

## Chapitre E-XI

# Thermodynamique des milieux inhomogènes.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site [joelsornette.fr](http://joelsornette.fr)

## RÉSUMÉ :

*En guise d'introduction, on étudie le cas d'école d'un système isolé scindé en deux sous-systèmes homogènes. Si l'écart à l'équilibre est faible, on peut postuler une relation linéaire matricielle entre les dérivées temporelles des écarts des grandeurs extensives avec leurs valeurs à l'équilibre et les affinités, c'est-à-dire les différences des valeurs des grandeurs intensives conjuguées dans les deux sous-systèmes.*

*On démontre dans ce cas, à l'aide d'un postulat de réversibilité temporelle, les relations de réciprocity d'Onsager, c'est-à-dire la symétrie de la matrice introduite ci-dessus.*

*On définit l'équilibre local d'un système isolé inhomogène ; cette fois la relation linéaire matricielle lie les densités de flux de grandeurs extensives et les gradients de grandeurs intensives conjuguées. La généralisation des relations d'Onsager est admise.*

*Comme exemple d'application, on étudie les couplages thermo-électriques ou, pour mieux dire, les différents aspects du couplage thermo-électrique : effets Peltier, Seebeck et Thomson. On montre que le thermocouple permet d'étudier ces effets et de valider toute cette théorie.*

# Table des matières

<b>E-XI Thermodynamique des milieux inhomogènes.</b>	<b>1</b>
1 Système isolé scindé en deux sous-systèmes en équilibre interne. . . . .	5
1.a Rappels. . . . .	5
1.b Approximation linéaire. . . . .	7
1.c Création d'entropie et propriétés de la matrice. . . . .	8
1.d Relations de réciprocity d'Onsager. . . . .	8
1.e Justification des relations de réciprocity. . . . .	9
2 Système inhomogène en équilibre local. . . . .	14
2.a Equilibre local. . . . .	14
2.b Flux et gradients. . . . .	15
2.c Approximation linéaire. . . . .	15
2.d Bilan entropique. . . . .	16
3 Exemple d'application : effets thermo-électriques dans un métal. . . . .	18
3.a Le couplage thermoélectrique. . . . .	18
3.b Léger changement de présentation. . . . .	19
3.c Conductivité électrique. . . . .	21
3.d Conductivité thermique. . . . .	22
3.e Effet Peltier. . . . .	22
3.f Jonction entre deux métaux. . . . .	23
3.g Effet Seebeck. . . . .	24
3.h Thermocouple. . . . .	25
3.i Thermocouple et effet Thomson. . . . .	27

3.j Bilan énergétique. . . . .	28
3.k Effets Peltier, Seebeck et Thomson, trois effets? . . . . .	29
3.l Expérimentation et modélisation . . . . .	29

Il s'agit dans ce chapitre de modéliser l'évolution au cours du temps d'un système hors d'équilibre thermodynamique. Il nécessite des connaissances, toutefois minimales, de thermodynamique statistique (chapitre E-XIII), supposées maîtrisées. Il est aussi la prolongation du chapitre E-X sur les phénomènes diffusifs dont on doit connaître les grandes lignes. Pour l'application aux couplages thermo-électriques, on a besoin de quelques résultats de thermodynamique des particules indiscernables chapitre E-IX dans le paragraphe qui traite du potentiel de contact entre métaux et celui qui le précède (paragraphe 3b et 3a au moment où je rédige).

## 1 Système isolé scindé en deux sous-systèmes en équilibre interne.

Il s'agit ici d'une première étude, un peu artificielle, pour dégager les outils nécessaires à la suite du chapitre.

### 1.a Rappels.

Soit un système isolé mécaniquement, c'est-à-dire indéformable et donc de volume  $V$  constant de sorte qu'il ne puisse pas échanger de travail avec l'extérieur, et thermiquement de sorte qu'il ne puisse non plus échanger de chaleur avec l'extérieur et finalement pas d'énergie sous quelque forme que ce soit, donc un système d'énergie  $U$  constante. De façon tacite, il n'échange pas non plus de matière avec l'extérieur et son nombre de particules  $N$  est constant<sup>1</sup> dans tout ce chapitre. On rappelle qu'il s'agit là du modèle micro-canonique.

Le nombre de micro-états accessibles est noté  $\Omega(U, V, N)$  et son entropie est, par l'une de ses définitions équivalentes,  $S(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, V, N)$  où  $k_B$  est la constante de BOLTZMANN.

Considérons la partition de ce système en deux sous-systèmes repérés par les notations « prime » et « seconde » pouvant se partager le volume de sorte que  $V = V' + V''$  et échanger de l'énergie et de la matière de sorte que  $U = U' + U''$  et  $N = N' + N''$ . Considérons un macro-état particulier où le premier sous-système ait des valeurs données de  $V'$ ,  $U'$  et  $N'$  et donc le second les paramètres  $V'' = V - V'$ ,  $U'' = U - U'$  et  $N'' = N - N'$ . Un micro-état compatible avec ce macro-état est formé d'un quelconque des micro-états du premier sous-système relatif au macro-état de ce sous-système de paramètres  $V'$ ,  $U'$  et  $N'$  (il y en a  $\Omega'(V', U', N')$  au total) et d'un quelconque des micro-états du second sous-système relatif au macro-état de ce sous-système de paramètres  $V''$ ,  $U''$  et  $N''$  (il y en a  $\Omega''(V'', U'', N'')$  au total). Le nombre de micro-états relatifs à cette partition et son entropie seront, en

---

1. sous réserve qu'il ne soit pas le siège de réactions chimiques, ce que nous supposons. Toutefois, il n'est pas impossible de gérer ce cas de figure; je m'en abstiens car l'exposé sera déjà assez délicat sans cela.

inventant la notation :

$$\begin{aligned}\Omega(\{U', U - U'\}, \{V', V - V'\}, \{N', N - N'\}) &= \dots \\ \dots &= \Omega'(U', V', N') \cdot \Omega''(U'', V'', N'') = \Omega'(U', V', N') \cdot \Omega''(U - U', V - V', N - N')\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S(\{U', U - U'\}, \{V', V - V'\}, \{N', N - N'\}) &= \dots \\ \dots &= k_B \ln \Omega(\{U', U - U'\}, \{V', V - V'\}, \{N', N - N'\}) = \dots \\ \dots &= k_B \ln \Omega'(U', V', N') + k_B \ln \Omega''(U - U', V - V', N - N') = \dots \\ &\dots = S'(U', V', N') + S''(U - U', V - V', N - N')\end{aligned}$$

La partition la plus probable, donc la partition à l'équilibre (à des fluctuations infimes près, en valeur relative, pour un système de grande taille), est celle dont l'entropie est maximale, soit encore celle pour laquelle la différentielle de l'entropie est nulle, soit, en n'oubliant pas que  $U$ ,  $V$  et  $N$  sont des données constantes :

$$\begin{aligned}0 &= dS(\{U', U - U'\}, \{V', V - V'\}, \{N', N - N'\}) = \dots \\ \dots &= \frac{\partial S'}{\partial U} dU' + \frac{\partial S'}{\partial V} dV' + \frac{\partial S'}{\partial N} dN' + \frac{\partial S''}{\partial U} d(U - U') + \frac{\partial S''}{\partial V} d(V - V') + \frac{\partial S''}{\partial N} d(N - N') = \dots \\ &\dots = \left( \frac{\partial S'}{\partial U} - \frac{\partial S''}{\partial U} \right) dU' + \left( \frac{\partial S'}{\partial V} - \frac{\partial S''}{\partial V} \right) dV' + \left( \frac{\partial S'}{\partial N} - \frac{\partial S''}{\partial N} \right) dN'\end{aligned}$$

La nullité de la différentielle entraîne celle de ses coefficients et par définition de la température thermodynamique, de la pression thermodynamique et du potentiel chimique, on arrive à :

$$\begin{aligned}\frac{\partial S'}{\partial U} &= \frac{\partial S''}{\partial U} & \text{soit} & \quad \frac{1}{T'} = \frac{1}{T''} \\ \frac{\partial S'}{\partial V} &= \frac{\partial S''}{\partial V} & \text{soit} & \quad \frac{p'}{T'} = \frac{p''}{T''} \\ \frac{\partial S'}{\partial N} &= \frac{\partial S''}{\partial N} & \text{soit} & \quad \frac{\mu'}{T'} = \frac{\mu''}{T''}\end{aligned}$$

d'où, finalement  $T' = T''$ ,  $p' = p''$  et  $\mu' = \mu''$ . Ce triple égalité couplée aux équations d'état des deux sous-systèmes permettent d'en déduire le triplet des valeurs<sup>2</sup> à l'équilibre de  $U'$ ,  $V'$  et  $N'$  et donc le triplet de celles de  $U''$ ,  $V''$  et  $N''$

Lorsque les deux sous-systèmes peuvent échanger les paramètres extensifs  $U$ ,  $V$  et  $N$ , à l'équilibre, il y a égalité des paramètres intensifs conjugués, soit  $\frac{1}{T}$ ,  $\frac{p}{T}$  et  $\frac{\mu}{T}$  (mieux pour la suite que  $T$ ,  $p$  et  $\mu$ ).

Pour la suite, nous noterons  $X_1$ ,  $X_2$ , etc. les paramètres extensifs que se partagent les deux sous-systèmes et  $y_1 = \frac{\partial S}{\partial X_1}$ ,  $y_2 = \frac{\partial S}{\partial X_2}$ , etc. les paramètres intensifs conjugués.

---

2. en fait à une constante multiplicative près.

