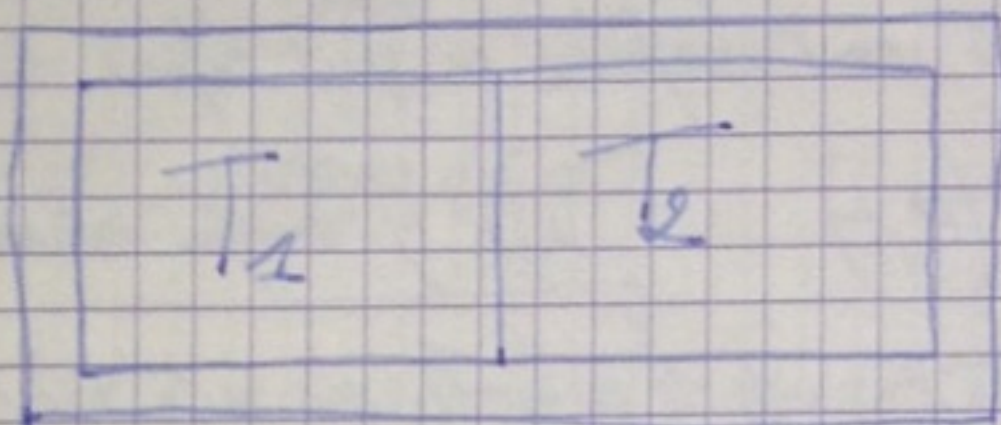


Chap 3 Thermodynamique des processus irréversibles

Avant : - on regardait que des systèmes à l'équilibre

- transformés entre 2 états d'équi

- étude d'un système : on sait déterminer ce qu'on ne sait pas en fonction de temps.



Si $T_1 > T_2$ isolé : du chaud vers le froid \rightarrow conforme au 2nd principe

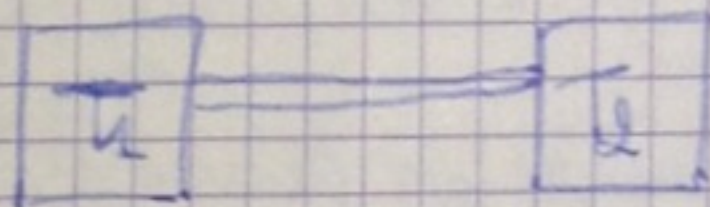
Equilibre $\rightarrow T_1 = T_2$

On va regarder l'état transitoire.

1) Equilibre thermo local

+ Condition sur l'échelle spatiale

+ ———— transitoire



caractéristique
vers l'équilibre

$$\tau_{relax} = U_1 \frac{dt}{dh_1}$$

τ_{relax} : temps de retour à l'équilibre

si $\tau_{relax} < \tau_{ext}$

T_i



matière
hors équilibre

T_f

On définit (cf. haut à capella de définir) une échelle macroscopique
 ou les paramètres intensifs ne varient pas
 cette taille doit être gr. devant la libe parcourt moyen.

↳ distance
 particule type particule

échelle macro \gg échelle meso \gg libe parcourt

\Rightarrow Si les 2 conditions sont vérifiées on peut définir l'équilibre
 thermo local

$T(\vec{r}, t)$ $u(\vec{r}, t)$ énergie volumique

$n(\vec{r}, t)$ = nb de particule par unité de volume

$s(\vec{r}, t)$: entropie par unité de volume.

