité A est donnée par :

$$A = - \sum_{i=1}^n v_i \mu_i$$

avec n nombre total des constituants qui participent à la réaction.

À l'équilibre $A = 0$. Les grandeurs v_i divisées par la masse molaire M_i du constituant i représentent les coefficients stœchiométriques de la réaction ; ils sont pris positifs dans le cas d'un produit et négatifs dans le cas d'un réactant. On normalise parfois à :

$$\sum_{i=q+1}^n v_i = 1$$

où $q + 1, \dots, n$ sont les produits de la réaction, ce qui entraîne :

$$\sum_{i=1}^q v_i = - 1$$

car la loi de la conservation de la masse exige :

$$\sum_{i=1}^n v_i = 0$$

L'équation phénoménologique de la réaction chimique s'écrit :

$$J = v = L \frac{A}{T}$$

Cette loi linéaire entre flux et forces ne s'applique qu'au voisinage de l'équilibre quand $A/RT \ll 1$ (§ 1.4).

La production d'entropie a pour expression :

$$\sigma = L \left(\frac{A}{T} \right)^2 = \frac{1}{L} v^2$$

Une réaction qui se déroule près de l'équilibre peut être considérée comme un processus de relaxation durant lequel la variable ξ , représentant le taux d'avancement de la réaction, s'approche de sa valeur d'équilibre ξ_0 selon la loi exponentielle suivante :

$$\xi_t = \xi_{0(T,p)} C \exp[-t/\tau_{(T,p)}]$$

avec C constante d'intégration,
 τ temps de relaxation.

2.1.1.2 Réactions simultanées

Dans un fluide uniforme à n constituants, siège de r réactions simultanées, la production d'entropie est donnée par :

$$\sigma = \sum_{j=1}^r \frac{A_j}{T} J_j$$

Les affinités ont pour expression :

$$A_j = - \sum_{i=1}^n v_{ij} \mu_i$$

avec $\sum v_{ij} = 0$.

En l'absence de couplage entre les différentes réactions :

$$\sigma = \sum_j L_j \left(\frac{A_j}{T} \right)^2$$

Seules les réactions possédant une affinité positive peuvent se produire.

Si un couplage intervient, une réaction d'affinité positive peut permettre le déroulement d'une réaction d'affinité négative, à condition que :

$$A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0$$

Cette possibilité est de grande importance dans les processus biologiques (par exemple la synthèse de l'urée).

Un simple couplage entre deux réactions chimiques est donné au paragraphe 1.2.

2.1.2 Processus de relaxation

Les phases qui ne sont pas en équilibre interne, telles que les verres (liquides surfondus), subissent des phénomènes de relaxation. Ces transformations peuvent être considérées comme des réactions chimiques dont le mécanisme et même le nombre sont souvent inconnus.

Les relations phénoménologiques données au paragraphe 1.2 doivent être reformulées d'une manière plus générale, car elles admettent l'invariance des forces X_i lors d'une inversion du temps (forces du type α avec $L = \tilde{L}$). Cette hypothèse n'est pas valable pour la grandeur $\nabla \vec{v}$ puisque la vitesse change de signe lors d'une inversion du temps. Une telle force est appelée force du type β . La généralisation est exprimée par :

$$L_{ik} = \varepsilon_i \varepsilon_k L_{ki}$$

avec :

$$\varepsilon_i = \begin{cases} 1 & \text{si } X_i \text{ est du type } \alpha \\ -1 & \text{si } X_i \text{ est du type } \beta \end{cases}$$

La vitesse réactionnelle dépendra aussi de la trace du tenseur $\nabla \vec{v} = \text{div } \vec{v}$ de sorte que :

$$J_j = \sum_{m=1}^r L_{jm} \frac{A_m}{T} + \lambda_j \frac{\text{div } \vec{v}}{T}$$

Les coefficients λ_j , appelés viscosités chimiques, décrivent la contribution des transformations internes au tenseur pression visqueuse Π .

Une seule transformation interne permet de traiter la propagation du son dans les fluides, les relaxations acoustique et élastique ; la prise en compte d'autres phénomènes tels que la viscosité, la conduction thermique ou la diffusion, complique les calculs [3].

2.2 Systèmes continus

Dans un système continu, les variables intensives telles que la masse volumique, la pression et la température, dépendent d'une manière continue des coordonnées spatiales. Ces propriétés deviennent aussi fonction du temps dans un processus irréversible ; elles restent constantes dans le temps seulement à l'état stationnaire. Des phénomènes tels que la diffusion, les conductivités thermique et électrique seront examinées. Le lecteur consulera l'article *Phénomènes de transport* [A 247] de ce traité pour un traitement physique des mêmes sujets conduisant aux mêmes formules principales. L'originalité présentée ici en est la démarche. Elle fait apparaître également la démonstration de la réalité de la thermodynamique des processus irréversibles.

2.2.1 Diffusion

2.2.1.1 Vitesses de référence

Dans chaque élément de volume d'un système continu, les vitesses moyennes des espèces chimiques peuvent différer entre elles. Il apparaît un mouvement microscopique de l'élément de volume (convection, en particulier dans les liquides et les gaz) ainsi qu'un mouvement relatif des particules individuelles (diffusion). Seule la diffusion sera étudiée dans ce paragraphe.

Les vitesses sont exprimées par rapport à une vitesse de référence v^a qui représente la moyenne pondérée des vitesses des constituants i , de sorte que :

$$\vec{v}^a = \sum_{i=1}^{\sigma} a_i \vec{v}_i$$

a_i étant le poids normalisé $\left(\sum_{i=1}^{\sigma} a_i = 1 \right)$.

Bien que le choix de la vitesse de référence soit arbitraire, seules quelques-unes sont rencontrées dans la pratique. Les plus importantes sont énumérées ci-après.

■ **Vitesse barycentrique** \vec{v}

La vitesse du centre de gravité est basée sur l'usage des titres massiques (masse volumique ρ) et permet une formulation facile des bilans (§ 1.6) :

$$\vec{v} = \frac{\sum_i \rho_i \vec{v}_i}{\sum_i \rho_i}$$

avec la relation (6) :

$$\vec{J}_i = \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}) = \rho_i \vec{\theta}_i$$

et $\sum_i \vec{J}_i = 0$.

■ **Vitesse molaire moyenne** \vec{v}^*

La vitesse du centre molaire utilise comme poids les titres molaires (nombre de moles n_i , fraction molaire X_i , concentration molaire C_i) ; elle est appliquée dans la théorie cinétique des phénomènes de diffusion :

$$X_i = \frac{n_i}{n} = \frac{C_i}{\sum_i C_i}$$

avec

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{\rho_i}{M_i}$$

soit :

$$\vec{v}^* = \frac{\sum_i C_i \vec{v}_i}{\sum_i C_i}$$

$$\vec{J}_i^* = \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}^*) \quad (18)$$

■ **Vitesse moyenne** \vec{v}^+ **du volume**

On la définit par :

$$\vec{v}^+ = \sum_i C_i v_i \vec{v}_i \quad \text{avec} \quad \sum_i C_i v_i = \sum_i X_i = 1$$

ou par :

$$\vec{v}^+ = \sum_i \rho_i v_i \vec{v}_i \quad \text{avec} \quad \sum_i \rho_i v_i = 1$$

avec v_i volume partiel molaire,

et

$$\vec{J}_i^+ = \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}^+)$$

■ **Vitesse d'un constituant** \vec{v}_σ

Dans les solutions électrolytiques, la vitesse du solvant est parfois prise comme référence. On obtient ainsi des flux de diffusion relatifs :

$$\vec{J}^r = \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}_\sigma)$$

2.2.1.2 Production d'entropie

■ La **production d'entropie due aux phénomènes de transport** σ_{tr} est insensible au choix du référentiel ; dans un système barycentrique elle est égale, d'après (17) et (6) à :

$$\sigma_{tr} = \vec{J}_q \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \sum_i \rho_i \vec{\theta}_i \left[\vec{F}_i - T \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_{m_i}}{T} \right] \geq 0 \quad (19)$$

avec :

$$\mu_{m_i} = \frac{\mu_i}{M_i}$$

et :

$$\overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_{m_i}}{T} = \frac{1}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_i} - \frac{\mu_{m_i}}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}} T$$

Puisque l'on ne connaît pas la valeur absolue de μ_{m_i} , on définit un **flux de chaleur réduit** \vec{J}'_q de sorte que :

$$\vec{J}'_q = \vec{J}_q - \sum_i \rho_i \vec{\theta}_i h_{m_i}$$

avec h_{m_i} enthalpie partielle massique du constituant i .

L'équation (19) devient :

$$\sigma_{tr} = \vec{J}'_q \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} + \sum_i \rho_i \vec{\theta}_i \left[\frac{\vec{F}_i}{T} + h_{m_i} \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} - \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_{m_i}}{T} \right] \geq 0$$

et après développement :

$$\sigma_{tr} = \vec{J}'_q \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \sum_i \rho_i \vec{\theta}_i \left[\vec{F}_i - (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_i})_T \right] \geq 0 \quad (20)$$

ou en termes de concentrations molaires :

$$\sigma_{tr} = \vec{J}'_q \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \sum_i C_i \vec{\theta}_i \left[M_i \vec{F}_i - (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_i)_T \right] \geq 0$$

On définit l'**affinité de diffusion** \vec{A}_i telle que :

$$\vec{A}_i = \vec{F}_i - (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_i})_T = \vec{F}_i - \overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_i} - s_{m_i} \overrightarrow{\text{grad}} T$$

ou :

$$M_i \vec{A}_i = M_i \vec{F}_i - \overrightarrow{\text{grad}} \mu_i - s_i \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (21)$$

avec s_{m_i} entropie partielle massique du constituant i .