A l'équilibre on aura l'égalité des paramètres intensifs  $y_i$ , soit  $y'_1 = y''_1$  et nous noterons  $X'_{i0}$  et  $X''_{i0}$  (avec  $X'_{i0} + X''_{i0} = X_i$  imposé) les valeurs des paramètres extensifs des deux sous-systèmes.

Hors d'équilibre, on aura  $y'_1 \neq y''_1$  et l'on appellera affinités les grandeurs  $\mathcal{A}_i = y'_i - y''_i$ . On notera  $X'_i = X'_{i0} + \Delta X_i$  d'où l'on tirera  $X''_i = X_i - X'_i = X_i - X'_{i0} - \Delta X_i = X''_{i0} - \Delta X_i$ . Le système hors d'équilibre va évoluer de sorte que  $\Delta X_i$  dépendra du temps, ainsi que  $y'_i$  et  $y''_i$ .

## 1.b Approximation linéaire.

C'est la différence entre les valeurs des paramètres intensifs des deux sous-systèmes qui provoque l'échange ou *transferts* de paramètres extensifs entre eux ; les inhomogénéités sont sources des transferts et il est donc logique de chercher à exprimer la vitesse des seconds en fonction des premiers. Classiquement, pour de faibles inhomogénéités, on va se limiter pour les vitesses de transferts à l'approximation de développement de TAYLOR à l'ordre 1, c'est-à-dire, puisque l'ordre 0 est nul (pas d'inhomogénéités, pas de transfert ; c'est l'équilibre), que l'on se place dans le cadre d'une linéarité entre vitesses des transferts et affinités.

On n'oubliera pas non plus la possibilité de couplage. Par exemple une inhomogénéité de pression va provoquer un échange de volume par un déplacement de la surface de séparation entre les deux sous-systèmes, ce qui va provoquer aussi un échange de travail donc d'énergie. Dans cet exemple, de façon formelle, une affinité  $\mathcal{A}_i$  non nulle provoque, entre autres, une variation de  $\Delta X_j$  où  $j \neq i$ . La linéarité, pour rendre compte de ces couplages, se comprendra donc de façon matricielle, soit :

$$\frac{d\Delta X_i}{dt} = \sum_j L_{ij} \mathcal{A}_j$$

soit, en détaillant :

$$\frac{d\Delta X_i}{dt} = \frac{dX'_i}{dt} = -\frac{dX''_i}{dt} = \sum_j L_{ij} \mathcal{A}_j = \sum_j L_{ij} (y'_j - y''_j)$$

La matrice des  $L_{ij}$  et ses coefficients n'ont pas reçu de nom particulier. L'identification avec des coefficients connus se fera plus loin dans un cadre plus général et non dans celui-ci, trop artificiel.

Remarque : attention, les  $L_{ij}$  ne sont pas forcément des constantes, elles peuvent dépendre, dans la logique des développements de TAYLOR, des paramètres de l'état d'équilibre.

### 1.c Création d'entropie et propriétés de la matrice.

Par définition des paramètres intensifs conjugués aux paramètres extensifs, les variations des entropies des deux sous-systèmes sont respectivement  $dS' = \sum_i y'_i dX'_i$  et  $dS'' = \sum_i y''_i dX''_i$  avec  $dX'_i = -dX''_i = d(\Delta X_i)$ , d'où l'on tire pour la vitesse de variation d'entropie totale :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS'}{dt} + \frac{dS''}{dt} = \sum_i (y'_i - y''_i) \frac{d\Delta X_i}{dt} = \sum_i \mathcal{A}_i \frac{d\Delta X_i}{dt}$$

soit, en reportant  $\frac{d\Delta X_i}{dt} = \sum_j L_{ij} \mathcal{A}_j$  :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \sum_j L_{ij} \mathcal{A}_i \mathcal{A}_j$$

Les mathématiciens appellent forme quadratique ce type d'expression. Ici, on sait que sa valeur est strictement positive puisque l'évolution d'un système hors d'équilibre se fait avec une augmentation d'entropie ; elle est toutefois nulle si toutes les affinités sont nulles, ce qui est une évidence mathématique mais aussi physique (entropie maximale à l'équilibre). Les mathématiciens, encore eux, appellent cela une forme quadratique définie positive et en déduisent aisément<sup>3</sup> la propriété suivante et d'autres encore, l'une exposée un peu plus loin et les autres moins utiles en physique :

$$\forall i \quad L_{ii} > 0$$

### 1.d Relations de réciprocité d'Onsager.

On doit à Lars ONSAGER<sup>4</sup> les *relations de réciprocité d'ONSAGER* qui énoncent que la matrice de  $L_{ij}$  est symétrique, c'est à dire que :

$$\forall i \forall j \neq i \quad L_{ji} = L_{ij}$$

ce qui aura des conséquences importantes dans les phénomènes de couplage, on verra cela plus loin dans un cadre plus général et non dans celui-ci, trop artificiel.

On ne peut les déduire des deux principes de la thermodynamique, ni du troisième. La démonstration repose sur un axiome supplémentaire physiquement plus parlant que la symétrie d'une matrice. On a donc le choix entre admettre cet axiome et démontrer les relations de réciprocité (ce qui n'est pas simple même dans le cas particulier dont nous nous occupons) ou admettre sans justification la symétrie de la matrice de  $L_{ij}$ . Je donne ci-après la seule démonstration que j'aie réussi à me procurer ; sa lecture est facultative et

3. Avec  $\mathcal{A}_1 = 1$  et les autres affinités nulles, on a  $L_{11} \mathcal{A}_1^2 = L_{11} > 0$  et analogues.

4. physicien et chimiste américain d'origine norvégienne. 1903 (Oslo)–1976. Prix Nobel de chimie en 1968 pour la découverte de la loi exposée ici.



on peut la sauter lors d'une première lecture de ce chapitre sans nuire à la compréhension. Plus tard, on peut s'y risquer et il n'y aura aucune honte à décrocher.

Remarque : les mathématiciens déduisent tout aussi aisément<sup>5</sup> du fait que la forme quadratique  $\sum_i \sum_j L_{ij} \mathcal{A}_i \mathcal{A}_j$  est définie positive une autre conséquence :

$$\forall i \forall j \neq i \quad L_{ij}^2 < L_{ii} L_{jj}$$

qui n'est pas sans rappeler des propriétés des matrices capacité (chapitre C-II) ou inductances (chapitre C-VII), démontrées du reste par la même méthode (l'énergie électrique ou magnétique peut se présenter soit par une forme quadratique, soit par intégration d'une densité volumique déduite des équations de MAXWELL et positive par nature ; on retrouve donc des formes quadratiques définies positives).

## 1.e Justification des relations de réciprocité.

### • Hypothèse de départ.

Lars ONSAGER postule que les lois de la physique sont invariantes par retournement du temps et aussi par translation dans le temps. La seconde partie du postulat ne pose pas de problème majeur mais la première semble incompatible avec le second principe de la thermodynamique.

En effet, une situation initiale hautement inhomogène évolue spontanément vers une situation homogène et l'inverse est impossible. C'est oublier d'une part que l'inverse n'est pas impossible mais extrêmement improbable et d'autre part et surtout qu'un état initial hautement inhomogène a dû être préparé de façon coûteuse en énergie et n'est pas un état normal. L'invariance par retournement du temps ne s'oppose donc pas à l'évolution d'un état improbable *fabriqué* à un état probable ; c'est la fabrication de cet état initial qui est la source de l'irréversibilité et non les lois de la physique.

Reste à trouver une loi physique dont l'invariance par retournement du temps nous mène au but recherché. Pour cela, il nous faut rappeler quelques notions de statistique.

### • Corrélation entre variables aléatoires.

Soit une variable aléatoire  $X$  qui peut prendre des valeurs  $X_i$  avec une probabilité  $p_i$  (avec bien sûr  $\sum_i p_i = 1$ ). Par définition sa moyenne statistique est  $\langle X \rangle = \sum_i p_i X_i$  ; pour ce qui nous intéresse<sup>6</sup>, nous nous placerons dans le cas où cette moyenne est nulle. Par contre, la moyenne de son carré  $\langle X^2 \rangle = \sum_i p_i X_i^2$  est forcément non nulle.

5. Avec  $\mathcal{A}_1 = 1$ ,  $\mathcal{A}_2 = x$  et les autres affinités nulles, avec la symétrie, on a  $L_{22} x^2 + 2 L_{12} x + L_{11} > 0 \quad \forall x$ , ce qui suppose que le polynôme de second degré n'a pas de racine et a un discriminant (réduit) strictement négatif, soit  $0 > \Delta = L_{12}^2 - L_{11} L_{22}$  et analogues.

