Jean Bellissard
Renaud Mathevet
Mohamed Belkacem

Université Paul Sabatier,
UM2
Maîtrise de Physique

Phénomènes irréversibles

Quatrième partie : Réponse linéaire, théorie de Onsager *(d'après [1] Ch.17, [2] Ch.19)*

Exercice 4.1 : Loi de Fourier On s'interesse à la conduction de la chaleur dans un solide soumis à aucun champ exterieur et qui n'est le siège d'aucune réaction chimique ou nucléaire. On négligera de même toute évaporation. Les solides étant peu compressibles, on considèrera que l'on travaille aussi bien à pression qu'à volume constant.

a) Dénombrez les intégrales premières fluctuantes du problème.

b) De la relation de Gibbs du problème, tirez les grandeurs intensives conjuguées des intégrales premières fluctuantes identifiées au a). Déduisez-en la relation qui existe entre les densités volumiques de courant d'entropie et des différentes intégrales premières fluctuantes.

c) Justifiez ou rappellez l'existance de deux termes de nature différente dans le taux volumique de création d'entropie. L'exprimer alors en fonction des affinités, que l'on définira, et des densités volumiques de courant des différentes intégrales premières fluctuantes du problème.

d) Établissez les différentes relations de réponse linéaire (relations de Onsager) entre les affinités et leurs densités volumiques de courant conjuguées.

e) Justifiez que l'on peut remplacer ici le courant d'énergie interne ou d'enthalpie par le courant de chaleur. Dans le cas d'un milieu isotrope, reliez le coefficient de Onsager L_{qq} introduit ci-dessus à la conductivité thermique λ comme introduite dans la loi phénoménologique de Fourier.

f) Quelles modifications peut-on attendre si l'on considère un fluide plutôt qu'un solide ?

Exercice 4.2 : Effet thermo-diffusif

On s'interesse à la diffusion de particules dans une enceinte de volume V constant. On notera n et u les densités volumique de particules et d'énergie.

a) Reprendre les questions a) à d) de l'exercice précédent. On notera $L_{nn}, L_{nu} = L_{un}, L_{uu}$ les quatre coefficients de Onsager qui apparaissent.

b) En analogie avec l'expression $dQ = TdS$ on peut définir une densité volumique de courant de chaleur $J_q = TJ_s$. L'exprimer alors en fonction des densités volumique de courant de particules et d'énergie.

c) Eliminez alors la densité volumique de courant d'énergie au profit de la densité volumique de courant de chaleur dans l'expression du taux volumique de création d'entropie.

d) Reprendre les questions c) à d) de l'exercice précédent. On notera $L_{nn}, L_{nq} = L_{qn}, L_{qq}$ les quatre coefficients de Onsager qui apparaissent.

e) On considère deux enceintes séparées par un tube fin et maintenues à des températures différentes. Que vaut la densité de courant de particules à l'état stationnaire ? En déduire une relation entre les gradients de température et de potentiel chimique.

f) Pour un gaz parfait, on rappelle que le potentiel chimique varie avec la pression p selon $\mu = \mu_0(T) + k_B T Log(\frac{p}{p_0})$ où les grandeurs indicées par 0 sont les grandeurs standards, et que la pression est reliée à la densité volumique de particules n_v par $p = n_v k_B T$. En déduire qu'on pourrait exprimer toute variation infinitésimale de potentiel chimique $d\mu$

en fonction des variations infinitésimales de températures dT et de densité volumique de particules dn_v.

g) Conclure, quitte à redéfinir les coefficients de Onsager introduits au d), qu'il existe alors à l'état stationnaire un gradient de densité volumique de particules entre les deux enceintes. Application à la séparation de gaz.

Exercice 4.3 : Effets thermo-électriques

On s'interesse à la conduction de l'électricité dans un conducteur homogène et isotrope qui n'est le siège d'aucune réaction chimique ou nucléaire. On négligera de même toute évaporation. Les solides étant peu compressibles, on considèrera que l'on travaille aussi bien à pression qu'à volume constant. On notera $\mathcal{V}$ le potentiel électrique et T la température, u, s, n_e les densités volumiques d'énergie interne, d'entropie, de porteurs libres (de charge $-e$ et de potentiel chimique μ_e).

a) Dénombrez les intégrales premières fluctuantes du problème.

b) De la relation de Gibbs du problème, tirez les grandeurs intensives conjuguées des intégrales premières fluctuantes identifiées au a).

c) La force électrique, et plus généralement toutes les forces qui dérivent d'un potentiel, est une grandeur extensive. Montrer sur les relations ci-dessus que l'on peut alors introduire un "potentiel physico-chimique" $\tilde{\mu}$ en regroupant les potentiels chimiques et mécaniques. On est alors formellement ramenés à l'exercice précédent. On laissera donc tomber le " $\sim$ ".

d) Déduisez-en la relation qui existe entre les densités volumiques de courant d'entropie, d'énergie interne et de porteurs libres. Que valent les densités volumiques de courant électrique et de chaleur en fonction de ces mêmes densités volumiques de courant d'énergie interne et de porteurs libres ?

e) Exprimez alors le taux volumique de création d'entropie en fonction de ces densités volumiques de courant de chaleur et de porteurs libres et de leurs affinités conjuguées qui s'en trouvent simplifiées.

f) introduisez alors les différentes relations de réponse linéaire (relations de Onsager) entre les affinités et leurs densités volumiques de courant conjuguées. Les quatre coefficients de Onsager qui apparaissent seront notés $L_{nn}, L_{nq} = L_{qn}, L_{qq}$.

g) Pour un système isotherme, interpretez les deux contributions à la densité volumique de courant de porteurs libre. Définissez alors la conductivité électrique σ telle qu'elle apparait dans la loi phénoménologique d'Ohm. La relier à L_{nn}.

h) De même, définissez alors la conductivité thermique λ telle qu'elle apparait dans la loi phénoménologique de Fourier et reliez-la aux coefficients de Onsager introduits au f).

Références

[1] H. B. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New-York, London, (1963).

[2] J. Ph. Pérez & A. M. Romulus, *Thermodynamique, Fondements et Applications*, Masson Ed., Paris, (1993).