L'équation (20) devient alors :

$$\sigma_{tr} = \vec{J}'_q \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \sum_i \rho_i \vec{\theta}_i \vec{A}_i \geq 0$$

■ La **production d'entropie due à la diffusion** σ_{diff} est donc égale au produit formé par le flux de diffusion barycentrique :

$$\vec{J}_i = \rho_i \vec{\theta}_i \quad \text{ou} \quad \vec{J}_i = M_i C_i \vec{\theta}_i$$

et la force \vec{A}_i/T :

$$\sigma_{diff} = \frac{1}{T} \sum_i \vec{J}_i \vec{A}_i \geq 0 \quad (22)$$

En l'absence de force externe et à température constante :

$$\vec{A}_i = - (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_i)_{T,p}$$

et la relation de Gibbs-Duhem (13) devient :

$$\sum_i C_i \vec{A}_i = 0 \quad (23)$$

2.2.1.3 Équilibres de diffusion dans les systèmes isothermes

À l'équilibre, la production d'entropie due à la diffusion devient nulle, donc $\vec{A}_i = 0$. On déduit de l'équation (21), qu'à température constante :

$$(\overrightarrow{\text{grad}} \mu_i)_T = M_i \vec{F}_i$$

Si, de plus, les forces extérieures agissant sur le système sont nulles, on obtient la simple condition :

$$\overrightarrow{\text{grad}} \mu_i = 0$$

Par exemple, dans le champ de gravitation on a $\vec{F}_i = g$, g étant l'accélération de la pesanteur. Si l'on désigne l'axe vertical par z :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial z} = M_i g$$

et en intégrant, on obtient :

$$\mu_i(z) - \mu_i(0) = M_i g z$$

La relation de Gibbs-Duhem et forme locale (13) s'écrit à température constante :

$$\overrightarrow{\text{grad}} p = \sum_i C_i (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_i)_T$$

et sous l'influence de la pesanteur :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \sum_i C_i \frac{\partial \mu_i}{\partial z} = g \sum_i C_i M_i = g \rho$$

Remarques

- Considérons un mélange de gaz parfaits. On obtient :

$$RT \ln \frac{C_i(z)}{C_i(0)} = M_i g z$$

La concentration C_i augmente d'autant plus avec la profondeur z que la masse molaire M_i est grande.

- Dans le cas de solutions idéales :

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0(T, p) + RT \ln X_i \\ \frac{\partial \mu_i}{\partial z} &= \frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial z} + RT \frac{\partial \ln X_i}{\partial z} = M_i g \end{aligned}$$

avec :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \rho g \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} = v_i^0 = \frac{M_i}{\rho_i^0}$$

il s'ensuit que :

$$M_i g = M_i \frac{\rho}{\rho_i^0} g + RT \frac{\partial \ln X_i}{\partial z}$$

Si le rapport ρ/ρ_i^0 est indépendant de z (ce qui est une bonne approximation pour les fluides non compressibles à des profondeurs limitées), la **formule de sédimentation** de J. Perrin est obtenue par intégration :

$$RT \ln \frac{X_i(z)}{X_i(0)} = M_i g z \left(1 - \frac{\rho}{\rho_i^0} \right)$$

Des relations du même type peuvent être déduites pour un système rotatoire dans lequel les forces centrifuges et les forces de Coriolis agissent sur les constituants. À l'équilibre mécanique, le terme $(\overrightarrow{\text{grad}} \mu_i)_T$ contient maintenant une contribution proportionnelle au gradient de pression provoqué par les forces extérieures.

2.2.1.4 Interface de Matano

Dans la pratique, on ne peut pas mesurer un flux de diffusion barycentrique de centre molaire. Lors de l'étude d'un couple de diffusion AB , on choisit comme origine l'interface de Matano dont la position est définie par l'égalité des deux aires de la figure 4. Le flux de diffusion d'une espèce i référé à la vitesse de cette interface \vec{v}_m est égal à :

$$\vec{J}_i^0 = C_i (\vec{v}_i - \vec{v}_m)$$

Les équations suivantes s'appliquent ($T, p = Cte$) :

$$\sum_i \vec{J}_i^0 \vec{v}_i = 0$$

et :

$$T \sigma_{\text{diff}} = - \sum_i \vec{J}_i^0 \overrightarrow{\text{grad}} \mu_i$$

À l'aide de l'équation (18), on peut écrire que :

$$\vec{J}_i^0 = \vec{J}_i^* + C_i (\vec{v}_i^* - \vec{v}_m)$$

$C_i (\vec{v}_i^* - \vec{v}_m)$ est le flux de convection qui représente le déplacement du centre molaire par rapport à l'interface de Matano.

L'expérience montre que, en général, \vec{v}_m peut être négligé (l'interface de Matano reste fixe), car la variation de volume du couple de diffusion est très faible. En conséquence :

$$\vec{J}_i^0 \approx C_i \vec{v}_i$$

2.2.1.5 Lois de Fick

L'expérience a prouvé que la loi de transfert par diffusion est de la forme :

$$\vec{J} = - D \overrightarrow{\text{grad}} C \quad (\text{première loi de Fick})$$

Le coefficient de diffusion D peut dépendre de la température, de la pression et de la concentration.

Pour établir les variations de concentration avec le temps, on applique l'équation (5) avec $\sigma_x = 0$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} (D \overrightarrow{\text{grad}} C)$$

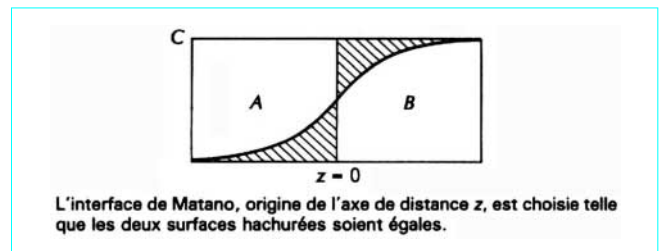


Figure 4 – Profil de concentration C dans un couple de diffusion

Dans le cas d'une diffusion unidimensionnelle avec $D = Cte$, on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{deuxième loi de Fick})$$

En effet, dans un système à deux composantes, la production d'entropie est égale à [équation (22)] :

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{1}{T} (C_1 \vec{\theta}_1 \vec{A}_1 + C_2 \vec{\theta}_2 \vec{A}_2) \geq 0$$

En introduisant les équations (6) et (23), on a :

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{C_1 M_1}{C_2 M_2} \right) C_1 \vec{\theta}_1 \vec{A}_1 \geq 0$$

On s'attend à ce que le flux soit proportionnel à l'affinité tant que A_1 reste petit, le coefficient de proportionnalité étant le coefficient phénoménologique $L_{11} \gg L_{12}$:

$$\vec{J}_1 = \left(1 + \frac{C_1 M_1}{C_2 M_2} \right) C_1 \vec{\theta}_1 = L_{11} \vec{A}_1$$

Si $C_1 M_1$ (soluté) $\ll C_2 M_2$ (solvant) :

$$C_1 \vec{\theta}_1 = -L_{11} (\text{grad } \mu_1)_T$$

et pour des solutions idéales :

$$C_1 \vec{\theta}_1 = -\frac{L_{11} RT}{C_1} \text{grad } C_1$$

Cette formule s'identifie avec la première loi de Fick :

$$\vec{J}_1 = C_1 \vec{\theta}_1 = -D_1 \text{grad } C_1$$

avec :

$$D_1 = \frac{L_{11} RT}{C_1}$$

2.2.1.6 Diffusion dans les solides

2.2.1.6.1 Autodiffusion

L'autodiffusion est le déplacement aléatoire des atomes dans un métal pur en l'absence de gradient de potentiel chimique. L'utilisation de traceurs radioactifs permet de visualiser ces mouvements.

Le flux de diffusion \vec{J} est alors relié au gradient de concentration en traceur par la loi de Fick :

$$\vec{J} = -D^* \frac{\partial C^*}{\partial z}$$

D^* est appelé **coefficient d'autodiffusion**.

On peut aussi définir des coefficients d'autodiffusion dans les solutions binaires AB : par exemple, $D_A^{*(AB)}$ est le coefficient d'autodiffusion de A dans AB .

2.2.1.6.2 Diffusion chimique

Elle correspond au phénomène de déplacements atomiques dans une solution soumise à un gradient de potentiel chimique. Il est possible de définir une loi de type Fick ; elle fait intervenir les **coefficients de diffusion intrinsèques** D_A et D_B , si l'on se réfère aux vitesses

molaires moyennes, ou les **coefficients d'interdiffusion** (ou **coefficients de diffusion pratiques**) \tilde{D} , si l'on se réfère à l'interface de Matano.

$$\vec{J}_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \text{et} \quad \vec{J}_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial z}$$

$$\vec{J}_A^0 = -\tilde{D}_A \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \text{et} \quad \vec{J}_B^0 = -\tilde{D}_B \frac{\partial C_B}{\partial z}$$

Le coefficient de diffusion peut devenir négatif dans certains cas, la diffusion se produisant alors contre le gradient de concentration. On peut montrer que la condition $D_A < 0$ équivaut à :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X_A^2} < 0$$

avec G enthalpie libre,

relation vérifiée à l'intérieur de la **courbe spinodale** (région instable d'une lacune de miscibilité).

2.2.1.6.3 Diffusion dans les solutions solides binaires

Dans une solution solide de substitution, les lacunes réticulaires sont à l'origine du processus diffusionnel. Les déplacements atome-lacune permettent de définir dans une solution AB trois types de flux de diffusion \vec{J}_A , \vec{J}_B et \vec{J}_L , correspondant respectivement aux flux d'atomes et de lacunes, avec :

$$\vec{J}_A + \vec{J}_B + \vec{J}_L = 0$$

La vitesse molaire moyenne prend l'expression suivante :

$$\vec{v}^* = \frac{C_A \vec{v}_A + C_B \vec{v}_B + C_L \vec{v}_L}{C}$$

La production d'entropie équivaut à :

$$-T \sigma_{\text{diff}} = \vec{J}_A \text{grad } (\mu_A - \mu_L) + \vec{J}_B \text{grad } (\mu_B - \mu_L)$$

En tenant compte de :

$$\sum_i C_i \vec{A}_i = 0$$

et en posant

$$\mu_L = 0$$

en tout point du réseau en équilibre thermique à T , les relations entre les flux et les forces deviennent :

$$\vec{J}_A = - \left(L_{AA} - L_{AB} \frac{C_A}{C_B} \right) \text{grad } \mu_A \quad (24)$$

$$\vec{J}_B = - \left(L_{BB} - L_{AB} \frac{C_B}{C_A} \right) \text{grad } \mu_B$$

Par ailleurs :

$$(\text{grad } \mu_A)_T = \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

et

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln C_A + RT \ln \gamma_A$$

γ_A étant le coefficient d'activité de l'élément A .