6. Les variables utilisées, affinités et écarts à la moyenne sont, par nature nulles à l'équilibre.

Soit deux variables aléatoires  $X$  et  $Y$  (de moyennes nulles ici) *indépendantes*, à savoir que  $X$  peut prendre des valeurs  $X_i$  avec une probabilité  $p'_i$  (avec  $\sum_i p'_i = 1$ ), que  $Y$  peut prendre des valeurs  $Y_j$  avec une probabilité  $p''_j$  (avec  $\sum_j p''_j = 1$ ) et qu'enfin la probabilité d'avoir  $X = X_i$  et  $Y = Y_j$  est  $p_{ij} = p'_i p''_j$ . Calculons la moyenne du produit  $XY$  :

$$\langle XY \rangle = \sum_{ij} p_{ij} X_i Y_j = \sum_{ij} p'_i p''_j X_i Y_j = \left( \sum_i p'_i X_i \right) \left( \sum_j p''_j Y_j \right) = \langle X \rangle \langle Y \rangle = 0$$

Soit deux variables aléatoires  $X$  et  $Y$  (de moyennes nulles toujours) liées par une fonction linéaire  $Y = aX$ , à savoir qu'avec une probabilité  $p_i$ , le couple  $(X, Y)$  peut prendre des valeurs  $(X_i, Y_i) = (X_i, aX_i)$ . On a dans ce cas les trois relations suivantes :

$$\langle X^2 \rangle = \sum_i p_i X_i^2$$

$$\langle Y^2 \rangle = \sum_i p_i Y_i^2 = \sum_i p_i a^2 X_i^2 = a^2 \langle X^2 \rangle$$

$$\langle XY \rangle = \sum_i p_i X_i Y_i = \sum_i p_i a X_i^2 = a \langle X^2 \rangle$$

d'où l'on déduit :

$$\langle XY \rangle^2 = \langle X^2 \rangle \langle Y^2 \rangle$$

Enfin dans le cas général, comme  $\langle (X + \xi Y)^2 \rangle$  est forcément positif quelque soit la valeur donné au paramètre non aléatoire  $\xi$  et que :

$$\langle (X + \xi Y)^2 \rangle = \langle (X^2 + 2\xi XY + \xi^2 Y^2) \rangle = \langle X^2 \rangle + 2\xi \langle XY \rangle + \xi^2 \langle Y^2 \rangle$$

alors le discriminant (réduit) de ce polynôme en  $\xi$  de signe constant doit être négatif, à la limite nul, d'où :

$$\langle XY \rangle^2 \leq \langle X^2 \rangle \langle Y^2 \rangle$$

Donc le résultat dans le cas général se trouve entre ceux des deux cas particuliers précédents.

Retenons que la moyenne du produit est un *marqueur* pour savoir si deux grandeurs sont liées ou indépendantes ou plus ou moins liées. On parle en fait plutôt de fonctions *corrélées* plutôt que liées.

### • Fonction de corrélation.

Supposons maintenant des variables aléatoires dont les lois de probabilité varient lentement avec le temps. On se place encore dans le cas où les moyennes sont nulles, ici à tout instant. La moyenne de  $X^2$ , par exemple, sera notée  $\langle X(t)^2 \rangle$ . On appelle fonction de

corrélation de deux fonctions  $X$  et  $Y$  la moyenne des produits  $XY$  concernant les valeurs prises par  $X$  à un instant  $t_X$  et  $Y$  à un instant  $t_Y$ , notée  $\langle X(t_X)Y(t_Y) \rangle$ . En général, et nous nous plaçons dans ce cas, le résultat ne dépend que de la différence  $t = t_Y - t_X$  et la fonction de corrélation est la fonction qui à  $t$  associe  $\langle X(0)Y(t) \rangle$ .

Supposons maintenant que la variable  $Y$  soit fortement liée avec la variable  $X$ , dont la loi de probabilité change notablement sur une échelle de temps  $\theta$ , mais avec un décalage dans le temps de valeur  $\tau$ . Alors on se doute plus ou moins que la fonction de corrélation est proche en valeur absolue du maximum  $\sqrt{\langle X^2 \rangle \langle Y^2 \rangle}$  (cf supra) pour  $t$  proche de  $\tau$ , plus précisément pour  $|t - \tau|$  au plus égal à  $\theta$  environ et qu'elle sera négligeable sinon.

Un exemple, qui n'a strictement rien à voir avec l'objet du chapitre, mais pour comprendre l'intérêt de la fonction de corrélation. Pour localiser une fuite sur une conduite d'eau enterrée, plutôt que de creuser des trous au hasard dans le trottoir jusqu'à la trouver, on en creuse deux, distants de  $L$  de part et d'autre de la zone estimée de la fuite. Les vibrations aléatoires générées par la fuite se propagent à une vitesse  $c$  et arrivent à deux capteurs au niveau des deux trous avec deux retards  $\frac{x}{c}$  et  $\frac{L-x}{c}$  où  $x$  est la distance entre le premier trou et la fuite. Les réponses des capteurs sont corrélés à un décalage temporel près, égal à  $\tau = \frac{L-x}{c} - \frac{x}{c} = \frac{L-2x}{c}$ . Une interface permet la saisie informatique des signaux reçus et un logiciel calcule et donne le tracé de la fonction de corrélation, en trouve le maximum et en déduit une valeur approchée de  $\tau$  donc de  $x$ . Il ne reste qu'à creuser<sup>7</sup>.

### • La piste suivie et première conclusion.

Soit un système et une partition de celui-ci en deux sous-systèmes. Pour chaque paramètre extensif  $X_i$  de valeur imposée, repartit en  $X'_i$  et  $X''_i$  sur les deux sous-systèmes avec  $X'_i + X''_i = X_i$ , on note  $X'_{i0}$  et  $X''_{i0}$  les valeurs à l'équilibre. Dans le modèle micro-canonique<sup>8</sup>, les valeurs de  $X'_i$  et  $X''_i$  fluctuent autour de ces valeurs d'équilibre et, le total restant fixe, on note  $X'_i = X'_{i0} + \Delta X'_i(t)$  et  $X''_i = X''_{i0} - \Delta X'_i(t)$ . Si l'on présume un couplage entre deux paramètres  $X_i$  et  $X_j$  avec un éventuel retard temporel entre la cause et l'effet et donc potentiellement une évolution des statistiques avec le temps, le coefficient de couplage  $\langle \Delta X_i(0) \Delta X_j(t) \rangle$  est un « marqueur » pertinent.

L'invariance par retournement du temps puis par translation du temps, appliquée à ce marqueur donne (avec la commutativité de la multiplication) :

$$\begin{aligned} \langle \Delta X_i(0) \Delta X_j(t) \rangle &= \langle \Delta X_i(0) \Delta X_j(-t) \rangle = \langle \Delta X_i(0+t) \Delta X_j(-t+t) \rangle = \dots \\ &\dots = \langle \Delta X_i(t) \Delta X_j(0) \rangle = \langle \Delta X_j(0) \Delta X_i(t) \rangle \end{aligned}$$

Il est raisonnable de considérer que l'évolution des fluctuations suit la même approximation linéaire que le retour à l'équilibre, soit que  $\frac{d\Delta X_i}{dt} = \sum_k L_{ik} \mathcal{A}_k = \sum_k L_{ik} (y'_k - y''_k)$  (on

7. Ce n'est pas l'équipe chargée de l'ordinateur et des capteurs qui creuse les trous, elle se contente de marquer l'endroit d'un tag en forme de croix. Ceux qui creuseront les trous pour un salaire de misère seront néanmoins accusés de vivre des impôts de l'équipe informatisée.

8. Voir le chapitre E-VIII consacré à la thermodynamique statistique.

choisit comme indice muet  $k$  et non  $j$  qui a un rôle particulier ici) et donc, en poursuivant la logique de la linéarisation, que :

$$\Delta X_i(t) = \Delta X_i(0) + t \frac{d\Delta X_i}{dt}(0) = \Delta X_i(0) + t \sum_k L_{ik} \mathcal{A}_k(0)$$

on en déduit :

$$\langle \Delta X_j(0) \Delta X_i(t) \rangle = \langle \Delta X_j(0) \Delta X_i(0) \rangle + t \sum_k L_{ik} \langle \Delta X_j(0) \mathcal{A}_k(0) \rangle$$

et par un raisonnement analogue :

$$\langle \Delta X_i(0) \Delta X_j(t) \rangle = \langle \Delta X_i(0) \Delta X_j(0) \rangle + t \sum_k L_{jk} \langle \Delta X_i(0) \mathcal{A}_k(0) \rangle$$

L'égalité postulée de ces deux résultats conduit, après simplifications à ce résultat :

$$\sum_k L_{ik} \langle \Delta X_j(0) \mathcal{A}_k(0) \rangle = \sum_k L_{jk} \langle \Delta X_i(0) \mathcal{A}_k(0) \rangle$$

Désormais, il n'est plus utile de faire apparaître explicitement que les fonctions sont calculées en  $t = 0$  ; cela allégera la notation.

#### • Etude des affinités et seconde conclusion.

On rappelle que  $\mathcal{A}_k = y'_k - y''_k = \frac{\partial S'}{\partial X'_k} - \frac{\partial S''}{\partial X''_k}$  où l'on a noté  $X'_k = X'_{k0} + \Delta X_k(t)$  et  $X''_k = X''_{k0} - \Delta X_k(t)$ , d'où, en notant  $S$  l'entropie totale  $S = S' + S''$  du système dans la partition considérée :

$$\mathcal{A}_k = \frac{\partial S'}{\partial(\Delta X_k)} - \frac{\partial S''}{\partial(-\Delta X_k)} = \frac{\partial S'}{\partial(\Delta X_k)} + \frac{\partial S''}{\partial(\Delta X_k)} = \frac{\partial S}{\partial(\Delta X_k)}$$

Une partition donnée du système à  $t = 0$  est la donnée de l'ensemble des valeurs de tous les  $\Delta X_n$  (on s'assure par précaution d'une lisibilité sans ambiguïté grâce à un indice muet de nom différent de tous les autres), ensemble noté  $\{\Delta X_n\}$ . Pour gérer la suite, comme le modèle micro-canonique est conçu a priori pour un ensemble discret et non continu de valeur des paramètres, on utilise l'artifice classique, ultérieurement validé par la mécanique quantique dans les relations d'incertitude d'HEISENBERG, de considérer que les  $\Delta X_n$  sont définis à un  $d\Delta X_n$  infiniment petit près ; ces  $d\Delta X_n$  sont donnés et constants. Le nombre  $d\Omega$  de micro-états relatifs à la partition décrite par l'ensemble  $\{\Delta X_n\}$  à ces  $d\Delta X_n$  près est noté  $\omega(\{\Delta X_n\}) d\Delta X_1 d\Delta X_2 d\Delta X_3 \dots$  ( $\omega$  est donc une densité d'états) que nous écrivons, avec  $\Pi$  pour "produit des" :

$$d\Omega = \omega(\{\Delta X_n\}) \Pi_n d\Delta X_n$$

La définition (une des deux variantes équivalentes) de l'entropie de cette partition est :

$$S(\{\Delta X_n\}) = k_B \ln(d\Omega) = k_B \ln[\omega(\{\Delta X_n\}) \Pi_n d\Delta X_n] = k_B \ln[\omega(\{\Delta X_n\})] + k_B \ln[\Pi_n d\Delta X_n]$$

où  $k_B$  est la constante de BOTZMANN et où le second terme est constant comme les  $d\Delta X_n$  arbitraires. On en déduit :

$$\mathcal{A}_k = \frac{\partial S}{\partial(\Delta X_k)} = \frac{k_B}{\omega(\{\Delta X_n\})} \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)}$$