2- Densité de courant

\vec{J}_u : densité d'énergie interne : $J_0 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

$\oint \vec{J}_u \cdot d\vec{S}$: énergie interne
 qui traverse $d\vec{S}$ par dt

\vec{J}_n : densité de courant de particule

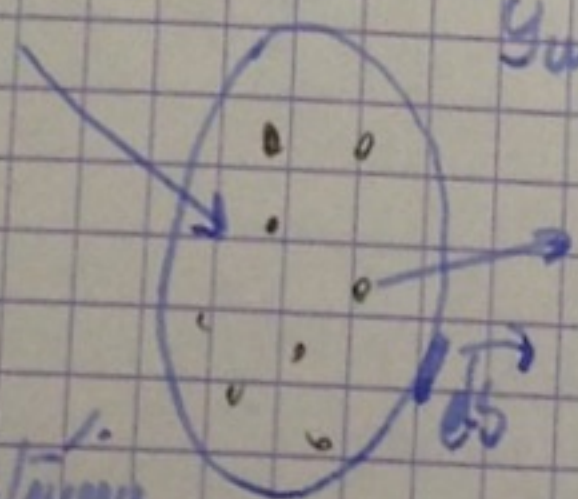
$\vec{J}_n \cdot d\vec{S} dt$ = nb de particules qui traversent $d\vec{S}$ par dt

J_s : entropie.

3- Loi de conservation

A partir de maintenant Syst. Ouvert.

Surface fermée



Evolution du nombre de particule

Syst. = intérieur
 de la surface

$$N(t) = \iiint \rho(\vec{r}, t) dV$$

On définit (il faut être capable de définir) une échelle macroscopique
 ou les paramètres intensifs ne varient pas
 Cette taille doit être gd devant la libre parcours moyen.

\hookrightarrow distance
 particule type particule

échelle macro \gg échelle meso \gg libre parcours

\Rightarrow Si les 2 conditions sont vérifiées on peut définir l'équilibre
 thermo local

$$T(\vec{r}, t)$$

$$u(\vec{r}, t) \text{ énergie volumique}$$

$$n(\vec{r}, t) = \text{nb de particule par unité de volume}$$

$$s(\vec{r}, t) : \text{entropie par unité de volume.}$$

2- Densité de courant

$$\vec{J}_u$$

: densité d'énergie interne : $J_0 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

$$\oint \frac{\vec{J}_u}{dS}$$

$\vec{J}_u \cdot d\vec{S} dt$: énergie interne
 qui traverse $d\vec{S}$ par dt

\vec{J}_n : densité de courant de particule

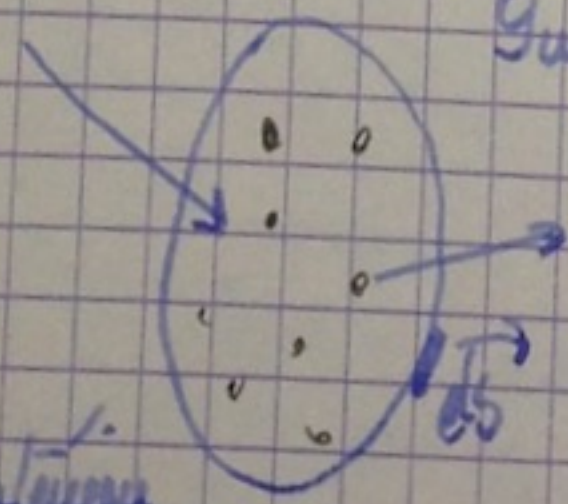
$$\vec{J}_n \cdot d\vec{S} dt = \text{nb de particules qui traversent } d\vec{S} \text{ par } dt$$

J_s : entropie.

3- Loi de conservation

A partir de maintenant Syst Ouvert.

Surface fermée



Conservation du nombre de particule

$$N(t) = \iiint \rho(\vec{r}, t) dV$$

Syst = intérieur
 de la surface

$$N(t+dt) = \iiint_V \rho(t, t+dt) dV$$

$$N(t+dt) - N(t) = \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV dt$$

$$= - \iiint_V \vec{j}_n \cdot \vec{dS} dt$$

$$\Rightarrow \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \iiint_{\text{front}} \vec{j}_n \cdot \vec{dS} = 0$$

$$\iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \text{div} \vec{j}_n dV = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_n = 0}$$