Il s'ensuit que :

$$\vec{J}_A = - \left(L_{AA} - L_{AB} \frac{C_A}{C_B} \right) \frac{RT}{C_A} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln C_A} \right) \text{grad } C_A \quad (25)$$

$\alpha = 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C}$ facteur thermodynamique.

Cette équation montre que :

$$D_A = RT \left(\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{AB}}{C_B} \right) \alpha_A$$

$$D_B = RT \left(\frac{L_{BB}}{C_B} - \frac{L_{BA}}{C_A} \right) \alpha_B$$

Ainsi, le coefficient de diffusion intrinsèque est le produit d'un coefficient d'autodiffusion, qui représente la mobilité atomique, par un facteur thermodynamique, qui traduit la force motrice.

Si les coefficients $L_{AB} = L_{BA}$ sont petits par rapport à L_{AA} et L_{BB} , on peut écrire :

$$D_A = \frac{RTL_{AA}}{C_A} \alpha_A \text{ et } D_B = \frac{RTL_{BB}}{C_B} \alpha_B$$

Quand on fait diffuser l'isotope A^* radioactif dans un alliage AB homogène :

$$\alpha_A = \alpha_B = 1 \text{ car } \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C} = 0$$

Il vient :

$$D_A^{*(AB)} = \frac{RTL_{AA}}{C_A} = \frac{D_A}{\alpha_A}$$

$$D_B^{*(AB)} = \frac{RTL_{BB}}{C_B} = \frac{D_B}{\alpha_B}$$

Le coefficient d'interdiffusion n'est pas spécifique d'un constituant :

$$\tilde{D}_A = \tilde{D}_B = \tilde{D} = X_B D_A + X_A D_B$$

$$\tilde{D} = C_B v_B D_A^{*(AB)} \alpha_A + C_A v_A D_B^{*(AB)} \alpha_B$$

Dans l'approximation du volume de mélange nul, on a :

$$v_A = v_A^0 \text{ et } v_B = v_B^0$$

avec v_A^0 et v_B^0 volumes des corps purs A et B .

Si $v_A^0 = v_B^0$ et $\alpha_A = \alpha_B$, l'expression précédente devient :

$$\tilde{D} = \left[X_B D_A^{*(AB)} + X_A D_B^{*(AB)} \right] \alpha_A$$

Il s'avère que cette **relation de Darken** s'applique correctement aux quelques systèmes étudiés [11].

2.2.1.7 Diffusion dans les liquides

Un liquide peut être considéré comme un ensemble d'atomes et de *trous* dont les volumes sont voisins de ceux des atomes. L'ensemble des espèces chimiques et des trous constitue des espèces généralisées. La vitesse de référence choisie est une vitesse de centre molaire d'espèces généralisées définie comme suit :

$$\vec{v}^* = \frac{\sum_{i=1}^m C_i \vec{v}_i}{\sum_i C_i}$$

où i désigne une espèce généralisée et m le nombre d'espèces différentes.

Les relations suivantes s'appliquent :

$$\vec{J}_i = C_i (\vec{v}_i - \vec{v}^*) \text{ d'après (18)}$$

$$\sum_i \vec{J}_i \neq 0$$

$$\sum_i C_i \vec{\text{grad}} \mu_i = 0 \text{ d'après (23)}$$

■ Diffusion dans les solutions liquides binaires

Les formules suivantes, établies dans le cas des solides, peuvent être appliquées en considérant que, à l'équilibre thermique, les potentiels chimiques des trous sont nuls :

$$-T\sigma_{\text{diff}} = \vec{J}_A \vec{\text{grad}} \mu_A + \vec{J}_B \vec{\text{grad}} \mu_B$$

$$\vec{J}_A = -L_{AA} \vec{\text{grad}} \mu_A - L_{AB} \vec{\text{grad}} \mu_B$$

$$\vec{J}_B = -L_{BA} \vec{\text{grad}} \mu_A - L_{BB} \vec{\text{grad}} \mu_B$$

Si $L_{AB} = L_{BA} \ll L_{AA}$ et L_{BB} :

$$\vec{J}_A = -L_{AA} \vec{\text{grad}} \mu_A$$

$$\vec{J}_B = -L_{BB} \vec{\text{grad}} \mu_B$$

L'application du même développement que pour la diffusion dans les solides (§ 2.2.1.6) permet de relier les coefficients intrinsèques D_A et D_B aux coefficients d'autodiffusion par :

$$D_A = D_A^{*(AB)} \alpha_A \text{ et } D_B = D_B^{*(AB)} \alpha_B$$

Dans le référentiel de Fick, la relation suivante entre les flux subsiste pour la diffusion dans le mélange liquide :

$$\vec{J}_A^0 v_A + \vec{J}_B^0 v_B = 0$$

Le volume partiel présente ici le volume occupé par l'atome auquel est associé un certain volume de trous.

Finalement, on peut appliquer la **relation de Darken** dans l'approximation $v_B = v_A = v_A^0 = v_B^0$:

$$\tilde{D} = \left[X_B D_A^{*(AB)} + X_A D_B^{*(AB)} \right] \alpha_A$$

Une anomalie du comportement thermodynamique, que traduit la fonction α , se répercute dans le comportement du système par l'intermédiaire de la diffusion chimique.

2.2.2 Conduction thermique

La production d'entropie dans un système en équilibre mécanique, dans lequel il n'y a ni gradient de potentiel chimique ni réaction chimique, est donné par l'équation (20) :

$$\sigma_{\text{th}} = \vec{J}'_q \vec{\text{grad}} \frac{1}{T} = -\vec{J}'_q \frac{\vec{\text{grad}} T}{T^2} \quad (26)$$

avec \vec{J}'_q flux de chaleur réduit,

$\frac{\vec{\text{grad}} T}{T^2}$ force.

L'équation phénoménologique s'écrit :

$$\vec{J}'_q = -L_{qq} \frac{\vec{\text{grad}} T}{T^2}$$

Le coefficient L_{qq} est lié au **tenseur conductivité thermique** λ par l'équation :

$$\lambda = \frac{L_{qq}}{T^2}$$

On en tire la **loi de Fourier**, car, en l'absence de diffusion, $\vec{J}'_q = \vec{J}_q$:

$$\vec{J}_q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$$

Le tenseur λ est de la forme :

$$\lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & 0 \\ -\lambda_{xy} & \lambda_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz} \end{bmatrix}$$

Pour les cristaux cubiques et les corps isotropes, λ se réduit à un scalaire.

Le bilan de l'énergie interne est donné par :

$$\rho \frac{du}{dt} = -\text{div} \vec{J}'_q$$

ou :

$$\rho c_V \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T$$

avec Δ opérateur laplacien,

c_V capacité thermique à volume constant.

Cette dernière équation est connue sous le nom d'**équation différentielle de Fourier**.

2.2.3 Thermodiffusion

La thermodiffusion est l'ensemble des effets croisés résultant d'un couplage entre les phénomènes de la conduction thermique et de la diffusion, en l'absence de force extérieure et de réaction chimique. La production d'entropie a pour expression [équations (26) et (22)] :

$$\sigma = -\vec{J}'_q \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T^2} - \sum_i \vec{J}_i \frac{[\overrightarrow{\text{grad}} \mu_i]_{T,p}}{T}$$

Les flux de diffusion \vec{J}_i sont définis en utilisant comme référence la vitesse barycentrique.

Dans le cas d'un système binaire AB solide ou liquide, la production d'entropie devient :

$$\sigma = -\vec{J}'_q \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T^2} - \frac{\vec{J}_A}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_A - \frac{\vec{J}_B}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_B$$

Les équations phénoménologiques sont, en négligeant les termes croisés L_{AB} et L_{BA} :

$$\vec{J}'_q = -L_{qq} \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T^2} - \frac{L_{qA}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_A - \frac{L_{qB}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_B \quad (27)$$

$$\left. \begin{aligned} \vec{J}_A &= -L_{Aq} \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T^2} - \frac{L_{AA}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_A \\ \vec{J}_B &= -L_{Bq} \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T^2} - \frac{L_{BB}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_B \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

D'après la règle d'Onsager, on a :

$$L_{qA} = L_{Aq} \text{ et } L_{qB} = L_{Bq}$$

En l'absence de gradient de température, il vient :

$$\begin{aligned} \vec{J}'_q &= -\frac{L_{qA}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_A - \frac{L_{qB}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_B \\ \vec{J}_A &= -\frac{L_{AA}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_A \\ \vec{J}_B &= -\frac{L_{BB}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_B \end{aligned}$$

Il s'ensuit :

$$\vec{J}'_q = \frac{L_{qA}}{L_{AA}} \vec{J}_A + \frac{L_{qB}}{L_{BB}} \vec{J}_B = q_A^* \vec{J}_A + q_B^* \vec{J}_B$$

avec q^* chaleur de transport réduite.

D'une manière générale :

$$\vec{J}'_q = \sum_i q_i^* \vec{J}_i \text{ pour } \overrightarrow{\text{grad}} T = 0$$

2.2.3.1 Effet Soret

Si un système fluide binaire initialement homogène est soumis à un gradient thermique, des flux de diffusion de A et de B vont se développer jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire pour lequel \vec{J}_A et \vec{J}_B deviendront nuls. On en déduit à l'aide de la relation (23) que :

$$C_A q_A^* + C_B q_B^* = 0$$

Les équations (24), (25) et (28) montrent que :

$$\overrightarrow{\text{grad}} \mu_A = \frac{RT}{C_A} \alpha_A \overrightarrow{\text{grad}} C_A = -q_A^* \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T}$$

Le **coefficient de Soret** S_T est souvent défini comme :

$$S_T = -\frac{\overrightarrow{\text{grad}} C_A}{\overrightarrow{\text{grad}} T} = \frac{q_A^* C_A}{RT^2 \alpha_A}$$

Il exprime le gradient de concentration stationnaire auquel aboutit la diffusion thermique pour un gradient de température donné. L'évolution vers l'état stationnaire obéit à une loi exponentielle.

