

Table des matières

Chapitre 1 - Introduction	1
Chapitre 2 - Transport dans les métaux	5
Chapitre 3 - Transport dans les fluides	21
Chapitre 4 - Modèle de Drude	33
Chapitre 5 - Théorie statistique du transport	39
Chapitre 6 - Théorie statistique classique du transport dans les métaux	49
Chapitre 7 - Théorie statistique du transport dans les fluides	55

Introduction

Ce cours aborde la physique des *phénomènes hors d'équilibre*, sous l'angle phénoménologique puis sous l'angle statistique. Nous nous intéresserons essentiellement à l'un des principaux aspects de la physique hors d'équilibre qui est la *théorie du transport*.

En suivant logiquement une progression dans l'enseignement de la physique, on aborde d'abord l'étude des phénomènes d'équilibre.

- La thermodynamique est la description phénoménologique des systèmes. Traditionnellement, on aborde le principe zéro (transitivité de l'équilibre thermique), le premier principe ($\Delta U = Q + W$) puis le second principe (l'entropie S d'un système isolé est maximale à l'équilibre). On mène des calculs de travail, de chaleur, de rendement sur des cycles. On étudie les équations d'état, les relations entre coefficients thermoélastiques ($C_V, C_P, \chi_T, \chi_S, \ell, h, \alpha, \beta, \dots$). On peut aussi aborder l'étude des systèmes ouverts.
- En physique statistique, on aborde les ensembles : ensemble microcanonique (équiprobabilité des micro-états), ensemble canonique (avec un thermostat), ensemble P, T (avec un thermostat et un pressostat), ensemble grand-canonique (avec un thermostat et un réservoir). On distingue la physique statistique gérée soit par la mécanique classique, soit par la mécanique quantique.

Ces deux branches de la physique décrivent les états d'équilibre, déterminent les bilans lorsqu'on transite d'un état d'équilibre à un autre ou prévoient le sens de l'évolution vers l'équilibre. Mais elles ne décrivent pas la dynamique d'un système hors d'équilibre : les phénomènes les plus connus dans ce domaine sont la conduction de la chaleur (loi de Fourier), la circulation d'un courant électrique (loi d'Ohm), la diffusion (loi de Fick), la viscosité, ... Étant donnée leur importance, ces phénomènes sont quand même enseignés en parallèle avec la thermodynamique et la physique statistique, mais de manière succincte et sans cohérence. L'objectif de ce cours est de donner un cadre théorique général à l'étude des phénomènes de transport.

Dans ce premier chapitre, nous allons d'abord rappeler les lois phénoménologiques connues (Fourier, Ohm, ...), puis introduire les concepts de flux et d'affinité.

Les chapitres suivants seront consacrés à l'étude phénoménologique du transport : d'abord dans les conducteurs, puis dans un fluide.

Dans une première approche d'une description statistique, on étudie ensuite les modèles cinétiques : modèle de Drude, modèle dans un gaz dilué. Une théorie statistique satisfaisante des phénomènes de transport est quelque chose de lourd et compliqué : en essayant de simplifier, on abordera pour terminer la description dans l'espace des phases, l'équation de Boltzmann et les développements qui s'ensuivent.

I. LES LOIS D'OHM ET DE FOURIER

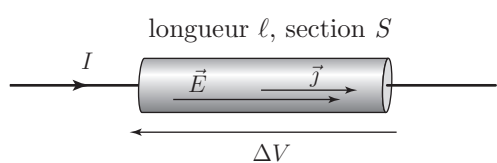


Fig. 1a. Conduction électrique

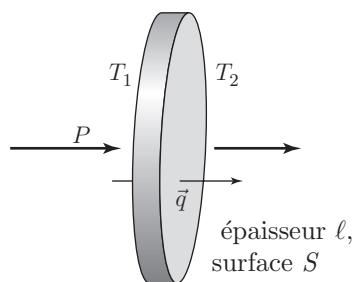


Fig. 1b. Conduction thermique

A. Conduction électrique : loi d'Ohm

Lorsqu'un barreau métallique est placé sous une différence de potentiel ΔV , il y circule un courant électrique I donné par la loi d'Ohm $\Delta V = RI$, où R est la résistance électrique (figure 1a). Cette expression est en fait la conséquence d'une loi locale vectorielle qui s'écrit

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (\text{loi d'Ohm locale}), \quad (1)$$

où \vec{j} est la densité de flux de charge, σ la conductivité électrique et $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ le champ électrique (on introduit aussi la résistivité $\rho = 1/\sigma$). En effet, si le barreau a une longueur ℓ et une section S , on peut écrire en supposant \vec{j} et \vec{E} uniformes que $I = jS$ et $\Delta V = E\ell$, d'où il résulte bien la loi globale connue $\Delta V = RI$ avec $R = \rho\ell/S$.

On sait également que dans cette situation le barreau dégage une puissance thermique $\mathcal{P} = RI^2$, exprimée en watts : c'est l'effet Joule. Cette puissance s'écrit aussi

$$\mathcal{P} = \Delta VI = (\vec{j} \cdot \vec{E})S\ell.$$

Comme $S\ell$ est le volume du barreau, $\vec{j}\cdot\vec{E}$ apparaît comme la puissance thermique dégagée par unité de volume, en W/m^3 ; cette puissance se traduit par un chauffage interne du matériau. Comme elle est associée à un phénomène irréversible (dégradation de l'énergie du générateur en chaleur), le terme $\vec{j}\cdot\vec{E}$ rend compte aussi d'une production locale d'entropie.

Remarque : dans un *supraconducteur*, la conduction électrique ne suit pas la loi d'Ohm (sauf pour écrire que la résistivité s'annule). En dessous d'une température critique T_C , un courant électrique de densité \vec{j}_S peut en effet circuler sans champ électrique ni dissipation. Ce courant est relié au champ magnétique \vec{B} par l'équation de London

$$\vec{B} + \mu_0\lambda^2 \text{rot} \vec{j}_S = 0,$$

où λ est la longueur de London. Suivant les types de supraconducteur, cette équation peut être plus complexe. La théorie des supraconducteurs n'est pas abordée dans ce cours.

B. Conduction thermique : loi de Fourier

Une situation semblable à la loi d'Ohm existe en conduction thermique : lorsqu'une plaque métallique est placée entre deux températures T_1 et T_2 , une puissance thermique P traverse la plaque, et obéit à la loi de Fourier $P = \Lambda\Delta T$ où $\Delta T = T_2 - T_1$ et Λ est la conductance thermique, en W/K (figure 1b). Cette expression est aussi la conséquence d'une loi locale vectorielle qui s'écrit

$$\vec{q} = -\kappa\vec{\nabla}T \quad (\text{loi de Fourier locale}), \quad (2)$$

où \vec{q} est la densité de flux de chaleur, κ la conductivité thermique. En effet, si la plaque a une épaisseur ℓ et une surface S , on peut écrire en supposant \vec{q} et $\vec{\nabla}T$ uniformes que $P = qS$ et $\Delta T = \|\vec{\nabla}T\|\ell$, d'où il résulte bien la loi globale connue $P = \Lambda\Delta T$ avec $\Lambda = \kappa S/\ell$.

Il n'y a pas l'analogie de l'effet Joule : la conduction de la chaleur ne produit pas de chaleur. Toutefois on sait que le transfert de la chaleur d'un corps chaud vers un corps froid est un phénomène irréversible, donc il produit une entropie. On peut montrer que le taux de production local d'entropie est relié aussi à $-\vec{q}\cdot\vec{\nabla}T$.

Voici des ordres de grandeur des coefficients de conduction électrique et thermique dans quelques matériaux à température ambiante.

Matériaux	ρ	κ (W/m.K)
cuivre	1,7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	390
fer	9,7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	59
aluminium	2,7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	237
germanium pur	50 $\Omega\cdot\text{cm}$	60
eau pure	18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$	0,6

C. Loi de Wiedmann-Franz

Faisons une première remarque : pour les problèmes de conduction dans un matériau, les lois locales sont plus fondamentales que les lois globales. Ce sont les lois locales qu'il convient par exemple de retenir lorsque les gradients et les courants ne sont plus uniformes.

Il est alors manifeste que les deux lois locales d'Ohm $\vec{j} = -\sigma\vec{\nabla}V$ et de Fourier $\vec{q} = -\kappa\vec{\nabla}T$ sont analogues, du moins dans l'écriture. Les unités ne sont cependant pas les mêmes. En particulier $\vec{j}\cdot\vec{E}$ est une puissance par unité de volume (en W/m^3) alors qu'on peut vérifier que $\vec{q}\cdot\vec{\nabla}T$ s'exprime en $\text{W}\cdot\text{K}/\text{m}^3$ (il y a l'unité de température en trop). L'analogie sera donc meilleure si on introduit non pas la densité de flux de chaleur \vec{q} mais la densité de flux d'entropie¹ $\vec{J}_S = \vec{q}/T$ qui vérifie donc la loi

$$\vec{J}_S = -\frac{\kappa}{T}\vec{\nabla}T \quad (\text{loi de Fourier locale}). \quad (3)$$

Alors $\vec{J}_S\cdot\vec{\nabla}T$ est une puissance par unité de volume, en W/m^3 , et l'analogie entre les deux lois locales est meilleure. Cette analogie n'est pas qu'une coïncidence d'écriture. Par exemple dans un métal, une théorie microscopique montre que ce sont les électrons qui assurent non seulement la conduction du courant, mais aussi celle de la chaleur. De fait, expérimentalement, le rapport des deux coefficients κ/T et σ est une constante quasiment indépendante de la température et du métal considéré :

$$\mathcal{L} = \frac{\kappa/T}{\sigma} \simeq 2,4 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega/\text{K}^2 \quad (\text{loi de Wiedemann-Franz}).$$

1. Le vecteur de densité de flux d'entropie \vec{J}_S est le vecteur dont le flux donne le taux d'échange d'entropie au travers d'une surface. Précisément, pour deux systèmes 1 et 2 partageant une frontière commune sur une surface S , l'entropie échangée ΔS_{12} est telle que

$$\frac{d(\Delta S_{12})}{dt} = \iint_S \vec{J}_S \cdot d^2\vec{r}$$

(avec la normale convenablement orientée).

En fait l'argument dimensionnel met ici à jour ce qu'une théorie plus complète établirait proprement : ce sont bien les variables (\vec{j}, \vec{E}) et $(\vec{J}_S, -\vec{\nabla}T)$ qu'il faut mettre en parallèle pour obtenir une analogie correcte entre la conduction électrique et la conduction thermique.

II. AUTRES LOIS

A. Diffusion : loi de Fick

Dans un milieu où les particules en concentration $n(\vec{r}, t)$ peuvent se déplacer, la densité de flux de ces particules est un vecteur $\vec{j}(\vec{r}, t)$ qui obéit à la loi

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla}n \quad (\text{loi de Fick locale}), \quad (4)$$

où D est le coefficient de diffusion, en m^2/s . La loi de Fick cache un grande généralité de situations, suivant la nature des particules en mouvement et le milieu qui les porte.

L'analogie de la loi de Fick avec les lois d'Ohm ou de Fourier est à nouveau manifeste. Dans ces trois lois on rencontre un vecteur de densité de flux qui rend compte respectivement du *transport* de particules, de charges ou de chaleur (ou d'entropie). La loi phénoménologique stipule que ce vecteur est proportionnel à un gradient $(\vec{\nabla}n, \vec{\nabla}V, \vec{\nabla}T)$, lequel s'annule à l'équilibre ; ce gradient est désigné sous le nom d'*affinité*. Les coefficients de proportionnalité (D, σ, κ) sont les *coefficients cinétiques*.

B. Viscosité

On a une situation un peu différente car le milieu est déjà un fluide en mouvement. Mais la grandeur qui se transporte est ici l'impulsion, qui est déjà une grandeur vectorielle. Ainsi la densité de flux est un tenseur, lequel est proportionnel au gradient du champ de vitesse $\vec{v}(\vec{r}, t)$. De façon très générique, la loi s'écrit

$$\sigma'_{ik} = -[L] \frac{\partial v_i}{\partial x_k},$$

où σ'_{ik} est le tenseur des contraintes visqueuses (dont le flux exprime la force) et $[L]$ une matrice de coefficients cinétiques où interviennent les coefficients de viscosité. Les considérations de symétrie dans un milieu isotrope permettent de donner une forme particulière à cette loi et de réduire à deux le nombre de coefficients de viscosité.

C. Réactions chimiques

Voici un exemple où on a une situation hors d'équilibre sans forcément de transport. Considérons une réaction chimique qui s'écrit $\sum_i \nu_i A_i = 0$, où les A_i sont les espèces chimiques et ν_i les coefficients stœchiométriques. La condition d'équilibre de cette réaction est

$$\mathcal{A} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0,$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i et \mathcal{A} est appelée l'*affinité chimique*. En dehors de l'équilibre ($\mathcal{A} \neq 0$), lorsque la réaction progresse, les concentrations c_i des espèces varient au cours du temps, proportionnellement à leurs coefficients stœchiométriques. Si la réaction est suffisamment lente, on a la loi

$$J = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = -\gamma \mathcal{A}.$$

En réalité, autant les lois d'Ohm, de Fourier ou de Fick restent valables dans une large gamme de déséquilibre, autant la loi précédente est rarement applicable, sauf pour une réaction très lente ou très près de l'équilibre.

III. GÉNÉRALISATION

On peut donner deux conditions d'application des lois phénoménologiques précédentes. La première est connue sous le nom d'*hypothèse d'équilibre local*. Elle signifie que, malgré le déséquilibre dans le système, on peut définir des échelles de longueur et de temps sur lesquelles les variables ont localement une valeur d'équilibre.

Par exemple, une différence de température ΔT sur une longueur L induit sur une longueur δr une petite différence de température $\delta T \sim \frac{\Delta T}{L} \delta r$. L'hypothèse d'équilibre local suppose que δT ne dépasse par l'ordre de grandeur des fluctuations locales de température sur l'élément de volume δr^3 : en utilisant les calculs de fluctuations thermodynamiques, il vient

$$\delta T \sim \frac{\Delta T}{L} \delta r \ll \sqrt{\frac{k_B T^2}{c_V \delta r^3}} \quad \implies \quad \delta r^{5/2} \ll L \sqrt{\frac{k_B}{c_V} \frac{T}{\Delta T}}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et c_V la capacité calorifique par unité de volume. Tant que le gradient de température imposé de l'extérieur permet de trouver une longueur δr grande devant les paramètres microscopiques du système (par exemple la longueur de libre parcours moyen dans un gaz), l'hypothèse d'équilibre local est validée.

La deuxième hypothèse est celle de la réponse linéaire. Dans ce régime, la démarche est la suivante. Il doit exister une grandeur A , appelée affinité, qui s'annule à l'équilibre. En situation de déséquilibre, $A \neq 0$ et le transport (ou la variation) d'une grandeur associée se traduit par un flux de densité J , de même nature tensorielle que A (scalaire, vecteur, ...). On écrit que le flux est proportionnel à l'affinité, soit

$$J = L A,$$

où L est un coefficient cinétique de nature tensorielle double de celle de A ou J . Une telle loi est justifiée soit par l'expérience (L est mesuré), soit par un calcul de physique statistique (L est calculé).

S'il existe plusieurs causes simultanées de déséquilibre dans le système, traduites par plusieurs affinités A_α , les flux associés J_α s'écrivent

$$J_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta} A_\beta.$$

La nature tensorielle des coefficients $L_{\alpha\beta}$ dépend directement de celle des affinités et des flux qu'ils couplent. Les coefficients diagonaux $L_{\alpha\alpha}$ traduisent les effets directs (Ohm, Fourier, Fick, ...), les coefficients non diagonaux $L_{\alpha\beta}$ ($\beta \neq \alpha$) traduisent les effets croisés (Peltier, Seebeck, ...). Onsager a établi des relations générales entre ces coefficients.

Au delà du régime linéaire, on écrit des lois du type $J = LA + L'A^2 + \dots$, ce qui mène à des équations différentielles non linéaires. Les phénomènes d'instabilité, les structures dissipatives (comme les mouvements convectifs tourbillonnaires dans un fluide) relèvent de ces développements. Dans ce cours, on se limitera au régime linéaire.

IV. HISTORIQUE

L'histoire de la physique hors d'équilibre s'étale du début du XIX^{ème} à nos jours. Voici quelques dates.

– En premier, l'approche phénoménologique :

- Loi de Fourier 1822
- Loi d'Ohm 1827
- Première étude, effets thermoélectriques (Lord Kelvin) 1854
- Loi de Fick 1855
- Bilan d'entropie (Clausius, Duhem, De Donder) 1850 à 1927
- Relations d'Onsager 1931
- Thermodynamique des phénomènes irréversibles (Prigogine) 1941
- Généralisation des relations d'Onsager (Casimir) 1945

– En parallèle, l'approche statistique :

- Équation de Boltzmann 1872
- Modèle de Drude 1900
- Équation de Vlasov (plasmas) 1937
- Équation de Kubo-Greenwood (transport quantique) 1957

Transport dans les métaux

On aborde dans ce chapitre la description phénoménologique du transport avec un exemple assez familier pour le physicien et très riche, celui des métaux. On va décrire deux phénomènes de transport, celui du courant électrique et celui de la chaleur. Dans un tel système, on doit tenir compte des lois de l'électromagnétisme, ce qui oblige à poser correctement les bases de la thermodynamique des conducteurs. Par ailleurs, il n'y a pas de transport de masse comme dans un fluide, ce qui évite tous les problèmes liés à la convection que nous étudierons dans le chapitre sur les fluides.

La démarche générale pour dresser une étude phénoménologique des phénomènes de transport est la suivante :

- définition du système ;
- recherche des conditions d'équilibre ;
- écriture des lois de conservation ;
- écriture de l'identité thermodynamique ;
- dérivation du bilan d'entropie, définition des couples flux-affinités ;
- écriture des lois en régime linéaire ;
- application des symétries, application des relations d'Onsager.

I. INTRODUCTION : THERMODYNAMIQUE DES CONDUCTEURS

A. Le système

Le matériau étudié est un solide où peut circuler un courant électrique. On doit préciser ses propriétés macroscopiques : pour simplifier, elles seront les suivantes.

- Du point de vue microscopique, le matériau est constitué d'ions fixes de densité de charge $+e n_0(\vec{r})$ et d'électrons mobiles de densité de charge $-e n(\vec{r}, t)$. Le fait que la densité des ions $n_0(\vec{r})$ peut dépendre du point laisse la possibilité de décrire des matériaux inhomogènes (comme par exemple des soudures entre deux métaux). La densité de charges résultante est donc

$$\rho(\vec{r}, t) = -e(n(\vec{r}, t) - n_0(\vec{r})). \quad (1)$$

- Le courant électrique, de densité $\vec{j}(\vec{r}, t)$, est dissipatif, c'est-à-dire contribue à l'augmentation de l'entropie totale. Il doit donc être nul à l'équilibre thermodynamique.
- Le matériau est indéformable : on n'étudie pas les problèmes de dilatation thermique ou de piézoélectricité.
- Enfin, pour simplifier, on suppose ici que le matériau n'a pas de propriétés diélectrique ou magnétique : il n'y a pas de densité de polarisation ($\vec{P} = 0$) ni de densité d'aimantation ($\vec{M} = 0$). Dans ce cas, il n'y a pas lieu de considérer les champs \vec{D} ou \vec{H} , sauf si on veut écrire $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$ et $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$.¹

Rappelons quelques lois fondamentales. D'abord celle de la conservation de la charge sous sa forme locale

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0, \quad (2)$$

qui traduit un bilan global. Dans un volume quelconque V limité par une surface fermée S , la variation de charge totale Q est due au courant traversant la surface :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint_V \rho d^3r = - \oiint_S \vec{j} \cdot d^2\vec{r} \implies \iiint_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} \right) d^3r = 0. \quad (3)$$

Ensuite les équations de Maxwell

$$\begin{aligned} \vec{\text{rot}} \vec{E} &= - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, & \text{div } \vec{B} &= 0, \\ \text{div } \vec{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0}, & \vec{\text{rot}} \vec{B} &= \mu_0 \left(\vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right). \end{aligned}$$

Les deux premières équations permettent de définir les potentiel V et \vec{A} selon

$$\vec{B} = \vec{\text{rot}} \vec{A}, \quad \vec{E} = - \vec{\text{grad}} V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}.$$

1. En réalité, certains métaux sont diélectrique ou magnétique. Dans les cas les plus simples (milieux linéaires, homogènes et isotropes), ces propriétés sont traduites par une permittivité diélectrique ϵ et une perméabilité magnétique μ tels que $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E}$ ou $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu \vec{H}$. Par exemple, le cuivre a une permittivité diélectrique $\epsilon \simeq 3\epsilon_0$. De même, la plupart des métaux de transition sont magnétique, comme le fer.

L'ensemble des quatre équations permettent d'établir l'identité de Poynting

$$\frac{\partial u_{\text{em}}}{\partial t} + \text{div } \vec{S} = -\vec{j} \cdot \vec{E} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} u_{\text{em}} = \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0} \\ \vec{S} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} \end{cases}, \quad (4)$$

où u_{em} est la densité d'énergie électromagnétique et \vec{S} le vecteur de Poynting, densité de flux d'énergie électromagnétique. Cette équation locale traduit un bilan global. Dans un volume quelconque V limité par une surface fermée S , la variation d'énergie électromagnétique contenue est due au travail des forces électromagnétiques sur les charges (force de Lorentz, terme $\vec{j} \cdot \vec{E}$) et au rayonnement traversant la surface (flux de \vec{S})

$$\frac{d}{dt} \underbrace{\iiint_V u \, d^3r}_{\text{énergie contenue dans } V} + \underbrace{\oint_S \vec{S} \cdot d^2\vec{r}}_{\text{rayonnement}} = - \underbrace{\iiint_V \vec{j} \cdot \vec{E} \, d^3r}_{\text{travail des forces}}. \quad (5)$$

À titre de lois de bilan, les deux lois de conservations (2) et (4) vont jouer un rôle important dans la suite.

B. Identité thermodynamique

L'identité thermodynamique est la « cheville ouvrière » de beaucoup de raisonnements en thermodynamique. Dans un fluide, elle prend la forme connue $dU = T \, dS - P \, dV$, ou $dF = -S \, dT - P \, dV$, *etc.* L'identité thermodynamique est une relation entre les variables du système pour des transformations quasistatiques infinitésimales.²

L'identité thermodynamique est un peu une « auberge espagnole » : on y trouve ce qu'on y met. En termes plus appropriés, pour décrire un effet particulier, il faut prévoir les variables correspondantes et savoir comment l'énergie du système en dépend. Ainsi, si on voulait décrire les déformations du conducteur, il faudrait introduire des termes relevant de la théorie de l'élasticité (tenseur des déformations, tenseur des contraintes), ce qu'on ne fera donc pas ici.

On établit correctement l'identité thermodynamique grâce au premier et au second principe (ou en physique statistique). Mais une manière plus simple (et presque correcte) est de s'inspirer de l'écriture du premier principe pour une transformation réversible : $dU = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}}$ avec $\delta Q_{\text{rév}} = T \, dS$. On complète avec les expressions des travaux réversibles, qui sont ici au nombre de deux :

- Le travail électromagnétique délivré par un générateur sur le système qui s'écrit

$$\delta W_{\text{ém}} = \iiint_{\text{espace}} \left(\varepsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} + \frac{1}{\mu_0} \vec{B} \cdot d\vec{B} \right) d^3r. \quad (6)$$

On obtient cette expression en écrivant le travail de la force de Lorentz, puis en se servant du bilan (5). On doit intégrer sur tout l'espace pour prendre en compte la totalité du champ électromagnétique créé, ainsi le terme de flux disparaît à l'infini, ce qui donne (6).

- Le travail chimique, qui prend en compte le fait que le matériau conducteur n'est pas forcément homogène. Si $\mu(\vec{r})$ désigne le potentiel chimique des électrons en densité $n(\vec{r})$, le travail pour déplacer les charges s'écrit

$$\delta W_{\text{chim}} = \iiint_{\text{conducteur}} \mu \, dn \, d^3r. \quad (7)$$

L'identité thermodynamique s'écrit ainsi, pour toute transformation quasistatique infinitésimale,

$$dU = T \, dS + \iiint \left(\varepsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} + \frac{1}{\mu_0} \vec{B} \cdot d\vec{B} + \mu \, dn \right) d^3r. \quad (8)$$

Si $u(\vec{r})$ et $s(\vec{r})$ désignent les densités d'énergie interne et d'entropie (par unité de volume), l'identité précédente peut être réécrite sous forme locale

$$du = T \, ds + \varepsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} + \frac{1}{\mu_0} \vec{B} \cdot d\vec{B} + \mu \, dn. \quad (9)$$

Cette écriture s'avère plus commode à l'usage, mais on doit garder à l'esprit qu'en réalité seule l'expression intégrée a un sens. Il est très utile d'écrire également l'identité thermodynamique en terme d'énergie libre $F = U - TS$. En introduisant la densité d'énergie libre f , il vient

$$df = -s \, dT + \varepsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} + \frac{1}{\mu_0} \vec{B} \cdot d\vec{B} + \mu \, dn. \quad (10)$$

2. On prendra garde à ne pas confondre l'identité thermodynamique $dU = T \, dS - P \, dV$ avec le premier principe $\Delta U = Q + W$, valable pour toute transformation, mais qui ne précise pas les relations entre les variables du système.

Les variables « naturelles » de l'énergie libre sont ainsi T , \vec{E} , \vec{B} et n . On a donc en particulier

$$\varepsilon_0 \vec{E} = \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{E}} \right)_{T, \vec{B}, n}, \quad \vec{B} = \mu_0 \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{B}} \right)_{T, \vec{E}, n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial f}{\partial n} \right)_{T, \vec{E}, \vec{B}}.$$

Ainsi les champs électrique et magnétique sont leur propres variables conjuguées. Cette particularité a une conséquence immédiate : en appliquant les relations de Scharwz (égalités des dérivées partielles croisées), il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial \vec{E}} &= -\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial T} = 0, & \frac{\partial s}{\partial \vec{B}} &= -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial \vec{B}}{\partial T} = 0, \\ \frac{\partial \mu}{\partial \vec{E}} &= \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial n} = 0, & \frac{\partial \mu}{\partial \vec{B}} &= \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial \vec{B}}{\partial n} = 0. \end{aligned}$$

Les dérivées obtenues sont nulles parce que les quatre variables T , \vec{E} , \vec{B} et n sont *localement* indépendantes.³ Ceci établit un résultat important : la densité d'entropie et le potentiel chimique (tel qu'il a été défini en (8)) ne dépendent pas des champs électrique et magnétique :

$$s(\vec{r}) = s(T, n(\vec{r})), \quad (11)$$

$$\mu(\vec{r}) = \mu(T, n(\vec{r})). \quad (12)$$

En suivant la démarche habituelle en thermodynamique, on définit maintenant les coefficients calorimétriques :

$$ds = \frac{c}{T} dT + s_e dn, \quad (13)$$

$$d\mu = -s_e dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T dn. \quad (14)$$

La capacité calorifique par unité de volume c est définie ici indifféremment à volume ou pression (ou plutôt ici contraintes) constants, puisque le matériau est supposé indéformable. Le coefficient s_e est l'*entropie calorimétrique* qui traduit comment la densité volumique d'entropie s dépend de la densité de particule n ; elle se trouve dans les deux différentielles ds et $d\mu$ en raison des relations de Schwarz sur l'énergie libre. Ces différentielles auront leur importance pour établir proprement l'équation de la chaleur.