équation de "continuité"
traduit la conservation du Nb
de particule

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_n = 0}$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{elec}}}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_{\text{elec}} = 0$$

il existe des quantités qui ne se conservent pas

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{j^2}{4\pi\sigma} \right) + \text{div} \left(\vec{E} \times \vec{j} + \vec{j} \cdot \vec{E} \right) = 0$$

perdue par effet Joule

entropie $\frac{\partial S}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_S = \sigma S$

↳ taux de production de S

intégrée crée par unité de volume
et de temps

4) Conservation entropique

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_s = \sigma_s$$

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv - \frac{\mu}{T} dn$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{P}{T} \frac{\partial v}{\partial t}$$

généralisation $dv=0$

$$\vec{J}_s = \frac{\vec{J}_u}{T} - \frac{P \vec{J}_v}{T}$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_s = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{P}{T} \frac{\partial v}{\partial t} + \text{div} \left(\frac{\vec{J}_u}{T} - \frac{P \vec{J}_v}{T} \right)$$

$$= \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{P}{T} \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{1}{T} \text{div}(\vec{J}_u)$$

$$- \frac{P}{T} \text{div}(\vec{J}_v) + \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \vec{J}_u + \nabla \left(-\frac{P}{T} \right) \vec{J}_v$$

$$= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_u \right) - \frac{P}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_v \right) + \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \vec{J}_u + \nabla \left(-\frac{P}{T} \right) \vec{J}_v$$

$$\sigma_s = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \vec{J}_u + \nabla \left(-\frac{P}{T} \right) \vec{J}_v$$

$\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad \nabla \left(-\frac{P}{T} \right)$ flux généralisés ou affinités

Le sont ces flux qui vont vers de J_u ou de J_v

↳ tenir le sujet en dehors de l'équilibre

5) Régime linéaire.

$$\vec{J}_u = L_{uu} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{uv} \nabla \left(-\frac{P}{T} \right)$$

$$\vec{J}_v = L_{vu} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{vv} \nabla \left(-\frac{P}{T} \right)$$

$L_{uu}, L_{uv}, L_{vu}, L_{vv}$: coefficients cinétiques.

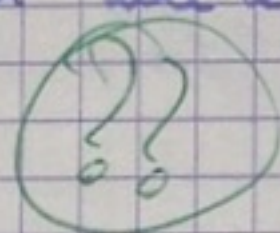
On vérifie maintenant que $L_{NN} = L_{UU}$

$$\sigma_s \geq 0$$

$\rightarrow \begin{bmatrix} L_{UU} & L_{UN} \\ L_{UN} & L_{NN} \end{bmatrix}$ = matrice définie positive \Rightarrow garanti
 $\forall \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right), \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)$ on aura $\sigma_s \geq 0$

Plutôt que \vec{f}_s , on peut travailler avec le courant de chaleur

$$\vec{f}_s = \vec{f}_u - p \vec{f}_N$$



$$\begin{aligned} dH &= \delta W + \delta Q \\ &= \delta W_{\text{press}} + \delta W_{\text{ch}} \\ &\quad + \delta Q \end{aligned}$$

$$\sigma_s = \vec{f}_u \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) - p \vec{f}_N \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\sigma_s = \vec{f}_u \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) - p \vec{f}_N \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\vec{f}_N}{T} \cdot \vec{\nabla}(-p)$$

$$\sigma_s = \vec{f}_s \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\vec{f}_N}{T} \cdot \vec{\nabla}(-p)$$

$$\vec{f}_s = L_{11} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + L_{12} \frac{1}{T} \vec{\nabla}(-p)$$

$$\vec{f}_N = L_{21} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + L_{22} \frac{1}{T} \vec{\nabla}(-p)$$

On peut exprimer L_{11} et $L_{22} = L_{22} L_1$ en f° de L_{11}, L_{12}, \dots

B) Exemples

a) Loi de Fourier

$$\vec{f}_u = 0$$

$$L_{12} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{L_{22}}{T} \vec{\nabla}(-p)$$

$$\vec{f}_s = L_{11} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{L_{21} L_{22}}{L_{22}} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\vec{f}_s = \underbrace{\left(\frac{L_{22} L_{11} - L_{21} L_{12}}{L_{22}} \right)}_{\geq 0} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = - \underbrace{\frac{L_{22} L_{11} - L_{21} L_{12}}{L_{22} T^2}}_{K \text{ conduct thermique}} \vec{\nabla} T$$

matrice définie positive

K conduct thermique.