La conclusion précédente, à savoir  $\sum_k L_{ik} \langle \Delta X_j \mathcal{A}_k \rangle = \sum_k L_{jk} \langle \Delta X_i \mathcal{A}_k \rangle$  peut alors s'écrire (on simplifie par  $k_B$ ) :

$$\sum_k L_{ik} \left\langle \frac{\Delta X_j}{\omega(\{\Delta X_n\})} \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} \right\rangle = \sum_k L_{jk} \left\langle \frac{\Delta X_i}{\omega(\{\Delta X_n\})} \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} \right\rangle$$

• **Calcul des moyennes et conclusion finale.**

Puisque nous travaillons dans un modèle micro-canonique, tous les micro-états sont équiprobables et leur probabilité commune est donc  $p = \frac{1}{\Omega}$  où  $\Omega$  est le nombre total de micro états, obtenus par sommation des  $d\Omega$  sur toutes les partitions possibles, soit :

$$\Omega = \iint \dots \int d\Omega = \iint \dots \int \omega(\{\Delta X_n\}) \Pi_n d\Delta X_n$$

La probabilité de la partition décrite par l'ensemble  $\{\Delta X_n\}$  à des  $d\Delta X_n$  près, réalisée par  $d\Omega = \omega(\{\Delta X_n\}) \Pi_n d\Delta X_n$  est donc  $dP = d\Omega p = \frac{d\Omega}{\Omega} = \frac{\omega(\{\Delta X_n\}) \Pi_n d\Delta X_n}{\Omega}$ .

La moyenne d'une fonction de la partition choisie, notée  $f(\{\Delta X_n\})$  est par définition :

$$\langle f \rangle = \iint \dots \int f(\{\Delta X_n\}) dP = \frac{1}{\Omega} \iint \dots \int f(\{\Delta X_n\}) \omega(\{\Delta X_n\}) \Pi_n d\Delta X_n$$

En particulier on a :

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\Delta X_i}{\omega(\{\Delta X_n\})} \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} \right\rangle &= \dots \\ \dots &= \frac{1}{\Omega} \iint \dots \int \frac{\Delta X_i}{\omega(\{\Delta X_n\})} \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} \omega(\{\Delta X_n\}) \Pi_n d\Delta X_n = \dots \\ &\dots = \frac{1}{\Omega} \iint \dots \int \Delta X_i \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} \Pi_n d\Delta X_n \end{aligned}$$

Commençons par l'intégration sur  $\Delta X_k$  et ce par parties :

$$\int \Delta X_i \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} d\Delta X_k = [\Delta X_i \omega(\{\Delta X_n\})]_{\Delta X_k^{min}}^{\Delta X_k^{max}} - \int \omega(\{\Delta X_n\}) \frac{\partial(\Delta X_i)}{\partial(\Delta X_k)} d\Delta X_k$$

Les états correspondants aux valeurs extrêmes de  $\Delta X_k$  sont très éloignés de l'équilibre donc totalement improbables et donc leur nombre est négligeable; le premier terme est donc nul. Les  $\Delta X_n$  sont des variables indépendantes donc  $\frac{\partial(\Delta X_i)}{\partial(\Delta X_k)}$  est nul si  $i \neq k$  et égal à l'unité si  $i = k$ , ce que l'on note traditionnellement  $\delta_{ik}$  (symbole de KRONECKER). On a donc :

$$\int \Delta X_i \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} d\Delta X_k = - \int \omega(\{\Delta X_n\}) \delta_{ik} d\Delta X_k$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \iint \dots \int \Delta X_i \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} \Pi_n d\Delta X_n &= -\frac{1}{\Omega} \iint \dots \int \omega(\{\Delta X_n\}) \delta_{ik} \Pi_n d\Delta X_n = \dots \\ &\dots = -\frac{\delta_{ik}}{\Omega} \iint \dots \int \omega(\{\Delta X_n\}) \Pi_n d\Delta X_n = -\frac{\delta_{ik}}{\Omega} \Omega = -\delta_{ik} \end{aligned}$$

et de même

$$\frac{1}{\Omega} \iint \dots \int \Delta X_j \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} \Pi_n d\Delta X_n = -\delta_{jk}$$

La conclusion précédente, à savoir :

$$\sum_k L_{ik} \left\langle \frac{\Delta X_j}{\omega(\{\Delta X_n\})} \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} \right\rangle = \sum_k L_{jk} \left\langle \frac{\Delta X_i}{\omega(\{\Delta X_n\})} \frac{\partial[\omega(\{\Delta X_n\})]}{\partial(\Delta X_k)} \right\rangle$$

devient donc, après changement de signe des deux côtés :

$$\sum_k L_{ik} \delta_{jk} = \sum_k L_{jk} \delta_{ik}$$

Dans chaque membre tous les symboles de KRONECKER sont nuls sauf un, d'où finalement<sup>9</sup> :

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

qui n'est autre que la relation de réciprocité d'ONSAGER.

## 2 Système inhomogène en équilibre local.

### 2.a Equilibre local.

A partir d'un état de déséquilibre absolu créé par quelque événement paroxystique, autour de tout point  $M$  dans un volume dont les dimensions sont de l'ordre du libre parcours moyen  $\ell$  (un micromètre dans un gaz de concentration ordinaire), les chocs successifs conduisent rapidement à un *équilibre thermodynamique local* disons au bout d'une dizaine

---

9. Victoire!

de fois le temps moyen  $\tau$  entre deux chocs. Pour en estimer la valeur, partons de la vitesse quadratique moyenne dans un gaz de masse molaire moyenne à une température ordinaire de l'ordre de  $v=100$  m/s donnant  $\tau = \frac{\ell}{v} = 10^{-8}$  s. Même si l'on se trompe de plusieurs ordres de grandeurs dans ce raisonnement sommaire, on est sûr que l'équilibre local est atteint en bien moins qu'une milliseconde ; c'est donc très rapide.

Ensuite, à l'échelle macroscopique, le système étudié évoluera vers l'homogénéité en un temps beaucoup plus long puisque la suite va relever de la diffusion et que l'on sait que le temps caractéristique de mise à l'équilibre varie comme le carré de la taille du système (voir le chapitre E-X sur la diffusion). C'est dans ce contexte diffusif que nous allons travailler.

L'équilibre local permet d'introduire une entropie volumique locale notée ici  $s(M)$ , fonction du point  $M$ , fonction de l'énergie volumique locale notée  $u(M)$  et de la densité particulaire locale notée  $n(M)$ , mais, bien sûr, ne dépendant plus, par construction, du volume.

Les variables conjuguées seront alors  $\frac{1}{T(M)} = \frac{\partial s}{\partial u}$  et  $\frac{\mu(M)}{T(M)} = \frac{\partial s}{\partial n}$  ; par contre la pression disparaît formellement ; elle est liée aux autres paramètres par l'équation d'état locale.

Pour rendre le raisonnement plus général et en s'inspirant de la première partie, on notera  $x_i(M)$  (ou plus simplement  $x_i$ ) les paramètres volumiques locaux associés au paramètre extensif  $X_i$  dont dépend  $s(M)$  (ou plus simplement  $s$ ) et  $y_i(M) = \frac{\partial s}{\partial x_i}$  (ou plus simplement  $y_i$ ) les paramètres intensifs conjugués.

## 2.b Flux et gradients.

La quantité de grandeur  $X_i$  traversant une surface de vecteur surface orienté  $\overrightarrow{d_2S}$  pendant le temps  $dt$  peut se mettre sous la forme  $\delta_3 X_i = \overrightarrow{j}_i \cdot \overrightarrow{d_2S} dt$  (voir le chapitre sur la diffusion et aussi ceux consacrés à l'électrocinétique, la mécanique des fluides, etc.).

On rappelle que si la grandeur  $X_i$  est conservative, cela se traduit localement par  $\frac{\partial x_i}{\partial t} + \text{div } \overrightarrow{j}_i = 0$  (voir aux mêmes endroits<sup>11</sup>).

Le transport de  $X_i$  est possible si le paramètre extensif associé  $y_i$  est inhomogène et son inhomogénéité sera décrite de façon satisfaisante par la donnée de son gradient  $\overrightarrow{\text{grad}} y_i$ .

## 2.c Approximation linéaire.

En généralisant la démarche utilisée dans le chapitre E-X sur les phénomènes diffusifs pour introduire les lois de FICK et de FOURIER et ce qui a été dit dans la première partie, si les gradients sont faibles, on peut se contenter d'un développement de TAYLOR à l'ordre 1, c'est-à-dire une approximation linéaire (car l'ordre 0 est nul, il correspond à l'équilibre,

---

10. Dans une phase condensée, liquide ou solide, quasiment incompressible, ça ne pose pas de problème ; mais dans un gaz, ce n'est pas si évident mais cela déborde du niveau butoir où je limite mon cours.