Par ailleurs, d'après la relation entre q_A^* et q_B^* donnée au début de ce paragraphe :

$$\frac{\overrightarrow{\text{grad}} C_A / \overrightarrow{\text{grad}} T}{\overrightarrow{\text{grad}} C_B / \overrightarrow{\text{grad}} T} = -\frac{\alpha_B}{\alpha_A}$$

Dans le cas d'une solution diluée de B dans A :

$$\alpha_B = \alpha_A = 1$$

et :

$$S_T = \frac{\overrightarrow{\text{grad}} C_B}{\overrightarrow{\text{grad}} T}$$

Il existe une autre définition du coefficient de Soret :

$$S_T = \frac{\overrightarrow{\text{grad}} C_A}{C_A C_B \overrightarrow{\text{grad}} T}$$

Son ordre de grandeur est de 10^{-3} à 10^{-5} K^{-1} pour les gaz ainsi que pour les liquides. Dans l'étude expérimentale, la difficulté principale consiste à éviter les erreurs causées par les phénomènes convectifs, ce qui est facilité par l'absence de gravité.

On peut se servir de cet effet pour séparer les constituants d'un mélange (par exemple, séparation des isotopes).

2.2.3.2 Effet Dufour

À l'inverse de l'effet Soret, si un gradient de potentiel chimique est maintenu constant dans un système initialement isotherme, il en résulte un flux thermique qui impose un gradient de température permanent lorsque l'état stationnaire est atteint.

La condition $\vec{J}'_q = 0$ [équation (27)] conduit finalement à :

$$\frac{1}{T} (q_B^* D_B - q_A^* D_A) \overrightarrow{\text{grad}} C_A = \lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$$

D'où le coefficient de Dufour :

$$S_D = \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{\overrightarrow{\text{grad}} C_A} = \frac{q_B^* D_B - q_A^* D_A}{\lambda T}$$

L'effet Dufour se manifeste lors du mélange par diffusion de deux gaz ; sa mesure est délicate car il est impossible de réaliser un état stationnaire par maintien d'un gradient de concentration constant ; le processus tend obligatoirement vers un état d'équilibre. Toutefois, au cours de l'évolution, la différence de température passe par un maximum que l'on détermine expérimentalement (il est de l'ordre de 1 K dans les gaz) pour en déduire le coefficient de Dufour.

2.2.4 Flux visqueux

Considérons un fluide isotrope à un seul constituant en l'absence de force extérieure et de réaction chimique. Le bilan d'impulsion [équation (11)] se simplifie à :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = - \text{div } \mathbf{p}$$

Par substitution [(3) (chapitre III)] :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = - \overrightarrow{\text{grad}} p + \eta \Delta \vec{v} + \left(\frac{1}{3} \eta + \eta_V\right) \overrightarrow{\text{grad}} \text{div } \vec{v}$$

avec η viscosité dynamique et η_V viscosité de volume.

Si la pression ne dépend que de la masse volumique dans des conditions isothermes ou isentropiques (domaine de validité de l'hydrodynamique classique), la dernière relation représente l'équation de Navier-Stokes.

L'hypothèse supplémentaire $\text{div } \vec{v} = 0$ conduit à :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = - \overrightarrow{\text{grad}} p + \eta \Delta \vec{v}$$

valable pour un fluide non compressible.

L'équation d'Euler s'applique à un liquide sans friction interne :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = - \overrightarrow{\text{grad}} p$$

Il n'y a pas de couplage possible entre les phénomènes de friction interne et les phénomènes de transport ou les réactions chimiques.

2.2.5 Phénomènes électriques

Les équations générales s'appliquent aussi au cas où un champ électrique stationnaire intervient. Il est cependant préférable d'étudier l'ensemble des phénomènes électriques en partant des équations du champ électromagnétique de Maxwell :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\text{div}} \vec{D} &= \rho z \\ \overrightarrow{\text{div}} \vec{B} &= 0 \\ \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} - c \text{rot } \vec{H} &= - \vec{I} \\ \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + c \text{rot } \vec{E} &= 0 \end{aligned}$$

- avec \vec{E} champ électrique,
- \vec{H} champ magnétique,
- \vec{B} induction magnétique,
- \vec{I} densité de courant électrique,
- \vec{D} déplacement ou induction électrique,
- z charge électrique par unité de masse,
- c vitesse de la lumière dans le vide,
- ρ masse volumique.

2.2.5.1 Bilans des masses. Bilan de la charge

Le champ électromagnétique ne porte pas atteinte à la validité de la loi de conservation de la masse ; l'équation (7) reste valable. Il s'y ajoute la loi de conservation de la charge totale, celle-ci étant définie par l'équation :

$$z = \frac{1}{\rho} \sum_j \rho_j z_j = \sum_j N_j z_j$$

- avec z_j charge du constituant j par unité de masse,
- N_j fraction massique.

Le flux de charge n'est autre que la densité de courant électrique. Comme il n'y a pas de source de charge, l'équation du bilan local (5) s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho z)}{\partial t} = - \text{div } \vec{I}$$

avec
$$\vec{I} = \sum_j \rho_j z_j \vec{v}_j$$

En introduisant la vitesse barycentrique \vec{v} et les flux diffusifs \vec{J}_j [équation (6)] :

$$\vec{I} = \rho z \vec{v} + \sum_j z_j \vec{J}_j = \rho z \vec{v} + \vec{i} \tag{29}$$

Comme les autres flux étudiés, la densité de courant électrique se décompose en une contribution convective, due au mouvement barycentrique, et en une contribution conductive, causée par les mouvements relatifs des constituants. On en déduit pour le bilan barycentrique de la charge :

$$\rho \frac{\partial z}{\partial t} = - \text{div } \vec{i}$$

2.2.5.2 Bilan d'impulsion. Forces de Lorentz

Le **bilan local d'impulsion du champ électromagnétique** est obtenu à partir des équations de Maxwell, en négligeant les phénomènes de polarisation [(3) (chapitre VII)] :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E} \wedge \vec{B}}{\partial t} = \overrightarrow{\text{div}} [\vec{E} \vec{E} + \vec{B} \vec{B} - \frac{1}{2} (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) U] - \rho z \vec{E} - \frac{1}{c} \vec{I} \wedge \vec{B} \quad (30)$$

où $\mathbf{T} = \vec{E} \vec{E} + \vec{B} \vec{B} - \frac{1}{2} (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) U$ équivaut au tenseur de Maxwell, U représente la matrice unité et \wedge le produit vectoriel de deux tenseurs.

Le **bilan local d'impulsion d'un système matériel**, placé dans un champ électromagnétique, est décrit par l'équation (12) dans laquelle :

$$\vec{F}_j = z_j (\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_j \wedge \vec{B})$$

Cette dernière expression représente la **force de Lorentz** agissant sur l'unité de masse du constituant j de sorte que :

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = - \overrightarrow{\text{div}} (\rho \vec{v} \vec{v} + \mathbf{p}) + \rho z \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{I} \wedge \vec{B} \quad (31)$$

Son bilan barycentrique est donné par :

$$\rho \frac{d \vec{v}}{dt} = - \overrightarrow{\text{div}} \mathbf{p} + \sum \rho_j \vec{F}_j \quad (32)$$

En utilisant l'équation (29) on peut aussi écrire :

$$\rho \frac{d \vec{v}}{dt} = - \overrightarrow{\text{div}} \mathbf{p} + \rho z (\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \wedge \vec{B}) + \frac{1}{c} \vec{I} \wedge \vec{B}$$

La loi de conservation d'impulsion s'applique seule à l'ensemble formé par le système matériel et le champ électromagnétique, car les termes de source ne s'annulent que lors de la sommation des équations (30) et (31). Le bilan local de l'ensemble est alors donné par :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v} + \frac{1}{c} \vec{E} \wedge \vec{B}) = - \overrightarrow{\text{div}} (\rho \vec{v} \vec{v} + \mathbf{p} - \mathbf{T})$$

2.2.5.3 Bilan d'entropie

Reprenons l'équation (17) en l'absence de réaction chimique et dans un milieu non visqueux ; la production d'entropie est donnée par :

$$\sigma = \vec{J}_q \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} - \sum_j \vec{J}_j \left[\overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_{m_j}}{T} - \frac{z_j}{T} \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_j \wedge \vec{B} \right) \right] \geq 0$$

En introduisant le flux d'entropie :

$$\vec{J}_S = \frac{1}{T} (\vec{J}_q - \sum_j \mu_{m_j} \vec{J}_j)$$

il s'ensuit que :

$$\left. \begin{aligned} T\sigma &= - \vec{J}_S \overrightarrow{\text{grad}} T - \sum_j \vec{J}_j \left[\overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_j} - z_j \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_j \wedge \vec{B} \right) \right] \\ &= - \vec{J}_S \overrightarrow{\text{grad}} T - \sum_j \rho_j (\vec{v}_j - \vec{v}) (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_j} - \vec{F}_j) \end{aligned} \right\} (33)$$

Si le système est en équilibre mécanique, $\frac{d \vec{v}}{dt} = 0$. Des équations (11) et (13), on déduit que :

$$\sum_j \rho_j \left[\overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_j} - z_j \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_j \wedge \vec{B} \right) \right] = - \rho s \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (34)$$

où :

$$\sum \rho_j s_j = \rho s = S_V$$

avec s entropie massique,
 S_V entropie par unité de volume.