(b) Effet thermo électrique

Pour 1 conducteur : on s'intéresse aux sections

$$\mu(T, P, V) = \mu(T, P) + \underbrace{eV}_{\text{pot électrique}} N \quad \text{Boltzmann}$$

$$\vec{J}_{\text{ther}} = -e n \vec{v} \quad \text{densité de courant électrique}$$

(i) à l'équilibre:

$$\vec{J}_0 = \frac{L_{12}}{T} \nabla(\mu)$$

$$= \frac{L_{11}}{T} \nabla(V) e N$$

$$= -\frac{L_{11}}{T} e N \vec{E}$$

$$\vec{J}_{\text{ther}} = \underbrace{\frac{L_{11} e^2 N}{T}}_{\sigma} \vec{E}$$

σ : conductivité électrique.

(ii) Effet Seebeck:

$$\vec{J}_0 = \vec{0}$$

$$L_{11} \nabla\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{L_{12}}{T} \nabla(\mu)$$

$$-\frac{L_{11}}{T^2} \nabla T = \frac{L_{12}}{T} \nabla \mu$$

$$\Rightarrow \nabla T = \cancel{\frac{L_{12}}{L_{11}} T} \nabla \mu$$

$$\nabla T = \cancel{29} \nabla \mu$$

$$\cancel{29} = \frac{L_{12} T}{L_{11}}$$

$$q = -e$$

$$\vec{J}_0 = L_{12} \nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{L_{22}}{T} \nabla(\mu)$$

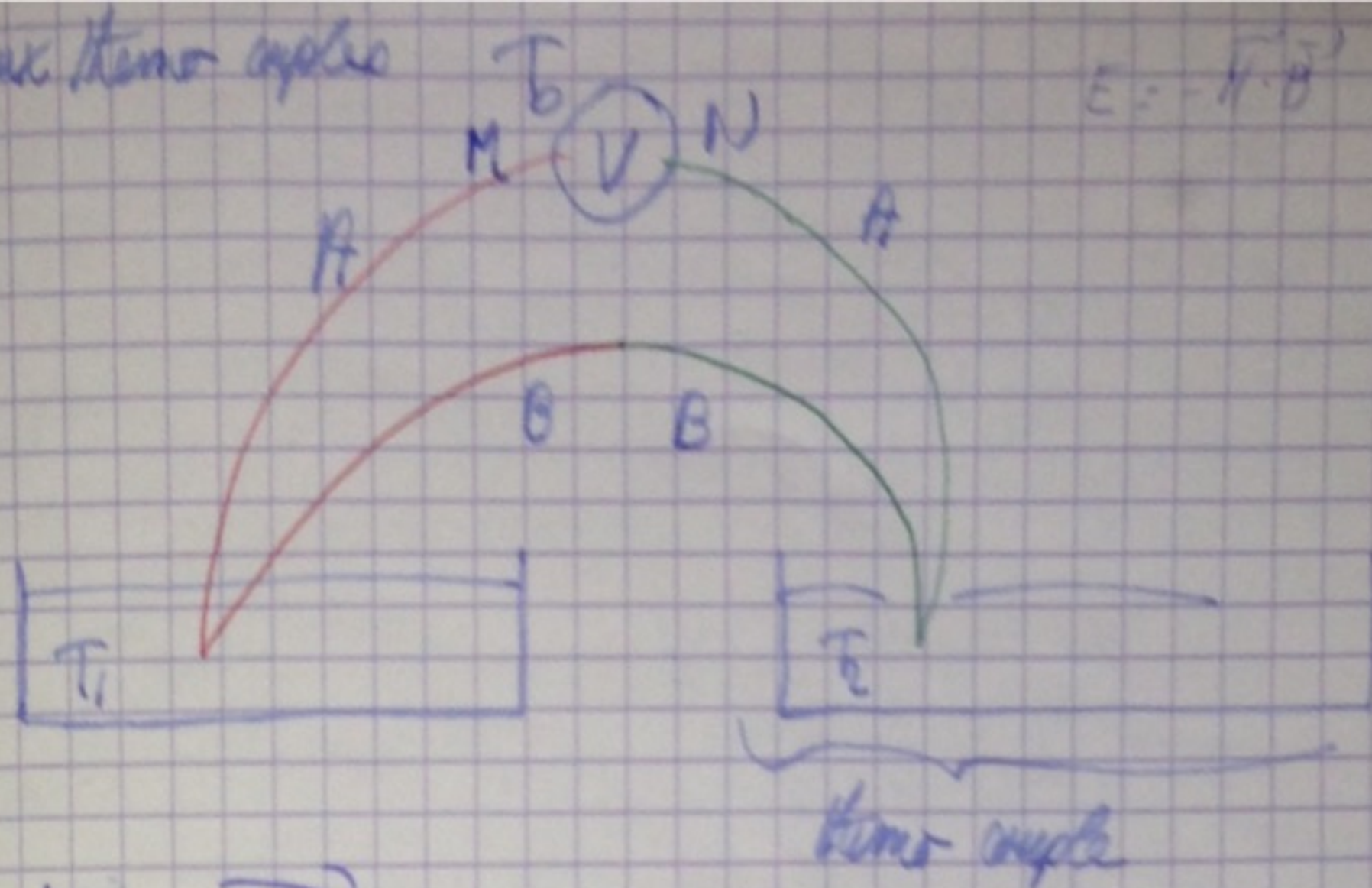
$$\Rightarrow \nabla \mu = \frac{L_{12} T}{L_{22} q T^2} q \nabla T$$