11. ibidem, en latin.

cf supra), soit dans le cas isotrope<sup>12</sup> et compte tenu de couplages possibles (voir la première partie et le chapitre sur la diffusion où le même modèle explique la diffusion particulaire, la conduction thermique et la viscosité) :

$$\vec{j}_i = \sum_j \ell_{ij} \overrightarrow{\text{grad}} y_j$$

Les relations de réciprocité d'ONSAGER sont là encore valables, mais sont encore plus complexes à démontrer<sup>13</sup> et la matrice de  $\ell_{ij}$  est symétrique.

Remarque : attention, les  $\ell_{ij}$  ne sont pas forcément des constantes, elles peuvent dépendre des paramètres de l'état d'équilibre local.

## 2.d Bilan entropique.

Ouh, là, là! C'est délicat et il faut avancer avec précaution<sup>14</sup>.

### • Préparatifs.

Soit un volume  $\Omega$  limité par une surface fermée  $\Sigma$  contenant l'entropie  $S_\Omega(t)$ ; on peut affirmer naturellement que :

$$dS_\Omega(t) = dS_{\text{créée}} + \delta S_{\text{entrée}}$$

avec une convention algébrique pour le dernier terme, d'où

$$\frac{dS_{\text{créée}}}{dt} = \frac{dS_\Omega}{dt} + \frac{\delta S_{\text{sortie}}}{dt}$$

On aura évidemment :

$$\frac{dS_\Omega}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint_\Omega s(M, t) d\Omega = \iiint_\Omega \frac{\partial s}{\partial t} d\Omega$$

Le terme  $\frac{\delta S_{\text{sortie}}}{dt}$  dû à un transfert à travers  $\Sigma$  doit avoir l'allure suivante :

$$\frac{\delta S_{\text{sortie}}}{dt} = \oint_\Sigma \vec{j}_S \cdot d\vec{\Sigma} = \iiint_\Omega \text{div} \vec{j}_S d\Omega$$

et finalement

$$\frac{dS_{\text{créée}}}{dt} = \iiint_\Omega \left( \frac{\partial s}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_S \right) d\Omega$$

---

12. sinon, il faut raisonner avec les trois composantes des densités de courant  $\vec{j}_i$  et des gradients  $\overrightarrow{\text{grad}} y_j$  et la matrice a  $3 \times 3 = 9$  fois plus de coefficients.

13. A l'heure où j'écris, je ne sais pas le faire.

14. Il faut diriger l'empire comme on fait frire un petit poisson. Lao-Tseu.



ce qui définit une vitesse de création volumique d'entropie :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_S$$

• **Calculs.**

Le calcul de  $\frac{\partial s}{\partial t}$  est sans problème :

$$s(M, t) = s(\dots, x_i(M, t), \dots)$$

d'où, en dérivant dans l'esprit des fonctions composées et avec la définition des paramètres intensifs conjugués :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial s}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial t} = \sum_i y_i \frac{\partial x_i}{\partial t}$$

Pour celui de  $\operatorname{div} \vec{j}_S$ , il faut déjà donner un sens à  $\vec{j}_S$ . Une surface élémentaire  $\overrightarrow{d_2S}$  est traversée pendant  $dt$  par une quantité de  $X_i$  égale à  $\delta_3 X_i = \vec{j}_i \cdot \overrightarrow{d_2S} dt$ . Comme une variation d'entropie s'écrit<sup>15</sup>  $dS = \sum_i y_i dX_i$ , on est poussé à considérer que l'entropie  $\delta_3 S$  traversant  $\overrightarrow{d_2S}$  pendant  $dt$  est :

$$\delta_3 S = \sum_i y_i \delta_3 X_i = \sum_i y_i \vec{j}_i \cdot \overrightarrow{d_2S} dt = \left( \sum_i y_i \vec{j}_i \right) \cdot \overrightarrow{d_2S} dt$$

qui justifie que  $\vec{j}_S = \sum_i y_i \vec{j}_i$ .

On en déduit, grâce à une formule classique d'analyse vectorielle :

$$\operatorname{div} \vec{j}_S = \sum_i \operatorname{div}(y_i \vec{j}_i) = \sum_i y_i \operatorname{div} \vec{j}_i + \sum_i \overrightarrow{\operatorname{grad}} y_i \cdot \vec{j}_i$$

et finalement :

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} &= \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_S = \sum_i y_i \frac{\partial x_i}{\partial t} + \sum_i y_i \operatorname{div} \vec{j}_i + \sum_i \overrightarrow{\operatorname{grad}} y_i \cdot \vec{j}_i = \dots \\ &\dots = \sum_i y_i \left( \frac{\partial x_i}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_i \right) + \sum_i \overrightarrow{\operatorname{grad}} y_i \cdot \vec{j}_i \end{aligned}$$

---

15. Comme plus haut, on se place dans le cadre d'une phase condensée incompressible.

• **Conclusions.**

Dans la pratique, les paramètres extensifs sont conservatifs donc tous les termes en  $\frac{\partial x_i}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_i$  sont tous nuls et :

$$\frac{ds}{dt} = \sum_i \overrightarrow{\text{grad}} y_i \cdot \vec{j}_i$$

En y reportant  $\vec{j}_i = \sum_j \ell_{ij} \overrightarrow{\text{grad}} y_j$ , on arrive finalement à

$$\frac{ds}{dt} = \sum_i \sum_j \ell_{ij} \overrightarrow{\text{grad}} y_i \cdot \overrightarrow{\text{grad}} y_j$$

Comme  $\frac{ds}{dt}$  est strictement positif sauf si tous les gradients sont nuls, on en déduit comme plus haut que :

$$\begin{aligned} \forall i \quad \ell_{ii} &> 0 \\ \forall i \forall j \neq i \quad \ell_{ij}^2 &< \ell_{ii} \ell_{jj} \end{aligned}$$

### 3 Exemple d'application : effets thermo-électriques dans un métal.

Il est grand temps de mettre en œuvre cette théorie pour en montrer l'intérêt. L'exemple le plus riche (on ne refuse rien au lecteur<sup>16</sup>) est celui du couplage thermo-électrique.

#### 3.a Le couplage thermoélectrique.

Dans un métal, on peut considérer l'ensemble des électrons comme un gaz enfermé dans le réseau des ions fixes. Les inhomogénéités de température  $T$  et de potentiel chimique  $\mu$  vont donner naissance à un courant de particules  $\vec{j}_n$  et d'énergie  $\vec{j}_u$  qui dans la pratique sont canalisés par le circuit filiforme localement rectiligne (direction locale notée  $Ox$ ). On projettera sur la direction locale du circuit pour adapter le formalisme de la partie précédente, d'où :

$$\begin{cases} j_n = \ell_{11} \frac{\partial (-\frac{\mu}{T})}{\partial x} + \ell_{12} \frac{\partial (\frac{1}{T})}{\partial x} \\ j_u = \ell_{21} \frac{\partial (-\frac{\mu}{T})}{\partial x} + \ell_{22} \frac{\partial (\frac{1}{T})}{\partial x} \end{cases}$$

avec  $\ell_{12} = \ell_{21}$ . En fait l'abscisse locale  $x$  doit être lue comme une abscisse curviligne dont la notation traditionnelle est  $s$ , notation qui prêterait ici à confusion avec l'entropie

16. Ça le reposera de l'atmosphère d'austérité ambiante.

volumique. Dans le modèle filiforme, les grandeurs ne dépendent que de cette abscisse curviligne et les dérivées partielles sont en fait des dérivées simples, ce dont nous tiendrons compte plus loin.

Pour alléger l'exposé, nous supposons que la section du fil a une aire  $S$  constante de sorte que l'intensité soit partout  $I = jS$  et qu'en régime permanent  $I$  donc  $j$ , densité de courant électrique, soit uniforme.

On rappelle (voir chapitre E-IX sur la thermodynamique des particules indiscernables) que si, en l'absence de potentiel électrique, le potentiel chimique des électrons est  $\mu(T)$  (ici  $\mu[T(x)]$ ), il devient en présence d'un potentiel électrique  $V$  (ici  $V(x)$ ) :

$$\tilde{\mu}(x) = \mu[T(x)] - eV(x)$$

Il faut donc lire les relations ci-dessus avec un  $\tilde{\mu}$

Remarque : La densité de courant  $j$  est liée à la densité de flux particulaire  $j_n$  par la relation  $j = -e j_n$  ou  $j_n = -\frac{j}{e}$  car les particules sont des électrons de charge  $-e$

### 3.b Léger changement de présentation.

Expérimentalement, il est plus aisé de mesurer séparément les échanges thermiques et les échanges mécaniques (de nature électrocinétique ici) et l'on va modifier en conséquence la présentation du couplage.