À température constante :

$$\sum_j \rho_j \left[(\overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_j})_T - z_j \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_j \wedge \vec{B} \right) \right] = 0$$

Comme dans le cas des phénomènes de diffusion, il s'avère avantageux d'introduire une vitesse de référence arbitraire \vec{v}^a . La production d'entropie devient :

$$T\sigma^a = - \vec{J}_S \overrightarrow{\text{grad}} T - \sum_j \rho_j (\vec{v}_j - \vec{v}^a) (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_j} - \vec{F}_j)$$

À l'aide des équations (33) et (34), on obtient :

$$T(\sigma - \sigma^a) = \rho s (\vec{v} - \vec{v}^a) \overrightarrow{\text{grad}} T$$

et finalement :

$$T\sigma = - [(\vec{J}_S + \rho s (\vec{v} - \vec{v}^a))] \overrightarrow{\text{grad}} T - \sum_j \vec{J}_j^a \left[\overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_j} - z_j \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_j^a \wedge \vec{B} \right) \right] \quad (35)$$

avec $\vec{J}_j^a = \rho_j (\vec{v}_j - \vec{v}^a)$.

Dans le cas où la vitesse de référence est la vitesse barycentrique, l'équation (35) se réduit à l'équation (33).

Il est parfois intéressant de choisir une vitesse de référence qui s'annule. Dans l'étude de la conduction électrique, cette condition est vérifiée fréquemment par la vitesse d'un des constituants, par exemple, le réseau cristallin, formé par les ions positifs dans le cas des métaux, ou le solvant neutre, dans le cas d'une solution électrolytique diluée. En posant $\vec{v}^a = 0$, le terme magnétique dans l'équation (35) disparaît :

$$T\sigma = - (\vec{J}_S + \rho s \vec{v}) \overrightarrow{\text{grad}} T - \sum_j \vec{J}_j^a (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_{m_j} - z_j \vec{E}) \quad (36)$$

Le flux total d'entropie équivaut à :

$$\vec{\Phi}_S = \vec{J}_S + \rho s \vec{v}$$

Considérons le **cas spécial des métaux**. Un métal peut être conçu comme un système binaire dont les constituants sont les ions positifs et les électrons. Les grandeurs caractéristiques des électrons sont repérées par l'indice e . Comme la vitesse du réseau est nulle, l'équation (36) devient :

$$T\sigma = - \vec{\Phi}_S \overrightarrow{\text{grad}} T - \vec{J}_e (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_e - z_e \vec{E})$$

Avec $\vec{I} = z_e \vec{J}_e$, on obtient :

$$T\sigma = - \vec{\Phi}_S \overrightarrow{\text{grad}} T - \vec{I} \left(\overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_e}{z_e} - \vec{E} \right) \quad (37)$$

Cette expression sert de base dans l'étude de la conduction électrique des métaux ; elle s'applique également aux alliages à condition que la diffusion des différents ions soit empêchée.

2.2.5.4 Conduction électrique isotherme

Considérons un corps métallique ou un semi-conducteur à composition constante, dans lequel une température uniforme est maintenue. Dans ces conditions, un seul phénomène irréversible se produit, la conduction électrique. La production d'entropie est égale à :

$$T\sigma = \vec{I} \left(\vec{E} - \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_e}{z_e} \right)$$

d'où l'équation phénoménologique :

$$\vec{I} = \mathbf{R}^{-1} \left(\vec{E} - \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_e}{z_e} \right)$$

\mathbf{R} étant le tenseur résistance électrique. Cette équation n'est autre que la loi d'Ohm.

En l'absence de champ magnétique extérieur, \mathbf{R} dépend uniquement des propriétés de symétrie spatiale du corps étudié. Dans le cas de systèmes isotropes, \mathbf{R} se réduit à un scalaire appelé résistance électrique R .

2.2.5.5 Effets thermoélectriques

2.2.5.5.1 Généralités

Seuls des systèmes isotropes non soumis à des champs magnétiques sont examinés pour décrire l'ensemble des effets thermiques et électriques qui peuvent s'y produire. Les relations phénoménologiques sont, avec $L_{12} = L_{21}$:

$$\left. \begin{aligned} \vec{\Phi}_S &= -L_{11} \overrightarrow{\text{grad}} T - L_{12} \left(\overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_e}{z_e} - \vec{E} \right) \\ \vec{I} &= -L_{21} \overrightarrow{\text{grad}} T - L_{22} \left(\overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_e}{z_e} - \vec{E} \right) \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Introduisons les coefficients suivants en fonctions de L_{11} , L_{12} , et L_{22} .

■ **Résistance électrique :**

$$R = \frac{1}{L_{22}}$$

■ **Conductivité thermique :**

$$\frac{\lambda}{T} = L_{11}$$

λ est la conductivité thermique en l'absence de courant électrique.

■ **Coefficient de Peltier :**

$$\frac{\Pi}{T} = -\frac{L_{12}}{L_{22}}$$

Pour $\overrightarrow{\text{grad}} T = 0$ on a :

$$\frac{L_{12}}{L_{22}} = \left(\frac{\vec{\Phi}_S}{\vec{I}} \right)_T = -\frac{\Pi}{T} \quad \text{[équation (38)]}$$

$\frac{\Pi}{T}$ représente la quantité d'entropie qui est transportée à température constante par unité de courant électrique ; Π correspond donc à la quantité de chaleur transportée dans les mêmes conditions. Ce phénomène est appelé **effet Peltier**.

■ **Pouvoir thermoélectrique :**

$$\varepsilon = -\frac{L_{21}}{L_{22}} = \frac{\Pi}{T}$$

Le coefficient ε détermine le champ électrique engendré par un gradient de température en l'absence d'un courant électrique ; c'est l'**effet Seebeck** observé dans les couples thermoélectriques, c'est le phénomène inverse de l'effet Peltier. Avec ces coefficients, les équations phénoménologiques (38) deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \vec{\Phi}_S &= -\frac{\lambda}{T} \overrightarrow{\text{grad}} T - \frac{\Pi}{T} \vec{I} \\ \vec{E} - \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_e}{z_e} &= \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}} T + R \vec{I} \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

L'expression générale du bilan entropique (16) donne avec (37) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho s}{\partial t} &= -\text{div} \vec{\Phi}_S + \sigma \\ &= -\text{div} \vec{\Phi}_S - \frac{\vec{\Phi}_S \overrightarrow{\text{grad}} T}{T} - \frac{\vec{I} \left(\overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_e}{z_e} - \vec{E} \right)}{T} \end{aligned}$$

À l'aide des relations phénoménologiques et en tenant compte de $\varepsilon = \frac{\Pi}{T}$, on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho s}{\partial t} &= \rho \frac{c_V}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \\ &= \frac{1}{T} \text{div} (\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T) + \frac{\vec{I}}{T} \left(\overrightarrow{\text{grad}} \Pi \right)_T + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} - \frac{\Pi}{T} \right) \frac{\vec{I}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} T + \frac{R \vec{I}^2}{T} \end{aligned}$$

Cette équation contient tous les effets thermiques qui peuvent apparaître :

– la conduction thermique :

$$\frac{1}{T} \text{div} (\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T)$$

– l'effet Peltier :

$$\frac{\vec{I}}{T} \left(\overrightarrow{\text{grad}} \Pi \right)_T$$

– l'effet Thomson :

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} - \frac{\Pi}{T} \right) \frac{\vec{I}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} T$$

– l'effet Joule :

$$\frac{R \vec{I}^2}{T}$$

L'étude expérimentale des effets thermoélectriques est basée sur un assemblage de conducteurs (ou de semi-conducteurs) de natures différentes et dont un exemple est donné figure 5. Il consiste en deux éléments A et B dont les jonctions se trouvent respectivement aux températures T et $T + \Delta T$. Les autres extrémités des fils A sont à la température T^0 . Le lecteur pourra se reporter à l'article *Couples thermoélectriques. Caractéristiques et mesure des températures* [R 2 590] du traité Mesures et Contrôle.

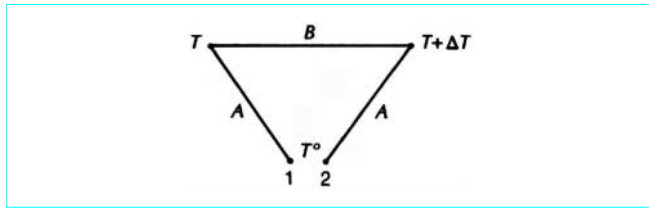


Figure 5 – Circuit thermoélectrique formé de deux conducteurs A et B

2.2.5.5.2 Pouvoir thermoélectrique ou effet Seebeck

Supposons qu'un condensateur soit placé entre les bornes 1 et 2 (figure 5). À l'état stationnaire, en l'absence de courant électrique, la différence de potentiel électrique Δφ entre les plaques du condensateur est donnée par :

$$\Delta\varphi = -\int_1^2 \overrightarrow{\text{grad}} \varphi d\vec{\ell} = \int_1^2 \vec{E} d\vec{\ell} \text{ car } \vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} \varphi$$

$\vec{\ell}$ est le vecteur longueur des conducteurs.

Portons l'équation (39) dans cette relation :

$$\Delta\varphi = \int_1^2 \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_e}{z_e} d\vec{\ell} + \int_1^2 \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}} T d\vec{\ell}$$

La première intégrale du membre de droite s'annule, car $\overrightarrow{\text{grad}} \mu_e = 0$. Le potentiel chimique des électrons dépend de la température, de la pression et de la densité de charges. Dans le cas présent, la température T^0 est constante, la pression est uniforme à l'équilibre mécanique et la densité de charges est la même sur les deux plaques. Par suite :

$$\Delta\varphi = \int_1^2 \varepsilon dT$$

En admettant que ε varie peu avec la température :

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = \varepsilon_A - \varepsilon_B = \varepsilon_{AB}$$

ε_{AB} est le **pouvoir thermoélectrique différentiel** du couple. Il apparaît que la **force thermoélectrique** Δφ (ou différence de potentiel électrique) ne dépend pas du gradient de température à l'intérieur de fils homogènes. Ce phénomène a été découvert par Seebeck.