$$= \frac{L_{12}}{L_{22} T} q \nabla T$$

$$\nabla \mu = \frac{L_{12}}{[L_{22} T]} q \nabla T$$

Appliqués aux thermocouples

$$E = -N \vec{B}$$



$$\vec{\nabla} p = \frac{L_R}{L_R T_E} q \vec{\nabla} T$$

$$\Delta_r G = 2 \pi r p_i = n F \Delta E$$

$$\int_M^N \vec{\nabla} p \cdot d\vec{r} = \int_M^N q \vec{\nabla} T \cdot d\vec{r}$$

$$p_N - p_M = q_A q (T_1 - T_0) + q_B q (T_2 - T_1) + q_A q (T_0 - T_2)$$

$$p(T_0, T_0) - e V_{MN} N^0 = (q_B - q_A) q (T_2 - T_1)$$

$$-p(T_0, T_0) + e V_{MN} dP$$

$$V_{MN} = \frac{q_B - q_A}{e N} q (T_2 - T_1)$$

$\Rightarrow V_{MN}$ fonction de $(T_2 - T_1)$

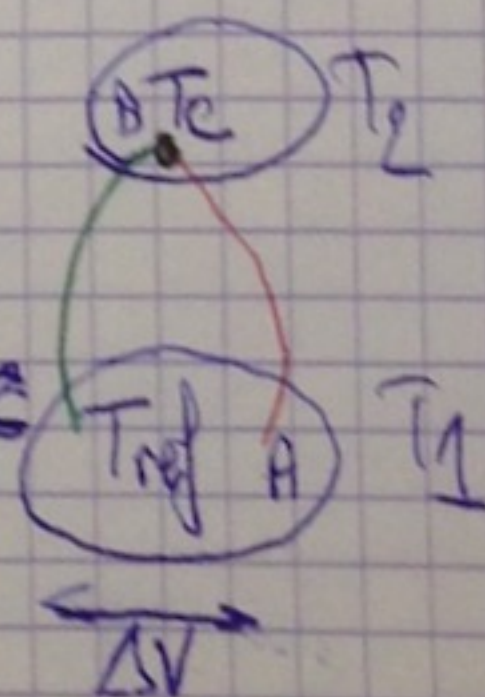
Il existe des alliages V_{MN} en $^{\circ}\text{C}$ de $(T_2 - T_1)$ pour 1 couple