La densité de flux d'entropie donné par la formule générale  $\vec{j}_S = \sum_i y_i \vec{j}_i$  (cf supra) devient ici :

$$j_S = -\frac{\tilde{\mu}}{T} j_n + \frac{1}{T} j_u$$

et la relation  $\delta Q = T dS$  (l'approximation linéaire suppose que l'on soit en quasi-statique) permet de définir la densité de flux thermique par :

$$j_q = T j_S = -\tilde{\mu} j_n + j_u$$

A ce stade du raisonnement, on écrit le couplage ainsi :

$$\begin{cases} j_n = \ell_{11} \frac{d\left(-\frac{\tilde{\mu}}{T}\right)}{dx} + \ell_{12} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} \\ j_q = (-\tilde{\mu} \ell_{11} + \ell_{21}) \frac{d\left(-\frac{\tilde{\mu}}{T}\right)}{dx} + (-\tilde{\mu} \ell_{12} + \ell_{22}) \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} \end{cases}$$

Mais ce n'est pas satisfaisant car on a changé de paramètres extensifs, il faut changer en conséquence les paramètres intensifs. La formule où ils apparaissent de façon souple à

manipuler est ici  $\frac{ds}{dt} = \sum_i \overrightarrow{\text{grad}} y_i \cdot \overrightarrow{j}_i$  (cf supra) ce qui donne ici avec les paramètres  $n$  et  $u$  :

$$\frac{ds}{dt} = j_n \frac{d\left(-\frac{\tilde{\mu}}{T}\right)}{dx} + j_u \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx}$$

Or on a défini plus haut  $j_q$  par  $j_q = T j_S = -\tilde{\mu} j_n + j_u$  d'où  $j_u = \tilde{\mu} j_n + j_q$  que l'on reporte dans l'expression de  $\frac{ds}{dt}$ , soit :

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} &= j_n \frac{d\left(-\frac{\tilde{\mu}}{T}\right)}{dx} + (\tilde{\mu} j_n + j_q) \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} = \dots \\ &\dots = j_n \left[ \frac{d\left(-\frac{\tilde{\mu}}{T}\right)}{dx} + \tilde{\mu} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} \right] + j_q \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} = j_n \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + j_q \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} \end{aligned}$$

Il faut donc exprimer  $j_q$  et  $j_n$  en fonction de  $\left[-\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx}\right]$  et de  $\frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx}$  et pour cela, il suffit, dans la dernière formulation matricielle de couplage, de remplacer  $\frac{d\left(-\frac{\tilde{\mu}}{T}\right)}{dx}$  par son développement  $-\tilde{\mu} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} - \frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx}$  d'où en deux étapes (avec  $\ell_{12} = \ell_{21}$ ) :

$$\begin{cases} j_n = \ell_{11} \left[ -\tilde{\mu} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} - \frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + \ell_{12} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} \\ j_q = (-\tilde{\mu} \ell_{11} + \ell_{21}) \left[ -\tilde{\mu} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} - \frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + (-\tilde{\mu} \ell_{12} + \ell_{22}) \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} \end{cases}$$

$$\begin{cases} j_n = \ell_{11} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + (-\tilde{\mu} \ell_{11} + \ell_{12}) \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} \\ j_q = (-\tilde{\mu} \ell_{11} + \ell_{12}) \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + (\tilde{\mu}^2 \ell_{11} - 2\tilde{\mu} \ell_{12} + \ell_{22}) \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} \end{cases}$$

que l'on écrira désormais ainsi<sup>17</sup>, en se rappelant que  $j_n = -\frac{j}{e}$  où  $j$  est la densité de courant :

$$\begin{cases} -\frac{j}{e} = j_n = \ell_{11} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + \ell_{12} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} = \ell_{11} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + \ell_{12} \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right] \\ j_q = \ell_{21} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + \ell_{22} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} = \ell_{21} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + \ell_{22} \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right] \end{cases}$$

---

17. On a joué sur deux façons d'écrire le L minuscule :  $\ell$  et  $l$ .

où  $l_{11} = \ell_{11}$ ,  $l_{12} = l_{21} = -\tilde{\mu} \ell_{11} + \ell_{12}$  (la matrice est toujours symétrique, ce qui ne coulait pas de source) et  $l_2 = \tilde{\mu}^2 \ell_{11} - 2\tilde{\mu} \ell_{12} + \ell_{22}$ .

On remarquera enfin que :

$$-\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} = -\frac{1}{T} \frac{d}{dx} (\mu[T(x)] - eV(x)) = -\frac{1}{T} \left[ \frac{d\mu}{dT} \frac{dT}{dx} + eE(x) \right]$$

où  $E(x)$  est le champ électrique; par ailleurs si l'on se souvient que  $\mu$  s'identifie à l'enthalpie libre molaire (voir chapitre E-VII sur les potentiels chimiques) et que de façon générale  $dG = -S dT + V dp$ , alors  $\frac{d\mu}{dT} = -s[T(x)]$  d'où :

$$-\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} = -\frac{1}{T} \left[ -s[T(x)] \frac{dT}{dx} + eE(x) \right]$$

### 3.c Conductivité électrique.

Plaçons nous à température uniforme. Alors  $\frac{d(\frac{1}{T})}{dx} = 0$  et d'autre part la dernière relation du paragraphe précédent devient  $-\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} = -\frac{1}{T} eE(x)$  que nous reportons dans la relation matricielle de couplage pour en déduire  $-\frac{j}{e} = j_n = l_{11} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] = l_{11} \left[ -\frac{1}{T} eE(x) \right]$  d'où :

$$j = -e j_n = \frac{e^2 l_{11}}{T} E(x)$$

où l'on reconnaît la loi d'OHM locale  $j = \sigma E$  qui introduit la conductivité  $\sigma$  (ou  $\gamma$ ) d'où :

$$\sigma = \frac{e^2 l_{11}}{T}$$

Une mesure de conductivité électrique donne donc accès au coefficient  $l_{11} = \ell_{11}$ .

Cela dit, on vient de passer à côté d'un point important. On a démontré dans la première étape que dans un contexte isotherme, on a :

$$j = -\frac{e l_{11}}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx}$$

et que c'est non pas l'inhomogénéité de potentiel électrique mais fondamentalement celle du potentiel chimique  $\tilde{\mu}$  qui provoque le courant électrique. On l'a affirmé dans le chapitre E-IX sur la thermodynamique des particules indiscernables; en particulier un voltmètre, qui ne fait que mesurer le courant qui le traverse, ne mérite pas son nom et c'est en fait un «  $\tilde{\mu}$ -mètre ».

### 3.d Conductivité thermique.

Plaçons nous en circuit ouvert ; il n'y a pas de courant donc  $j_n = -\frac{j}{e} = 0$  est nul ; la relation matricielle de couplage donne donc successivement :

$$0 = l_{11} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + l_{12} \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right]$$

$$\left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] = -\frac{l_{12}}{l_{11}} \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right]$$

que l'on reporte dans l'autre relation, d'où :

$$j_q = l_{21} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + l_{22} \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right] = \left[ l_{22} - l_{21} \frac{l_{12}}{l_{11}} \right] \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right]$$

où l'on reconnaît la loi de FOURIER,  $j_q = -\lambda \frac{dT}{dx}$  qui introduit la conductivité thermique  $\lambda$  d'où, avec  $l_{21} = l_{12}$  :

$$\lambda = \frac{l_{11} l_{22} - l_{12} l_{21}}{l_{11} T^2} = \frac{l_{11} l_{22} - l_{12}^2}{l_{11} T^2}$$

Une mesure de conductivité thermique donne donc accès à une relation entre coefficients  $l_{ij}$

### 3.e Effet Peltier.

Nous nous proposons de montrer ici comment le passage d'un courant électrique modifie la conduction thermique en présence d'un gradient thermique. Pour cela nous allons éliminer  $\left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right]$  dans les équations de couplage que nous rappelons ci-dessous :

$$\begin{cases} j_n = l_{11} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + l_{12} \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right] \\ j_q = l_{21} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + l_{22} \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right] \end{cases}$$

On multiplie la première par  $-l_{21}$ , la seconde par  $l_{11}$  et l'on additionne ; on arrive à :

$$l_{11} j_q - l_{21} j_n = (l_{11} l_{22} - l_{12} l_{21}) \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right]$$

d'où, avec  $j = -e j_n$  (cf supra) et en reconnaissant l'expression de la conductivité thermique  $\lambda$  établie au paragraphe précédent :

$$j_q = -\lambda \frac{dT}{dx} - \frac{l_{21}}{e l_{11}} j$$

L'apparition du terme supplémentaire  $-\frac{l_{21}}{el_{11}} j$  s'appelle *effet PELTIER* et le coefficient  $\Pi = -\frac{l_{21}}{el_{11}}$  le *coefficient PELTIER* du métal. On note alors :

$$j_q = -\lambda \frac{dT}{dx} + \Pi j$$

Remarque 1 : La conduction thermique est un phénomène diffusif sans transport macroscopique d'électrons, le terme supplémentaire est un phénomène convectif : les électrons emportés par le courant de chaud vers le froid (par exemple) emmènent avec eux leur énergie d'agitation thermique. A température uniforme, l'effet PELTIER est le seul terme de  $j_q$ .

Remarque 2 : Ce flux thermique de densité  $j_q$  s'écoule dans le fil et n'est pas a priori dissipé vers l'extérieur ; nous verrons cela plus en détail un peu plus loin.

### 3.f Jonction entre deux métaux.

Imaginons que le circuit filiforme étudié soit formé de deux métaux de natures différentes ; imaginons qu'à la jonction entre le métal  $A$  et le métal  $B$  dont les coefficients de PELTIER sont différents et comptons  $j$  positivement de  $A$  vers  $B$ . d'après le paragraphe précédent, il arrive à la jonction une puissance surfacique  $\Pi_A j$  et il repart une puissance surfacique  $\Pi_B j$ . L'interface ou jonction entre les métaux absorbe (algébriquement) la différence, puis en régime permanent la restitue à l'extérieur sous forme d'une puissance par unité de surface de la jonction :

$$\mathcal{P}_S = (\Pi_A - \Pi_B) j = (\Pi_A - \Pi_B) \frac{I_{AB}}{S}$$

où  $I_{AB}$  est l'intensité de  $A$  vers  $B$ , d'où une puissance totale :

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_S S = (\Pi_A - \Pi_B) I_{AB}$$

On peut rendre compte de ce résultat par une discontinuité de potentiel  $V_A - V_B$  grâce à la loi de JOULE  $\mathcal{P} = (V_A - V_B) I_{AB}$ . La différence (ou discontinuité) de potentiel de contact est donc :

$$V_A - V_B = \Pi_A - \Pi_B$$

Remarque 1 : les coefficients de la relation matricielle dépendent des paramètres de l'équilibre local, réduits ici à la température  $T$  ; en particulier  $\Pi$  dépend de  $T$ .