C. Équilibre en régime permanent

a. Le potentiel électrochimique

En régime permanent, $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$, $\vec{B} = \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A}$. De plus, à l'équilibre, $\vec{j} = 0$ puisque le courant est dissipatif. On a ainsi, en transformant les intégrales à l'aide des théorèmes de l'analyse vectorielle

$$\begin{aligned} \iiint \varepsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} d^3r &= \iiint \rho dV d^3r = \iiint V d\rho d^3r = -e \iiint V dn d^3r, \\ \iiint \frac{1}{\mu_0} \vec{B} \cdot d\vec{B} d^3r &= \iiint \vec{A} \cdot d\vec{j} d^3r = \iiint \vec{j} \cdot d\vec{A} d^3r = 0 \end{aligned}$$

(on a aussi utilisé (1) en écrivant $d\rho = -e dn$). L'identité thermodynamique (8) est alors simplifiée :

$$dU = T dS + \iiint (\mu - eV) dn d^3r = T dS + \iiint \mu^* dn d^3r \quad (15)$$

où $\mu^* = \mu - eV$ est le *potentiel électrochimique*. On définit dans la foulée le *champ électrochimique* :

$$\vec{E}^* = -\overrightarrow{\text{grad}} \left(V - \frac{\mu}{e} \right) = \frac{1}{e} \overrightarrow{\text{grad}} \mu^*. \quad (16)$$

Ce champ jouera un rôle important dans la généralisation de la loi d'Ohm. En régime permanent, l'identité (15) peut donc être réécrite de manière locale très simplement

$$du = T ds + \mu^* dn, \quad (17)$$

avec de nouveau la remarque que seule l'expression intégrée a un sens.⁴ La relation (17) est utilisée en électrochimie (transport des électrolytes).

3. \vec{E} et \vec{B} sont reliés par les équations de Maxwell, mais de manière différentielle, ce qui est différent d'une relation algébrique locale.

4. On notera que les définitions sous-jacentes des densités u et s sont différentes entre les deux identités (9) et (17), ne serait-ce que parce que $\varepsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} \neq -eV dn$.

b. Équilibre d'un conducteur

Afin de deviner les affinités, cherchons les conditions d'équilibre d'un conducteur électrique en régime permanent. Pour préciser la démarche thermodynamique, considérons le conducteur en équilibre avec un thermostat à la température T_0 . Le conducteur est alors électriquement isolé, donc sa charge totale $Q = \iiint \rho d^3r$ est constante. L'équilibre thermodynamique est obtenu au minimum du potentiel $\Phi = U - T_0 S$. En introduisant un multiplicateur de Lagrange ℓ pour tenir compte de la conservation de la charge, il vient

$$d\Phi - \ell dQ = 0 \implies (T - T_0)dS + \iiint (\mu^* + e\ell) dn d^3r = 0,$$

d'où les deux conditions $T = T_0$ (évidente) et $\mu^* = -e\ell$. Les affinités s'écrivent plutôt en termes de gradient, d'où ces deux conditions sont réécrites

$$\begin{cases} \overrightarrow{\text{grad}} T = 0, \\ \vec{E}^* = \frac{1}{e} \overrightarrow{\text{grad}} \mu^* = 0. \end{cases} \quad (18)$$

La condition d'équilibre électrique implique donc le champ électrochimique, non pas le champ électrique. La différence intervient quand le matériau est inhomogène ($\overrightarrow{\text{grad}} \mu \neq 0$). En couplant cette condition à l'équation de Maxwell-Gauss, il vient

$$\text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} = -\frac{e(n - n_0)}{\varepsilon_0} = -\frac{1}{e} \text{div} (\overrightarrow{\text{grad}} \mu) \implies n - n_0 = \frac{\varepsilon_0}{e^2} \text{div} (\overrightarrow{\text{grad}} \mu).$$

Mais, comme d'après (11) on a $\mu(\vec{r}) = \mu(T, n(\vec{r}))$, $\overrightarrow{\text{grad}} \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T \overrightarrow{\text{grad}} n$, donc

$$n - n_0 = \frac{\varepsilon_0}{e^2} \text{div} \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T \overrightarrow{\text{grad}} n \right]. \quad (19)$$

Cette équation permet en théorie de calculer la distribution $n(\vec{r})$ de charge libres dans le conducteur à l'équilibre. On peut simplifier le problème si on suppose que $\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T$ est peu différent de sa valeur homogène. Dans ce cas, l'équation est linéarisée et il vient

$$n - \lambda^2 \Delta n = n_0, \quad \text{où} \quad \lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{e^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T} \quad (20)$$

est la longueur d'écrantage.⁵ Suivant le matériau – et l'expression qui en résulte pour le potentiel chimique – λ est la longueur de Debye ou de Thomas-Fermi.

Dans un conducteur homogène, l'équation (20) prévoit que la densité $n(\vec{r})$ ne varie que près de la surface, sur une longueur λ . Ailleurs, c'est-à-dire dans le volume, on a $n \simeq n_0$, donc $\rho = -e(n - n_0) \simeq 0$. Ce calcul constitue donc un modèle de charge de surface. On trouve dans un métal λ de l'ordre des distances interatomiques, ce qui est faible devant le paramètre de moyennage des champs macroscopiques; c'est la raison pour laquelle on garde, dans un conducteur homogène à l'équilibre, le résultat $\rho = 0$ partout avec la charge répartie en surface.

II. THERMODYNAMIQUE DU TRANSPORT

A. Les lois de conservation

On envisage maintenant notre conducteur en situation de déséquilibre, siège d'un transport d'électricité et de chaleur. À partir du moment où on envisage le transport dans un système, il faut écrire les lois de conservation. Généralisons ce qui a été vu pour la charge et l'énergie électromagnétique : la loi de conservation d'une grandeur $X = \iiint x d^3r$ se met en général, au niveau local, sous la forme

$$\frac{\partial x}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_X = \sigma_X,$$

où \vec{J}_X est un vecteur de densité de flux et σ_X un taux de production.⁶ Cette équation locale traduit un bilan global. Dans un volume quelconque V limité par une surface fermée S , la variation de la grandeur X est due soit à un terme de transport (flux du vecteur \vec{J}_X), soit à une production locale (terme σ_X) :

$$\frac{dX}{dt} = \iiint_V \frac{\partial x}{\partial t} d^3r = - \underbrace{\oint_S \vec{J}_X \cdot d^2\vec{r}}_{\text{transport}} + \underbrace{\iiint_V \sigma_X d^3r}_{\text{production}}.$$

La situation sera un peu plus compliquée dans un fluide en raison du transport par convection.

5. On peut vérifier que les conditions de stabilité de l'équilibre thermodynamique assurent que $\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T \geq 0$.

6. D'autres types d'équation de bilan local peuvent se rencontrer, par exemple celle de la conservation de la vortécité dans un fluide parfait (voir un cours d'hydrodynamique).

On doit pouvoir écrire toutes les lois de conservation concernant les grandeurs qui apparaissent dans l'identité thermodynamique exprimant la différentielle de l'entropie. On en déduit alors une loi de conservation sur l'entropie, laquelle fait apparaître explicitement les termes de dissipation.

a. Les lois de conservation constitutives

Ici elles sont au nombre de trois. La première est celle de l'énergie totale (ici l'énergie interne) : il doit exister un vecteur densité de flux d'énergie totale \vec{J}_U tel que

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_U = 0. \quad (21)$$

Les deux suivantes ont déjà été présentées : celle de la charge

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad \Longrightarrow \quad -e \frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad (2)$$

et celle de l'énergie électromagnétique

$$\frac{\partial u_{\text{em}}}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{S} = -\vec{j} \cdot \vec{E}. \quad (4)$$

b. Le bilan d'entropie

En faisant une hypothèse d'équilibre local, on est en droit d'utiliser l'identité thermodynamique (9). On la réécrit ici en terme d'entropie :

$$ds = \frac{1}{T} \left(du - \varepsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} - \frac{1}{\mu_0} \vec{B} \cdot d\vec{B} - \mu dn \right) = \frac{1}{T} \left(du - du_{\text{em}} - \mu dn \right). \quad (22)$$

Le système n'étant plus à l'équilibre, la température – par exemple – n'est plus forcément uniforme : $T = T(\vec{r})$. En un point donné (fixe), on peut écrire $dx = \frac{\partial x}{\partial t} dt$, donc

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial u_{\text{em}}}{\partial t} - \mu \frac{\partial n}{\partial t} \right) = \frac{1}{T} \left(-\operatorname{div} \vec{J}_U + \operatorname{div} \vec{S} + \vec{j} \cdot \vec{E} - \frac{\mu}{e} \operatorname{div} \vec{j} \right).$$

En regroupant les termes de divergence, on fait apparaître le champ électrochimique

$$T \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \left(\vec{J}_U - \vec{S} + \frac{\mu}{e} \vec{j} \right) = \vec{j} \cdot \left(\vec{E} + \frac{\vec{\nabla} \mu}{e} \right) = \vec{j} \cdot \vec{E}^* \quad (23)$$

qu'on définit maintenant, en généralisant (16), comme étant

$$\vec{E}^* = \vec{E} + \frac{\vec{\nabla} \mu}{e}. \quad (24)$$

L'équation (23) permet une première analyse : en identifiant $T ds$ à une chaleur δQ , le vecteur \vec{q} défini par

$$\vec{q} = \vec{J}_U - \vec{S} + \frac{\mu}{e} \vec{j} \quad \Longleftrightarrow \quad \vec{J}_U = \vec{q} + \vec{S} - \frac{\mu}{e} \vec{j} \quad (25)$$

serait une densité de flux de chaleur. Le terme $\vec{j} \cdot \vec{E}^*$ au second membre apparaît comme une production locale de chaleur, généralisant l'expression de l'effet Joule. En suivant ce raisonnement, on arrive à une équation de « conservation de la chaleur » qui s'écrirait

$$T \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{q} = \vec{j} \cdot \vec{E}^*. \quad (26)$$

Avec ces définitions, cette équation est juste. Mais le mélange (voire la confusion) entre l'entropie et la chaleur manque de clarté et de rigueur. En particulier, il n'y a pas de raison d'associer $T ds$ à la chaleur en situation d'irréversibilité. On définit donc en fait un flux d'entropie \vec{J}_S selon

$$T \vec{J}_S = \vec{J}_U - \vec{S} + \frac{\mu}{e} \vec{j} \quad \Longleftrightarrow \quad \vec{J}_U = T \vec{J}_S + \vec{S} - \frac{\mu}{e} \vec{j} = \vec{q} + \vec{S} - \frac{\mu}{e} \vec{j} \quad (27)$$

en ayant posé $\vec{q} = T \vec{J}_S$.⁷ On établit ainsi que le flux d'énergie interne est la somme de trois contributions : le flux de chaleur, le vecteur de Poynting et le terme chimique de transport des charges libres.

Poursuivons le calcul : en développant $\operatorname{div}(T \vec{J}_S)$, il vient

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_S = \frac{1}{T} \left(-\vec{J}_S \cdot \vec{\nabla} T + \vec{j} \cdot \vec{E}^* \right) = \sigma_S \quad (28)$$

7. On peut vérifier que cette définition du flux de chaleur est cohérente avec le premier principe, en calculant la chaleur échangée par le système avec un thermostat.

L'expression obtenue pour le taux de production d'entropie mérite d'être analysée : elle contient la somme de deux termes, chacun étant le produit d'une affinité ($\vec{\nabla}T$, \vec{E}^*) avec le flux correspondant (\vec{J}_S , \vec{j}). Ces affinités et ces flux sont bien ceux qu'on a dégagés au cours des discussions précédentes. Ceci est un résultat général de la théorie phénoménologique des transports : le taux de production d'entropie est la somme des produits des termes couplés flux-affinités.

L'équation de conservation de l'entropie est quelque chose de relativement obscur tant qu'on n'a pas regardé ce qu'elle implique au niveau global, et plus précisément pour le système complet. On considère habituellement le système constitué par le matériau conducteur environné de tout l'espace (pour prendre en compte tout le champ électromagnétique créé), pouvant échanger de la chaleur avec un thermostat et recevant un travail électromagnétique d'un générateur (sans entropie). Pour le matériau, la variation d'entropie est donc

$$\frac{dS}{dt} = - \oint \vec{J}_S \cdot d^2\vec{r} + \iiint \sigma_S d^3r.$$

On écrit la même chose pour le thermostat, à ceci près qu'il est par définition à l'équilibre (pas de taux de production d'entropie) :

$$\frac{dS_{\text{therm}}}{dt} = - \oint [\vec{J}_S]_{\text{therm}} \cdot d^2\vec{r}_{\text{therm}} = + \oint \vec{J}_S \cdot d^2\vec{r}$$

On a tenu compte de ce que le thermostat est en contact avec le système (surfaces de normales opposées) et on a admis la continuité du flux d'entropie.⁸ Par définition, le générateur n'a pas d'entropie. Donc l'entropie totale (de l'« univers ») $S_{\text{tot}} = S + S_{\text{therm}}$ vérifie

$$\frac{dS_{\text{tot}}}{dt} = \iiint \sigma_S d^3r \geq 0,$$

d'après le second principe. Ceci devant être valable dans toute situation, on en déduit que

$$\sigma_S = \frac{1}{T} (-\vec{J}_S \cdot \vec{\nabla}T + \vec{j} \cdot \vec{E}^*) \geq 0. \quad (29)$$

Dans l'équation bilan (28), σ_S est donc la contribution locale à la production de l'entropie de l'univers.

c. Équation de la chaleur

Le bilan d'entropie (28) associé à la définition des coefficients calorimétriques (13) permet d'établir proprement l'équation de la chaleur. À partir de (13), on peut écrire

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{c}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + s_e \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{c}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{s_e}{e} \text{div } \vec{j},$$

où on a utilisé (2). Ceci dans (26), et il vient

$$c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div } \vec{q} = \vec{j} \cdot \vec{E}^* - \frac{T s_e}{e} \text{div } \vec{j}. \quad (30)$$

Ceci est l'équation de la chaleur, exacte. Le terme en $\text{div } \vec{j}$ est quasiment toujours omis, dans la mesure où l'approximation des régimes quasi-stationnaires (ARQS) suffit à décrire les conducteurs standards (voir (46)). Le second membre se réduit alors au seul terme de l'effet Joule $\vec{j} \cdot \vec{E}^*$. Il reste à exprimer le flux de chaleur en fonction des affinités pour faire de (30) une équation exploitable permettant de déterminer la distribution de température.

B. Les relations flux-affinités

La structure du taux de production d'entropie a dégagé les deux couples flux-affinités (\vec{J}_S , $-\vec{\nabla}T$) et (\vec{j} , \vec{E}^*). En régime linéaire, on pose

$$\begin{cases} \vec{J}_S = -\frac{[\kappa_0]}{T} \vec{\nabla}T + [L_{12}] \vec{E}^*, \\ \vec{j} = -[L_{21}] \vec{\nabla}T + [\sigma] \vec{E}^*. \end{cases} \quad (31)$$

Les coefficients de proportionalité ainsi définis sont les coefficients cinétiques. Ce sont *a priori* des matrices (tenseur). La matrice $[\kappa_0]$ est définie avec un facteur $1/T$ afin qu'on retrouve la loi de Fourier $\vec{q} = T \vec{J}_S = -[\kappa_0] \vec{\nabla}T$ en l'absence de phénomène électrique. L'indice 0 sera justifié par la suite.

Les coefficients cinétiques $[\kappa_0]$ et $[\sigma]$ sont les tenseurs de conductivité thermique et électrique. Ils relient les flux avec leurs affinités correspondantes, on parle d'effet direct. Les coefficients cinétiques $[L_{12}]$ et $[L_{21}]$ traduisent les effets croisés. Nous décrirons les phénomènes associés plus en détail par la suite.

⁸ Il peut exister des situations où le flux d'entropie est discontinu, il en résulte une contribution à la production d'entropie en surface.

En injectant (31) dans (29), on obtient (en notations tensorielles)

$$\begin{aligned}\sigma_S &= \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{[\kappa_0]}{T} \vec{\nabla} T \right) \cdot \vec{\nabla} T + ([\sigma] \vec{E}^*) \cdot \vec{E}^* - ([L_{12}] \vec{E}^*) \cdot \vec{\nabla} T - ([L_{21}] \vec{\nabla} T) \cdot \vec{E}^* \right\} \\ &= \frac{1}{T} \left\{ \frac{\kappa_{ij}}{T} \partial_j T \partial_i T + \sigma_{ij} E_j^* E_i^* - ((L_{12})_{ij} + (L_{21})_{ji}) E_j^* \partial_i T \right\}.\end{aligned}$$

Ceci est une forme quadratique sur les variables de \vec{E}^* et $\vec{\nabla} T$. Du second principe écrit $\sigma_S \geq 0$, on déduit maintenant des inégalités sur les coefficients cinétiques. En particulier les coefficients diagonaux des effets directs doivent être positifs : $\sigma_{ii} \geq 0$ et $\kappa_{ii} \geq 0$.

Nous allons maintenant donner les deux principes qui permettent de préciser la structure des relations flux-affinités, le principe de Curie et les relations d'Onsager. Pour un usage ultérieur, nous allons donner un exposé général de ces deux principes.

C. Symétries spatiales : le principe de Curie (1894)

Le Principe de Curie est l'assertion suivante. *Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits. [...] Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui lui ont donné naissance.* En conséquence, par exemple, une affinité scalaire (cause) ne peut induire seule un flux vectoriel (effet) ; le coefficient cinétique de couplage est donc nécessairement nul.

Pour appliquer plus généralement le principe de Curie, notamment à des milieux ne possédant pas une totale isotropie, on procède comme suit. Soit Γ une transformation unitaire (rotation ou symétrie) laissant invariant le système. L'écriture des relations physiques doit être inchangée quand on applique la transformation Γ , donc la même équation doit relier un flux \vec{J} à une affinité \vec{A} et $\Gamma(\vec{J})$ à $\Gamma(\vec{A})$, quelle que soit la valeur de l'affinité. Ceci restreint comme on va le voir la forme des coefficients cinétiques.

Si le milieu présente des symétries spatiales, les matrices de coefficients cinétiques sont réductibles. Pour traiter le cas le plus simple, on va supposer ici que notre matériau est isotrope. Mais il subsiste une complication, car le champ magnétique \vec{B} est un *pseudo-vecteur* : dans une opération de symétrie par rapport à un plan, il est transformé en l'opposé de son symétrique. De plus, comme \vec{B} varie dans l'espace, on ne peut appliquer que des symétries locales. Soit une relation (ou une partie d'une relation) flux-affinité écrite $\vec{J} = [L]\vec{A}$. Le coefficient cinétique matriciel $[L]$ dépend *a priori* du champ magnétique \vec{B} . En chaque point, prenons un repère tel que l'axe z soit dirigé selon \vec{B} . On invoque deux symétries.

- (i) D'abord une invariance par rotation autour de l'axe z , qui laisse \vec{B} invariant. Si \mathcal{R} désigne l'opérateur d'une telle rotation, on doit avoir simultanément $\vec{J} = [L]\vec{A}$ et $\mathcal{R}(\vec{J}) = [L]\mathcal{R}(\vec{A})$. On en déduit $\vec{J} = [L]\vec{A} = \mathcal{R}^{-1}([L]\mathcal{R}(\vec{A}))$ pour toute valeur de \vec{A} , c'est-à-dire

$$[\mathcal{R}][L] = [L][\mathcal{R}], \quad \text{où} \quad [\mathcal{R}] = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

est la matrice de la rotation pour un angle α : les deux matrices du coefficient cinétique et de la rotation doivent donc commuter.

- (ii) Ensuite une symétrie par rapport à un plan contenant \vec{B} , par exemple le plan xz , qui transforme \vec{B} en son opposé $-\vec{B}$. Si \mathcal{S} désigne l'opérateur d'une telle symétrie, on doit avoir simultanément $\vec{J} = [L(\vec{B})]\vec{A}$ et $\mathcal{S}(\vec{J}) = [L(-\vec{B})]\mathcal{S}(\vec{A})$. On en déduit $\vec{J} = [L(\vec{B})]\vec{A} = \mathcal{S}^{-1}([L(-\vec{B})]\mathcal{S}(\vec{A}))$ pour toute valeur de \vec{A} , c'est-à-dire

$$[\mathcal{S}][L(\vec{B})] = [L(-\vec{B})][\mathcal{S}], \quad \text{où} \quad [\mathcal{S}] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

est la matrice de la symétrie : entre les deux matrices du coefficient cinétique et de la symétrie, la relation est un peu plus subtile qu'une commutation.

En appliquant ces deux symétries, on en déduit facilement que la matrice $[L]$ s'écrit localement

$$[L] = \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & 0 \\ -L_2 & L_1 & 0 \\ 0 & 0 & L_3 \end{pmatrix}, \quad \text{avec} \quad \begin{cases} L_1(\vec{B}) = L_1(-\vec{B}) \\ L_2(\vec{B}) = -L_2(-\vec{B}) \\ L_3(\vec{B}) = L_3(-\vec{B}) \end{cases} \quad (32)$$

La matrice $[L]$ est donc anti-symétrique, ses deux coefficients diagonaux L_1 et L_3 sont pairs en \vec{B} et le coefficient non diagonal L_2 est impair. Dans la plupart des situations expérimentales, l'effet du champ magnétique est correctement

pris en compte si on se contente d'un développement. À l'ordre zéro, c'est-à-dire en champ magnétique nul, l'isotropie supposée du matériau rend la matrice $[L]$ proportionnelle à l'identité : $[L] = L_0 \mathbf{1}$. En se limitant ici au premier ordre, on écrit donc $L_1(\vec{B}) \simeq L_3(\vec{B}) \simeq L_0$ et $L_2(\vec{B}) \simeq \gamma B_z$. Vectoriellement, la relation flux-affinité devient

$$\vec{J} \simeq \begin{pmatrix} L_0 & \gamma B_z & 0 \\ -\gamma B_z & L_0 & 0 \\ 0 & 0 & L_0 \end{pmatrix} \vec{A} = L_0 \vec{A} + \gamma \vec{A} \wedge \vec{B}. \quad (33)$$

D. Symétrie temporelle : les relations d'Onsager (1931)

L'un des résultats les plus importants de la théorie des processus irréversibles est donné par les relations de réciprocity d'Onsager. Ces relations ne peuvent être établies qu'en physique statistique⁹ et il nous faut à ce niveau les admettre. Soient A_α les affinités (de nature tensorielle quelconque) et J_α les flux associés, tels que

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \sum_{\alpha} J_{\alpha} A_{\alpha} \quad (34)$$

soit le taux de production d'entropie. Si $[L_{\alpha\beta}]$ est le coefficient de couplage du flux J_α à l'affinité A_β , $[L_{\beta\alpha}]$ celui du flux J_β à l'affinité A_α , les relations d'Onsager s'écrivent

$$[L_{\beta\alpha}] = {}^t[L_{\alpha\beta}] \quad (35)$$

où ${}^t[L_{\alpha\beta}]$ désigne le transposé de $[L_{\alpha\beta}]$ (c'est-à-dire plus simplement la matrice symétrique si A_α et A_β sont de même nature tensorielle).

En réalité, la relation (35) doit être corrigée si certaines grandeurs sont *antisymétriques* par renversement du temps. Précisons ce qu'on entend ici par «renversement du temps». Il ne s'agit pas d'inverser par la pensée le déroulement absolu de toutes les lois de la physique jusqu'au niveau microscopique : une telle opération n'a aucun sens thermodynamique car elle est expérimentalement irréalisable. Le sens du temps doit toujours être celui de l'augmentation de l'entropie de l'univers. Il s'agit en fait de changer les conditions aux limites imposées sur le système pour inverser en chaque point tous les courants macroscopiques traduisant un transport de matière (*i.e.* toutes les vitesses moyennes), ce qui constitue bien une expérience réalisable. Changent de signe au cours d'une telle opération toutes les vitesses linéaires et angulaires (par définition), mais aussi et surtout le champ magnétique \vec{B} qu'on gardera ici à titre d'exemple.¹⁰ Mais une affinité \vec{A}_α peut aussi manifester cette propriété d'antisymétrie temporelle, notamment si c'est une fonction linéaire des vitesses (on en verra un exemple en étudiant le transport dans les fluides) : dans ce cas, on introduit le facteur $\varepsilon_\alpha = -1$, réservant la valeur $\varepsilon_\alpha = +1$ dans le cas contraire. La forme la plus générale des relations de réciprocity d'Onsager est alors

$$[L_{\beta\alpha}(\vec{B})] = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta {}^t[L_{\alpha\beta}(-\vec{B})]. \quad (36)$$

Cette généralisation est due à Casimir. On peut vérifier que cette relation assure au taux de production d'entropie σ_S d'être inchangé par renversement du temps (noté ici t en $-t$) :

$$\begin{aligned} \sigma_S(-t) &= \frac{1}{T} \sum_{\alpha} A_{\alpha}(-t) J_{\alpha}(-t) = \frac{1}{T} \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha} A_{\alpha} [L_{\alpha\beta}(-\vec{B})] \varepsilon_{\beta} A_{\beta} = \frac{1}{T} \sum_{\alpha\beta} A_{\alpha} {}^t[L_{\beta\alpha}(\vec{B})] A_{\beta} \\ &= \frac{1}{T} \sum_{\alpha\beta} A_{\beta} [L_{\beta\alpha}(\vec{B})] A_{\alpha} = \frac{1}{T} \sum_{\beta} A_{\beta} J_{\beta} = \sigma_S(t) \end{aligned}$$

Ceci qui est conforme au second principe, car une modification de la valeur de σ_S laissait entrevoir la possibilité d'un changement de signe, c'est-à-dire l'existence d'un processus physique diminuant l'entropie de l'univers.