$$D_{MN} = \frac{V_{MN}}{\Delta T} = 7.24 \text{ } \mu\text{V}/^{\circ}\text{C} \text{ de matériaux.}$$

$$200 \text{ W} = 28 \times D_{MN} \quad \Delta V = \int S_{AB}(T) dT$$

$$V_{CA} = S_R (T_2 - T_1) + S_V (T_1 - T_2)$$

$$\frac{V_{CA}}{S_R - S_V} = (T_2 - T_1)$$



Effet Peltier

T uniforme

$$\nabla\left(\frac{1}{T}\right) = 0$$

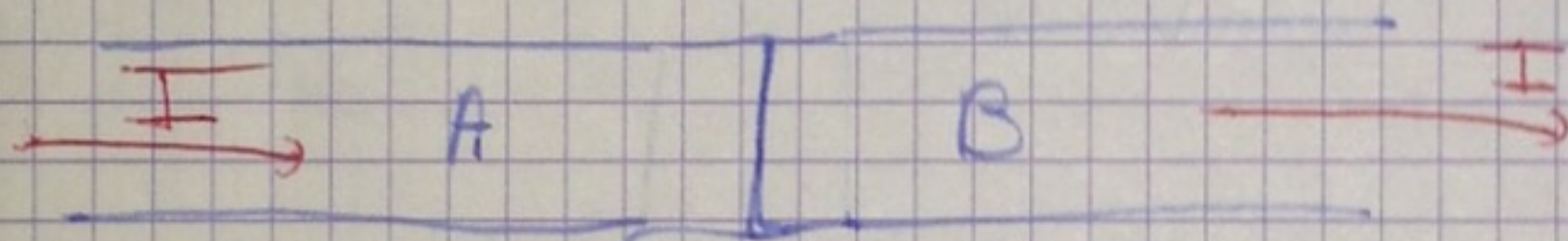
$$\vec{J}_Q = \frac{L_{11}}{T} \nabla(-\mu)$$

$$\vec{J}_N = \frac{L_{22}}{T} \nabla(-\mu)$$

$$\vec{J}_Q = \frac{L_{21}}{L_{22}} \vec{J}_N$$

$$= \underbrace{-\frac{L_{21}}{eL_{22}}}_{\text{coefficient Peltier}} \vec{J}_{\text{elec}}$$

ω coefficient Peltier



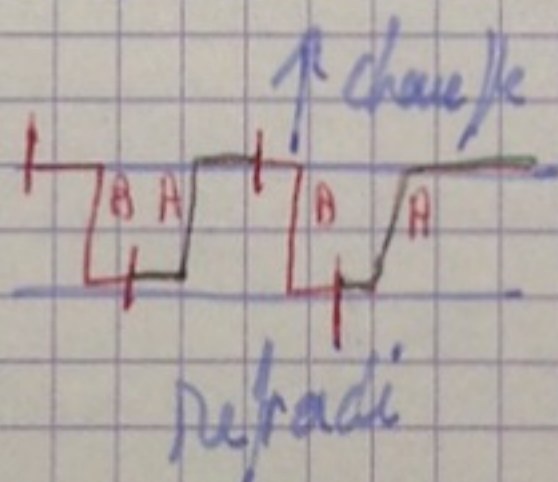
$$\iint \vec{J}_Q \cdot \vec{B} = \iint \omega \vec{J}_{\text{elec}} \cdot \vec{B}$$

$$= (\omega_B - \omega_A) I$$

$$\frac{\delta Q}{dt} = (\omega_B - \omega_A) I$$

Chaleur diffusée par jonction par unité de temps

Celle à effet Peltier



→ refroidir tout balait des systèmes électroniques