2.2.5.5.3 Effet Peltier

Imaginons qu'une pile est branchée aux bornes 1 et 2 de la figure 5 et débite une intensité de courant constante. Une production de chaleur en résulte qui est positive dans une jonction et négative dans l'autre ou inversement suivant le sens du courant électrique. La quantité de chaleur absorbée à la jonction la plus froide est appelée **chaleur de Peltier**.

La jonction entre les métaux A et B qui se trouve à la température T peut être représentée par une petite région de volume V limitée par deux sections transversales Ω_A et Ω_B, de telle sorte qu'à l'intérieur de cette région les propriétés du système changent continûment de A à B.

Le bilan d'entropie peut s'écrire comme suit :

$$T \frac{\partial \rho s}{\partial t} = \vec{I} (\overrightarrow{\text{grad}} \Pi)_T + R \vec{I}^2 = \text{div} \Pi \vec{I} + R \vec{I}^2$$

La variation d'entropie par unité de temps dans la jonction tout entière a pour expression, si le courant passe de A à B :

$$T \frac{dS}{dt} = T \int_V \frac{\partial \rho s}{\partial t} dV = -\Pi_A \int_{\Omega_A} \vec{I} d\Omega_A + \Pi_B \int_{\Omega_B} \vec{I} d\Omega_B + \int_V R \vec{I}^2 dV$$

Avec :

$$\int_{\Omega_A} \vec{I} d\Omega_A = \int_{\Omega_B} \vec{I} d\Omega_B = i$$

il vient :

$$T \frac{dS}{dt} = (\Pi_B - \Pi_A) i + \int_V R \vec{I}^2 dV$$

Quand $V \rightarrow 0$, $T \frac{dS}{dt} = (\Pi_B - \Pi_A) i = \Pi_{AB} i$.

Si $\Pi_A > \Pi_B$, le transport d'entropie par le courant électrique entraîne une diminution de l'entropie de la jonction froide qui absorbe de la chaleur pour maintenir sa température constante ; inversement, la jonction chaude, que le courant électrique traverse dans le sens $B \rightarrow A$, dégagera de la chaleur.

Le coefficient Peltier est lié au pouvoir thermoélectrique par la **seconde relation de Thomson** :

$$\varepsilon_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T}$$

2.2.5.5.4 Effet Thomson

Cet effet est créé simultanément avec l'effet Joule, quand un courant électrique traverse un gradient de température. Le **coefficient Thomson** σ_t est défini par l'équation :

$$\sigma_t = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \frac{\Pi}{T} = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \varepsilon$$

C'est la **première relation de Thomson**. Si on l'applique à un couple thermoélectrique, on obtient :

$$\sigma_{t_B} - \sigma_{t_A} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \right) = T \frac{\partial \varepsilon_{AB}}{\partial T}$$

Elle relie les coefficients de Thomson des deux métaux A et B au coefficient de température du pouvoir thermoélectrique ε_{AB}.

2.2.5.6 Effets galvanomagnétiques et thermomagnétiques

2.2.5.6.1 Généralités

Considérons le système précédent sous l'influence d'un champ magnétique externe. Les coefficients λ, Π, ε et R entrent maintenant comme tenseurs dans les équations phénoménologiques (39). Pour simplifier, prenons les courants et les gradients parallèles au plan x, y et le champ magnétique \vec{B}_z parallèle à l'axe z. Les tenseurs ont la forme matricielle :

$$\lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} \\ -\lambda_{xy} & \lambda_{xx} \end{bmatrix} \quad \Pi = \begin{bmatrix} \Pi_{xx} & \Pi_{xy} \\ -\Pi_{xy} & \Pi_{xx} \end{bmatrix}$$

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} \end{bmatrix} \quad R = \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} \\ -R_{xy} & R_{xx} \end{bmatrix}$$

Par ailleurs :

$$T\varepsilon(\vec{B}_z) = \Pi(\vec{B}_z) = \tilde{\Pi}(-\vec{B}_z)$$

$\tilde{\Pi}$ étant la matrice transposée de Π .

Remarques

- On parle d'effets transversaux si le courant primaire est perpendiculaire à l'effet produit et d'effets longitudinaux si les deux ont la même direction.
- L'effet est isotherme si le gradient de température perpendiculaire au courant primaire disparaît et adiabatique si le flux de chaleur perpendiculaire au courant primaire est nul.

2.2.5.6.2 Effets galvanomagnétiques transversaux

Effet Hall isotherme R_i^t

Si le système est soumis à un champ magnétique dans la direction z, un courant électrique dans la direction x engendre un champ électrique dans la direction y.

Définition :

$$R_i^t \equiv \frac{E_y - \frac{1}{z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial y}}{I_x}$$

à condition que $I_y = 0$ et $\overrightarrow{\text{grad}} T = 0$.

Il s'ensuit que :

$$R_i^t = -R_{xy}$$

Effet Hall adiabatique R_a^t

Définition :

$$R_a^t \equiv \frac{E_y - \frac{1}{z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial y}}{I_x}$$

avec $I_y = 0$, $\Phi_{[S]_y} = 0$ et $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$.

On en déduit que :

$$R_a^t = -R_{xy} - \frac{\varepsilon_{xx} \Pi_{xy}}{\lambda_{xx}}$$

Effet Ettingshausen P^t

Définition :

$$P^t \equiv \frac{\partial T / \partial y}{I_x}$$

avec $I_y = 0$, $\Phi_{[S]_y} = 0$ et $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$.

Il s'ensuit que :

$$P^t = -\frac{\Pi_{xy}}{\lambda_{xx}}$$

2.2.5.6.3 Effets galvanomagnétiques longitudinaux

Résistivité électrique isotherme R_i^ℓ

Définition :

$$R_i^\ell \equiv \frac{E_x - \frac{1}{z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial x}}{I_x}$$

quand $I_y = 0$ et $\overrightarrow{\text{grad}} T = 0$.

On obtient :

$$R_i^\ell = R_{xx}$$

Résistivité électrique adiabatique R_a^ℓ

Définition :

$$R_a^\ell \equiv \frac{E_x - \frac{1}{z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial x}}{I_x}$$

quand $I_y = 0$, $\Phi_{[S]_y} = 0$ et $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$.

Il s'ensuit que :

$$R_a^\ell = R_{xx} - \frac{\varepsilon_{xy} \Pi_{xy}}{\lambda_{xx}}$$

2.2.5.6.4 Effets thermomagnétiques transversaux

Effet Righi-Leduc S^t

Un corps isotrope soumis à un champ magnétique dans la direction z et à un gradient de température dans la direction x engendre un flux thermique dans la direction y.

Définition :

$$S^t \equiv \frac{\partial T / \partial y}{\partial T / \partial x}$$

avec $I = 0$ et $\Phi_{[S]_y} = 0$.

On en déduit que :

$$S^t = \frac{\lambda_{xy}}{\lambda_{xx}}$$

Il existe aussi d'autres définitions du coefficient de Righi-Leduc :

$$S^t = \lambda_{xy}$$

ou :

$$S^t = \frac{\lambda_{xy}}{B_z \cdot \lambda_{xx}}$$

Cette dernière tient compte du fait que $\lambda_{xy} / \lambda_{xx}$ varie à peu près linéairement avec l'induction magnétique B_z .

Effet isotherme de Nernst Q_i^t

Définition :

$$Q_i^t \equiv \frac{E_y - \frac{1}{z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial y}}{\partial T / \partial x}$$

avec $I = 0$ et $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$.

On en déduit que :

$$Q_i^t = -\varepsilon_{xy}$$

Effet adiabatique de Nernst Q_a^t

Définition :

$$Q_a^t \equiv \frac{E_y - \frac{1}{z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial y}}{\partial T / \partial x}$$

avec $I = 0$ et $\Phi_{[S]_y} = 0$.

Il s'ensuit que :

$$Q_a^t = -\varepsilon_{xy} + \frac{\varepsilon_{xx}\lambda_{xy}}{\lambda_{xx}}$$

2.2.5.6.5 Effets thermomagnétiques longitudinaux

■ Conductivité thermique isotherme λ_i

Définition :

$$\lambda_i \equiv \frac{-T\Phi_{|S|}}{\partial T / \partial x}$$

à condition que $I = 0$ et $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$.

Il s'ensuit que : $\lambda_i = \lambda_{xx}$.

■ Conductivité thermique adiabatique λ_a

Définition :

$$\lambda_a \equiv \frac{-T\Phi_{|S|}}{\partial T / \partial x}$$

avec $I = 0$ et $\Phi_{|S|_y} = 0$.

Il s'ensuit que :

$$\lambda_a = \lambda_{xx} + \frac{\lambda_{xy}^2}{\lambda_{xx}}$$

■ Effet isotherme de Ettingshausen-Nernst Q_i^ℓ

Définition :

$$Q_i^\ell \equiv \frac{E_x - \frac{1}{z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial y}}{\partial T / \partial x}$$

avec $I = 0$ et $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$.

Il s'ensuit que :

$$Q_i^\ell = \varepsilon_{xx}$$

■ Effet adiabatique de Ettingshausen-Nernst Q_a^ℓ

Définition :

$$Q_a^\ell \equiv \frac{E_x - \frac{1}{z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial y}}{\partial T / \partial x}$$

avec $I = 0$ et $\Phi_{|S|_y} = 0$.

On en déduit que :

$$Q_a^\ell = \varepsilon_{xx} + \frac{\varepsilon_{xy}\lambda_{xy}}{\lambda_{xx}}$$

Seul le coefficient Π_{xx} n'apparaît pas dans ces 12 équations présentées ; il est relié à l'effet Peltier. 6 relations existent entre les différents effets transversaux et longitudinaux :

$$\left. \begin{aligned} R_a^t - R_i^t &= Q_i^\ell P^t \\ R_a^\ell - R_i^\ell &= -Q_i^t P^t \\ Q_a^t - Q_i^t &= Q_i^\ell S^t \\ Q_a^\ell - Q_i^\ell &= -Q_i^t S^t \\ \lambda_a - \lambda_i &= \lambda_i (S^t)^2 \end{aligned} \right\} \quad \text{(relations de Heulinger)}$$

$$TQ_i^t = \lambda_i P^t \quad \text{(relation de Bridgman)}$$

2.3 Systèmes discontinus

Les processus de transport entre deux systèmes ouverts entre eux, mais fermés vis-à-vis de l'extérieur, seront traités en vue d'une explication de phénomènes tels que la différence de pression thermomoléculaire, les effets thermomécaniques et électrocinétiques.