On doit bien noter que les relations d'Onsager (35) ou (36) ne doivent rien à une quelconque symétrie spatiale : elles restent valables même dans un système totalement anisotrope et c'est là toute leur force. Ce point a été vérifié expérimentalement. On peut vérifier par ailleurs qu'elles sont compatibles avec les manipulations linéaires qu'on a mathématiquement le droit de faire sur les flux et les affinités (y compris des permutations entre les deux), pourvu qu'on les applique toujours aux coefficients de couplage d'un ensemble d'affinités A_α à un ensemble de flux J_β , tous ceux-ci étant tels que les produits ordonnés constituent les termes additifs du taux de production d'entropie comme dans (34).

9. Les relations d'Onsager concernent des coefficients traduisant l'irréversibilité macroscopique. Paradoxalement, leur démonstration repose sur la réversibilité microscopique, autrement dit la symétrie temporelle des lois de la physique au niveau des particules. Par ailleurs, cette démonstration est faite en considérant les fluctuations autour de l'équilibre ; il faut admettre qu'elle reste valable pour des écarts systématiques traduisant un déséquilibre établi – ce qui peut être considéré comme une conséquence des critères de validité de l'équilibre local que nous avons donnés.

10. En inversant tous les courants, on inverse aussi celui circulant dans des bobines pouvant créer le champ magnétique qui, par suite, change de signe. Attention, cette propriété n'a rien à voir avec le fait que \vec{B} soit un pseudo-vecteur.

Les relations d'Onsager sont importantes pour au moins deux raisons. D'abord elles sont à l'origine de tous les travaux théoriques qui ont suivi dans ce domaine. Citons en particulier le théorème de *minimum de production d'entropie* de Prigogine : sous certaines hypothèses, on peut montrer que l'état stationnaire d'un système est réalisé au minimum de la production d'entropie de l'univers. Vu comme un principe variationnel, ce résultat prolonge le concept de potentiel thermodynamique et laisse entrevoir une généralisation du principe de Le Châtelier. Mais ce théorème souffre de sévères restrictions : il ne peut être appliqué en présence d'un champ magnétique, on le trouve la plupart du temps établi en négligeant la convection et, surtout, il ne semble pas en exister de démonstration générale. Le théorème de Prigogine est surtout utilisé dans l'étude des phénomènes de diffusion qui trouvent leurs applications en biologie.

Ensuite l'intérêt majeur des relations d'Onsager est sans doute leur caractère prévisionnel : tant que les relations linéaires restent valables, en mesurant l'effet croisé d'une affinité A_α sur un flux J_β , on accède au coefficient de l'effet croisé réciproque de A_β sur J_α (qui n'a souvent rien à voir avec le premier) et ce quelle que soit la nature du milieu.

III. INVENTAIRE DES EFFETS DE TRANSPORT DANS UN MÉTAL

Appliquons l'ensemble de ces résultats au conducteur. Le matériau étant supposé isotrope, le principe de Curie et les relations d'Onsager conduisent à écrire les quatre matrices de coefficients cinétiques intervenant dans le système (31) sous la forme

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma + \beta_1 B^2 & \gamma B_z & 0 \\ -\gamma B_z & \sigma + \beta_1 B^2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma + \beta_2 B^2 \end{pmatrix}, \quad [\kappa_0] = \begin{pmatrix} \kappa_0 + \chi_1 B^2 & \zeta B_z & 0 \\ -\zeta B_z & \kappa_0 + \chi_1 B^2 & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_0 + \chi_2 B^2 \end{pmatrix} \quad (37)$$

$$[L_{12}] = [L_{21}] = \begin{pmatrix} L + b_1 B^2 & a B_z & 0 \\ -a B_z & L + b_1 B^2 & 0 \\ 0 & 0 & L + b_2 B^2 \end{pmatrix}.$$

dans un repère local où l'axe z est dirigé suivant \vec{B} . On a développé tous les coefficients cinétiques en fonction du champ magnétique en se limitant à l'ordre deux.

Précisons la nomenclature des effets observables (voir tableau). À champ magnétique nul, les matrices sont réduites à des scalaires, on observe les effets directs de conduction (Ohm, Fourier) et les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson). À champ magnétique non nul, on distingue d'abord les effets galvanomagnétiques, liés à la présence d'un courant : il s'agit de la magnétorésistance, de l'effet Hall et de l'effet Ettingshausen (gradient de température perpendiculaire au courant \vec{j} et au champ \vec{B}). Ensuite les effets thermomagnétiques sont liés à la présence d'un flux de chaleur : il s'agit de l'effet Righi-Leduc et de l'effet Nernst (champ électrique perpendiculaire à $\vec{\nabla}T$ et au champ \vec{B}). Nous allons revenir plus en détail sur les effets les plus importants.

conductivité électrique $[\sigma]$	σ γ β_1, β_2	loi d'Ohm effet Hall magnétorésistance
conductivité thermique $[\kappa]$	κ_0 ζ	loi de Fourier effet Righi-Leduc
coefficients $[L_{12}] = [L_{21}]$	L a	effets Peltier, Seebeck ou Thomson effets Ettingshausen ou Nernst

A. Effet Hall

Comme seul exemple de l'influence de champ magnétique, nous allons détailler l'effet Hall. Plaçons-nous à température uniforme, $\vec{\nabla}T = 0$. La loi $\vec{j} = [\sigma]\vec{E}^*$ est habituellement inversée en $\vec{E}^* = [\rho]\vec{j}$ en introduisant la matrice de résistivité

$$[\rho] = [\sigma]^{-1} = \begin{pmatrix} \rho + \alpha_1 B^2 & -R_H B_z & 0 \\ R_H B_z & \rho + \alpha_1 B^2 & 0 \\ 0 & 0 & \rho + \alpha_2 B^2 \end{pmatrix}. \quad (38)$$

Si on néglige dans un premier temps les corrections au second ordre en B qui traduisent la magnétorésistance ($\alpha_1 = \alpha_2 = 0$), la relation vectorielle prend la forme

$$\vec{E}^* = \rho \vec{j} - R_H \vec{j} \wedge \vec{B}. \quad (39)$$

L'effet Hall est traduit par le terme $R_H \vec{j} \wedge \vec{B}$ dans le champ électrochimique, terme qui signifie que, même dans un matériau isotrope, on observe une tension transverse à la fois au courant et au champ magnétique. R_H est la constante de Hall ; elle peut être positive ou négative, selon le matériau. Le dispositif expérimental schématisé en figure 1 permet d'en faire la mesure. Cet effet est par exemple utilisé pour mesurer l'intensité du champ magnétique dans les sondes à effet Hall.

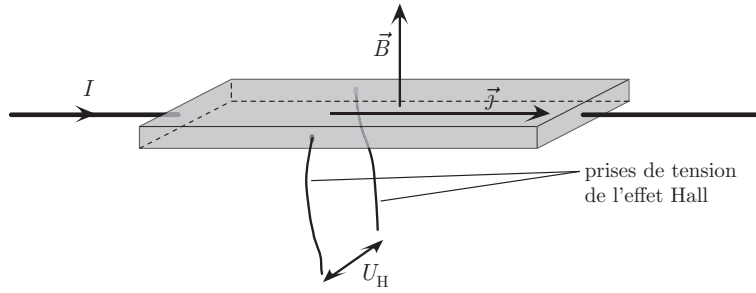


FIGURE 1 – Mesure de l'effet Hall. La difficulté du montage est de bien aligner les prises de la tension transverse U_H entre les deux faces, ceci pour éviter de capter une composante ohmique de la tension qui pourrait facilement saturer la composante de Hall. Pour être sûr d'extraire des mesures la tension due à l'effet Hall, il faut aussi inverser le champ magnétique pour ne garder, par différence, que la composante impaire en B . Les sondes à effet Hall utilisent des semiconducteurs, comme InSb, car l'effet Hall métallique est trop faible.

Dans certains matériaux, les effets au second ordre en B sont importants : on observe une *magnétorésistance géante* dans des structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et non magnétiques. Ces effets sont étudiés en nanotechnologie (*spintronique*) et utilisés dans le stockage des données (disque dur, mémoires flash SSD).

B. Équations générales (sans champ magnétique)

Le conducteur étant considéré isotrope, si on ignore le champ magnétique, tous les coefficients cinétiques se réduisent à des scalaires. Par simplification de (31), on écrit

$$\begin{cases} \vec{J}_S = -\frac{\kappa_0}{T} \vec{\nabla} T + L \vec{E}^*, \\ \vec{j} = -L \vec{\nabla} T + \sigma \vec{E}^*. \end{cases} \quad (40)$$

Le signe positif du taux de production d'entropie de l'univers

$$\sigma_S = \frac{1}{T} (-\vec{J}_S \cdot \vec{\nabla} T + \vec{j} \cdot \vec{E}^*) = \frac{1}{T} \left(\frac{\kappa_0}{T} \vec{\nabla} T^2 + \sigma \vec{E}^{*2} - 2L \vec{E}^* \cdot \vec{\nabla} T \right) \geq 0,$$

valable quelle que soient la valeur des affinités, oblige les inégalités suivantes concernant la conduction thermique κ_0 , la conductivité électrique σ et le coefficient L :

$$\kappa_0 \geq 0, \quad \sigma \geq 0, \quad L^2 \leq \frac{\kappa_0}{T} \sigma. \quad (41)$$

Cependant, κ_0 n'est pas la conductivité thermique qu'on mesure habituellement. En effet, d'après la première équation de (40), le coefficient κ_0 est associé au gradient de température à champ électrochimique nul, alors que les mesures thermiques sont plutôt réalisées dans un échantillon électriquement isolé, c'est-à-dire à courant électrique nul – ce qui n'est pas la même chose d'après la deuxième équation de (40). Pour se rapprocher des situations expérimentales, on transforme donc le système (40) sous la forme

$$\begin{cases} \vec{E}^* = \rho \vec{j} + \varepsilon \vec{\nabla} T, \\ \vec{q} = T \vec{J}_S = -\kappa \vec{\nabla} T + T \varepsilon \vec{j}. \end{cases} \quad (42)$$

avec

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \geq 0, \quad \kappa = \kappa_0 - \frac{TL^2}{\sigma} \geq 0, \quad \varepsilon = \frac{L}{\sigma}. \quad (43)$$

On a défini ainsi la résistivité électrique ρ (en $\Omega \cdot m$), la conductivité thermique à courant nul κ (en $W/m \cdot K$) et le pouvoir thermoélectrique ε (en V/K). Les inégalités sont déduites de (41), ou bien de la nouvelle expression du taux de production de l'entropie de l'univers, dont le coefficient ε est absent :

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \left(\frac{\kappa}{T} \vec{\nabla} T^2 + \rho \vec{j}^2 \right).$$

Le signe du pouvoir thermoélectrique n'est donc pas déterminé : on peut effectivement le trouver positif (Cu, Ag, semiconducteurs dopés P) ou négatif (Ni, Fe, semiconducteurs dopés N). D'après (42), le coefficient ε traduit la tension qu'on doit observer, même à courant nul, en présence d'un gradient de température – d'où son nom. Mais il

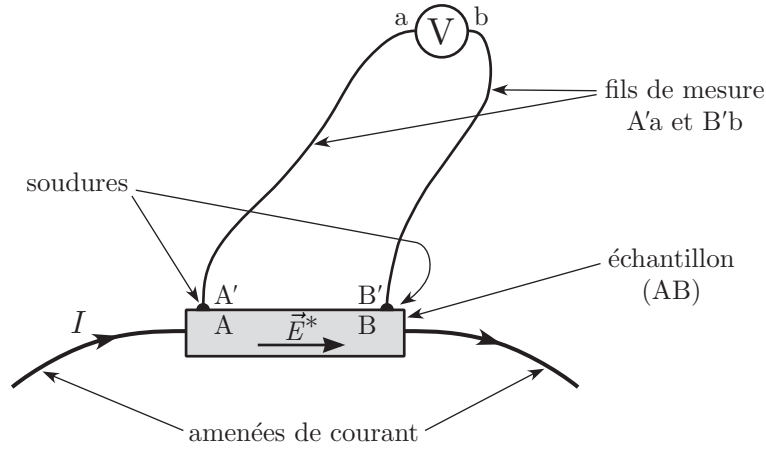


FIGURE 2 – Montage de la mesure « quatre points ».

traduit aussi le flux de chaleur ou d'entropie consécutif à la circulation d'un courant, même en situation isotherme. Si on met la densité de courant électrique sous la forme $\vec{j} = -ne\vec{v}$, où \vec{v} est une vitesse moyenne, on obtient, à $\vec{\nabla}T = 0$,

$$\vec{J}_S = \varepsilon\vec{j} = -ne\varepsilon\vec{v}$$

Cette relation fait qu'on appelle

$$s_t = -e\varepsilon \quad (44)$$

l'entropie transportée par les électrons. Si cette terminologie peut permettre d'interpréter des effets observés, elle ne doit pas prêter à confusion, car l'entropie d'une particule élémentaire comme l'électron est une notion dépourvue de sens : s_t ne représente pas réellement une entropie. Il serait par exemple abusif de vouloir relier s_t à l'entropie calorimétrique s_e définie en (13). Par ailleurs, s_t reste algébrique et son signe n'est pas forcément celui de la charge (s_t est positif pour le nickel et négatif pour le cuivre).

C. Le problème de la mesure

Muni de ces équations de transport simplifiées, arrêtons-nous un moment sur le problème expérimental suivant : en régime permanent, quand un voltmètre est branché en parallèle sur un échantillon, que mesure-t-il vraiment ? Considérons le montage « quatre points » représenté figure 2 (voir notations sur la figure) : l'échantillon porte quatre soudures, deux par lesquelles est (éventuellement) amené un courant I et deux autres en A et B qui supportent les deux fils de mesures identiques A'a et B'b qui vont au voltmètre. Ce dernier est à la température T_0 de la pièce (supposée uniforme), mais ce n'est pas forcément le cas de l'échantillon : on aura besoin des températures T_A et T_B des deux points A et B.

Le voltmètre, supposé idéal (impédance interne infinie), impose un courant nul dans les deux fils A'a et B'b où l'on a donc $\vec{E}^* = \varepsilon_f \vec{\nabla}T$, ε_f étant le pouvoir thermoélectrique de ces fils. Par définition, le voltmètre indique la différence de potentiel à ses bornes $\Delta V = V_a - V_b$. Mais, comme $\mu_a = \mu_b$ (fils de même nature à la même température), on a aussi $\Delta V = -(\mu_a^* - \mu_b^*)/e$, ce qui permet de récrire la tension mesurée ΔV comme la circulation du champ électrochimique $\vec{E}^* = \vec{\nabla}\mu^*/e$ sur l'ensemble du circuit :

$$\begin{aligned} \Delta V &= \frac{1}{e} \int_a^b d\mu^* = \int_a^b \vec{E}^* \cdot d\vec{\ell} \\ &= \left(\int_a^{A'} + \int_{A'}^A + \int_A^B + \int_B^{B'} + \int_{B'}^b \right) \vec{E}^* \cdot d\vec{\ell} \\ &= \underbrace{\left(\int_{T_0}^{T_A} + \int_{T_B}^{T_0} \right) \varepsilon_f \vec{\nabla}T \cdot d\vec{\ell}}_{\text{fils de mesure}} + \underbrace{\int_A^B \vec{E}^* \cdot d\vec{\ell}}_{\text{échantillon}} + \underbrace{\left(\int_B^{B'} - \int_A^{A'} \right) \vec{E}^* \cdot d\vec{\ell}}_{\text{soudures}} \end{aligned}$$

Si la taille des soudures est suffisamment faible, le dernier terme est négligeable (cela reste à vérifier en cas de doute), et on garde

$$\Delta V = - \int_{T_A}^{T_B} \varepsilon_f dT + \int_A^B \vec{E}^* \cdot d\vec{\ell}$$

La tension aux bornes du voltmètre est la somme de deux termes. Le premier montre que le voltmètre est sensible aux différences de température, c'est l'effet Seebeck (que nous allons présenter plus simplement par la suite). Le

second terme montre ensuite que le voltmètre mesure essentiellement la circulation du champ électrochimique \vec{E}^* dans l'échantillon, non pas celle du champ électrique. En l'absence de champ magnétique, $\vec{\text{rot}} \vec{E}^* = \vec{\text{rot}} \vec{E} = 0$, et on vérifie donc que ΔV ne dépend pas du contour d'intégration AB dans l'échantillon. Utilisant (42), il vient encore

$$\Delta V = \int_{T_A}^{T_B} (\varepsilon - \varepsilon_f) dT + \int_A^B \rho \vec{j} \cdot d\vec{\ell} \quad (45)$$

Pour mesurer par exemple la résistivité ρ de l'échantillon, il faut donc placer celui-ci à une température uniforme ($T_A = T_B$) et faire une hypothèse sur la distribution de courant.

D. Équation de la chaleur

Dans un conducteur métallique, il est facile de montrer que le courant de déplacement $\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ est toujours négligeable devant le courant de conduction, au moins devant sa composante ohmique $\sigma \vec{E}^*$, approximé par $\sigma \vec{E}$ dans un milieu suffisamment homogène. À la fréquence $\nu = \omega/2\pi$, on a

$$\frac{\varepsilon_0 \|\partial \vec{E} / \partial t\|}{\sigma \|\vec{E}\|} \sim \frac{\varepsilon_0 \omega}{\sigma} \sim \frac{\nu}{10^{18} \text{ Hz}},$$

en ayant pris pour exemple la conductivité du cuivre (où $\rho \simeq 2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$). Sauf à monter à des fréquences de l'ordre de 10^{18} Hz, qui sont celles des rayons X ($\lambda = c/\nu \sim 1 \text{ \AA}$), où le modèle de milieu continu serait d'ailleurs caduc, on peut toujours négliger le courant de déplacement. Le second membre de l'équation de Maxwell-Ampère ne comprend alors que le courant \vec{j} . Il en résulte immédiatement que ce courant est à flux conservatif ou encore, en vertu de la relation de conservation de la charge (2), qu'il n'y a localement pas de variation de la densité de charge :

$$\vec{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} \implies \text{div} \vec{j} = 0 \implies \frac{\partial n}{\partial t} = 0. \quad (46)$$

Cette approximation est connue en électricité sous le nom d'*approximation des régimes quasi-stationnaires* (ARQS). Nous ferons systématiquement cette approximation par la suite. Rappelons que l'ARQS est parfaitement habilitée à traiter les problèmes d'induction ($\vec{\text{rot}} \vec{E} \neq 0$). Parmi les nombreuses simplifications qui en résultent, écrivons ici celle qui concerne l'équation de la chaleur (30) qui devient

$$c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div} \vec{q} = \vec{j} \cdot \vec{E}^*. \quad (47)$$

En tenant compte maintenant des relations de linéarité (42), et à nouveau de $\text{div} \vec{j} = 0$, on obtient

$$\begin{aligned} c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(-\kappa \vec{\nabla} T + T \varepsilon \vec{j}) &= \vec{j} \cdot (\rho \vec{j} + \varepsilon \vec{\nabla} T) \\ \implies c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(-\kappa \vec{\nabla} T) &= \rho \vec{j}^2 - T \vec{j} \cdot \vec{\nabla} \varepsilon \end{aligned} \quad (48)$$

En présence d'un matériau homogène, et si on suppose que la conductivité thermique κ ne dépend elle-même pas de la température, on a le droit de la sortir de la divergence pour obtenir $\kappa \Delta T$. Le second membre de cette équation constitue la source de chaleur qu'on notera quelquefois g :

$$g = \rho \vec{j}^2 - T \vec{j} \cdot \vec{\nabla} \varepsilon. \quad (49)$$

Le premier terme de la source de chaleur est $\rho \vec{j}^2$, non pas $\vec{j} \cdot \vec{E}^*$. La différence intervient en présence d'un gradient de température. Ce terme est strictement positif dès qu'il circule un courant, c'est exactement l'effet Joule. Le second terme est d'un signe indéterminé. Il est lié aux variations spatiales du pouvoir thermoélectrique, lesquelles peuvent avoir deux causes.

- D'abord une inhomogénéité de l'échantillon, notamment au niveau de la soudure entre deux matériaux différents. C'est l'effet Peltier (que nous allons présenter plus intuitivement par la suite).
- Ensuite, dans un matériau homogène, si l'on tient compte de la dépendance du pouvoir thermoélectrique en température, il vient un terme en $\frac{d\varepsilon}{dT} \vec{\nabla} T$. C'est l'effet Thomson.

L'équation de la chaleur peut en principe être résolue dès que sont connues la distribution de courant et les conditions aux limites. Dans les problèmes à une dimension, elle reçoit une analogie électrocinétique qui peut s'avérer très utile : (O, x) étant l'unique axe des coordonnées, récrivons (48) sous la forme

$$\begin{cases} c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial q'}{\partial x} = g, \\ q' = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}, \end{cases} \quad (50)$$

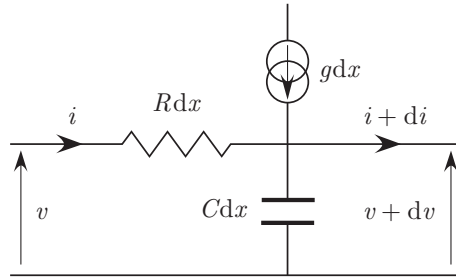


FIGURE 3 – Élément dx d’une ligne RC alimentée par une source de courant gdx . R et C sont respectivement la résistance et la capacité par unité de longueur. En écrivant la loi des mailles et la loi des nœuds, on aboutit au système (51).

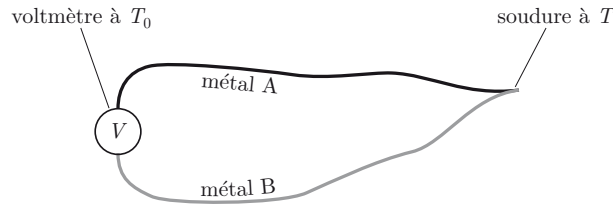


FIGURE 4 – Schéma d’un thermocouple

où g est la source de chaleur que l’on suppose connue et q' une composante du flux de chaleur. On peut rapprocher ce système d’équations différentielles de celui qui régit un élément de longueur dx d’une ligne RC (voir figure 3). Si v est la tension le long de la ligne où circule le courant i , et gdx une amenée de courant locale, on a

$$\begin{cases} C \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial i}{\partial x} = g, \\ Ri = -\kappa \frac{\partial v}{\partial x}. \end{cases} \quad (51)$$

Il y a une complète analogie entre les deux systèmes (50) et (51) si l’on pose $C \equiv c$, $R \equiv 1/\kappa$ et si l’on fait correspondre la tension v à la température T et le courant i au flux de chaleur réduit q' . On note que l’inertie thermique, représentée par la capacité thermique volumique c , est naturellement traduite en terme de capacité électrique par unité de longueur. De même, la dissipation, représentée par la conductivité thermique κ , est traduite par la conductance $1/R$. Les unités ne sont évidemment pas les mêmes : les volt et les ampère correspondent aux kelvin et aux W/cm^2 . Corrélativement, C est en F/m alors que c est en $J/K.m^3$, $1/R$ est en $S.m$ alors que κ est en $W/m.K$. L’intérêt de cette analogie est qu’on a souvent mieux l’intuition de ce qui se passe en se représentant un circuit électrique qu’en réfléchissant au comportement thermique d’un matériau. À deux dimensions, l’analogie est encore possible mais elle n’a plus grand intérêt.

E. L’effet Seebeck

L’effet Seebeck est la possibilité d’observer une différence de potentiel entre deux points d’un circuit, sans circulation d’un courant, lorsqu’il existe une différence de température entre ces deux points. Cet effet est à la base de tous les dispositifs de thermocouple qui permettent de mesurer une température (puisqu’il transforme en quelque sorte une température en tension).

Pour que la différence de potentiel existe, il faut néanmoins utiliser deux fils conducteurs de natures différentes (en des métaux différents), mettons ici (A) et (B). Dans le dispositif le plus simple, les deux fils sont soudés en un point et la différence de potentiel est mesurée entre les deux autres extrémités (figure 4). Le voltmètre est à une température de référence T_0 et la soudure à la température T . La calcul est similaire à celui qui a été mené pour aboutir à (45). Le voltmètre impose un courant nul dans le circuit et mesure la circulation du champ électrochimique, qui vaut donc $\vec{E}^* = \varepsilon \vec{\nabla} T$. Par suite,

$$\Delta V = \int_{T_0}^T (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT. \quad (52)$$

où ε_A et ε_B sont les pouvoirs thermoélectriques des deux métaux (A) et (B). Si on se place dans un régime de température où chacun de ces deux coefficients dépend peu de la température elle-même, on obtient

$$\Delta V = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)(T - T_0), \quad (53)$$

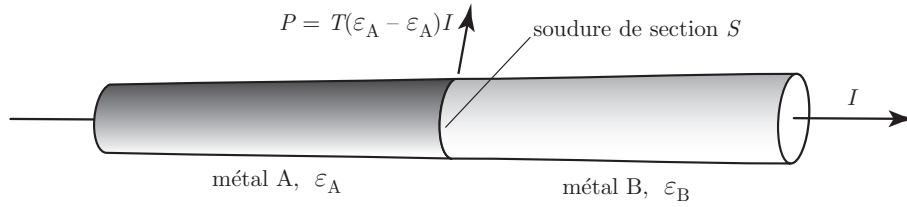


FIGURE 5 – Effet Peltier

et on a réalisé un thermocouple. D'un point de vue électrocinétique, la soudure se comporte comme un générateur de *fem* (force électromotrice) $\mathcal{E} = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)(T - T_0)$.

Dans un thermocouple destiné à la métrologie, on choisit les deux métaux pour que cet effet soit facilement mesurable (par exemple chromel/alumel).

F. L'effet Peltier

L'effet Peltier est le dégagement (ou l'absorption) de chaleur quand il passe un courant au niveau d'une soudure entre deux métaux, en surplus de l'effet Joule et en situation isotherme. Contrairement à l'effet Joule, l'effet Peltier est algébrique : s'il produit un dégagement de chaleur quand le courant passe dans un sens, il refroidit cette même soudure si le courant est inversé.