Remarque 2 : au contraire de l'effet JOULE en  $I^2$  ou  $j^2$  dont le signe ne dépend pas de celui de  $j$  ; l'effet PELTIER en  $j$  en dépend. On sait fabriquer des dispositifs à effet PELTIER qui peuvent chauffer ou réfrigérer selon le sens du courant.

Remarque 3 : On a démontré dans le chapitre E-IX consacré à la thermodynamique des particules indiscernables que la différence de potentiel de jonction est la conséquence de

l'ajustement des potentiels chimiques. A la jonction  $\tilde{\mu}$  est continu et (cf supra) un voltmètre classique (un «  $\tilde{\mu}$ -mètre », cf supra) ne pourra pas mettre en évidence la différence de potentiel.

### 3.g Effet Seebeck.

Plaçons nous en circuit ouvert comme dans l'étude de la conductivité thermique ; il n'y a pas de courant donc  $j_n = -\frac{j}{e} = 0$  est nul ; la relation matricielle de couplage donne donc successivement :

$$0 = l_{11} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + l_{12} \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right]$$

$$\frac{d\tilde{\mu}}{dx} = -\frac{l_{12}}{T l_{11}} \frac{dT}{dx}$$

Or  $\tilde{\mu} = \mu[T(x)] - eV(x)$  (cf supra) d'où l'on déduit aisément :

$$\frac{dV}{dx} = \frac{1}{e} \frac{d\mu}{dx} + \frac{l_{12}}{eT l_{11}} \frac{dT}{dx}$$

L'apparition du terme  $\frac{l_{12}}{eT l_{11}} \frac{dT}{dx}$  dans  $\frac{dV}{dx}$  s'appelle *effet SEEBECK* et le coefficient noté<sup>18</sup>  $\Sigma$  et valant  $\Sigma = -\frac{l_{12}}{eT l_{11}}$  s'appelle coefficient SEEBECK. Il montre qu'une inhomogénéité de température est source de différence de potentiel. On note alors :

$$\frac{dV}{dx} = \frac{1}{e} \frac{d\mu}{dx} - \Sigma \frac{dT}{dx}$$

Remarque 1 :  $\Sigma$ , de même de  $\Pi$ , dépend de  $T$ . On note alors :

$$\frac{dV}{dx} = \frac{1}{e} \frac{d\mu}{dx} - \Sigma(T) \frac{dT}{dx}$$

Remarque 2, importante : Le coefficient de PELTIER est  $\Pi = -\frac{l_{21}}{e l_{11}}$  (avec  $l_{21}$ ), celui de SEEBECK  $\Sigma = -\frac{l_{12}}{eT l_{11}}$  (avec  $l_{12}$ ). Or les relations d'ONSAGER affirment l'égalité de  $l_{21}$  et  $l_{12}$  ; on en déduit que  $\Pi = T \Sigma$ , connue sous le nom de *seconde relation de KELVIN*. La vérification expérimentale de cette relation est la façon la plus aisée de confirmer la relation de réciprocité d'ONSAGER. Reste à chercher comment effectuer ces mesures. On y vient.

Remarque 3 : Comme pour la conduction électrique, la vraie relation que l'on a démontrée est :

$$\frac{1}{e} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} = \Sigma(T) \frac{dT}{dx}$$

qui est la première étape du calcul, en reportant la définition de  $\Sigma$ .

---

18. souvent noté  $S...$  comme l'entropie ; c'est suicidaire !



### 3.h Thermocouple.

Considérons un circuit filiforme en boucle formé de deux portions réalisées en deux métaux différents notés  $A$  et  $B$  et soudées en deux points numérotés 1 et 2; une des soudures, entre un point  $A_2$  du métal  $A$  et un point  $B_2$  du métal  $B$  est à la température  $T_2$  et l'autre, entre un point  $A_1$  du métal  $A$  et un point  $B_1$  du métal  $B$  est à la température  $T_1$ . La figure 1 p. 25 (pour l'instant, faire semblant de ne pas voir ce qui est en bleu) schématise le dispositif et précise le sens positif arbitraire du courant<sup>19</sup>  $I$ , le métal  $A$  est en rouge et le  $B$  en vert.

Pour travailler en circuit ouvert, on coupe le circuit au niveau du métal  $B$  en un point  $B_0$  et l'effet SEEBECK va faire apparaître une différence de potentiel entre les deux lèvres  $B'_0$  et  $B''_0$  de la coupure que l'on maintient à une température commune  $T_0$ . Si l'on branche entre  $B'_0$  et  $B''_0$  un voltmètre (construit éventuellement dans un troisième métal) de très grande résistance, comme tous les voltmètres, le courant qui traverse le circuit reste négligeable et l'on travaille quasiment en circuit ouvert. Afin d'éviter que la voltmètre ne perturbe le reste du circuit, il est maintenu, dans un thermostat, à la température uniforme  $T_0$ , celle des points  $B'_0$  et  $B''_0$  de façon à éviter tout effet thermo-électrique dans cette zone. Par ailleurs, les discontinuités de potentiels par effet PELTIER en  $B'_0$  et  $B''_0$  se compensent (même température  $T_0$ , même couple de métaux et sens inversé). Ce voltmètre est dessiné en bleu sur la figure.

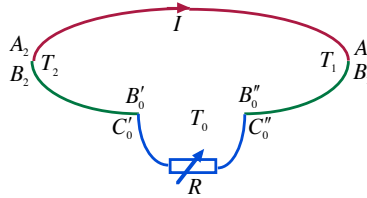


FIGURE 1 – Thermocouple.

Nous allons intégrer la formule obtenue au paragraphe précédent  $\frac{1}{e} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} = \Sigma(T) \frac{dT}{dx}$ , sous la présentation  $\frac{1}{e} d\tilde{\mu} = \Sigma(T) dT$ , entre les points  $B'_0$  et  $B''_0$ , soit en distinguant les deux métaux (indices  $A$  et  $B$ ) le plus vite possible, en rappelant qu'une éventuelle discontinuité ne perturbe en rien une intégrale (en fait, on a vu que  $\tilde{\mu}$  est continu aux jonctions) et en

19. Bien que l'on travaillera à courant nul, il faut se choisir un sens positif de parcours.

remarquant que la variable d'intégration est non le point mais la température :

$$\begin{aligned} \frac{1}{e} [\tilde{\mu}(B_0'') - \tilde{\mu}(B_0')] &= \frac{1}{e} \int_{B_0'}^{B_0''} d\tilde{\mu} = \int_{B_0'}^{B_0''} \Sigma(T) dT = \dots \\ &\dots = \int_{B_0'}^{B_2} \Sigma_B(T) dT + \int_{A_2}^{A_1} \Sigma_A(T) dT + \int_{B_1}^{B_0''} \Sigma_B(T) dT = \dots \\ &\dots = \int_{T_0}^{T_2} \Sigma_B(T) dT + \int_{T_2}^{T_1} \Sigma_A(T) dT + \int_{T_1}^{T_0} \Sigma_B(T) dT = \int_{T_2}^{T_1} (\Sigma_A - \Sigma_B) dT \end{aligned}$$

Or, on a aussi :

$$\tilde{\mu}(B_0'') - \tilde{\mu}(B_0') = [\mu(T_0) - eV(B_0'')] - [\mu(T_0) - eV(B_0')] = e[V(B_0') - V(B_0'')]$$

d'où

$$V(B_0') - V(B_0'') = \int_{T_2}^{T_1} (\Sigma_A - \Sigma_B) dT = \int_{T_1}^{T_2} (\Sigma_B - \Sigma_A) dT$$

Cette différence de potentiel, à courant nul, peut être présentée comme l'effet d'une force ou tension électro-motrice que nous noterons  $e_{AB}$ , nous avons donc, en pensant à  $V(B_0') - V(B_0'') = RI - e$  avec  $I$  nul :

$$e_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} (\Sigma_A - \Sigma_B) dT$$

La mesure expérimentale de  $e_{AB}$  est aisée à réaliser. Comme elle dépend de deux températures, on fixe  $T_1$  à une valeur de référence (glace fondante par exemple) et l'on mesure la f.e.m. à différentes températures  $T_2$  ; on obtient ainsi une formule expérimentale donnant, en renommant les températures de façon adaptée au point de vue :

$$E_{AB}(T) = e_{AB}(T, T_{\text{réf.}}) = \int_{T_{\text{réf.}}}^T (\Sigma_A - \Sigma_B) dT$$

Dérivons cette expression par rapport à  $T$  ; on rappelle que  $E_{AB}(T)$  donc sa dérivée est une donnée expérimentale accessible. On arrive à :

$$\frac{dE_{AB}}{dT} = \Sigma_A(T) - \Sigma_B(T)$$

qui ne permet que de calculer les différences de fonctions  $\Sigma$ , soit encore les fonctions  $\Sigma$  à une constante additive commune près.

Heureusement, on a découvert l'existence de semi-conducteurs, formellement de conductivité  $\sigma = \frac{e^2 l_{11}}{T}$  infinie donc de coefficient  $l_{11}$  infini, et donc encore de coefficient SEEBECK  $\Sigma = -\frac{l_{12}}{eT l_{11}}$  nul ; ce qui permet de trouver de façon absolue les fonctions  $\Sigma(T)$  de tous les conducteurs en les accouplant dans un thermocouple avec un supra-conducteur. Cette méthode est toutefois limitée supérieurement à la température critique la plus élevée des supra-conducteurs actuellement connus.