2.3.1 Bilan d'énergie dans les systèmes ouverts

Considérons une phase homogène α vers laquelle ou de laquelle il y a transfert de matière. Les équations suivantes s'appliquent :

$$dU^\alpha = dQ'^\alpha - p^\alpha dV^\alpha$$

$$dH^\alpha = dQ'^\alpha + V^\alpha dp^\alpha$$

où dQ'^α représente le gain d'énergie dû au transfert de chaleur et de matière.

U est l'énergie interne et H l'enthalpie.

Pour une deuxième phase homogène β en contact avec α , les mêmes équations à l'indice près sont valables, de sorte que pour le système total :

$$dU^{\alpha\beta} = dQ'^\alpha + dQ'^\beta - p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta \quad (40)$$

Puisque le système $\alpha\beta$ est fermé :

$$dQ'^\alpha + dQ'^\beta = d_e Q'^\alpha + d_e Q'^\beta$$

$d_e Q'^\alpha$ et $d_e Q'^\beta$ sont les quantités d'énergie reçues par α et β de l'environnement du système. En fait :

$$dQ'^\alpha = d_e Q'^\alpha + d_i Q'^\alpha \quad \text{et} \quad dQ'^\beta = d_e Q'^\beta + d_i Q'^\beta$$

avec $d_i Q'^\alpha$ transfert d'énergie de β vers α ,

$d_i Q'^\beta$ transfert d'énergie de α vers β .

On en déduit que :

$$d_i Q'^\alpha = -d_i Q'^\beta$$

Si des réactions chimiques ρ ont lieu dans la phase α avec transfert de matière (des réactants, des produits ou des constituants inertes) :

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_j \mu_j^\alpha d_e n_j^\alpha - \sum_\rho A_\rho^\alpha d\xi_\rho^\alpha$$

$d_e n_j^\alpha$ représente le nombre de moles de j qui entrent dans la phase α durant dt . Il s'ensuit :

$$dS^\alpha = \frac{d_e Q'^\alpha}{T^\alpha} + \frac{d_i Q'^\alpha}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\alpha} \sum_j \mu_j^\alpha d_e n_j^\alpha + \frac{1}{T^\alpha} \sum_\rho A_\rho^\alpha d\xi_\rho^\alpha$$

2.3.2 Production d'entropie

En liaison avec l'expression similaire pour dS^β , il vient :

$$dS^{\alpha\beta} = \underbrace{\frac{d_e Q'^\alpha}{T^\alpha} + \frac{d_e Q'^\beta}{T^\beta}}_{d_e S^{\alpha\beta}} + \underbrace{\left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) d_i Q'^\alpha - \sum_j \left(\frac{\mu_j^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_j^\beta}{T^\beta} \right) d_e n_j^\alpha + \sum_\rho \frac{A_\rho^\alpha d\xi_\rho^\alpha}{T^\alpha} + \sum_\rho \frac{A_\rho^\beta d\xi_\rho^\beta}{T^\beta}}_{d_i S^{\alpha\beta}}$$

La contribution entropique à $d_i S^{\alpha\beta}$, due aux phénomènes de transport entre α et β , est égale à :

$$d_i S_{tr}^{\alpha\beta} = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) d_i Q'^\alpha - \sum_j \left(\frac{\mu_j^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_j^\beta}{T^\beta} \right) d_e n_j^\alpha \geq 0$$

Le gain énergétique $d_i Q'^\alpha$ est la somme de la chaleur reçue $d_i Q^\alpha$ et de l'énergie e^* accompagnant le transfert de matière de β à α :

$$d_i Q'^\alpha = d_i Q^\alpha + \sum_j e^* n_j^\alpha d_e n_j^\alpha$$

De même :

$$d_i Q'^\beta = d_i Q^\beta + \sum_j e^* n_j^\beta d_e n_j^\beta$$

Avec :

$$d_i Q^\beta = -d_i Q^\alpha \text{ et } e^* n_j^\alpha = e^* n_j^\beta$$

il vient :

$$d_i S_{tr}^{\alpha\beta} = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) d_i Q^\alpha + \sum_j \left(\frac{e^* n_j^\alpha - \mu_j^\alpha}{T^\alpha} - \frac{e^* n_j^\beta - \mu_j^\beta}{T^\beta} \right) d_e n_j^\alpha \geq 0 \quad (41)$$

La production d'entropie $d_i S_{tr}^{\alpha\beta}$ lors de phénomènes de transport se compose, d'une part, de la production due au flux de chaleur $d_i Q^\alpha$ sous la force $\left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right)$ et, d'autre part, de la somme des productions issues du flux de matière $d_e n_j^\alpha$ sous les forces :

$$\left(\frac{e^* n_j^\alpha - \mu_j^\alpha}{T^\alpha} - \frac{e^* n_j^\beta - \mu_j^\beta}{T^\beta} \right)$$

Considérons le cas particulier où les phases α et β contiennent **un seul constituant** avec :

$$\Delta T = T^\alpha - T^\beta \ll T^\alpha \text{ ou } T^\beta$$

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta$$

On déduit de l'équation (41) :

$$\frac{d_i S_{tr}^{\alpha\beta}}{dt} = -\frac{\Delta T}{T^{\alpha 2}} \frac{d_i Q^\alpha}{dt} - \frac{\Delta T}{T^{\alpha 2}} e^* n^\alpha \frac{d_e n^\alpha}{dt} - \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) \frac{d_e n^\alpha}{dt}$$

Par ailleurs :

$$\Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu}{T} \Delta T + \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial p} \Delta p = -\frac{h^\alpha}{T^{\alpha 2}} \Delta T + \frac{v^\alpha}{T^\alpha} \Delta p$$

finalement :

$$d_i S_{tr}^{\alpha\beta} = -\frac{\Delta T}{T^{\alpha 2}} \left[\frac{d_i Q^\alpha}{dt} + (e^* n^\alpha - h^\alpha) \frac{d_e n^\alpha}{dt} \right] - \frac{v^\alpha \Delta p}{T^\alpha} \frac{d_e n^\alpha}{dt}$$

La différence $(e^* n^\alpha - h^\alpha) = q^{*\alpha}$ représente la chaleur transmise par mole.

h étant l'enthalpie molaire et v le volume molaire.

Définissons le **flux thermique global** par :

$$\left. \begin{aligned} J_{th}^\alpha &= \frac{d_i Q^\alpha}{dt} + q^{*\alpha} \frac{d_e n^\alpha}{dt} \\ \text{et le flux de matière par :} \\ J_m^\alpha &= \frac{d_e n^\alpha}{dt} \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Il en résulte que :

$$\frac{d_i S_{tr}^{\alpha\beta}}{dt} = -\frac{\Delta T}{T^{\alpha 2}} J_{th}^\alpha - \frac{v^\alpha \Delta p}{T^\alpha} J_m^\alpha$$

Les forces X correspondantes à ces flux sont :

$$X_{th}^\alpha = -\frac{\Delta T}{T^{\alpha 2}} \text{ et } X_m^\alpha = -\frac{v^\alpha \Delta p}{T^\alpha}$$

Les relations phénoménologiques entre les flux et les forces deviennent :

$$\begin{aligned} J_{th}^\alpha &= L_{11} X_{th}^\alpha + L_{12} X_m^\alpha \\ J_m^\alpha &= L_{12} X_{th}^\alpha + L_{22} X_m^\alpha \end{aligned}$$

Remarques

- Il y a un flux thermique même si $\Delta T = 0$:

$$\left(\frac{J_{th}^\alpha}{J_m^\alpha} \right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}$$

Par ailleurs, quand $\Delta T = 0$, $\frac{d_i Q^\alpha}{dt} = 0$,

on obtient à partir des équations (42) :

$$(J_{th}^\alpha)_{\Delta T=0} = q^{*\alpha} (J_m^\alpha)_{\Delta T=0} \quad (43)$$

donc $q^{*\alpha} = \frac{L_{12}}{L_{22}}$.

- Il y a un flux de matière même si $\Delta p = 0$:

$$\left(\frac{J_m^\alpha}{J_{th}^\alpha} \right)_{\Delta p=0} = \frac{L_{12}}{L_{11}}$$

● En ajustant convenablement les différences ΔT et Δp entre les deux phases, un état stationnaire peut être obtenu :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_{J_m^\alpha=0} = -\frac{L_{12}}{L_{22} v^\alpha T^\alpha} = -\frac{q^{*\alpha}}{v^\alpha T^\alpha} \quad (44)$$

Cette dernière équation ressemble à celle de Clapeyron en thermodynamique classique :

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{éq}} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

L'interaction d'un flux de chaleur et de matière donne lieu à des phénomènes de couplage dont les plus importants sont la différence de pression thermomoléculaire et l'effet thermomécanique.

2.3.3 Différence de pression thermomoléculaire

Considérons un système composé de deux récipients qui communiquent par l'intermédiaire d'un capillaire, d'un petit orifice, d'une membrane ou d'un mur poreux. Une différence de pression se développe entre les deux phases à l'état stationnaire, lorsque l'on maintient une différence de température entre elles ; cet effet est appelé différence de pression thermomoléculaire. Il en résulte un flux de chaleur et une production d'entropie.

On parle d'**effet Knudsen** lorsque le système est un gaz et que les récipients sont séparés par des capillaires ou de petites ouvertures. Si le diamètre de l'orifice est faible vis-à-vis du libre parcours moyen des molécules gazeuses, il s'agit d'un *gaz de Knudsen*.