Considérons donc une soudure de section S entre deux métaux (A) et (B) au travers de laquelle il passe un courant I (figure 5). En situation isotherme, $\vec{\nabla}T = 0$, et la seconde équation de (42) donne $\vec{q} = T\varepsilon\vec{j}$. Plus précisément, on a $\vec{q}_A = T\varepsilon_A\vec{j}$ dans (A) et $\vec{q}_B = T\varepsilon_B\vec{j}$ dans (B), avec la même densité de courant \vec{j} car le courant $I = jS$ est le même dans les deux métaux. Il en résulte que $\vec{q}_A \neq \vec{q}_B$. Ainsi la puissance thermique qui traverse la soudure du côté de (A), $q_A S$, n'égale pas la puissance thermique qui traverse la soudure du côté de (B), $q_B S$. Il y a donc nécessairement un échange de chaleur entre la soudure et l'extérieur, dont la puissance vaut

$$P = -(q_B - q_A)S = +T(\varepsilon_A - \varepsilon_B)jS = T(\varepsilon_A - \varepsilon_B)I, \quad (54)$$

où T est la température de la soudure. Cet effet surprenant a une interprétation microscopique en termes d'entropie ou de chaleur transportée par les électrons : en traversant la soudure, les électrons passent d'une entropie transportée s_{tA} à s_{tB} , et ils cèdent donc chacun la chaleur $T(s_{tA} - s_{tB})$. Chaque électron cède (au sens algébrique) cette chaleur à la structure du métal et, en situation isotherme, elle est entièrement transférée à l'extérieur.

Les modules Peltier sont par exemple utilisés en électrotechnique pour refroidir ou stabiliser en température des composants. On augmente l'effet en mettant plusieurs soudures en série.

G. Effets de peau

a. Effet de peau électrique

Rappelons d'abord les équations de l'effet de peau en électricité. On se place dans un conducteur homogène de température uniforme ($\vec{\nabla}T = 0$). En se servant successivement des équations de Maxwell-Ampère en ARQS, de Maxwell-Faraday et des relations $\vec{E}^* = \rho\vec{j}$ et $\text{div}\vec{j} = 0$, on peut écrire

$$\begin{aligned} \mu_0 \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} &= \vec{\text{rot}} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} \vec{E} = -\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} \vec{E}^* = -\rho \vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} \vec{j} = \rho \Delta \vec{j} \\ \implies \Delta \vec{j} &= \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \end{aligned} \quad (55)$$

(on a supposé la résistivité uniforme). Il est facile de vérifier que les champs \vec{E}^* et \vec{B} obéissent à la même équation. Cherchons à faire circuler un courant \vec{j} à la fréquence $\omega/2\pi$. Oubliant le régime transitoire, la solution complexe est posée sous la forme $\vec{j}(\vec{r}, t) = \vec{J}(\vec{r}) e^{i\omega t}$, et il vient

$$\Delta \vec{J} = i\mu_0 \sigma \omega \vec{J} \iff \Delta \vec{J} + k_e^2 \vec{J} = 0. \quad (56)$$

On a posé

$$k_e = \frac{1 - i}{\delta_e}, \quad \text{où} \quad \delta_e = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} \quad (57)$$

est la *profondeur de peau électrique*. L'équation (56) prévoit qu'un courant électrique alternatif passe dans un conducteur en se répartissant près de la surface sur une profondeur de l'ordre de δ_e . La carte des champs \vec{E} et \vec{B} est *grosso modo* identique à celle de \vec{j} , donc ces champs ne pénètrent dans le conducteur que sur la profondeur de peau, qui tire son nom de cet effet.

Il est notable que δ_e varie avec la fréquence en $1/\sqrt{\omega}$. Pour du cuivre, à 50 Hz, $\delta_e \simeq 1$ cm : le courant est quasiment uniforme dans un fil électrique de type ménager, comme en continu.

b. Effet de peau thermique

L'équation de la chaleur prévoit un effet similaire en température. Si on suppose la conductivité thermique κ uniforme, (48) devient

$$\frac{c}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} - \Delta T = \frac{g}{\kappa} \quad (58)$$

où la source de chaleur g , donnée par (49), est supposée connue. Cherchons la réponse en température à une source de chaleur variant à la fréquence $\omega/2\pi$, écrite en complexe $g(\vec{r}, t) = G(\vec{r}) e^{i\omega t}$. On pose, oubliant à nouveau le régime transitoire, $T(\vec{r}, t) - T_0 = \Theta(\vec{r}) e^{i\omega t}$, T_0 étant la température extérieure, considérée uniforme et constante (thermostat). Il vient

$$\frac{i\omega c}{\kappa} \Theta - \Delta \Theta = \frac{G}{\kappa} \iff \Delta \Theta + k_t^2 \Theta = -\frac{G}{\kappa}. \quad (59)$$

On a posé

$$k_t = \frac{1-i}{\delta_t}, \quad \text{où} \quad \delta_t = \sqrt{\frac{2\kappa}{c\omega}} \quad (60)$$

est la *profondeur de peau thermique*. C'est la distance caractéristique de variation de l'amplitude de la température et du flux de chaleur en régime alternatif. Elle varie avec la fréquence comme δ_e , en $1/\sqrt{\omega}$. Dans du cuivre à 50 Hz, on a $\delta_t \simeq 1$ mm.

Transport dans les fluides

On aborde dans ce chapitre la description phénoménologique du transport dans les fluides. Contrairement au chapitre précédent, on exclut toute considération d'électromagnétisme. En revanche, se posent inévitablement les problèmes liés à la circulation du fluide. Pour simplifier, on considérera bien sûr un fluide isotrope, sans réaction chimique. Les phénomènes de transport qu'on va décrire sont la conduction de la chaleur et la viscosité.

I. THERMODYNAMIQUE DES FLUIDES

Dans cette première partie, on commence par rappeler les principaux résultats de la thermodynamique appliquée à un fluide. L'énergie totale E du fluide (dans le repère du laboratoire) est décomposée selon $E = E_c + E_p + U$, où

- E_c est l'énergie cinétique de l'écoulement,
- E_p l'énergie potentielle dans un champ de force extérieur (par exemple la pesanteur),
- U est l'énergie interne.

On décompose ces énergies par élément de masse $dm = \rho d^3r$, où ρ est la masse volumique. On a d'abord

$$E_c = \frac{1}{2} \iiint \rho \vec{v}^2 d^3r \quad \text{et} \quad E_p = \iiint \rho \mathcal{V} d^3r, \quad (1a)$$

où \vec{v} est le champ de vitesse et \mathcal{V} est l'énergie potentielle par unité de masse.¹ De même, l'énergie totale et l'énergie interne sont décomposées selon

$$E = \int e dm = \iiint \rho e d^3r \quad \text{et} \quad U = \int u dm = \iiint \rho u d^3r, \quad (1b)$$

où e et u sont l'énergie totale et l'énergie interne par unité de masse, ρe et ρu l'énergie totale et l'énergie interne par unité de volume. On a ainsi localement

$$e = \frac{\vec{v}^2}{2} + \mathcal{V} + u. \quad (1c)$$

L'énergie interne d'un élément de masse dm est constituée par la somme des énergies cinétiques de ses particules dans son propre repère barycentrique² et de l'énergie potentielle d'interaction entre ses particules. Cette énergie interne est donc fonction des variables internes de l'élément de masse, c'est avec elle que va s'exprimer le plus simplement l'identité thermodynamique.

L'entropie du fluide est aussi décomposée par éléments de masse en écrivant

$$S = \int s dm = \iiint \rho s d^3r, \quad (2)$$

où s est l'entropie par unité de masse et ρs l'entropie par unité de volume.

A. L'identité thermodynamique

Écrivons l'identité thermodynamique au niveau local, en choisissant un élément de masse dm qui constitue un système fermé. Par unité de masse, son énergie interne u , son entropie s et son volume massique $d^3r/dm = 1/\rho$ sont liés par la relation habituelle dans un fluide, faisant intervenir la température T et la pression P :

$$du = T ds - P d\left(\frac{1}{\rho}\right) = T ds + \frac{P}{\rho^2} d\rho. \quad (3)$$

Il est intéressant de former la différentielle de ρu , énergie interne par unité de volume :

$$\begin{aligned} d(\rho u) &= \rho du + u d\rho = \rho \left(T ds + \frac{P}{\rho^2} d\rho \right) + u d\rho \\ &= T d(\rho s) + \left(u - Ts + \frac{P}{\rho} \right) d\rho \end{aligned} \quad (4)$$

Mais $g = u - Ts + \frac{P}{\rho}$ est l'enthalpie libre par unité de masse. Dans un système extensif, g s'identifie au potentiel chimique μ (défini par unité de masse), si bien qu'on a

$$d(\rho u) = T d(\rho s) + \mu d\rho. \quad (5)$$

1. Par exemple, pour le champ de pesanteur, $\mathcal{V} = gz$ où \vec{g} est l'accélération de la pesanteur et z l'axe vertical ascendant.

2. La séparation de l'énergie cinétique totale entre l'énergie cinétique de l'écoulement (définie par la vitesse moyenne) et la somme des énergies cinétiques dans le référentiel barycentrique est l'application du théorème de König en mécanique.

Ce résultat peut être interprété de la façon suivante : en raisonnant par unité de volume, on considère implicitement un système local de volume (par hypothèse) fixé, donc le travail des forces de pression disparaît ; en revanche, sa quantité de matière devient variable, donc le potentiel chimique intervient.

On peut aussi écrire l'identité thermodynamique en termes d'énergie totale e par unité de masse : d'après (1c) et (3), il vient

$$de = du + \vec{v} \cdot d\vec{v} + d\mathcal{V} = T ds + \frac{P}{\rho^2} d\rho + \vec{v} \cdot d\vec{v} - \vec{\mathcal{F}} \cdot d\vec{r}, \quad (6)$$

où l'on a introduit la force par unité de masse $\vec{\mathcal{F}} = -\vec{\nabla}\mathcal{V}$ qui dérive du potentiel \mathcal{V} . Avec l'énergie libre totale $F = E - TS$, et sa valeur $f = e - Ts$ par unité de masse, on a

$$df = -s dT + \frac{P}{\rho^2} d\rho + \vec{v} \cdot d\vec{v} - \vec{\mathcal{F}} \cdot d\vec{r}. \quad (7)$$

À l'aide de la relation de Schwarz sur les dérivées croisées, cette différentielle permet d'établir que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \vec{v}}\right) = -\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial T}\right) = 0, \quad (8)$$

car les variables vitesse \vec{v} et température T sont indépendantes. On établit ainsi que l'entropie par unité de masse s ne dépend pas de \vec{v} , c'est-à-dire que l'entropie totale S ne dépend pas du champ de vitesse.³

B. Coefficients calorimétriques

Les coefficients calorimétriques sont définis en écrivant la différentielle de l'entropie par unité de masse en variables température T et volume (massique) $1/\rho$

$$T ds = c_V dT + \ell d\left(\frac{1}{\rho}\right) = c_V dT - \frac{\ell}{\rho^2} d\rho, \quad (9a)$$

ou des variables température T et pression P

$$T ds = c_P dT + h dP. \quad (9b)$$

On a introduit les capacités calorifiques c_V et c_P , respectivement à volume constant et à pression constante, ainsi que les chaleurs latentes ℓ et h . Toutes ces grandeurs s'entendent par unité de masse. On rappelle aussi la relation de Mayer généralisée⁴

$$c_P - c_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha^2 T}{\rho \chi_T} \quad (10)$$

ainsi que les relations de Clapeyron

$$\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho = \frac{\alpha T}{\chi_T} \quad (11a)$$

$$h = -T \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\frac{\alpha T}{\rho}. \quad (11b)$$

C. Conditions d'équilibre

Cherchons les conditions d'équilibre thermodynamique d'un fluide en écoulement, en vue de trouver les affinités. On pourrait attendre trois conditions d'équilibre.

- La condition d'équilibre connue en hydrostatique, $\vec{\nabla}P = \rho \vec{\mathcal{F}}$, qui est l'expression locale du théorème d'Archimède. En fait, le mouvement qui résulte d'une résultante des forces $\rho \vec{\mathcal{F}} - \vec{\nabla}P$ non nulle n'est pas dissipatif : cette condition ne peut donc être retenue comme affinité, car il s'agit d'une condition d'équilibre mécanique.
- La condition d'équilibre thermique habituelle $\vec{\nabla}T = 0$ qui est connue.
- Et enfin une condition concernant la nature de l'écoulement, qui est moins évidente. Par exemple, il serait faux d'imposer l'immobilité, un écoulement permanent pouvant être observé à l'équilibre si la viscosité n'est pas impliquée.

Nous allons donc seulement examiner ici la condition d'équilibre par rapport à la nature de l'écoulement, ce qui consiste à prendre le maximum de l'entropie S d'un fluide isolé (ou le minimum d'un potentiel thermodynamique adapté) par rapport aux variations du champ de vitesse. Auparavant deux remarques s'imposent.

3. Ce résultat peut être retrouvé à partir de la la définition statistique de l'entropie car, pour un élément de masse donné, le nombre de microétats ne dépend pas de sa vitesse \vec{v} , en raison de l'invariance galiléenne.

4. Rappelons aussi la définition des coefficients élastiques usuels, toujours adaptés ici à l'unité de masse de volume $1/\rho$: compressibilité isotherme : $\chi_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T$; compressibilité adiabatique : $\chi_s = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_s$; dilatation thermique : $\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P$.

- La première est, qu'en l'absence de travail, on doit assurer la conservation des grandeurs mécaniques faisant intervenir la vitesse : énergie cinétique E_c , impulsion \vec{P} et moment cinétique \vec{L} . En introduisant des multiplicateurs de Lagrange, on est amené à prendre le maximum de $S - \lambda E_c - \vec{\beta} \cdot \vec{P} - \vec{\gamma} \cdot \vec{L}$.
- La deuxième est que l'entropie S ne dépend pas en fait du champ de vitesse, comme on l'a établi en (8).

En conséquence, l'équilibre par rapport à l'écoulement requiert simplement que

$$\lambda E_c + \vec{\beta} \cdot \vec{P} + \vec{\gamma} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} \lambda \int \vec{v}^2 dm + \vec{\beta} \cdot \int \vec{v} dm + \vec{\gamma} \cdot \int \vec{r} \wedge \vec{v} dm = \text{cste.}$$

En différentiant cette expression par rapport à \vec{v} , on obtient

$$\lambda \int \vec{v} \cdot \delta \vec{v} dm + \vec{\beta} \cdot \int \delta \vec{v} dm + \vec{\gamma} \cdot \int \vec{r} \wedge \delta \vec{v} dm = \int (\lambda \vec{v} + \vec{\beta} + \vec{\gamma} \wedge \vec{r}) \cdot \delta \vec{v} dm = 0$$

quel que soit $\delta \vec{v}$. Donc le champ de vitesse à l'équilibre est de la forme

$$\vec{v} = \vec{v}_0 + \vec{\omega} \wedge \vec{r} \quad (12)$$

(en ayant posé $\vec{\beta} = -\lambda \vec{v}_0$, $\vec{\gamma} = -\lambda \vec{\omega}$). À l'équilibre, un fluide en mouvement se déplace donc comme un solide indéformable. Ceci étant, on attend les affinités sous la forme de gradients, c'est-à-dire avec des termes $\frac{\partial v_i}{\partial x_j}$. On peut vérifier que les combinaisons linéaires des dérivées qui s'annulent lorsque le champ de vitesse vérifie (12) sont

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \quad \text{et} \quad \text{div } \vec{v}.$$

Ce ne sont cependant pas les affinités retenues car, d'une part la première n'est pas indépendante des coordonnées (ce n'est pas un tenseur), d'autre part elles ne sont pas indépendantes entre elles (elles sont équivalentes lorsqu'on fait la contraction des indices $i = j$ dans la première). On retient en fait

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \text{div } \vec{v} \right) \quad \text{et} \quad \text{div } \vec{v}, \quad (13)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.⁵ La première affinité est un tenseur \overline{A} construit pour être de trace nulle, c'est-à-dire pour s'annuler lorsqu'on fait la contraction des indices ($A_{ii} = 0$). La deuxième affinité est scalaire.

II. LOIS DE CONSERVATION

L'écriture des lois de conservation en dynamique des fluides est plus complexe que dans un solide, en raison du fait qu'il faut comptabiliser, dans le flux d'une grandeur, le transport dû à la convection. Après une analyse précise du repérage de la position et de la déformation des éléments de masse, nous présenterons les équations de bilan pour les grandeurs mécaniques que sont la masse, l'impulsion et l'énergie.

A. Mouvement et déformation dans le fluide

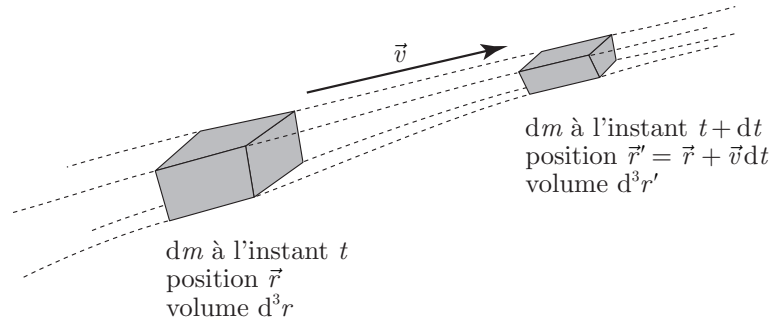
Dans un fluide, les éléments de masse sont mobiles les uns par rapport aux autres et déformables, donc leur repérage en fonction du temps est un problème délicat. Un élément de masse dm est repéré par la position réelle $\vec{r}(t)$ qu'il occupe à l'instant t , avec un volume d^3r . À un instant ultérieur $t + dt$, il est situé en $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v} dt$ et il occupe un volume d^3r' (voir figure 1). On a ainsi défini le champ de vitesse $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$. Si A est une grandeur additive, en notant $a(\vec{r}(t), t)$ sa valeur par unité de masse, on écrira

$$A(t) = \iiint a(\vec{r}(t), t) dm = \iiint a(\vec{r}(t), t) \rho(\vec{r}(t), t) d^3r, \quad (14)$$

où $\rho(\vec{r}(t), t)$ est la densité de masse. Pour alléger l'écriture, on omet souvent de rappeler la dépendance en temps dans la variable spatiale \vec{r} , c'est-à-dire qu'on écrit $a(\vec{r}, t)$, $\rho(\vec{r}, t)$, etc. Il ne faut pas pour autant les confondre avec une description en terme de champs comme en électromagnétisme.

Il est important pour la suite d'exprimer la variation de l'élément de volume d^3r figurant dans (14) en fonction du temps. Si on note que d^3r à l'instant t devient d^3r' à l'instant $t + dt$ (voir figure 1), on a $d^3r' = |J| d^3r$, où J est le

5. On rappelle qu'en tenant compte de la convention sommatoire des indices répétés $\delta_{ii} = 3$.

FIGURE 1 – Mouvement et déformation d'un élément de masse dm .

jacobien de la transformation $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v} dt$:

$$\begin{aligned}
 J = \text{dét} \left[\left\{ \frac{\partial x'_i}{\partial x_j} \right\}_{ij} \right] &= \text{dét} \left[\left\{ \frac{\partial (x_i + v_i dt)}{\partial x_j} \right\}_{ij} \right] = \begin{vmatrix} 1 + \frac{\partial v_x}{\partial x} dt & \frac{\partial v_x}{\partial y} dt & \frac{\partial v_x}{\partial z} dt \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} dt & 1 + \frac{\partial v_y}{\partial y} dt & \frac{\partial v_y}{\partial z} dt \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} dt & \frac{\partial v_z}{\partial y} dt & 1 + \frac{\partial v_z}{\partial z} dt \end{vmatrix} \\
 &= 1 + \frac{\partial v_x}{\partial x} dt + \frac{\partial v_y}{\partial y} dt + \frac{\partial v_z}{\partial z} dt \quad (\text{au premier ordre en } dt) \\
 &= 1 + \text{div } \vec{v} dt
 \end{aligned}$$

On a donc

$$d^3r' = (1 + \text{div } \vec{v} dt) d^3r \iff \frac{d(d^3r)}{dt} = \text{div } \vec{v} d^3r. \quad (15)$$

Si le fluide est considéré incompressible et indilatable, l'élément de volume d^3r est constant au cours du mouvement, donc $\text{div } \vec{v} = 0$.

Reprenons $a(\vec{r}, t)$ une grandeur quelconque, relative à un élément de masse, en vue d'exprimer sa variation au cours du temps. Comme $\vec{r} = \vec{r}(t)$ repère la position courante de l'élément de masse à l'instant t , la variation temporelle de x est la somme de deux contributions :

$$\frac{da}{dt} = \frac{\partial a}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial a}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial a}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) a, \quad (16)$$

où \vec{v} est la vitesse du fluide. Cette relation est essentielle et sera utilisée tout au cours de ce chapitre. La dérivée « droite », qui suppose qu'on suit la masse au cours du temps, est appelée en hydrodynamique la *dérivée particulaire*.

B. Bilan de masse

Le premier bilan à écrire est le bilan de masse. On peut l'obtenir de plusieurs façons, il suffit par exemple d'exprimer que l'élément de masse $dm = \rho d^3r$ est, par définition, constant au cours du mouvement :

$$\frac{d(\rho d^3r)}{dt} = 0 \implies \frac{d\rho}{dt} d^3r + \rho \frac{d(d^3r)}{dt} = \left(\frac{d\rho}{dt} + \rho \text{div } \vec{v} \right) d^3r = 0,$$

d'après (15). On a donc

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \text{div } \vec{v} = 0, \quad (17a)$$

ou encore, en utilisant (16) avec $a = \rho$ et en notant que $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \rho + \rho \text{div } \vec{v} = \text{div}(\rho \vec{v})$,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0. \quad (17b)$$

C. Principe général du bilan dans un fluide

Prenons une grandeur additive quelconque écrite $A(t) = \int a(\vec{r}, t) dm$, où $a(\vec{r}, t)$ la valeur de A par unité de masse. Exprimons la variation temporelle de $A(t)$. On a d'abord simplement

$$\frac{dA}{dt} = \int \frac{da}{dt} dm = \iiint \rho \frac{da}{dt} d^3r.$$

Par ailleurs, $A(t)$ peut varier pour deux raisons.

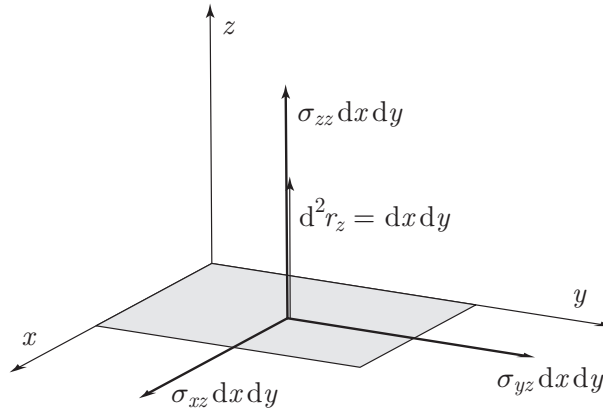


FIGURE 2 – Définition du tenseur des contraintes dans un repère orthonormé. Trois forces s'exercent sur la surface $d^2r_z = dxdy$ (dirigée selon z) : $\sigma_{xz}dxdy$ (dirigée selon x), $\sigma_{yz}dxdy$ (dirigée selon y) et $\sigma_{zz}dxdy$ (dirigée selon z).

- D'abord en raison d'un flux à travers la surface qui définit le volume d'intégration. Mais attention : comme les éléments de masse se déplacent et se déforment avec le fluide, la surface en question suit l'écoulement. Il s'agit donc du flux à travers la *surface qui se déplace avec le fluide*. On parle de *flux diffusif*, on note son vecteur de densité \vec{J}_A .
- Ensuite en raison d'un taux de création local, noté σ_A par unité de volume.

Au total,

$$\frac{dA}{dt} = - \oint \vec{J}_A \cdot d^2\vec{r} + \iiint \sigma_A d^3r = \iiint (-\operatorname{div} \vec{J}_A + \sigma_A) d^3r. \quad (18)$$

Faisons ici une remarque importante : le flux de \vec{A} est défini dans (18) sur une surface mobile, donc $\operatorname{div} \vec{A}$ est *a priori* calculée sur des coordonnées qui varient avec le temps. Toutefois, la divergence d'un vecteur est une grandeur intrinsèque, indépendante du choix des coordonnées : donc, dans (18), $\operatorname{div} \vec{A}$ peut se calculer aussi sur les coordonnées d'un repère fixe habituel. Le rapprochement des deux expressions obtenues permet de déduire le bilan local :

$$\rho \frac{da}{dt} + \operatorname{div} \vec{J}_A = \sigma_A. \quad (19a)$$

Cette forme sera la plus commode pour notre usage, mais d'autres méritent quand même d'être mentionnées ici. D'abord, en utilisant (16), on a

$$\rho \left(\frac{\partial a}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})a \right) + \operatorname{div} \vec{J}_A = \sigma_A, \quad (19b)$$

En additionnant cette équation à (17b) multipliée par a , on obtient aussi

$$\frac{\partial(\rho a)}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{J}_A + \rho a \vec{v}) = \sigma_A. \quad (19c)$$

Puisque ρa représente la grandeur A par unité de volume, cette équation révèle le bilan dans un volume donné. Le terme sous la divergence est donc la densité de flux à travers une *surface fixe*. Ainsi, le terme $\rho a \vec{v}$ est la densité de flux de convection, la partie de la grandeur a qui est transportée par l'écoulement. Pour résumer, on pose

$$\vec{J}_A^{\text{tot}} = \vec{J}_A + \rho a \vec{v} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \vec{J}_A & \text{flux diffusif (à travers une surface mobile),} \\ \rho a \vec{v} & \text{flux convectif (entraîné par le fluide),} \\ \vec{J}_A^{\text{tot}} & \text{flux total (à travers une surface fixe).} \end{cases} \quad (20)$$

D. Bilan d'impulsion

Le bilan d'impulsion est un peu technique, car il s'agit d'une grandeur vectorielle : $a = \vec{v}$. En conséquence, les densités de flux sont des tenseurs d'ordre deux. Pour plus de clarté, on peut faire le bilan des composantes cartésiennes de l'impulsion ($a = v_i$), pour lesquelles la densité de flux redevient un vecteur, et rétablir l'équation générale *in fine*.

Les causes de variation de l'impulsion sont les forces. On distingue deux types de forces.

- Les forces *externes*, comme la pesanteur ; agissant en volume, elles correspondent à un taux de création.
- Les forces *internes*, comme la pression ; agissant en surface, elles correspondent à un flux de type diffusif.