### 3.i Thermocouple et effet Thomson.

L'effet PELTIER montre une discontinuité de potentiel aux jonctions entre métaux  $A$  et  $B$  de valeur  $\Pi_A(T) - \Pi_B(T)$  (cf supra, avec  $\Pi = T \Sigma$ ) mais la formule :

$$e_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} (\Sigma_A - \Sigma_B) dT$$

n'en fait pas apparaître. C'est que cette dernière est un résultat global qui ne préjuge pas de ce qui se passe localement. Il est aisé grâce à une intégration par parties de lever ce paradoxe ; en effet, toujours avec  $\Pi = T \Sigma$  :

$$\begin{aligned} e_{AB} &= \int_{T_1}^{T_2} (\Sigma_A - \Sigma_B) dT = [(\Sigma_A - \Sigma_B) T]_{T_1}^{T_2} - \int_{T_1}^{T_2} T \left( \frac{d\Sigma_A}{dT} - \frac{d\Sigma_B}{dT} \right) dT = \dots \\ \dots &= [\Pi_A(T_2) - \Pi_B(T_2)] + [\Pi_B(T_1) - \Pi_A(T_1)] + \int_{T_1}^{T_2} T \frac{d\Sigma_B}{dT} dT + \int_{T_2}^{T_1} T \frac{d\Sigma_A}{dT} dT = \dots \\ \dots &= [\Pi(A_2) - \Pi(B_2)] + [\Pi(B_1) - \Pi(A_1)] - \int_{A_2}^{A_1} T \frac{d\Sigma_B}{dT} \frac{dT}{dx} dx - \int_{B_1}^{B_2} T \frac{d\Sigma_A}{dT} \frac{dT}{dx} dx \end{aligned}$$

On y reconnaît les deux différences de potentiels de l'effet PELTIER aux deux jonctions et d'une somme de forces électromotrices de élémentaires le long sur circuit parcouru dans le sens du courant d'expression :

$$de = -T \frac{d\Sigma}{dT} \frac{dT}{dx} dx$$

où  $\Sigma$  est celui du métal où l'on se trouve. Le coefficient  $\alpha$  (on trouve aussi  $h$  ou  $\tau$  dans la littérature) d'expression  $\alpha = T \frac{d\Sigma}{dT}$  s'appelle coefficient THOMSON<sup>20</sup>. Avec  $\Pi = T \Sigma$ , on retrouve la formulation connue sous le nom de *première relation de KELVIN* :  $\alpha = \frac{d\Pi}{dT} - \Sigma$ .

L'*effet THOMSON* désigne l'effet thermique associé de puissance élémentaire :

$$d\mathcal{P} = de I = -\alpha \frac{dT}{dx} I dx = -\alpha \frac{dT}{dx} j S dx$$

fournie au volume  $I dx$  et correspondant à une puissance volumique

$$\mathcal{P}_v = -\alpha \frac{dT}{dx} j$$

On comparera tout ceci à l'approche différente qui en a été faite dans le chapitre C-V consacré à l'électrocinétique et utilisant la seule thermodynamique classique, ce qui n'avait pas permis d'obtenir  $\Pi = T \Sigma$ , déduite ici des relations d'ONSAGER.

20. Il s'agit ici de William Thomson ou Lord Kelvin à ne pas confondre avec J-J Thomson.

### 3.j Bilan énergétique.

Nous allons aborder ici l'effet THOMSON directement à l'échelon local, en effectuant un bilan énergétique sur un élément de longueur  $dx$  du circuit filiforme parcouru par une densité de courant  $j$  uniforme (on rappelle que le circuit est supposé avoir une section d'aire  $S$  constante) et soumis à un gradient de température. La chaleur n'est pas une grandeur conservative et nous allons raisonner en énergie interne, ce qui nous oblige à une marche arrière pour revenir à  $j_u$  au lieu de  $j_q$ . On avait défini  $j_q$  par  $j_q = -\tilde{\mu} j_n + j_u$  donc on aura ici  $j_u = \tilde{\mu} j_n + j_q$ .

Reportons-y la relation  $j_q = -\lambda \frac{dT}{dx} + \Pi j$  établie plus haut dans le paragraphe consacré à l'effet PELTIER, ainsi que la relation  $j_n = -\frac{j}{e}$  maintes fois exploitée ci-avant ; on a alors :

$$j_u = -\lambda \frac{dT}{dx} + \left( \Pi - \frac{\tilde{\mu}}{e} \right) j$$

A l'entrée d'abscisse  $x$  de l'élément de courant, il entre une puissance  $\delta\mathcal{P}_e = S j_u(x)$  et à sa sortie d'abscisse  $x + dx$ , il sort une puissance  $\delta\mathcal{P}_s = S j_u(x + dx)$ . Un développement de TAYLOR donne pour  $dx$  infiniment petit, une puissance absorbée :

$$\delta\mathcal{P} = \delta\mathcal{P}_e - \delta\mathcal{P}_s = S [j_u(x) - j_u(x + dx)] = -S \frac{dj_u}{dx} dx$$

et en divisant par le volume  $S dx$ , on trouve, en se rappelant que  $j$  est uniforme et que  $\Pi$  dépend de  $T$  qui varie avec  $x$ , une puissance volumique absorbée :

$$\mathcal{P}_v = -\frac{dj_u}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} - \left( \frac{d\Pi}{dT} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{e} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right) j$$

Remplaçons  $\frac{d\tilde{\mu}}{dx}$ , qui ne nous parle pas, par une expression déduite de la relation matricielle de couplage suivante :

$$-\frac{j}{e} = j_n = l_{11} \left[ -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}}{dx} \right] + l_{12} \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right]$$

d'où, en reconnaissant la conductivité électrique  $\sigma = \frac{e^2 l_{11}}{T}$  et le coefficient PELTIER  $\Pi = -\frac{l_{21}}{e l_{11}} = -\frac{l_{12}}{e l_{11}}$  :

$$\frac{d\tilde{\mu}}{dx} = \frac{T}{e l_{11}} j - \frac{l_{12}}{T l_{11}} \frac{dT}{dx} = \frac{e}{\sigma} j + \frac{e \Pi}{T} \frac{dT}{dx}$$

d'où en reportant dans l'expression de  $\mathcal{P}_v$  :

$$\mathcal{P}_v = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{j^2}{\sigma} + \left( \frac{\Pi}{T} - \frac{d\Pi}{dT} \right) \frac{dT}{dx} j$$

Avec la seconde relation de KELVIN  $\Pi = T \Sigma$  liant les coefficients PELTIER et SEEBECK puis la première  $\alpha = \frac{d\Pi}{dT} - \Sigma$  les liant au coefficient THOMSON, on peut réécrire :

$$\mathcal{P}_v = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{j^2}{\sigma} - \alpha \frac{dT}{dx} j$$

On reconnaît dans le premier terme la puissance fournie dans un phénomène de conduction thermique (voir chapitre E-X relatif aux phénomènes diffusifs), dans le second, l'effet Joule volumique (plus lisible en le notant  $j E$  grâce avec  $j = \sigma E$ , voir chapitre C-V relatif à l'électrocinétique ou celui relatif aux équations de MAXWELL) et dans le dernier, l'effet THOMSON étudié dans le dernier paragraphe.

Le produit  $j \frac{dT}{dx}$  dans le dernier terme est l'effet du couplage thermoélectrique.

Remarque : il n'a pas échappé au lecteur que l'usage de la relation de réciprocité d'ONSAGER a été nécessaire dans cette étude énergétique.

### 3.k Effets Peltier, Seebeck et Thomson, trois effets ?

Les relations de KELVIN montrent clairement que les trois effets sont liés. Il faut donc considérer que ces trois effets ne sont que trois manifestations secondaires d'un unique effet : le couplage thermo-électrique. J'en veux pour preuve qu'une banale intégration par parties appliquée à la force électromotrice d'un thermocouple transforme une présentation en termes d'effet SEEBECK en une présentation en termes d'effets PELTIER et THOMSON conjugués.

Ne pas s'en rendre compte à temps risque de conduire à des raisonnements labyrinthiques où l'on ne sait plus bien de quoi l'on parle.

Un couplage est bidirectionnel ; ici une différence de potentiel a des effets thermiques (effet PELTIER) et un gradient thermique a des effets électriques (effets SEEBECK ou THOMSON selon la présentation choisie).

De toutes façons, même sans les relations d'ONSAGER, la matrice de couplage n'a que quatre coefficients ; les diagonaux ne traitent pas des couplages mais des conceptions électriques et thermiques et les deux autres du couplage ; il ne peut donc y avoir que deux effets de couplage indépendants, un dans chaque sens.

### 3.1 Expérimentation et modélisation

L'exposé de ce chapitre est manifestement phénoménologique : hypothèse linéaire et introduction de coefficients fonctionnels qui ne sont reliés à aucun modèle.

La mesure expérimentale de la conductivité électrique, de la conductivité thermique et de la f.e.m. des thermocouples donne accès aux valeurs numériques des coefficients de la matrice de couplage, comme on l'a vu au fil de l'exposé. Elle justifie largement l'hypo-

thèse de départ mais permet aussi d'observer des écarts à ce modèle dans des conditions « violentes ».

On connaît les modèles classiques de conductivité électrique (voir le chapitre C-V sur l'électrocinétique) et de conductivité thermique (voir le chapitre E-X sur les phénomènes diffusifs) ; il faudra un modèle un peu plus fin et précis pour modéliser le couplage thermo-électrique, ce qui dépasse l'objectif de ce cours<sup>21</sup>.

Comme toujours, le phénoménologique est entre le modèle et l'expérience.

---

21. Comprenez que je ne maîtrise pas la chose, puisque l'objectif à terme de ce cours, c'est de faire profiter le lecteur de *tout* ce que j'ai compris.