La différence de pression thermomoléculaire intervient aussi dans l'hélium liquide (⁴He) au-dessous du point λ (2,18 K) ; il est alors appelé **effet fontaine** ; le lecteur pourra se reporter à l'article *Thermodynamique physique* [A 224] de ce traité.

Lorsque ce même effet se manifeste entre deux phases liquides ou gazeuses séparées par une membrane, on l'appelle **osmose thermique**. Dans ce cas, le signe Δp pour une valeur donnée de ΔT dépend essentiellement de la nature de la membrane.

Suivant la théorie cinétique des gaz, le nombre de molécules en provenance de la phase α qui passe à travers un orifice est proportionnel à p^α/√T^α ; de la même façon, le nombre de molécules issu de β est proportionnel à p^β/√T^β. À l'état stationnaire :

$$\frac{p^\alpha}{p^\beta} = \sqrt{\frac{T^\alpha}{T^\beta}} \quad \text{(relation de Knudsen)}$$

Sous forme différentielle :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{2} \frac{p}{T} = \frac{R}{2V} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T}$$

V correspond à v^β si ΔT = T^α - T^β et Δp = p^α - p^β.

Donc, suivant l'équation (44) :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{J_m^\alpha=0} = \frac{R}{2v^\beta} = -\frac{q^{*\beta}}{v^\beta T^\beta}$$

et
$$q^{*\beta} = -\frac{RT^\beta}{2}$$

De plus : e^{*α} = e^{*β},
donc q^{*α} = h^β - h^α + q^{*β}.

Dans le cas d'un gaz monoatomique :

$$q^{*\alpha} = \frac{5}{2} R(T^\beta - T^\alpha) - \frac{RT^\beta}{2}$$

$$q^{*\alpha} \approx -\frac{RT^\alpha}{2} \text{ si } \Delta T \text{ est très petit}$$

Il s'ensuit que l'énergie totale de transfert par mole est :

$$e^{*\alpha} = \frac{5}{2} RT^\alpha - \frac{RT^\alpha}{2} = 2 RT^\alpha$$

$$e^{*\beta} = 2 RT^\beta$$

L'énergie de translation par mole est respectivement :

$$e^\alpha = \frac{3}{2} RT^\alpha \quad e^\beta = \frac{3}{2} RT^\beta$$

La différence e^{*} - e = $\frac{RT}{2}$ correspond à l'énergie cinétique additionnelle le long de l'axe de l'orifice ou du capillaire. Les molécules ayant des vitesses élevées ont une chance plus grande de traverser l'ouverture que les molécules lentes.

Si l'ouverture est assez grande pour que le gaz (*gaz de Boyle*) se déplace dans son ensemble, la différence de pression n'est plus maintenue. Un état stationnaire ne s'établit que si :

$$L_{12} = 0 \text{ pour } J_m^\alpha = 0$$

Dans ce cas :

$$q^{*\alpha} = 0 \text{ et } e^{*\alpha} = h^\alpha$$

Entre q^{*α} = - $\frac{RT^\alpha}{2}$ et 0, il y aura des valeurs intermédiaires de la chaleur de transfert qui dépendent du rapport du libre parcours moyen à la dimension de l'orifice ou du capillaire séparant les deux phases.

2.3.4 Effet thermomécanique

Si une différence de pression est maintenue entre deux réservoirs et une température uniforme dans tout le système, on observe un flux de matière d'un réservoir à l'autre et un flux d'énergie associé qui lui est proportionnel. Le flux d'énergie peut être mesuré en déterminant la chaleur nécessaire pour maintenir une température uniforme dans le système. Cet effet est appelé **effet thermomécanique** et caractérisé par [équation (43)] :

$$\left(\frac{J_{th}^\alpha}{J_m^\alpha}\right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} = q^{*\alpha}$$

La relation de réciprocité d'Onsager établit la liaison entre la différence de pression thermomoléculaire et l'effet thermomécanique [équations (43) et (44)].

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{J_m=0} = -\frac{q^*}{VT} = -\frac{1}{VT} \left(\frac{J_{th}}{J_m}\right)_{\Delta T=0}$$

2.3.5 Effets électrocinétiques

Considérons un système constitué de deux récipients qui communiquent par un mur poreux ou un capillaire. Il contient deux phases α et β à température et concentration uniformes, le fluide commun étant une solution ionique. Deux électrodes permettent de maintenir une différence de potentiel électrique :

$$\Delta\varphi = \varphi^\alpha - \varphi^\beta$$

De même, une différence de pression :

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta$$

existe entre les deux phases.

Le bilan d'énergie pour le système αβ fermé est égal à (§ 2.3.1) :

$$dU^{\alpha\beta} = dQ'^{\alpha\beta} - p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta - (\varphi^\alpha - \varphi^\beta) \sum_j z_j \mathcal{F} d_i n_j^\alpha$$

avec z_j \mathcal{F} **charge molaire** de l'espèce j.

Le bilan entropique est :

$$dS^{\alpha\beta} = \frac{dQ'^{\alpha\beta}}{T} - \frac{1}{T} \sum_j (\mu_j^\alpha - \mu_j^\beta) d_e n_j^\alpha - \frac{\varphi^\alpha - \varphi^\beta}{T} \sum_j z_j \mathcal{F} d_e n_j^\alpha$$

Les deux termes de droite correspondent à la production d'entropie due aux phénomènes de transport.

Par ailleurs :

$$\mu_j^\alpha - \mu_j^\beta = \Delta\mu_j = \frac{\partial\mu_j}{\partial p} \Delta p = v_j \Delta p$$

avec v_j **volume partiel molaire** de j à la pression moyenne entre p^α et p^β.

Définissons le **flux de matière ou de volume** J^α par :

$$J^\alpha = \sum_j v_j \frac{d_e n_j^\alpha}{dt}$$

et le **courant électrique** I^α dû au transport des charges par :

$$I^\alpha = \mathcal{F} \sum_j z_j \frac{d_e n_j^\alpha}{dt}$$

On obtient :

$$\frac{d_j S_{tr}^{\alpha\beta}}{dt} = -\frac{\Delta p}{T} J^\alpha - \frac{\Delta\varphi}{T} I^\alpha$$

Les forces sont $-\frac{\Delta p}{T}$ et $-\frac{\Delta \varphi}{T}$ et les équations phénoméno-
logiques linéaires deviennent :

$$J^\alpha = -L_{11} \frac{\Delta p}{T} - L_{12} \frac{\Delta \varphi}{T}$$

$$I^\alpha = -L_{12} \frac{\Delta p}{T} - L_{22} \frac{\Delta \varphi}{T}$$

Deux effets irréversibles sont couplés :

- un transport de matière sous l'influence d'une différence de pression ;
- un courant électrique dû à la différence de potentiel électrique.

Plusieurs cas peuvent se présenter.

■ Potentiel d'écoulement

C'est la différence de potentiel par unité de différence de pression à courant électrique nul :

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p}\right)_{I^\alpha=0} = -\frac{L_{12}}{L_{22}}$$

■ L'électro-osmose

Elle se définit comme étant le flux de matière par unité de courant à pression uniforme :

$$\left(\frac{J^\alpha}{I^\alpha}\right)_{\Delta p=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}$$

La **formule de Saxon**, établie à partir de considérations cinétiques, relie ces deux effets :

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p}\right)_{I^\alpha=0} = -\left(\frac{J^\alpha}{I^\alpha}\right)_{\Delta p=0}$$

■ Pression électro-osmotique

Elle correspond à la différence de pression par unité de différence de potentiel lorsque le flux est nul :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta \varphi}\right)_{J^\alpha=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}}$$

■ Courant d'écoulement

Sa définition est la suivante :

$$\left(\frac{I^\alpha}{J^\alpha}\right)_{\Delta \varphi=0} = \frac{L_{12}}{L_{11}}$$

Il s'ensuit que :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta \varphi}\right)_{J^\alpha=0} = -\left(\frac{I^\alpha}{J^\alpha}\right)_{\Delta \varphi=0}$$

ou bien :

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p}\right)_{I^\alpha=0} \left(\frac{\Delta p}{\Delta \varphi}\right)_{J^\alpha=0} = \left(\frac{J^\alpha}{I^\alpha}\right)_{\Delta p=0} \left(\frac{I^\alpha}{J^\alpha}\right)_{\Delta \varphi=0} = \frac{L_{12}^2}{L_{11}L_{22}}$$

Références bibliographiques

- | | | |
|---|---|---|
| <p>[1] DE GROOT (S.R.) et MAZUR (P.). – <i>Non-equilibrium thermodynamics</i>. North Holland (1962).</p> <p>[2] VAN RYSSELBERGHE (P.). – <i>Thermodynamics of irreversible processes</i>. Hermann (1963).</p> <p>[3] MUNSTER (A.). – <i>Thermodynamique des processus irréversibles</i>. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires. PUF (1966).</p> <p>[4] HAASE (R.). – <i>Thermodynamics of irreversible processes</i>. Addison-Wesley (1968).</p> | <p>[5] PRIGOGINE (I.). – <i>Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles</i>. Dunod (1968).</p> <p>[6] GLANSDORFF (P.) et PRIGOGINE (I.). – <i>Structure, stabilité et fluctuations</i>. Masson (1971).</p> <p>[7] CHARTIER (P.), GROSS (M.) et SPIGLER (K.S.). – <i>Application de la thermodynamique du non-équilibre</i>. Hermann (1975).</p> | <p>[8] WISNIEWSKI (S.), STANISZEWSKI (B.) et SZYMANIC (R.). – <i>Thermodynamics of non-equilibrium processes</i>. Reidel (1976).</p> <p>[9] PRIGOGINE (I.). – <i>Physique, temps et devenir</i>. Masson (1980).</p> <p>[10] KREUZER (H. J.). – <i>Non-equilibrium thermodynamics and its statistical foundations</i>. Clarendon (1981).</p> <p>[11] <i>Al-Zn</i>. Acta Metallurgica 7, 86 (1959).</p> |
|---|---|---|