Nous avons déjà introduit en (6) la force externe $\vec{\mathcal{F}}$ appliquée par unité de masse (ou $\rho\vec{\mathcal{F}}$ par unité de volume), supposée conservative et dérivant du potentiel \mathcal{V} . Pour la composante ρv_i de l'impulsion par unité de volume, le taux de création est donc $\rho\mathcal{F}_i$.

Les forces agissant sur la surface amènent à définir le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$. Considérons un élément de surface d^2r_j de normale dirigée selon j . Par définition, σ_{ij} est tel que $\sigma_{ij} d^2r_j$ (sans sommation sur j) représente la force exercée selon i sur la surface d^2r_j (voir figure 2).⁶ Si $i = j$, il s'agit d'une force normale, comme la pression ; si $i \neq j$, il s'agit d'une force tangentielle, comme la viscosité. La force exercée selon i sur l'ensemble d'une surface fermée s'obtient en sommant sur toutes les directions des éléments de surface qui la composent, ce qu'on peut donc écrire

$$F_i = \oint \bar{\sigma}_i \cdot d^2\vec{r} = \iiint \operatorname{div} \bar{\sigma}_i \cdot d^3r \quad (21a)$$

où $\bar{\sigma}_i$ a pour composantes σ_{ij} . En notations tensorielles,

$$\vec{F} = \oint \bar{\sigma} d^2\vec{r} = \iiint \operatorname{div} \bar{\sigma} d^3r, \quad (21b)$$

où $\operatorname{div} \bar{\sigma}$ est le vecteur de composantes $\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}$ (sommation sur j). Le vecteur de densité de flux diffusif de l'impulsion par unité de volume ρv_i s'exprime ainsi à l'aide du tenseur des contraintes sous la forme $\vec{J}_i = -\bar{\sigma}_i$ (attention au signe, voir (18) et (21a)). Le tenseur de densité de flux diffusif de l'impulsion par unité de volume $\rho\vec{v}$ est l'opposé du tenseur des contraintes.

Dans les fluides, les forces de pression jouent un rôle particulier, qui justifie qu'on les sépare des autres contraintes. La force de pression s'exerçant sur un volume fermé s'écrit

$$\vec{F}_0 = - \oint P d^2\vec{r} = - \iiint \vec{\nabla} P d^3r, \quad (22)$$

où P désigne bien sûr la pression. Cette force correspond à un tenseur des contraintes diagonal $\bar{\sigma}_0$ de composante $\sigma_{0ij} = -P \delta_{ij}$. Dans le cas général d'un fluide visqueux (isotrope), on pose

$$\sigma_{ij} = -P \delta_{ij} + \sigma'_{ij} \quad (23)$$

où, par définition, $\bar{\sigma}'$ est le tenseur des contraintes visqueuses.⁷

On peut à présent écrire le bilan d'impulsion, d'abord pour la composante i , en recopiant (19a) ou (19b),

$$\rho \frac{dv_i}{dt} - \operatorname{div} \bar{\sigma}_i = \rho\mathcal{F}_i \iff \rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) v_i \right) - \operatorname{div} \bar{\sigma}_i = \rho\mathcal{F}_i. \quad (24a)$$

En notations tensorielles,

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} - \operatorname{div} \bar{\sigma} = \rho\vec{\mathcal{F}} \iff \rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) - \operatorname{div} \bar{\sigma} = \rho\vec{\mathcal{F}}. \quad (24b)$$

En séparant maintenant le tenseur des contraintes selon (23), on obtient

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} - \operatorname{div} \bar{\sigma}' = -\vec{\nabla} P + \rho\vec{\mathcal{F}} \iff \rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) - \operatorname{div} \bar{\sigma}' = -\vec{\nabla} P + \rho\vec{\mathcal{F}}. \quad (24c)$$

Dans un fluide non visqueux, on écrit $\bar{\sigma}' = 0$ et (24c) devient l'équation d'Euler. En l'absence de mouvement, le premier membre de ces équations disparaît et il reste la condition d'équilibre hydrostatique $\vec{\nabla} P = \rho\vec{\mathcal{F}}$.

E. Bilan d'énergie

Nous avons exprimé en (1c) l'énergie totale comme la somme de trois termes : l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et l'énergie interne. Seule l'énergie totale se conserve : avec $a = e$, il doit exister un vecteur de densité de flux diffusif \vec{J}_E tel que

$$\rho \frac{de}{dt} + \operatorname{div} \vec{J}_E = 0. \quad (25)$$

Partant de ce bilan, il faut dériver celui de l'énergie interne (en vue d'obtenir celui de l'entropie) : quel sera le vecteur de densité de flux diffusif \vec{J}_U , quel sera le taux de production σ_U ? Pour répondre à ces questions, on commence par dresser les bilans d'énergie potentielle et d'énergie cinétique qui relèvent tous deux des lois de la mécanique (donc des bilans précédents). On obtiendra alors le bilan d'énergie interne par différence.

6. Ce tenseur est symétrique. On le montre en écrivant que le moment des forces internes doit aussi se mettre sous la forme d'une intégrale de surface.

7. La pression P est, par hypothèse, celle de l'équilibre local, non pas la partie diagonale σ_{ii} du tenseur des contraintes. Il peut ainsi subsister un terme diagonal $\sigma'_{ii} \neq 0$ dans le tenseur des contraintes visqueuses.

a. Bilan d'énergie potentielle

Comme on suppose que $\mathcal{V} = \mathcal{V}(\vec{r})$, l'énergie potentielle se transporte avec la masse. Son bilan est donc simple à établir à partir de (16) :

$$\rho \frac{d\mathcal{V}}{dt} = \rho(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\mathcal{V} = -\rho \vec{v} \cdot \vec{\mathcal{F}} \quad (26)$$

avec $\vec{\mathcal{F}} = -\vec{\nabla}\mathcal{V}$ la force. Il n'y a pas de flux diffusif et le taux de création est, comme on pouvait l'attendre, l'opposé de la puissance du champ de force extérieur qui dérive du potentiel.

b. Bilan d'énergie cinétique

L'énergie cinétique se transporte aussi avec la masse, à ce détail près que la variation de la vitesse (ou de l'impulsion) intervient. On se sert donc ici de (24b) :

$$\frac{1}{2}\rho \frac{d\vec{v}^2}{dt} = \rho \vec{v} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{v} \cdot [\rho \vec{\mathcal{F}} + \text{div} \vec{\sigma}]. \quad (27)$$

Il n'y a pas non plus de flux diffusif. Le taux de création est, comme on pouvait aussi l'attendre, la puissance des forces, champ de force externe et force interne. L'équation (27) est la version hydrodynamique du théorème de l'énergie cinétique.

c. Bilan d'énergie interne

Par différence entre (25) d'une part et la somme de (26) et (27) d'autre part, on aboutit au bilan d'énergie interne. En l'écrivant, il est immédiat que la puissance $\rho \vec{v} \cdot \vec{\mathcal{F}}$ du champ de force externe disparaît et il reste

$$\rho \frac{du}{dt} + \text{div} \vec{J}_U = -\vec{v} \cdot \text{div} \vec{\sigma} \quad (28)$$

avec $\vec{J}_U = \vec{J}_E$ (mais donc $\vec{J}_U^{\text{tot}} = \vec{J}_U + \rho u \vec{v} \neq \vec{J}_E^{\text{tot}} = \vec{J}_E + \rho e \vec{v}$). L'interprétation de ce résultat est simple : puisque l'énergie potentielle et l'énergie cinétique sont transportées par la masse, le flux diffusif d'énergie interne s'identifie au flux diffusif d'énergie totale. Par ailleurs, le taux de production d'énergie interne ne contient que la puissance des forces internes.

III. THERMODYNAMIQUE DU TRANSPORT

La démarche est la suivante. D'abord, en s'aidant de l'identité thermodynamique et des équations mécaniques de bilan, on dresse le bilan d'entropie. L'expression obtenue du taux de production d'entropie révèle les couples flux-affinités entre lesquels on écrit les lois phénoménologiques de proportionnalité. Les coefficients cinétiques ainsi introduits sont réduits par application des symétries et des relations d'Onsager. Enfin, on pourra écrire l'équation de la chaleur.

A. Le bilan d'entropie

On applique l'hypothèse d'équilibre local pour s'autoriser à écrire l'identité thermodynamique locale d'un élément de fluide pendant l'écoulement. Le plus commode est d'utiliser la forme

$$du = T ds + \frac{P}{\rho^2} d\rho. \quad (3)$$

On note qu'implicitement la seule force interne prise en compte est celle de la pression. Les forces de viscosité, en tant que phénomène dissipatif, sont nulles à l'équilibre et n'ont donc pas à intervenir dans l'identité thermodynamique, puisque celle-ci traduit par définition un déplacement d'équilibre.⁸ On en déduit immédiatement

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \rho \frac{du}{dt} - \frac{P}{\rho} \frac{d\rho}{dt}. \quad (29)$$

Ce sont bien les dérivées « droites » qui interviennent ici, puisque la variation des grandeurs est appréciée sur un intervalle de temps dt pendant lequel l'élément de masse s'est déplacé. En appliquant les équations de bilan de la masse et de l'énergie interne qu'on lit en (17a) et (28),

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\text{div} \vec{J}_U - \vec{v} \cdot \text{div} \vec{\sigma} + P \text{div} \vec{v}$$

Dans le second membre, le terme en $\vec{v} \cdot \text{div} \vec{\sigma}$ va contribuer au flux, grâce à la transformation un peu technique que voici :

$$\begin{aligned} \vec{v} \cdot \text{div} \vec{\sigma} &= v_i \partial_j \sigma_{ij} = \partial_j (\sigma_{ij} v_i) - \sigma_{ij} \partial_j v_i \\ &= \partial_i (\sigma_{ji} v_j) - \sigma_{ij} \partial_j v_i \quad (\text{en permutant la notation des indices du premier terme}) \\ &= \partial_i (\sigma_{ij} v_j) - \sigma_{ij} \partial_j v_i \quad (\text{car le tenseur } \vec{\sigma} \text{ est symétrique}) \\ &= \text{div}(\vec{\sigma} \vec{v}) - (\vec{\sigma} \vec{\nabla}) \cdot \vec{v}. \end{aligned}$$

8. La situation était la même pour les conducteurs : le vecteur densité de courant \vec{j} , nul à l'équilibre, n'est pas une variable d'état.

Il vient alors :

$$\rho T \frac{ds}{dt} + \operatorname{div}(\vec{J}_U + \bar{\sigma}\vec{v}) = (\bar{\sigma}\vec{\nabla}) \cdot \vec{v} + P \operatorname{div} \vec{v}.$$

Dans le second membre, la pression disparaît quand on explicite le tenseur des contraintes selon (23) :

$$(\bar{\sigma}\vec{\nabla}) \cdot \vec{v} = \sigma_{ij} \partial_j v_i = (-P\delta_{ij} + \sigma'_{ij}) \partial_j v_i = -P \partial_i v_i + \sigma'_{ij} \partial_j v_i = -P \operatorname{div} \vec{v} + (\bar{\sigma}'\vec{\nabla}) \cdot \vec{v}.$$

Il ne reste donc au second membre que le terme dissipatif lié au tenseur de viscosité et au gradient du champ de vitesse :

$$\rho T \frac{ds}{dt} + \operatorname{div}(\vec{J}_U + \bar{\sigma}\vec{v}) = (\bar{\sigma}'\vec{\nabla}) \cdot \vec{v}.$$

Il est alors logique de définir les vecteurs de densité de flux diffusif d'entropie \vec{J}_S et de chaleur \vec{q} selon

$$\vec{q} = T \vec{J}_S = \vec{J}_U + \bar{\sigma}\vec{v}. \quad (30)$$

pour obtenir

$$\rho T \frac{ds}{dt} + \operatorname{div} \vec{q} = (\bar{\sigma}'\vec{\nabla}) \cdot \vec{v}. \quad (31a)$$

Notons qu'il est cohérent que le flux de chaleur ne soit lié qu'à la composante diffusive du flux d'entropie, pas à la composante convective. Écrivant $\operatorname{div}(T \vec{J}_S) = T \operatorname{div} \vec{J}_S + \vec{J}_S \cdot \vec{\nabla} T$, le bilan d'entropie prend sa forme finale

$$\rho \frac{ds}{dt} + \operatorname{div} \vec{J}_S = \sigma_S. \quad (31b)$$

Dans le taux de production d'entropie, on trouve les deux contributions attendues qui sont la conduction de la chaleur et la viscosité :

$$\sigma_S = \frac{1}{T} (-\vec{J}_S \cdot \vec{\nabla} T + (\bar{\sigma}'\vec{\nabla}) \cdot \vec{v}). \quad (31c)$$

Le flux diffusif d'énergie interne (ou totale) prend ainsi la forme

$$\vec{J}_U = \vec{J}_E = \vec{q} - \bar{\sigma}\vec{v} = \vec{q} + P\vec{v} - \bar{\sigma}'\vec{v}. \quad (32)$$

On retrouve ici la composante $P\vec{v}$ qui traduit l'énergie transportée par une onde en acoustique (quand on néglige la viscosité).

B. Bilan d'enthalpie

L'enthalpie est la fonction d'état $H = U + PV$ définie en thermodynamique pour un système fermé de volume V et de pression homogène P . Pour un système qui n'est soumis qu'au travail d'une force de pression, et lorsque cette pression extérieure est constante (transformation monobare), la variation d'enthalpie est égale à la chaleur reçue par le système : $\Delta H = Q$. Nous allons voir comment ce résultat se généralise pour un fluide en tenant compte du transport (système ouvert, pression inhomogène).

Pour un fluide *a priori* inhomogène, on définit d'abord une enthalpie par unité de masse h , puis l'enthalpie H

$$h = u + \frac{P}{\rho} \quad \text{et} \quad H = \int \rho h \, d^3r = U + \int P \, d^3r. \quad (33a)$$

Mais il faut aussi définir une enthalpie totale par unité de masse h^* , puis l'enthalpie totale H^*

$$h^* = e + \frac{P}{\rho} = u + \frac{P}{\rho} + \frac{\vec{v}^2}{2} + \mathcal{V} \quad \text{et} \quad H^* = \int \rho h^* \, d^3r = E + \int P \, d^3r. \quad (33b)$$

Nous allons dresser le bilan de l'enthalpie totale. L'équation bilan (25) sur l'énergie totale E étant posée, écrivons l'équation bilan sur le terme complémentaire correspondant au travail des forces de pression.

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{P}{\rho} \right) = \frac{dP}{dt} - \frac{P}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} P + P \operatorname{div} \vec{v} = \frac{\partial P}{\partial t} + \operatorname{div}(P\vec{v})$$

en ayant tenu compte de (16) et du bilan de masse (17a). En assemblant ce résultat avec (25), et tenant compte de (32), on trouve

$$\rho \frac{dh^*}{dt} = \rho \frac{de}{dt} + \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{P}{\rho} \right) = -\operatorname{div}(\vec{q} + P\vec{v} - \bar{\sigma}'\vec{v}) + \frac{\partial P}{\partial t} + \operatorname{div}(P\vec{v}) = -\operatorname{div}(\vec{q} - \bar{\sigma}'\vec{v}) + \frac{\partial P}{\partial t}.$$

Le terme $P\vec{v}$ correspondant au travail des forces de pression disparaît comme attendu, et le bilan d'enthalpie totale s'écrit

$$\rho \frac{dh^*}{dt} + \operatorname{div} \vec{J}_{H^*} = \frac{\partial P}{\partial t}, \quad (34a)$$

où l'on a introduit le vecteur densité de flux

$$\vec{J}_{H^*} = \vec{q} - \overline{\overline{\sigma'}} \vec{v}. \quad (34b)$$

Le taux de production d'enthalpie totale est directement donné par la variation temporelle du champ de pression. On trouve que le flux d'enthalpie totale diffère du flux de chaleur par un terme contenant la viscosité, *a priori* non nul en situation de déséquilibre. Ces résultats prolongent et généralisent ceux de la thermodynamique d'équilibre.

En hydrodynamique, il est fréquent de se limiter à l'étude des écoulements isentropiques, c'est à dire pour lesquels on a $ds/dt = 0$. D'après l'équation de bilan (31b), ceci est réalisé si on peut négliger les flux dissipatifs : on écrit donc $\vec{q} = 0$ et $\overline{\overline{\sigma'}} = 0$. Il en résulte alors $\vec{J}_{H^*} = 0$, le flux diffusif d'enthalpie totale est nul. Sous couvert de ces mêmes hypothèses, et si on se place de plus en régime permanent, soit $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$, on obtient

$$\frac{dh^*}{dt} = \frac{d}{dt} \left(h + \frac{\vec{v}^2}{2} + \mathcal{V} \right) = \frac{d}{dt} \left(u + \frac{P}{\rho} + \frac{\vec{v}^2}{2} + \mathcal{V} \right) = 0. \quad (35)$$

On dit que l'écoulement est isenthalpique, en ce sens que l'enthalpie totale par unité de masse se conserve au cours de l'écoulement. Voyons comment s'applique ce résultat dans deux cas limites simples.

(i) Pour un liquide supposé incompressible, $d\rho/dt = 0$,⁹ on trouve que l'énergie interne $u = u(s, \rho)$ se conserve aussi au cours de l'écoulement, de sorte qu'il reste

$$\frac{P}{\rho} + \frac{\vec{v}^2}{2} + \mathcal{V} = \text{cste} \quad (36)$$

le long d'une ligne de courant, c'est le théorème de Bernoulli.¹⁰ Cette équation doit être couplée à la relation $\text{div } \vec{v} = 0$ (qui peut être écrite aussi en termes de conservation du débit), valable sous la même hypothèse d'un fluide incompressible.

(ii) Pour un gaz supposé parfait, on a $dh = c_P dT = \frac{1}{M} \frac{R\gamma}{\gamma-1} dT$, où M est la masse molaire, R la constante des gaz parfaits et $\gamma = c_P/c_V$. On a $\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{M}$, donc $dh = \frac{\gamma}{\gamma-1} d\left(\frac{P}{\rho}\right)$. En supposant $\gamma = \text{cste}$, on obtient qu'on peut remplacer l'enthalpie h par la grandeur $\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P}{\rho}$, de sorte qu'il vient

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P}{\rho} + \frac{\vec{v}^2}{2} + \mathcal{V} = \text{cste} \quad (37)$$

le long d'une ligne de courant, c'est l'équation de Saint Venant, qui remplace le théorème de Bernoulli pour les gaz en tenant compte de la compressibilité. Cette équation doit être couplée à la loi de Laplace $\frac{P}{\rho^\gamma} = \text{cste}$, valable sous les mêmes hypothèses.

Revenons maintenant au cas général d'un écoulement dans un fluide quelconque avec dissipation pour écrire les relations phénoménologiques entre les affinités et les flux.

C. Relations flux affinités

Les deux couples flux-affinités obtenus sont l'opposé du gradient de température avec le flux diffusif d'entropie d'une part, le gradient du champ de vitesse avec le tenseur de viscosité d'autre part. Examinons d'abord les relations flux-affinités sans effets croisés (on verra qu'ils n'existent pas). La première relation est la loi de Fourier, qui s'écrit donc dans un fluide en fonction du flux diffusif d'entropie (ou du flux de chaleur) :

$$\vec{J}_S = - \frac{\kappa}{T} \vec{\nabla} T \iff \vec{q} = - \kappa \vec{\nabla} T. \quad (38)$$

Le coefficient de conductivité thermique κ est un scalaire, puisque le fluide est considéré isotrope.

Mais la deuxième relation est beaucoup plus compliquée, parce que les affinités liées au gradient du champ de vitesse ne sont pas simplement $\partial_j v_i$ comme on l'a vu en (13). On note d'abord que la composante visqueuse du taux de production d'entropie, $\sigma'_{ij} \partial_j v_i$, est le produit d'un tenseur symétrique, σ'_{ij} , par $\partial_j v_i$ dont il ne restera donc,

9. On a $d\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial s}\right)_P ds + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_s dP$. Si l'écoulement est isentropique, $ds = 0$, et si de plus le liquide est incompressible, on a $\chi_s = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_s = 0$. Il en résulte $d\rho = 0$.

10. On établit aussi en hydrodynamique la conservation de cette même grandeur dans tout le liquide, avec les mêmes hypothèses mais pour un écoulement supposé irrotationnel ($\vec{\text{rot}} \vec{v} = 0$). Cet autre résultat ne se généralise pas au cas d'un fluide compressible.

après sommation, que la composante symétrique. La composante antisymétrique de gradient du champ de vitesse ne participe donc pas à la dissipation. De fait, les deux affinités introduites en (13) sont symétriques, et on peut écrire

$$\partial_j v_i = A_{ij} + \frac{1}{3} \delta_{ij} \partial_\ell v_\ell + \text{composante antisymétrique}, \quad \text{avec} \quad A_{ij} = \frac{1}{2} \left(\partial_j v_i + \partial_i v_j - \frac{2}{3} \delta_{ij} \partial_\ell v_\ell \right).$$

La première affinité $\bar{\bar{A}}$ est un tenseur de trace nulle, la deuxième un tenseur diagonal. Pour identifier les flux correspondants, on partage de la même manière le tenseur de viscosité en deux composantes :

$$\sigma'_{ij} = \underbrace{\sigma'_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sigma'_{\ell\ell}}_{\text{trace nulle}} + \frac{1}{3} \delta_{ij} \sigma'_{\ell\ell}$$

En formant le produit $\sigma'_{ij} \partial_j v_i$, il est assez facile de s'apercevoir que, par contraction des indices, les termes « croisés » disparaissent, c'est-à-dire qu'il reste

$$\sigma'_{ij} \partial_j v_i = \left(\sigma'_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sigma'_{\ell\ell} \right) A_{ij} + \frac{1}{3} \delta_{ij} \sigma'_{\ell\ell} \times \frac{1}{3} \delta_{ij} \partial_\ell v_\ell$$

Ceci définit de manière plus précise les deux flux et affinités relatifs à la viscosité comme les termes des deux produits. Le fluide étant isotrope, on pose

$$\begin{cases} \sigma'_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sigma'_{\ell\ell} = 2\eta A_{ij} = \eta \left(\partial_j v_i + \partial_i v_j - \frac{2}{3} \delta_{ij} \partial_\ell v_\ell \right), \\ \sigma'_{\ell\ell} = 3\zeta \partial_\ell v_\ell = 3\zeta \operatorname{div} \vec{v} \end{cases} \quad (39)$$

On introduit ainsi η et ζ , les coefficients dits de première et de seconde viscosité. Dans un fluide incompressible et indilatable, $\operatorname{div} \vec{v} = 0$ et le coefficient de seconde viscosité n'intervient pas.

Envisageons maintenant les effets croisés, c'est-à-dire une influence du gradient de température dans le tenseur de viscosité et, symétriquement, du gradient du champ de vitesse dans le flux de chaleur. En fait, on a obtenu trois affinités d'ordres tensoriels différents : ordre zéro (la composante $\operatorname{div} \vec{v}$ de $\partial_j v_i$), ordre un ($-\vec{\nabla}T$) et ordre deux (l'autre composante de $\partial_j v_i$). Écrivons par exemple les termes de couplage entre $\operatorname{div} \vec{v}$ et $-\vec{\nabla}T$, ce qui amène à introduire deux vecteurs¹¹ :

$$\begin{aligned} \vec{J}_S &= -\frac{\kappa}{T} \vec{\nabla}T + \vec{L} \operatorname{div} \vec{v} + \dots, \\ \sigma'_{\ell\ell} &= 3\zeta \operatorname{div} \vec{v} - \vec{L}' \cdot \vec{\nabla}T + \dots \end{aligned}$$

Mais, le fluide étant isotrope, les deux vecteurs \vec{L} et \vec{L}' ne peuvent avoir de direction définie et ils sont donc nuls : $\vec{L} = \vec{L}' = 0$. Plus généralement, dans un milieu entièrement isotrope, il ne peut pas y avoir de coefficients de couplage entre des affinités d'ordres tensoriels différents. Dans notre fluide, il n'y a donc pas d'autres coefficients cinétiques que κ , η et ζ . En régime linéaire, les deux relations (38) et (39) sont exactes.

En rassemblant tous ces résultats, le taux de production d'entropie s'écrit

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \left[\frac{\kappa}{T} (\vec{\nabla}T)^2 + 2\eta \operatorname{tr}(\bar{\bar{A}}^2) + \zeta (\operatorname{div} \vec{v})^2 \right], \quad (40)$$

où $\operatorname{tr}(\bar{\bar{A}}^2)$ désigne la trace du carré du tenseur $\bar{\bar{A}}$.¹² Comme $\sigma_S \geq 0$ d'après le second principe, les trois coefficients κ , η et ζ sont positifs.

En écrivant

$$\sigma'_{ij} = \eta \left(\partial_j v_i + \partial_i v_j - \frac{2}{3} \delta_{ij} \partial_\ell v_\ell \right) + \zeta \delta_{ij} \partial_\ell v_\ell, \quad (41)$$

on peut exprimer $\operatorname{div} \bar{\bar{\sigma}}'$ pour compléter le bilan d'impulsion (24c). Quand on admet que les coefficients ζ et η sont uniformes, on peut montrer que l'équation se met sous la forme vectorielle

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = -\vec{\nabla}P + \rho \vec{F} + \eta \Delta \vec{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \vec{\nabla}(\operatorname{div} \vec{v}). \quad (42)$$

C'est l'équation de Navier-Stokes. Dans un fluide incompressible et indilatable, $\operatorname{div} \vec{v} = 0$ et le dernier terme disparaît.

11. L'affinité $\operatorname{div} \vec{v}$ change de signe par renversement macroscopique du temps. Il en résulte que la relation d'Onsager s'écrirait ici $\vec{L}' = -\vec{L}$.

12. On a $A_{ij} A_{ij} = A_{ij} A_{ji} = (\bar{\bar{A}}^2)_{ii} = \operatorname{tr}(\bar{\bar{A}}^2)$.

D. L'équation de la chaleur

Reprenons le bilan d'entropie sous la forme (31a)

$$\rho T \frac{ds}{dt} + \operatorname{div} \vec{q} = (\overline{\sigma'} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{v}. \quad (31a)$$

dont le terme de dissipation due à la conduction thermique est absent, car la conduction thermique est source de dissipation, mais pas de chaleur. Maintenant, en utilisant par exemple (9b) et (11b), on a

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \rho c_P \frac{dT}{dt} - \alpha T \frac{dP}{dt}.$$

En utilisant aussi la loi de Fourier (38) et l'expression issue de (40) pour la dissipation visqueuse, il vient finalement

$$\rho c_P \frac{dT}{dt} - \operatorname{div}(\kappa \vec{\nabla} T) = 2\eta \operatorname{tr}(\overline{\Lambda}^2) + \zeta (\operatorname{div} \vec{v})^2 + \alpha T \frac{dP}{dt}.$$

Aux sources de chaleur liées à la première et la seconde viscosité, s'ajoute un terme lié à la dilatation thermique : c'est le refroidissement ou réchauffement d'un fluide suite à sa détente ou à sa compression. On explicite toutes les dépendances dans les variables du problème en rétablissant les dérivées partielles grâce à (16) :

$$\rho c_P \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) T \right) - \operatorname{div}(\kappa \vec{\nabla} T) = \frac{1}{2} \eta \operatorname{tr} \left[\left(\partial_j v_i + \partial_i v_j - \frac{2}{3} \delta_{ij} \partial_\ell v_\ell \right)^2 \right] + \zeta (\operatorname{div} \vec{v})^2 + \alpha T \left(\frac{\partial P}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) P \right). \quad (43)$$

Ceci est l'équation exacte de la chaleur dans un fluide. Force est de reconnaître que cette équation est épouvantable, assez au moins pour comprendre ou imaginer la diversité des effets observés, par exemple en matière de turbulences ou d'instabilités thermiques. Mais on peut la simplifier considérablement si on accepte de la linéariser. Cherchons par exemple des solutions du type

$$\vec{v} = 0 + \vec{v}_1(\vec{r}, t), \quad T = T_0 + T_1(\vec{r}, t), \quad P = P_0(\vec{r}) + P_1(\vec{r}, t), \quad (44)$$

dans lesquelles T_0 , P_0 sont les solutions d'équilibre pour le fluide immobile et \vec{v}_1 , T_1 , P_1 de petites amplitudes de variation. En se limitant au premier ordre, il reste

$$\rho c_P \frac{\partial T_1}{\partial t} - \kappa \Delta T_1 = \alpha T_0 \left(\frac{\partial P_1}{\partial t} + (\vec{v}_1 \cdot \vec{\nabla}) P_0 \right), \quad (45)$$

en ayant admis au passage que la conductivité thermique κ est uniforme. Pour résoudre le problème complet, cette équation doit être couplée à celle de Navier-Stokes. C'est ainsi qu'on obtient par exemple l'atténuation du son dans un fluide par les effets de viscosité et de conduction thermique.

Modèle de Drude

Le modèle de P. Drude est un modèle cinétique du transport dans les métaux. Il date de 1900, c'est-à-dire qu'il suit de près la découverte des électrons par J.-J. Thomson (1897).

Le modèle de Drude repose sur la vision du métal en un réseau d'ions fixes baignés par un gaz d'électrons libres. Les électrons, de masse m et de charge $-e$, forment un gaz classique, de densité $n(\vec{r})$. Le transport électrique et le transport thermique sont le fait des électrons du métal. Les ions de la structure sont fixes et ne participent pas au transport. En ce qui concernent les collisions, les hypothèses du modèle de Drude sont les suivantes.

- Les interactions électrons-ions ou électrons-électrons sont limitées aux collisions. De même que dans un gaz parfait, ce sont les collisions qui thermalisent le gaz d'électrons.
- Après chaque collision, un électron émerge avec une vitesse distribuée aléatoirement selon la loi (locale) de répartition des vitesses.
- La probabilité de collision par unité de temps est $1/\tau$, où τ est le *temps de collision*. En d'autres termes, la probabilité qu'un électron subisse une collision entre t et $t + dt$ est indépendante de t (l'électron n'a pas de mémoire) et vaut dt/τ . Ce temps de collision dépend de la température.¹

Le modèle de Drude permet de calculer les coefficients cinétiques du transport en fonction du temps de collision. L'accord avec la loi de Wiedemann-Franz est remarquable : ce succès historique a contribué au crédit apporté par la suite à la théorie électronique. Cependant, comme on le verra, l'accord avec la loi Wiedemann-Franz est en réalité fortuit. Le modèle de Drude est très satisfaisant pour rendre compte de la conduction électrique. Du reste, les modèles plus sophistiqués aboutissent souvent à la même expression de la conductivité électrique (avec tout de même une meilleure compréhension des phénomènes). En revanche, le modèle de Drude est moins satisfaisant pour rendre compte de la conduction thermique. Il est même assez aberrant pour les effets thermoélectriques.

I. CONDUCTION ÉLECTRIQUE

A. Équation du mouvement

Soit $\vec{F}_i(t)$ la force appliquée (du fait du champ électromagnétique) sur l'électron numéroté i . Entre deux collisions, l'électron est en régime ballistique et obéit à la loi de la dynamique

$$m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i(t). \quad (1)$$

Mais il n'est pas commode de décrire l'effet des collisions en terme de force. On adopte plutôt une description statistique qui repose sur la définition de τ . Sur N électrons, $dN = \frac{dt}{\tau} N$ ($i = 1$ à dN) subissent une collision entre t et $t + dt$. Les autres ($i = dN + 1$ à N) n'en subissent pas. On peut donc écrire, en intégrant (1),

$$i = 1 \text{ à } dN \quad : \quad m\vec{v}_i(t + dt) = m\vec{v}_{0i} + \vec{F}_i(t) dt, \quad (2a)$$

$$i = dN + 1 \text{ à } N \quad : \quad m\vec{v}_i(t + dt) = m\vec{v}_i(t) + \vec{F}_i(t) dt. \quad (2b)$$

Dans (2a), \vec{v}_{0i} est la vitesse à l'issue de la collision, distribuée aléatoirement par hypothèse. On cherche la densité de courant électrique $\vec{j} = -ne\langle\vec{v}\rangle$, où la moyenne de la vitesse $\langle\vec{v}\rangle$ est définie sur les N électrons :

$$\langle\vec{v}\rangle(t) = \frac{1}{N} \sum_i \vec{v}_i(t) \quad (3)$$

En se servant de (2),

$$\begin{aligned} m\langle\vec{v}\rangle(t + dt) &= \frac{m}{N} \left[\sum_{i=1}^{dN} \vec{v}_{0i} + \sum_{i=dN+1}^N \vec{v}_i(t) \right] + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i(t) dt \\ &= \frac{m}{N} \left[0 + (N - dN)\langle\vec{v}\rangle(t) \right] + \langle\vec{F}\rangle(t) dt \\ &= m \left[1 - \frac{dN}{N} \right] \langle\vec{v}\rangle(t) + \langle\vec{F}\rangle(t) dt \\ &= m \left[1 - \frac{dt}{\tau} \right] \langle\vec{v}\rangle(t) + \langle\vec{F}\rangle(t) dt. \end{aligned}$$

1. Le temps τ s'avère être le temps de *libre parcours moyen*, comme le calcul suivant le montre. Soit $P(t)$ la probabilité qu'un électron survive une durée t sans subir de collision. On a $P(t + dt) = P(t) \times (1 - \frac{dt}{\tau})$, d'où une équation différentielle qui mène à $P(t) = e^{-t/\tau}$. La probabilité pour qu'un électron survive une durée t sans subir de collision et en subisse une entre t et $t + dt$ est donc $P(t) \times \frac{dt}{\tau}$, et le temps de libre parcours moyen est

$$\int_0^\infty t P(t) \frac{dt}{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty t e^{-t/\tau} dt = \tau.$$

On en déduit l'équation du mouvement sur la vitesse moyenne :

$$m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = -\frac{m}{\tau} \langle \vec{v} \rangle + \langle \vec{F} \rangle. \quad (4)$$

Le premier terme du second membre, qui prend en compte l'effet des collisions, est analogue à celui d'un frottement visqueux. Ce terme décrit la relaxation vers l'équilibre du système grâce aux collisions, avec un temps de relaxation τ .

Dans la suite de ce chapitre, pour simplifier les notations, on va omettre les crochets $\langle \rangle$ pour désigner la valeur moyenne.

B. Conduction électrique statique

En présence d'un seul champ électrique \vec{E} , la force vaut $\vec{F} = -e\vec{E}$:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{m\vec{v}}{\tau} - e\vec{E} \implies \vec{v}(t) = \vec{v}_0 e^{-t/\tau} - \frac{e\tau}{m} (1 - e^{-t/\tau}) \vec{E}.$$

En fait, passé le temps de relaxation ($t \gg \tau$), le régime transitoire est amorti et seul subsiste le régime permanent. On retrouve alors la loi d'Ohm locale

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m} \vec{E} \implies \vec{j} = -ne\vec{v} = \sigma_0 \vec{E}, \quad (5)$$

où σ_0 est la conductivité de Drude :

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (6)$$

Voyons quelques ordres de grandeurs pour le cuivre. Sachant que chaque atome libère un électron, le nombre d'électrons par unité de volume n est, en ordre de grandeur, donné par la paramètre de maille $a \sim 3 \text{ \AA}$: $n \sim 1/a^3 \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$. On peut mesurer facilement la résistivité $\rho_0 = 1/\sigma_0$, ce qui permet grâce à (6) d'estimer le temps τ . À 300 K, $\rho_0 \simeq 2 \mu\Omega \cdot \text{cm} \implies \tau \sim 10^{-14} \text{ s}$. À 77 K (azote liquide), $\rho_0 \simeq 0,2 \mu\Omega \cdot \text{cm} \implies \tau \sim 10^{-13} \text{ s}$.

Il est intéressant d'examiner aussi les valeurs du libre parcours moyen, qu'on peut définir ici par $\ell = \bar{v}\tau$, où \bar{v} est la vitesse moyenne d'agitation microscopique. Cette longueur doit être cohérente avec l'idée qu'on se fait des collisions. Drude a posé $\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T$, ce qui mène à $\bar{v} \simeq 6 \times 10^4 \text{ m/s}$ à 300 K, d'où $\ell \sim 20 \text{ \AA}$. Une telle valeur, de l'ordre de plusieurs fois la paramètre de maille a , peut sembler en accord avec l'idée que les électrons se heurtent aux ions du réseau. Toutefois, à 77 K, on trouve $\ell \sim 130 \text{ \AA}$, ce qui est moins probant. Enfin, on sait maintenant que les électrons du métal sont fortement dégénérés, et qu'il faut prendre en fait $\bar{v} = v_F \simeq 10^6 \text{ m/s}$ (vitesse de Fermi), ce qui donne $\ell \sim 3400 \text{ \AA}$ à 77 K, en contradiction avec une vision naïve des collisions sur les ions. En réalité, les ions du réseau forment un potentiel périodique dont des électrons s'accrochent sans invoquer des phénomènes de collisions (théorème de Bloch). Les électrons sont davantage en interaction avec les défauts de la structure (impuretés, dislocations). On sait d'ailleurs maintenant fabriquer des échantillons ultra-purs pour lesquels le libre parcours moyen atteint le centimètre. Dans de telles structures, les électrons peuvent rester en régime ballistique sur toute la longueur d'un échantillon, ce qui modifie beaucoup les propriétés de transport.

C. Conduction électrique en régime sinusoïdal forcé

Si $\vec{E} = \Re\{\vec{E}_0 e^{i\omega t}\}$,² la réponse en régime permanent est de la forme $\vec{v} = \Re\{\vec{V} e^{i\omega t}\}$. Avec l'équation (4), on obtient facilement

$$\vec{V} = -\frac{1}{1+i\omega\tau} \frac{e\tau}{m} \vec{E}_0 \implies \vec{j} = -ne\vec{v} = \sigma(\omega) \vec{E}, \quad (7)$$

avec

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1+i\omega\tau}. \quad (8)$$

Combinons l'équation (7) avec l'équation de Maxwell-Ampère à la pulsation ω :

$$\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = \mu_0 (\sigma(\omega) \vec{E} + i\omega\varepsilon_0 \vec{E}) = \mu_0 \varepsilon_0 \left(1 + \frac{\sigma(\omega)}{i\omega\varepsilon_0} \right) i\omega \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (9)$$

avec

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{\sigma(\omega)}{i\omega\varepsilon_0} \quad (10a)$$

qui représente la permittivité relative du métal. En explicitant $\sigma(\omega)$ selon (6) et (8), il vient

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2 \tau}{i\omega} \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad (10b)$$

2. Le champ magnétique associé à la variation du champ électrique crée une force de l'ordre de v/c fois la force électrique, donc négligeable.

où l'on a défini la pulsation plasma

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}. \quad (11)$$

En prenant le rotationnel de $\vec{\text{rot}} \vec{B}$ et en tenant compte de deux autres des équations de Maxwell, il vient

$$\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} \vec{B} = -\vec{\Delta} \vec{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \vec{\text{rot}} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \omega^2 \vec{B} = \varepsilon_r(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{B}$$

puisque $\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$. L'équation prend la forme $\vec{\Delta} \vec{B} + k^2 \vec{B} = 0$, avec la relation de dispersion

$$k^2(\omega) = \varepsilon_r(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} = \left(1 + \frac{\omega_p^2 \tau}{i\omega} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (12)$$

On peut distinguer deux régimes de fréquence :

– Pour $\omega\tau \ll 1$, on a $\sigma(\omega) \simeq \sigma_0$, d'où

$$\varepsilon_r(\omega) \simeq 1 + \frac{\sigma_0}{i\omega\varepsilon_0} \implies k^2(\omega) \simeq \frac{\omega^2}{c^2} - i\mu_0\sigma_0\omega = \frac{\omega^2}{c^2} + \left(\frac{1-i}{\delta_e} \right)^2 \quad \text{où } \delta_e = \sqrt{\frac{2}{\mu_0\sigma_0\omega}} \quad (13)$$

est la profondeur de peau électrique. On retrouve ainsi l'effet de peau électrique déjà présenté dans le chapitre traitant du transport dans les conducteurs (en ARQS, seul le terme d'effet de peau subsiste dans la relation de dispersion). Comme $\sigma(\omega) \simeq \sigma_0$ est réel, le courant est en phase avec le champ électrique et la dissipation $\vec{j} \cdot \vec{E}$ est de moyenne non nulle : l'effet Joule amorti l'onde qui ne pénètre pas dans le métal au-delà de la profondeur de peau δ_e . Ces courants superficiels qui écrantent le champ sont les courants de Foucault.

– Pour $\omega\tau \gg 1$, on a $\sigma(\omega) \simeq \frac{\sigma_0}{i\omega\tau} = \frac{1}{i\omega} \frac{ne^2}{m}$, indépendant de τ , et il vient

$$\varepsilon_r(\omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \implies k^2(\omega) \simeq \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (14)$$

Pour $\omega < \omega_p$, on a $k^2(\omega) < 0$, on retrouve un écrantage. Mais pour $\omega > \omega_p$, on a $k^2(\omega) > 0$, le métal est transparent. Comme $\sigma(\omega)$ est un imaginaire pur, le courant est en quadrature de phase avec le champ électrique et la dissipation $\vec{j} \cdot \vec{E}$ est de moyenne nulle.³

Dans un métal standard, on trouve $\omega_p \sim 10^{16}$ Hz (ultra-violet). Toutes ces prévisions sont correctes et même bien vérifiées numériquement dans les alcalins, pour lesquels le modèle des électrons libres et relativement bien justifié (voir un cours de physique des solides).

D. Effet Hall et magnétorésistance

On revient en régime statique et on superpose au champ électrique un champ magnétique \vec{B} . Alors la force $\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$ mène, en régime permanent, à la solution

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m} (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \implies \vec{j} = -ne\vec{v} = \sigma_0 \left(\vec{E} - \frac{1}{ne} \vec{j} \wedge \vec{B} \right) \quad (15)$$

où encore

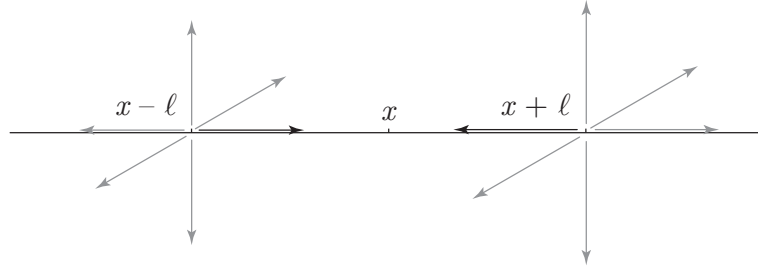
$$\vec{E} = \rho_0 \vec{j} - R_H \vec{j} \wedge \vec{B}, \quad \text{avec } R_H = -\frac{1}{ne} \quad (16)$$

la constante de Hall. Ce modèle prévoit donc un effet Hall avec une constante négative, ne dépendant que la densité de porteurs de charges, et pas de magnétorésistance.

À nouveau ces prévisions sont bien vérifiées dans les alcalins. En revanche, dans les métaux de transition, ou dans l'aluminium par exemple, on trouve que la constante R_H définie par (16) dépend du champ magnétique et de la température. Ce n'est qu'à fort champ qu'on retrouve une vraie constante, mais laquelle peut être positive. On observe aussi une magnétorésistance. Toutes ces propriétés ne sont expliquées que par une théorie quantique du transport.

II. CONDUCTION THERMIQUE

Autant le modèle de Drude est satisfaisant, dans une certaine mesure, pour rendre compte de la conduction électrique, surtout en regard de sa simplicité, autant il l'est beaucoup moins pour rendre compte de la conduction thermique. Le principal problème est une confusion dans l'utilisation des valeurs moyennes. La bonne procédure consiste à faire un calcul microscopique avec des grandeurs microscopiques, puis à faire une moyenne. Comme on peut le constater ci-dessous, le modèle de Drude utilise à l'inverse (et à tort) des valeurs déjà moyennées dans un calcul microscopique.



A. Conductivité thermique

Pour simplifier, prenons un gradient de température à une dimension : $T = T(x)$. On suppose que les électrons ont une énergie $\varepsilon(T(x)) = \varepsilon(x)$. En chaque point d'abscisse x , d'après les hypothèses initiales du modèle de Drude, les électrons sortent des collisions à la température $T(x)$, soit avec l'énergie $\varepsilon(x)$. Pour déterminer le flux de chaleur $q(x)$ à l'abscisse x , on évalue l'énergie apportée par les particules venant de droite et de gauche. En invoquant le libre parcours moyen $\ell = \bar{v}\tau$, on admet que les électrons situés en $x - \ell$ et partant vers les x croissants (respectivement en $x + \ell$ avec les x décroissants) peuvent rejoindre sans collision la cote x en y apportant l'énergie $\varepsilon(x - \ell)$ (respectivement $\varepsilon(x + \ell)$). Un simple calcul de flux mène donc à

$$q(x) = \frac{1}{6}n\bar{v} \times \varepsilon(x - \ell) - \frac{1}{6}n\bar{v} \times \varepsilon(x + \ell). \quad (17)$$

Le facteur $\frac{1}{6}$ prend en compte le fait que les particules émises en un point peuvent partir dans six directions orthogonales ou opposées de l'espace. Malgré les apparences, ce facteur est exact, comme un calcul plus détaillé pourrait le montrer. La densité n ne dépend pas de x , on suppose qu'il en va de même pour la vitesse v .⁴ En développant la fonction $\varepsilon(x \pm \ell)$, on arrive à

$$q(x) = \frac{1}{6}n\bar{v} \times \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \times (-2\ell) = -\frac{1}{3}n\bar{v} \times \frac{c_V}{n} \frac{\partial T}{\partial x} \times \bar{v}\tau$$

où c_V est la capacité calorifique par unité de volume. On retrouve ainsi la loi de Fourier

$$q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (18)$$

avec pour la conductivité thermique

$$\kappa = \frac{1}{3}c_V\bar{v}^2\tau. \quad (19)$$

Drude a naturellement posé à son époque les formules issues de la statistique classique, c'est-à-dire $\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T$ et $c_V = \frac{3}{2}nk_B$. Alors il vient

$$\kappa = \frac{3}{2} \frac{nk_B\tau}{m} k_B T \propto T \quad (\text{classique}). \quad (20)$$

On doit de nos jours utiliser les résultats de la statistique de Fermi-Dirac, $\bar{v} = v_F$, avec $\frac{1}{2}mv_F^2 = k_B\theta_F$ (θ_F est la température de Fermi), et $c_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{nk_B T}{\theta_F}$ (calcul de Sommerfeld). On en déduit une formule presque identique :

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{nk_B\tau}{m} k_B T \propto T \quad (\text{quantique}). \quad (21)$$

On notera, dans la statistique classique, les deux erreurs d'un facteur 100 sur \bar{v} et c_V qui se compensent presque.

B. Loi de Wiedmann-Franz

Ayant calculé σ_0 (statique) et κ , il est tentant de former le rapport des deux pour vérifier la loi de Wiedmann-Franz. Rappelons que cette loi expérimentale dit que, dans la plupart des métaux et à toute température,

$$\mathcal{L} = \frac{\kappa}{\sigma_0 T} \sim 2,2 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2. \quad (22)$$

D'après les formes de σ_0 (6) et κ (19) obtenues par Drude, il est patent que le temps de relaxation disparaît en effet du quotient :

$$\mathcal{L} = \frac{\frac{1}{3}c_V\bar{v}^2\tau}{\frac{ne^2\tau}{m}T} = \frac{c_V}{nT} \frac{m\bar{v}^2}{3e^2}.$$

3. La source de chaleur de l'effet Joule est en revanche ρj^2 , de moyenne non nulle. Dans ce régime, le courant chauffe mais ne dissipe pas.

4. En réalité, à l'instar de l'énergie, $\bar{v} = \bar{v}(T(x)) = \bar{v}(x)$. Mais prendre en compte la dépendance de la vitesse en x amènerait à considérer ici un flux non nul de particules selon x , ce qu'on exclut en l'absence de champ électrique. Ce point sera complété au moment de calculer le coefficient thermoélectrique.

Drude a obtenu ensuite les résultats de la statistique classique : en utilisant (6) et (20), il vient

$$\mathcal{L} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,11 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2 \quad (\text{classique}). \quad (23)$$

Historiquement, Drude s'est trompé d'un facteur 2 dans le calcul de la conductivité électrique, ce qui fait qu'il a trouvé $\mathcal{L} = 2,22 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$, en remarquable accord avec l'expérience. Le succès de son modèle se comprend. L'erreur corrigée, il reste qu'on vérifie déjà au moins qualitativement la loi de Wiedmann-Franz. Pour faire mieux, on utilise les résultats de la statistique quantique : avec (6) et (21), il vient

$$\mathcal{L} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,4 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2 \quad (\text{quantique}) \quad (24)$$

qui est très satisfaisant.

C. Pouvoir thermo-électrique

Dans le calcul de la conductivité thermique, on a volontairement ignoré le fait que $\bar{v} = \bar{v}(T(x)) = \bar{v}(x)$. En tenir compte conduit à l'expression d'un courant de densité j (selon x), qu'on peut calculer de la même manière que q :

$$\begin{aligned} j &= -e \left[\frac{1}{6} n \bar{v}(x - \ell) - \frac{1}{6} n \bar{v}(x + \ell) \right] \\ &= \frac{1}{3} en \frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \times \ell \\ &= \frac{1}{3} en \frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \times \bar{v} \tau \\ &= \frac{1}{6} en \tau \frac{\partial \bar{v}^2}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned}$$

Ce courant, proportionnel au gradient de température, est une prise en compte de l'effet thermoélectrique qu'on avait choisi de négliger dans le calcul de la conductivité thermique. On peut maintenant l'évaluer en écrivant le champ électrique⁵

$$\vec{E} = \rho_0 \vec{j} + \varepsilon \vec{\nabla} T$$

où ε est le pouvoir thermo-électrique. Or le champ électrique est supposé nul, puisqu'on n'en tient pas compte dans l'évolution des vitesses, donc il vient

$$j = -\sigma_0 \varepsilon \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{avec} \quad \varepsilon = -\frac{1}{6e} \frac{\partial(m\bar{v}^2)}{\partial T}.$$

En suivant Drude, on écrit $\frac{1}{2} \frac{\partial(m\bar{v}^2)}{\partial T} = \frac{c_V}{n}$ et on aboutit à

$$\varepsilon = -\frac{c_V}{3ne} < 0. \quad (25)$$

En statistique classique, $c_V = \frac{3}{2} nk_B$, d'où $\varepsilon = -\frac{k_B}{2e} = -4 \times 10^{-5} \text{ V/K}$, ce qui est 50 à 100 fois l'ordre de grandeur expérimental. En statistique quantique, on trouve $\varepsilon = -\frac{\pi^2}{6} \frac{k_B}{e} \frac{T}{\theta_F}$, ce qui améliore l'ordre de grandeur. Malheureusement, l'expérience montre néanmoins que le pouvoir thermoélectrique peut être négatif ou positif. Le modèle de Drude, tel qu'il est exposé ici, ne peut rendre compte de ces observations.

5. Comme la densité de charge est supposée uniforme, le champ électrochimique se réduit au champ électrique.

Théorie statistique du transport

La physique statistique du transport est une théorie complexe qui réclame un formalisme avancé, à commencer par la mécanique analytique hamiltonienne. Elle conduit à des calculs qui sont souvent lourds. Dans le cadre de ce cours, nous ne présenterons que les résultats essentiels les plus simples. Une grande partie de l'approche statistique de l'irréversibilité et du transport est due à L. Boltzmann et date de la fin du XIX^{ème} siècle. À l'époque, ses idées très novatrices ont provoqué de vives polémiques ; l'incompréhension et le rejet de ses résultats a conduit Boltzmann au suicide en 1906.

I. INTRODUCTION

On suppose connus dans cette introduction les principaux résultats de mécanique analytique : coordonnées généralisées, lagrangien, impulsion généralisée, hamiltonien, équations de Hamilton, crochets de Poisson. Seul un résumé très sommaire de ces notions est fait au cours de l'exposé.¹

A. L'espace des phases

Le système est décrit dans le cadre de la mécanique analytique. Un état est caractérisé par la donnée des N variables dynamiques $q_i(t)$ (coordonnées généralisées) et de leurs dérivées $\dot{q}_i(t)$. Son évolution dans le temps suit le principe de moindre action au travers d'un lagrangien $L(q, \dot{q}, t)$, où q et \dot{q} désignent l'ensemble des variables q_i et \dot{q}_i . On définit ensuite les impulsions généralisées $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$.²

Le système est alors décrit par l'ensemble des variables $q_i(t)$ et $p_i(t)$, appelées variables canoniques. Le lagrangien L doit être remplacé par le hamiltonien H grâce à une transformation de Legendre $H(q, p, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$; la dynamique du système est pilotée par les équations de Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (1)$$

La structure de ces équations et les propriétés de l'ensemble des variables canoniques rendent extraordinairement puissante la description hamiltonienne qui est systématiquement adoptée en physique statistique.

L'espace mathématique de l'ensemble des valeurs accessibles de toutes les variables canoniques q_i et p_i est appelé l'*espace des phases*. Si $i = 1$ à N , l'espace des phases est de dimension $2N$. À chaque instant, le système occupe un point de l'espace des phases. En raison de la continuité des variables canoniques en fonction du temps, on peut assimiler l'évolution temporelle du système au déplacement d'un point unique, dont la trajectoire reflète la succession des états (cf. figure 1a).

Jusqu'à présent, le système est purement mécanique, car ses états sont décrits de manière exacte : ce sont les *microétats*. Pour construire la physique statistique, Gibbs a inventé le concept d'*ensemble statistique*. Un ensemble statistique est constitué d'un très grand nombre \mathcal{N} de répliques du système ($\mathcal{N} \gg N$), avec des microétats différents mais un *macro-état* identique. Le choix des variables décrivant et caractérisant le macroétat fixe l'ensemble statistique. Pour un fluide, les ensembles les plus courants sont :

- ensemble microcanonique : nombres de particules, énergie totale et volume fixés ;
- ensemble canonique : nombres de particules et volume fixés, système en contact avec un thermostat ;
- ensemble (T, P) : nombres de particules fixés, système en contact avec un thermostat et un pressostat ;
- ensemble grand-canonique : volume fixé, système en contact avec un thermostat et un réservoir.

Quand on s'intéresse à l'évolution d'un macroétat, on remplit l'espace des phases d'un très grand nombre de points (cf. figure 1b), chacun figurant une réplique du système dans un microétat. L'évolution temporelle et macroscopique du système est représentée par le mouvement de tous ces points dont le comportement est assimilable à celui d'un fluide. Dans un volume élémentaire $d^N q d^N p$ de l'espace des phases, il y a encore un grand nombre de points et on pose

$$\begin{aligned} \omega(q, p, t) d^N q d^N p &= \frac{\text{nombre de points dans } d^N q d^N p \text{ à l'instant } t}{\text{nombre total de points}} \\ &= \text{probabilité de trouver le système dans } d^N q d^N p \text{ à l'instant } t. \end{aligned} \quad (2)$$

La densité de probabilité $\omega(q, p, t)$ permet en théorie de calculer toutes les grandeurs macroscopiques à l'aide d'une intégrale sur l'ensemble de l'espace des phases :

$$\langle A \rangle(t) = \int A(q, p, t) \omega(q, p, t) d^N q d^N p. \quad (3)$$

1. Une introduction rapide à la mécanique analytique se trouve dans les annexes des principaux ouvrages de physique statistique.

2. Dans les cas les plus simples, pour les coordonnées cartésiennes d'une masse ponctuelle m , les impulsions s'identifient aux quantités de mouvement : $q \equiv \vec{r}$, $\vec{p} \equiv m\vec{v} = m\dot{\vec{r}}$.

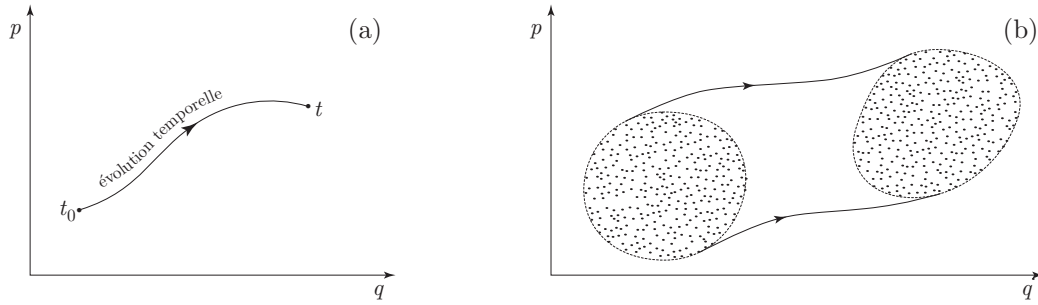


FIGURE 1 – Représentation de l'espace des phases. En (a), dans une description mécanique, l'état du système correspond à un point qui se déplace au cours du temps. En (b), dans une description statistique, tous les microétats d'un même macroétat peuplent l'espace des phases d'un nuage de points ; ce nuage se déformera au cours du temps à la manière d'un fluide.

La dynamique macroscopique du système est ainsi contenue dans la dépendance en temps de la densité de probabilité $\omega(q, p, t)$, laquelle est donnée par le théorème de Liouville.

B. Théorème de Liouville

Le théorème de Liouville est un résultat très abstrait, mais indispensable pour construire la théorie. On peut l'obtenir de plusieurs manières : on choisit ici une démonstration fondée sur l'analogie du mouvement des points de l'espace des phases avec l'écoulement d'un fluide. Il s'agit de calculer la variation dans le temps du volume élémentaire $d^N q d^N p$ de l'espace des phases. De même que pour un fluide, on a

$$\frac{d(d^N q d^N p)}{dt} = \text{div } \vec{v} d^N q d^N p.$$

Dans cette expression, la vitesse \vec{v} a pour composante l'ensemble des dérivées (\dot{q}_i, \dot{p}_i) des composantes (q_i, p_i) de chaque point. Par conséquent, la divergence vaut

$$\text{div } \vec{v} = \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \right) = 0 \quad (4)$$

d'après les équations de Hamilton (1). Le théorème de Liouville s'écrit

$$\frac{d(d^N q d^N p)}{dt} = 0. \quad (5)$$

En d'autres termes, l'ensemble des points représentatifs dans l'espace des phases est assimilable à un fluide incompressible. Sous une très grande simplicité, ce théorème cache un résultat théorique fondamental qui n'a rien d'évident.

On déduit du théorème de Liouville l'équation d'évolution sur la densité de probabilité $\omega(q, p, t)$. Comme un microétat ne saurait apparaître ou disparaître spontanément, on peut écrire une loi de conservation des points représentatifs dans l'espace des phases. Celle-ci prend une forme identique à celle d'un bilan de masse :

$$\frac{d\omega}{dt} + \omega \text{div } \vec{v} = 0.$$

Par conséquent, d'après (4),

$$\frac{d\omega}{dt} = 0. \quad (6)$$

Pour préciser la dépendance en temps de la densité de probabilité $\omega(q, p, t)$, on doit tenir compte de sa dépendance explicite et de celle au travers de toutes les coordonnées $q_i(t)$, $p_i(t)$. En réutilisant les équations de Hamilton (1) :

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{\partial \omega}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \omega}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \omega}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial \omega}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \omega}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \omega}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \frac{\partial \omega}{\partial t} + \{\omega, H\},$$

où $\{\omega, H\}$ est le crochet de Poisson de la densité de probabilité avec le hamiltonien. La théorème de Liouville (6) devient l'équation de Liouville :

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \{\omega, H\} = 0. \quad (7)$$

C. Fonctions de distribution réduites

Prenons un système constitué de N particules ponctuelles de masse m , identiques. Les variables canoniques sont les positions \vec{r}_i et les impulsions $\vec{p}_i = m\vec{v}_i$: il y a $6N$ variables scalaires. La densité microscopique du gaz est la somme des fonctions delta de Dirac pointées à chaque instant sur la position de chaque particule. D'après (3), la densité moyenne est donc

$$n(\vec{r}, t) = \int \left(\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right) \omega(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{p}_i, \dots, t) d^{3N}r d^{3N}p. \quad (8)$$

On notera que, dans l'expression de cette moyenne, la dépendance en temps est reportée de la fonction à moyenner à la densité de probabilité, puisque l'intégrale sur tout l'espace des phases fait de chaque position une variable muette. Les particules étant identiques, ω est invariante par permutation des couples (\vec{r}_i, \vec{p}_i) , donc on a

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \omega(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{p}_i, \dots, t) d^{3N}r d^{3N}p = N \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \omega(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \dots, t) d^{3N}r d^{3N}p$$

On définit alors la fonction

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = N \int \omega(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \dots, t) d^{3(N-1)}r d^{3(N-1)}p \quad (9)$$

dans laquelle l'intégrale est faite sur les positions et les impulsions des particules $i = 2$ à N . Cette fonction ne dépend, contrairement à ω , que des variables d'une particule, c'est la fonction de distribution (ou densité de probabilité) réduite à une particule. On a alors plus simplement

$$n(\vec{r}, t) = \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) f(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) d^3r_1 d^3p_1 = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p_1 \quad (10)$$

D'après (9) et (2), $f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p$ est N fois la probabilité de trouver le système dans un état tel qu'une particule donnée ait sa position et son impulsion dans l'élément de volume $d^3r d^3p$. En d'autres termes, ou directement en lisant le résultat (10), $dN = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p$ représente le nombre de particules du système ayant une position et une impulsion dans l'élément de volume $d^3r d^3p$. De fait, puisque la densité de probabilité ω est normalisée, on a bien

$$\int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p = N. \quad (11)$$

La fonction de distribution réduite à une particule est suffisante pour calculer toutes les moyennes des grandeurs à une particule. Voyons par exemple comment s'exprime la valeur moyenne de la vitesse en un point \vec{r} . Dans le volume d^3r , on a $n(\vec{r}, t) d^3r$ particules, dont seulement $f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p$ ont l'impulsion $\vec{p} = m\vec{v}$ à d^3p près, donc

$$\langle \vec{v} \rangle(\vec{r}, t) = \frac{1}{n(\vec{r}, t) d^3r} \left(\int \vec{v} f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p \right) d^3r = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int \vec{v} f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p \implies n \langle \vec{v} \rangle = \int \vec{v} f d^3p. \quad (12)$$

On peut calculer aussi le courant de particules : précisément, \vec{j} est la moyenne du produit de la vitesse par la densité pour chaque particule :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \int \left(\sum_{i=1}^N \vec{v}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right) \omega d^{3N}r d^{3N}p = \int \vec{v}_1 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) f(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) d^3r_1 d^3p_1 = \int \vec{v}_1 f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d^3p_1.$$

On obtient donc, comme attendu,

$$\vec{j} = \int \vec{v} f d^3p = n \langle \vec{v} \rangle. \quad (13)$$

L'usage généralisé de la fonction $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ ne doit cependant pas faire oublier qu'en réalité les particules sont en interaction. Pour calculer la moyenne des grandeurs liées à deux particules, comme par exemple les énergies d'interaction, on est amené à construire la fonction de distribution réduite à deux particules définie par

$$f_2(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}', t) = N(N-1) \int \omega(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}', \vec{r}_3, \vec{p}_3, \dots, t) d^{3(N-2)}r d^{3(N-2)}p \quad (14)$$

dans laquelle l'intégrale est faite sur les positions et les impulsions des particules $i = 3$ à N . C'est uniquement si on néglige toute corrélation entre les particules qu'on peut poser

$$f_2(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}', t) = f(\vec{r}, \vec{p}, t) \times f(\vec{r}', \vec{p}', t). \quad (15)$$

Une telle approximation pour l'ensemble du gaz est abusive, puisqu'elle revient à ignorer toutes les interactions (donc toutes les collisions) qui sont à l'origine de la relaxation vers l'équilibre.

La « feuille de route » de la théorie est maintenant évidente : il faut trouver l'équation d'évolution de la fonction de densité réduite $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$. Une telle équation se déduit forcément du théorème de Liouville, et ce sera l'équation de Boltzmann.

II. ÉQUATION DE BOLTZMANN

A. Approximation des gaz dilués

Nous reprenons un système de N particules ponctuelles de masse m , identiques. Les variables canoniques sont les positions \vec{r}_i et les impulsions $\vec{p}_i = m\vec{v}_i$. On suppose que le hamiltonien se met sous la forme

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_i V(\vec{r}_i)}_{H_0} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}_{H_{\text{coll}}} + \dots \quad (16)$$

Le terme H_0 contient les énergies cinétiques et l'énergie potentielle V d'une éventuelle force extérieure; c'est le hamiltonien des particules indépendantes. Le terme H_{coll} décrit les interactions entre les particules, soit principalement les interactions à deux corps³ au travers du potentiel W ; c'est le hamiltonien des collisions.

Il faut maintenant préciser ce qu'on entend par collision. On considère que les particules sont libres et suivent des trajectoires pilotées par le hamiltonien H_0 , sauf pendant des intervalles de temps très brefs au cours desquels elles subissent des collisions, pilotées alors par le hamiltonien H_{coll} . Pour que cette description ait un sens, il faut pouvoir distinguer deux échelles de temps basées sur deux échelles de longueur : si v désigne la moyenne de la vitesse d'agitation microscopique, on distingue

- un temps de libre parcours moyen $\tau = \frac{\ell}{v}$, où ℓ est le libre parcours moyen ;
- un temps de collision $\tau_{\text{coll}} \sim \frac{a}{v}$, où a est la portée de l'interaction (de l'ordre de la taille des particules).

La notion de collision, comme événement rare mais bref, a un sens si $\tau_{\text{coll}} \ll \tau$. Dans un gaz de sphères dures de diamètre a , le libre parcours moyen vaut $\ell = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$, où n est la densité et $\sigma = \pi a^2$ la section efficace de collision. On a donc

$$\tau_{\text{coll}} \sim \frac{a}{v} \ll \tau \sim \frac{1}{nv a^2} \implies na^3 \ll 1 \implies a \ll d, \quad (17)$$

où d est la distance moyenne entre particules ($n = 1/d^3$). Dans un gaz standard, $a \sim 1 \text{ \AA}$ et $d \sim 30 \text{ \AA}$. On dit que l'approximation qui mène à l'équation de Boltzmann est valable dans un gaz dilué.⁴ Il faut aussi que $\ell \ll L$, où L est la taille du récipient, faute de quoi il faudrait tenir compte des conditions aux limites (collisions contre les parois) et l'hypothèse d'équilibre local faite en thermodynamique ne serait même pas justifiée.

Sous couvert de ces hypothèses, les collisions sont traitées comme des événements instantanés dont on renonce à décrire la dynamique. Au cours d'une collision, si une particule arrive avec une impulsion \vec{p} , elle repart avec une impulsion \vec{p}' , *distribuée aléatoirement*. Il y a donc une échelle de temps en-dessous de laquelle le comportement du système n'est pas analysé de manière déterministe. C'est à ce niveau que se loge l'irréversibilité dans la théorie de Boltzmann.

Une autre conséquence de cette hypothèse est que tout intervalle de temps doit être grand par rapport au temps de collision. On dit que les hypothèses de Boltzmann induisent une « granulation » dans l'écoulement du temps. Il devient donc dénué de sens de prendre un intervalle de temps dt arbitrairement petit, puisqu'on doit toujours avoir $dt \gg \tau_{\text{coll}}$: même pendant dt , une particule peut subir un grand nombre de collisions.

B. Structure générale de l'équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann détermine l'évolution de la fonction de distribution réduite à une particule $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ sur une échelle de temps à la fois grande devant le temps de collision, mais petite devant le temps de relaxation du système (de l'ordre du temps de libre parcours moyen). Pour comprendre la structure de cette équation, commençons par examiner le comportement du système en l'absence de toute collision ($H_{\text{coll}} = 0$). Le mouvement de chaque particule suit alors l'équation simple $\dot{\vec{p}} = \vec{F}(\vec{r})$, où la force \vec{F} dérive du potentiel V introduit dans H_0 . Puisque les particules sont indépendantes, l'expression (5) du théorème de Liouville se réduit simplement à⁵

$$\frac{d(d^3r d^3p)}{dt} = 0. \quad (18)$$

Par ailleurs, on sait que $dN = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p$ représente le nombre de particules du système ayant une position et une impulsion dans l'élément de volume $d^3r d^3p$. En l'absence de collision, toutes les particules présentes dans cet

3. Dans un fluide dense comme un liquide, les collisions à trois particules ne peuvent être ignorées.

4. D'autres approches valident néanmoins cette équation dans le cas de gaz plus dense, ce qui autorise son utilisation dans un liquide ou le gaz d'électrons d'un solide.

5. Si les particules sont indépendantes, on peut considérer que chacune a un espace des phases indépendant de celui des autres, et donc appliquer séparément le théorème de Liouville à chaque volume $d^3r_i d^3p_i$.

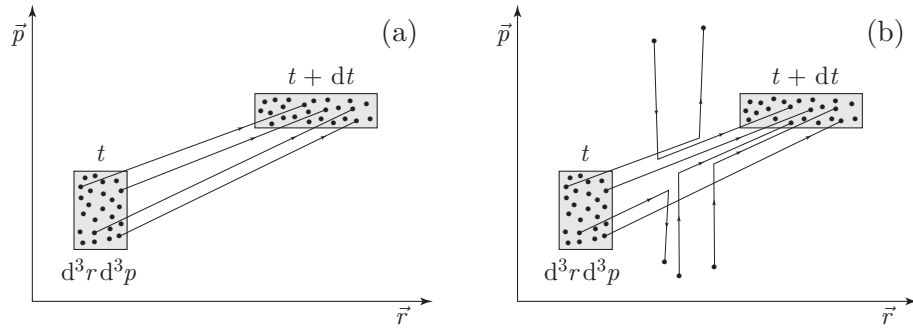


FIGURE 2 – Représentation de l'espace des phases réduit à une particule. Pendant dt , l'élément de volume $d^3r d^3p$ se déforme et se translate. En (a), la situation sans collision : toutes les particules suivent le mouvement de l'élément de volume. En (b), l'effet des collisions selon Boltzmann : des particules entrent ou sortent de l'élément de volume.

élément de volume à un instant t se retrouvent dans l'élément de volume translaté à l'instant $t + dt$ (voir figure 2a), c'est-à-dire

$$\frac{d(dN)}{dt} = \frac{d(f d^3r d^3p)}{dt} = 0 \quad (\text{sans collision}). \quad (19)$$

Avec (18), il en résulte immédiatement que

$$\frac{df}{dt} = 0 \implies \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{d\vec{p}}{dt} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = 0 \implies \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = 0. \quad (20)$$

Introduisons maintenant les collisions. Sur un intervalle de temps dt , les particules du gaz subissent un grand nombre de collisions qui font varier leurs impulsions de manière brutale et aléatoire. On continue de suivre le mouvement de l'élément de volume $d^3r d^3p$ défini précédemment par H_0 , mais l'effet global des collisions est d'en faire varier le nombre de particules dN : celles présentes à un instant t et qui subissent une collision pendant dt en sortent, d'autres peuvent y entrer (voir figure 2b). On écrit

$$\frac{d(dN)}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} d^3r d^3p \quad \text{avec} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{in}} - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{out}}. \quad (21)$$

Le terme indexé « *in* » représente les particules entrant dans le volume $d^3r d^3p$, le terme indexé « *out* » celles en sortant.⁶ La différence fournit alors un second membre à l'équation (20) qui devient

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}. \quad (22)$$

Ceci est la forme générique de l'équation de Boltzmann. Le premier membre est le *terme de dérive*, il existe même en l'absence de collisions. Le second membre est le *terme de collision*. Tout le problème est évidemment d'évaluer le terme de collision.

Avant de donner différentes formes du terme de collision parmi les plus utilisées, mentionnons une propriété importante de l'équation (22). Lorsque le système relaxe vers l'équilibre *global*, la fonction de distribution converge vers une valeur $f_0(\vec{r}, \vec{p})$ déterminée par la physique statistique d'équilibre. Dans un gaz classique, c'est la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$f_0(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{n(\vec{r})}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{(\vec{p} - m\langle \vec{v} \rangle)^2}{2m}\right). \quad (23)$$

Dans cette expression, $\langle \vec{v} \rangle$ est le champ de vitesse moyenne de convection (qui, pour un fluide en mouvement à l'équilibre, ne peut être que celui d'un solide en translation et/ou en rotation : $\langle \vec{v} \rangle = \vec{v}_0 + \vec{\omega} \wedge \vec{r}$) et $n(\vec{r})$ est la densité locale de particules, donnée par la loi barométrique,

$$n(\vec{r}) = \frac{N e^{-V(\vec{r})/k_B T}}{\int e^{-V(\vec{r}')/k_B T} d^3r'}, \quad (24)$$

6. La notation en dérivée partielle est ici habituelle, mais elle n'a aucune signification mathématique.

$V(\vec{r})$ étant le potentiel extérieur dont dérive la force \vec{F} . On peut vérifier facilement que la distribution de Maxwell Boltzmann (23) annule le terme de dérive de l'équation de Boltzmann. Pour simplifier,⁷ on prend ici $\langle \vec{v} \rangle = 0$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_0}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} &= -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial \vec{r}} f_0 = \frac{\vec{F}}{k_B T} f_0, \\ \frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}} &= -\frac{1}{k_B T} \frac{\vec{p}}{m} f_0,\end{aligned}$$

d'où

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}} = \frac{1}{k_B T} \left(\vec{v} \cdot \vec{F} - \vec{F} \cdot \frac{\vec{p}}{m} \right) f_0 = 0.$$

En conclusion, à l'équilibre *global* du système, les deux termes de l'équation de Boltzmann, de dérive et de collision, sont forcément nuls.

C. La procédure exacte : méthode BBGKY

Sans recourir aux hypothèses de Boltzmann, on peut en fait calculer exactement l'évolution temporelle de la fonction $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$, d'après sa définition (9) et l'équation de Liouville (7) : en notations condensées,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = N \int \frac{\partial \omega}{\partial t} d^{3(N-1)}_r d^{3(N-1)}_p = -N \int \{\omega, H\} d^{3(N-1)}_r d^{3(N-1)}_p.$$

Le calcul est un peu technique, mais il aboutit à un résultat exact :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = - \int \frac{\partial f_2(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}', t)}{\partial \vec{p}} \vec{F}_{\text{coll}}(\vec{r}, \vec{r}') d^3 r' d^3 p' \quad (25)$$

où $\vec{F}_{\text{coll}}(\vec{r}, \vec{r}')$ est la force exercée par une particule située en \vec{r}' sur la particule située en \vec{r} et f_2 la fonction de distribution à deux particules introduite en (14). La force $\vec{F}_{\text{coll}}(\vec{r}, \vec{r}')$ dérive du potentiel W introduit en (16) et intervient surtout au moment des collisions.

Au vu du second membre de (25), on est conduit à écrire une équation d'évolution sur f_2 , laquelle va bien sûr impliquer une fonction de distribution à trois particules f_3 , etc. On arrive ainsi à une structure d'équations imbriquées, connue sous le nom de hiérarchie BBGKY (Born, Bogoliubov, Green, Kirkwood, Yvon). La résolution exacte de l'ensemble de ces équations est bien entendu impossible. Le principal intérêt de cette hiérarchie est qu'elle permet de faire des calculs approchés à des ordres d'approximation bien définis.

D. Approximation du champ moyen : équation de Vlasov

L'approximation du champ moyen est une approximation très souvent utilisée en physique statistique. Considérant le terme d'interaction d'une particule avec toutes les autres, l'approximation du champ moyen consiste à remplacer la valeur exacte de cette interaction par sa valeur moyenne. Calculons donc la force moyenne résultante exercée sur une particule placée en \vec{r} par toutes les autres :

$$\langle \vec{\mathcal{F}}_{\text{coll}} \rangle(\vec{r}) = \int \vec{F}_{\text{coll}}(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}', \vec{p}', t) d^3 r' d^3 p'. \quad (26)$$

Pour remplacer le terme de collision, on peut ajouter cette force résultante moyenne à la force extérieure \vec{F} du premier membre de (22) et ainsi obtenir l'équation de Vlasov :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + (\vec{F} + \langle \vec{\mathcal{F}}_{\text{coll}} \rangle) \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = 0. \quad (27)$$

On notera que cette équation n'est pas linéaire, puisque la fonction f recherchée intervient dans la définition de $\langle \vec{\mathcal{F}}_{\text{coll}} \rangle$. Une méthode de calcul consiste par exemple à remplacer f par sa valeur d'équilibre f_0 dans l'expression de $\langle \vec{\mathcal{F}}_{\text{coll}} \rangle$, ce qui revient à linéariser (27) et fournit ainsi une expression approchée de f , puis au besoin se servir de cette valeur pour réexprimer $\langle \vec{\mathcal{F}}_{\text{coll}} \rangle$ et améliorer l'expression de f . On dit que les équations du champ moyen sont auto-cohérentes (en anglais : *self consistent*).

Une autre façon de voir l'approximation de champ moyen consiste à dire qu'en remplaçant l'interaction exacte par sa valeur moyenne, on néglige les corrélations entre les particules deux à deux. Ceci permet d'utiliser l'équation (15) $f_2(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}', t) = f(\vec{r}, \vec{p}, t) \times f(\vec{r}', \vec{p}', t)$ dans le terme de collision. Le second membre de (25) s'écrit alors

$$- \int \frac{\partial f_2(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}', t)}{\partial \vec{p}} \vec{F}_{\text{coll}}(\vec{r}, \vec{r}') d^3 r' d^3 p' = - \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \int f(\vec{r}', \vec{p}', t) \vec{F}_{\text{coll}}(\vec{r}, \vec{r}') d^3 r' d^3 p' = - \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \langle \vec{\mathcal{F}}_{\text{coll}} \rangle$$

7. Pour traiter le cas $\langle \vec{v} \rangle(\vec{r}) \neq 0$, on se ramène à la situation au repos en passant dans le référentiel de chaque élément de masse dm . Il suffit alors d'ajouter à \vec{F} la force centrifuge et au potentiel V le terme correspondant.

d'après (26), et on retrouve ainsi l'équation de Vlasov comme approximation de la première équation de la hiérarchie BBGKY dans le cadre du champ moyen.

L'équation de Vlasov est utilisée pour décrire la dynamique des plasmas peu denses, par exemple pour calculer l'amortissement des ondes internes (amortissement de Landau). Il faut noter que cette équation est invariante par renversement du temps ($t \rightarrow -t$), ce qui signifie qu'elle est inadaptée à décrire un processus d'évolution irréversible, c'est-à-dire plus précisément de relaxation vers l'équilibre. De fait, il n'y figure aucun temps de relaxation.

E. Formulation de Boltzmann

Boltzmann a donné une forme précise à son terme de collision en formulant une hypothèse supplémentaire, dite *hypothèse du désordre* (ou *chaos*) *moléculaire* (HDM). Selon cette hypothèse, les corrélations sont limitées aux collisions. En dehors des collisions, on peut considérer que les particules ne sont pas corrélées et donc utiliser la formule (15). On pourrait objecter qu'à la sortie d'une collision, les règles de conservation d'impulsion et d'énergie créent une corrélation; cependant, cette corrélation est effacée au cours des collisions suivantes. On dit que le chaos moléculaire efface les corrélations.

Écrivons les variables d'une collision : deux particules (1) et (2) d'impulsions \vec{p}_1 et \vec{p}_2 se heurtent et ressortent avec les impulsions \vec{p}_3 et \vec{p}_4 . Pour \vec{p}_1 et \vec{p}_2 données, les règles de conservation de l'impulsion et de l'énergie font qu'un seul paramètre est aléatoire, on considère que c'est l'angle de déviation de la première particule (dans le référentiel de la deuxième). On comptabilise donc toutes les collisions qu'une particule d'impulsion $\vec{p} = \vec{p}_1$ peut subir en intégrant sur l'impulsion \vec{p}_2 de la cible et l'angle solide de déviation Ω' . Au terme d'un calcul délicat, Boltzmann obtient

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \int \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega'} \right) \|\vec{v} - \vec{v}_2\| (f f^{(2)} - f^{(3)} f^{(4)}) d\Omega' d^3 p_2. \quad (28)$$

Le terme $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega'} \right)$ est la section efficace différentielle : par définition, c'est le nombre de particules déviées par unité d'angle solide $d\Omega'$, par unité de temps et par unité de flux incident (la connaissance de la nature de l'interaction permet de calculer ce terme). Le choc a été analysé dans le repère de la particule (2), d'où le terme de vitesse relative $\vec{v} - \vec{v}_2$. Enfin, f , $f^{(2)}$, $f^{(3)}$ et $f^{(4)}$ sont les fonctions de distribution des particules avant et après le choc. La présence des produits $f f^{(2)}$ et $f^{(3)} f^{(4)}$ est la conséquence de l'HDM.

L'équation (28) est explicitement l'équation de Boltzmann. Elle est non linéaire en f et n'est pas invariante par renversement du temps; elle est donc habilitée à décrire l'évolution irréversible vers l'équilibre. À ce titre, l'équation de Boltzmann a un intérêt théorique et historique important : c'est la première équation obtenue à partir d'arguments microscopiques capable de traduire l'irréversibilité. Boltzmann a démontré à l'aide de son équation que la grandeur

$$H(t) = \int f \ln f d^3 r d^3 p \quad (29)$$

vérifie l'inégalité

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad (30)$$

résultat connu sous le nom de théorème H de Boltzmann. La grandeur H permet de généraliser sous ces approximations la notion d'entropie en dehors de l'équilibre en posant $S = -k_B H + \text{cste}$. En dépit de sa complexité, l'équation de Boltzmann est quelquefois utilisée pour calculer le temps de relaxation qu'on va introduire ci-dessous.

Une autre forme de l'équation de Boltzmann est utilisée lorsqu'on regarde les collisions des particules non pas entre elles-mêmes, mais contre des cibles immobiles en densité n_c . Dans (28), il suffit de poser $f^{(2)} = n_c \delta(\vec{p}_2)$, $f^{(4)} = n_c \delta(\vec{p}_4)$; de plus, par conservation de l'impulsion, $\|\vec{p}_3\| = \|\vec{p}\|$ et on note $f^{(3)} = f'$. Il vient

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = n_c v \int \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega'} \right) (f - f') d\Omega'; \quad (31)$$

c'est l'équation de Boltzmann-Lorentz. Elle est adaptée pour déterminer l'évolution d'une densité de particules en flux incident sur une cible immobile. Elle peut aussi être utilisée dans les métaux pour traiter les collisions des électrons contre les ions.

F. Approximation du temps de relaxation

L'approximation du temps de relaxation est la plus couramment utilisée pour le calcul des coefficients cinétiques car, bien qu'elle soit la plus simple, elle permet quand même de rendre compte de l'évolution irréversible vers l'équilibre. On cherche une estimation des deux termes « in » et « out » de l'équation (21). Le plus simple est le terme « out » : comme dans le modèle de Drude, introduisons la probabilité dt/τ pour qu'une particule, ayant une position \vec{r} et une impulsion \vec{p} , subisse une collision entre t et $t + dt$. Le temps τ est alors aussi le temps de libre parcours moyen. Dans

l'élément de volume $d^3r d^3p$ et pendant dt , on écrit

$$\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{out} d^3r d^3p dt}{f d^3r d^3p} = \frac{\text{nombre de collisions}}{\text{nombre de particules}} = \frac{dt}{\tau} \implies \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{out} = \frac{f}{\tau}.$$

Le terme « *in* » est moins évident, car il implique les particules venant de tout le reste de l'espace des phases. On l'évalue en tenant le raisonnement audacieux suivant. Cette contribution ne dépend pas de la valeur locale de $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$, puisque précisément elle implique les particules venant du reste de l'espace des phases. On peut donc choisir de l'évaluer à l'équilibre *local* de l'élément de volume $d^3r d^3p$. Dans cette situation, les collisions ne doivent plus jouer aucun rôle dans l'évolution de la fonction de distribution, si bien que le terme de collision doit s'annuler. En résumé, la contribution « *in* » équilibre la valeur à l'équilibre local de la contribution « *out* » :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{in} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{out}^{eq. loc.} = \frac{f^{(0)}}{\tau},$$

où $f^{(0)}$ est la distribution d'équilibre local (à ne pas confondre avec la distribution de l'équilibre global, notée précédemment f_0 : cf. *infra*). On arrive ainsi à l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}. \quad (32)$$

Cette équation est linéaire en f mais n'est pas invariante par renversement du temps. Il est clair que le temps de libre parcours moyen τ est à présent interprété comme le temps de relaxation. Précisons les ingrédients de cette modélisation :

- Le temps de libre parcours moyen τ est *a priori* fonction de \vec{r} et de \vec{p} ; dans un système homogène, il ne reste qu'une dépendance en \vec{p} qu'on note $\tau = \tau(\vec{p})$. Cette modélisation est donc plus riche que le modèle de Drude. Les expressions précédentes du terme de collision, en particulier celle de Boltzmann, permettent de calculer $\tau(\vec{p})$, à condition d'explicitier au moins la nature des collisions. Au plus simple, τ est un paramètre constant du modèle, comme dans le modèle de Drude.
- Ensuite, la fonction de distribution à l'équilibre local $f^{(0)}$ est simplement l'expression de la distribution d'équilibre global de Maxwell-Boltzmann pour les paramètres locaux d'équilibre.⁸ Pour le gaz considéré, on écrit

$$f^{(0)}(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{n(\vec{r}, t)}{(2\pi m k_B T(\vec{r}, t))^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{k_B T(\vec{r}, t)} \frac{[\vec{p} - m\langle \vec{v} \rangle(\vec{r}, t)]^2}{2m}\right), \quad (33)$$

où $n(\vec{r}, t)$, $T(\vec{r}, t)$ et $\langle \vec{v} \rangle(\vec{r}, t)$ sont les valeurs locales de la densité, de la température et de la vitesse moyenne. On notera bien en particulier que la densité locale $n(\vec{r}, t)$ est maintenant quelconque et n'est donc plus donnée par la loi barométrique (24). Attention : cette fonction $f^{(0)}$ n'annule pas le terme de dérive et n'est donc pas solution de l'équation de Boltzmann.

III. DÉRIVATION DES ÉQUATIONS DU TRANSPORT

Nous allons à présent montrer comment les équations statistiques que nous venons d'établir permettent de retrouver les équations macroscopiques présentées au début de ce cours de manière phénoménologique : équations de bilan et relations linéaires flux-affinités. Une bonne connaissance de la thermodynamique du transport est ici salutaire, car elle permet de savoir à l'avance la structure des équations cherchées.

A. Équations de bilan

Considérons une grandeur associée à une particule i , notée $\varphi(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$. Ce peut être la masse, la vitesse, l'impulsion, l'énergie, ... On considère que cette grandeur se conserve au cours des collisions. Sa valeur moyenne en un point \vec{r} du fluide est notée $\langle \varphi \rangle(\vec{r}, t)$ et se calcule à l'aide de la fonction de distribution à une particule⁹ :

$$n(\vec{r}, t) \langle \varphi \rangle(\vec{r}, t) = \int \varphi(\vec{r}, \vec{p}) f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p. \quad (34)$$

L'équation bilan sur $\langle \varphi \rangle$ est attendue sous la forme

$$n \frac{d\langle \varphi \rangle}{dt} + \text{div } \vec{J}_\varphi = \sigma_\varphi, \quad \text{ou} \quad \frac{\partial (n \langle \varphi \rangle)}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_\varphi^{\text{tot}} = \sigma_\varphi, \quad (35)$$

8. Boltzmann a démontré ce résultat en annulant son expression (28) du terme de collision.

9. Selon l'usage en physique statistique, cette valeur moyenne est définie ici par unité de particule. Attention : la situation n'est pas la même qu'en thermodynamique où une grandeur, comme l'énergie interne ou l'entropie, est d'abord macroscopique, puis découpée par éléments de volume ou par éléments de masse. Ici, le calcul est fait en partant de l'échelle microscopique et il n'y a pas lieu de se rapporter à l'élément de masse ou de volume.

où \vec{J}_φ est la densité de flux diffusif, $\vec{J}_\varphi^{\text{tot}} = \vec{J}_\varphi + n\langle\varphi\rangle\langle\vec{v}\rangle$ la densité de flux total, avec $n\langle\varphi\rangle\langle\vec{v}\rangle$ la densité de flux convectif, et σ_φ le taux de production. Calculons donc la dérivée partielle de $n\langle\varphi\rangle$ d'après l'équation (34) et l'équation de Boltzmann (22) :

$$\frac{\partial(n\langle\varphi\rangle)}{\partial t} = \int \varphi \frac{\partial f}{\partial t} d^3p = \int \varphi \left[-\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \right] d^3p$$

L'intégrale est une somme de trois termes qu'on va devoir examiner séparément.

- (i) $\int \varphi \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} d^3p = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(\int \varphi \vec{v} f d^3p \right) - \int \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} f d^3p = \text{div} \vec{J}_\varphi^{\text{tot}} - \int \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} f d^3p$, en ayant ainsi défini $\vec{J}_\varphi^{\text{tot}}$.
- (ii) $\int \varphi \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} d^3p = \vec{F} \cdot \int \frac{\partial(\varphi f)}{\partial \vec{p}} d^3p - \int \vec{F} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{p}} f d^3p = - \int \vec{F} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{p}} f d^3p$, car le premier terme précédent est nul (ce terme devient une intégrale de surface étendue à l'infini et la fonction f doit s'annuler pour $p \rightarrow \infty$).
- (iii) $\int \varphi \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} d^3p = 0$. En effet, puisque l'intégrale sur toutes impulsions assure de prendre en compte toutes les collisions en un point \vec{r} , ce terme représente le bilan global de la grandeur φ au cours de l'ensemble des collisions en un point \vec{r} et à un instant t . Comme la grandeur φ se conserve au cours des collisions, ce terme est nul.¹⁰

On trouve bien la structure attendue de l'équation bilan, à condition de poser

$$\begin{aligned} \vec{J}_\varphi^{\text{tot}} &= \int \varphi \vec{v} f d^3p \quad (\text{flux total}), \\ \sigma_\varphi &= \int \left(\vec{v} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{p}} \right) f d^3p. \end{aligned} \tag{36}$$

Pour faire apparaître le flux convectif et le flux diffusif, on sépare la vitesse \vec{v} en sa valeur moyenne convective $\langle\vec{v}\rangle$ et sa valeur relative locale \vec{v}' :

$$\vec{v} = \langle\vec{v}\rangle + \vec{v}'. \tag{37}$$

On a ainsi en effet

$$\vec{J}_\varphi^{\text{tot}} = \int \varphi (\langle\vec{v}\rangle + \vec{v}') f d^3p = \langle\vec{v}\rangle \int \varphi f d^3p + \int \varphi \vec{v}' f d^3p = n\langle\varphi\rangle\langle\vec{v}\rangle + \vec{J}_\varphi$$

en ayant posé

$$\vec{J}_\varphi = \int \varphi \vec{v}' f d^3p \quad (\text{flux diffusif}). \tag{38}$$

Ces expressions permettent de calculer les flux, donc à terme de retrouver les lois phénoménologiques du transport.

B. Principe du calcul des coefficients cinétiques

Pour le calcul des coefficients cinétiques, nous nous limiterons dans ce cours à la résolution de l'équation de Boltzmann dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation. De plus, comme on ne cherche que les coefficients de la réponse linéaire flux-affinités, on ne cherche aussi qu'une solution approchée de l'équation de Boltzmann, précisément au premier ordre par rapport aux affinités (*i.e.*, les gradients ou les forces). On va donc mener un calcul en perturbation. Posons

$$f = f^{(0)} + f_1, \tag{39}$$

où $f^{(0)}$ est la valeur à l'équilibre local de la fonction de distribution. D'après (32), la perturbation f_1 obéit à l'équation

$$f_1 = -\tau \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \right). \tag{40}$$

La fonction f_1 est cherchée au premier ordre par rapport aux affinités, donc tous les termes d'ordres supérieurs dans le second membre peuvent être négligés. Lorsqu'on a trouvé f_1 , on calcule les flux diffusifs selon (38). Lorsque le système est isotrope, on a en général

$$\vec{J}_\varphi = \int \varphi \vec{v}' f d^3p = \int \varphi \vec{v}' f_1 d^3p, \tag{41}$$

car l'intégrale avec $f^{(0)}$ est nulle par symétrie.

En suivant cette technique, on calcule sans difficulté un flux de particules pour obtenir un coefficient de diffusion, une densité de courant électrique pour obtenir une conductivité électrique ou un flux d'impulsion pour obtenir une viscosité. En revanche, le calcul d'un flux de chaleur ou d'entropie pour obtenir une conductivité thermique est moins immédiat, car on ignore *a priori* quelle est la grandeur microscopique associée qui serait transportée par les particules.

10. Boltzmann a démontré analytiquement ce résultat à partir de son expression du terme de collision.

Il est possible de dériver un bilan d'entropie à partir d'arguments microscopiques, mais le plus simple pour exprimer un flux de chaleur est de revenir aux relations thermodynamiques le reliant au flux d'énergie.

Les chapitres suivants sont consacrés aux calculs des coefficients cinétiques qui ont été introduits de manière phénoménologique dans la première partie du cours.

Théorie statistique classique du transport dans les métaux

Dans ce chapitre, nous montrons comment on calcule les coefficients cinétiques dans un métal en supposant que les électrons obéissent à la mécanique classique. On utilise l'équation de Boltzmann dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation.

I. RÉSULTATS GÉNÉRAUX

A. Expression statistique des flux

Le système est un gaz d'électrons, de masse m et de charge $-e$, mobiles dans un réseau d'ions fixes, l'ensemble étant plongé dans un champ électromagnétique extérieur créé par des générateurs. Rappelons d'abord que les variables canoniques des charges (indexées i), sont les positions \vec{r}_i et les impulsions généralisées

$$\vec{P}_i = m\vec{v}_i - e\vec{A}(\vec{r}_i, t), \quad (1)$$

où $\vec{A}(\vec{r}, t)$ est le potentiel vecteur et \vec{v}_i la vitesse. On notera bien la différence entre l'impulsion généralisée \vec{P}_i , moment conjugué de la position \vec{r}_i , et la quantité de mouvement $\vec{p}_i = m\vec{v}_i$. La fonction de distribution réduite à une particule s'exprime en fonction des variables canoniques, donc c'est une fonction $f(\vec{r}, \vec{P}, t)$. Il sera toutefois utile de faire le changement de variable $\vec{P} \rightsquigarrow \vec{p} = m\vec{v}$ en posant

$$f(\vec{r}, \vec{P}, t) = g(\vec{r}, \vec{p} = \vec{P} + e\vec{A}(\vec{r}, t), t). \quad (2)$$

Nous allons exprimer les vecteurs de densité de flux de courant électrique \vec{j} et de chaleur \vec{q} en fonction de la fonction de distribution réduite à une particule, f ou g . La densité de courant électrique est facile à exprimer, puisque la quantité transportée est la charge $-e$:

$$\vec{j} = -ne\langle\vec{v}\rangle = -e \iiint \vec{v} f(\vec{r}, \vec{P}, t) d^3P = -\frac{e}{m} \iiint \vec{p} g(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p. \quad (3)$$

Ainsi que nous l'avons annoncé, le flux de chaleur est plus difficile à deviner car on ne connaît pas *a priori* la quantité correspondante transportée. On sait cependant que le flux d'énergie totale s'écrit $\vec{J}_U = \vec{q} + \vec{S} + n\mu\langle\vec{v}\rangle$, où \vec{S} est le vecteur de Poynting, n et μ la densité et le potentiel chimique des électrons. Or l'énergie totale du système coïncide avec son hamiltonien, lequel s'écrit

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{(\vec{P}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i, t))^2}{2m}}_{E_c} + \underbrace{\iiint \left(\frac{\varepsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0} \right) d^3r}_{E_{em}}.$$

Dans cette expression, le premier terme est l'énergie cinétique E_c , le deuxième est l'énergie électromagnétique E_{em} .¹ Le flux d'énergie totale est donc la somme du flux d'énergie cinétique \vec{J}_{E_c} et du vecteur de Poynting : $\vec{J}_U = \vec{J}_{E_c} + \vec{S}$. D'après les résultats du chapitre précédent, le flux d'énergie cinétique s'écrit

$$\vec{J}_{E_c} = \iiint \frac{(\vec{P} + e\vec{A})^2}{2m} \vec{v} f d^3P.$$

En conséquence, le flux de chaleur s'écrit $\vec{q} = \vec{J}_U - \vec{S} - n\mu\langle\vec{v}\rangle = \vec{J}_{E_c} - n\mu\langle\vec{v}\rangle$, soit

$$\vec{q} = \iiint \left(\frac{(\vec{P} + e\vec{A})^2}{2m} - \mu \right) \vec{v} f(\vec{r}, \vec{P}, t) d^3P = \iiint \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \mu \right) \frac{\vec{p}}{m} g(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p \quad (4)$$

B. Rappels de statistique classique

Les différentes grandeurs statistiques dépendent du nombre de particules par unité de volume, donc ici de la densité $n(\vec{r})$, ce qui fait qu'on doit les calculer localement et les exprimer, par exemple, par unité de volume. Le système

1. Dans l'énergie électromagnétique, on peut dissocier la contribution des ions : puisqu'ils sont immobiles, le seul champ qu'ils créent est électrostatique $\vec{E}_{ions} = -\vec{\text{grad}} V_{ions}$, aussi leur interaction avec les électrons peut s'écrire

$$\iiint \vec{E}_{ions} \cdot \vec{E}_e d^3r = -e \iiint n V_{ions} d^3r$$

où on a appliqué le théorème de Gauss $\text{div } \vec{E}_e = -ne/\varepsilon_0$ sur le champ électrique créé par les ions (quelle que soit sa nature). Ce terme est pris en compte dans le potentiel chimique des électrons.

est le gaz d'électrons, considéré comme un gaz parfait classique. Dans l'ensemble canonique, on obtient directement l'énergie libre par unité de volume sous la forme

$$f = -nk_{\text{B}}T(1 - \ln n\lambda^3) + \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0} \quad (5)$$

(ne pas confondre avec la fonction de distribution), où $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_{\text{B}} T}}$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie.

L'entropie par unité de volume s'en déduit :

$$s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{\vec{E}, \vec{B}, n} = nk_{\text{B}} \left(\frac{5}{2} - \ln n\lambda^3 \right) \quad (6)$$

(formule de Sackur-Tétrode). Elle ne dépend pas du champ électromagnétique comme nous l'avions établi en thermodynamique, pas plus que le potentiel chimique

$$\mu = \left(\frac{\partial f}{\partial n} \right)_{T, \vec{E}, \vec{B}} = k_{\text{B}} T \ln n\lambda^3. \quad (7)$$

L'entropie calorimétrique se calcule à partir de s ou μ :

$$s_e = \left(\frac{\partial s}{\partial n} \right)_T = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_n = k_{\text{B}} \left(\frac{3}{2} - \ln n\lambda^3 \right) \quad (8)$$

À l'équilibre (global), la fonction de distribution réduite à une particule f_0 est la fonction de Maxwell-Boltzmann. Correctement normalisée, elle s'écrit

$$\begin{aligned} f_0(\vec{r}, \vec{P}, t) &= \frac{n(\vec{r})}{(2\pi m k_{\text{B}} T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{k_{\text{B}} T} \frac{(\vec{P} + e\vec{A}(\vec{r}, t))^2}{2m}\right) \\ &= \frac{1}{h^3} \exp\left[-\frac{1}{k_{\text{B}} T} \left(\frac{(\vec{P} + e\vec{A}(\vec{r}, t))^2}{2m} - \mu \right)\right] \end{aligned} \quad (9a)$$

en utilisant (7) ou, plus simplement,

$$g_0(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{1}{h^3} \exp\left[-\frac{1}{k_{\text{B}} T} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \mu \right)\right]. \quad (9b)$$

On aura besoin, lors les calculs de coefficients cinétiques, des moyennes à l'équilibre de différentes puissances de la vitesse. Nous donnons ci-dessous les résultats qui seront utiles par la suite.

n	1	2	3	4	5	6
$\langle v^n \rangle$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2k_{\text{B}}T}{m} \right)^{1/2}$	$3 \frac{k_{\text{B}}T}{m}$	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2k_{\text{B}}T}{m} \right)^{3/2}$	$15 \left(\frac{k_{\text{B}}T}{m} \right)^2$	$\frac{12}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2k_{\text{B}}T}{m} \right)^{5/2}$	$105 \left(\frac{k_{\text{B}}T}{m} \right)^3$

C. Formulation invariante de jauge de l'équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann porte sur la fonction de distribution réduite à une particule f et s'écrit à l'aide des variables canoniques \vec{r}, \vec{P} :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{P}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{P}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}, \quad (10)$$

avec $\dot{\vec{r}} = \vec{v}$ mais $\dot{\vec{P}} \neq \vec{F} = \dot{\vec{p}}$ (force exercée sur une charge). On peut remarquer que cette écriture n'est pas invariante de jauge dans la mesure où l'impulsion généralisée $\vec{P} = m\vec{v} - e\vec{A}$ dépend du choix du potentiel vecteur \vec{A} . Par ailleurs, comme on peut s'en apercevoir sur les équations (3), (4) ou (9b), il est plus simple d'utiliser la fonction de distribution $g(\vec{r}, \vec{p}, t)$ plutôt que $f(\vec{r}, \vec{P}, t)$ en présence d'un champ magnétique. On a donc tout intérêt à transcrire l'équation de Boltzmann sur la fonction g . De plus, puisque g prend comme argument la quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$, on devrait obtenir une formulation invariante de jauge.

Le calcul est un peu délicat, car il ne faut oublier aucune contribution dans les dérivées partielles. Mais le résultat final est simple. Le lecteur pressé peut éluder la démonstration qui suit et aller en (11). Comme $\vec{p} = \vec{P} + e\vec{A}$, on commence par écrire

$$dp_i = dP_i + e \frac{\partial A_i}{\partial t} dt + e \frac{\partial A_i}{\partial x_j} dx_j.$$

En utilisant la définition (2), on en déduit

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\partial g}{\partial t} + e \frac{\partial A_i}{\partial t} \frac{\partial g}{\partial p_i}, \\ \frac{\partial f}{\partial x_i} &= \frac{\partial g}{\partial x_i} + e \frac{\partial A_j}{\partial x_i} \frac{\partial g}{\partial p_j}, \\ \frac{\partial f}{\partial P_i} &= \frac{\partial g}{\partial p_i}.\end{aligned}$$

Par ailleurs, on a

$$\dot{P}_i = \frac{dP_i}{dt} = \frac{dp_i}{dt} - e \frac{dA_i}{dt} = F_i - e \left(\frac{\partial A_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right).$$

En rassemblant tous ces résultats, on constate que les termes contenant le potentiel vecteur disparaissent :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{P}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{P}} = \frac{\partial g}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{p}}$$

La notation du terme de collision est purement conventionnelle, aussi on peut l'écrire à l'aide de la fonction g . L'équation de Boltzmann dans le conducteur prend ainsi la forme simplifiée

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{p}} = \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_{\text{coll}}. \quad (11)$$

D. Approximation du temps de relaxation

Tous les calculs de coefficients cinétiques que nous présentons ici seront menés dans l'approximation du temps de relaxation. Dans cette approximation, l'équation de Boltzmann devient

$$\underbrace{\frac{\partial g}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{p}}}_{\mathcal{D}(g)} = - \frac{g - g^{(0)}}{\tau}. \quad (12)$$

Dans cette équation, $g^{(0)}$ est la fonction de distribution à l'équilibre local : elle est donnée par la même expression (9b) que la fonction à l'équilibre global g_0 , mais en substituant les valeurs locales des paramètres, c'est-à-dire

$$g^{(0)}(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{1}{h^3} \exp \left[- \frac{1}{k_B T(\vec{r}, t)} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \mu(\vec{r}, t) \right) \right]. \quad (13)$$

Ensuite, nous allons considérer que le temps de collision est *a priori* une fonction de l'énergie cinétique des particules ou, ce qui revient au même, une fonction isotrope de la quantité de mouvement \vec{p} , ce qu'on note $\tau = \tau(\vec{p})$. L'opérateur \mathcal{D} défini en (12) va nous simplifier la présentation des calculs (on peut le désigner sous le nom d'opérateur de dérive).

Autre approximation : on ne cherche que les termes de réponse linéaire, c'est-à-dire qu'on limite le développement de l'expression des flux au premier ordre en les affinités. En d'autres termes, on pose $g = g^{(0)} + g_1$, et on cherche g_1 au premier ordre en les affinités. En récrivant (12) sous la forme

$$g_1 = - \tau \mathcal{D}(g) = - \tau (\mathcal{D}(g^{(0)}) + \mathcal{D}(g_1)), \quad (14)$$

on voit qu'il faut commencer par calculer $\mathcal{D}(g^{(0)})$. Les dérivations de l'opérateur \mathcal{D} appliquée sur $g^{(0)}$ vont naturellement faire apparaître des gradients qu'on pourra regrouper en affinités. Puis, éventuellement, il faudra voir si des termes du premier ordre apparaissent dans $\mathcal{D}(g_1)$. Nous allons aborder ces calculs dans les chapitres suivants.

II. CAS DU RÉGIME PERMANENT SANS CHAMP MAGNÉTIQUE

On se place en régime permanent, donc tous les termes en $\frac{\partial}{\partial t}$ sont identiquement nuls. On se place aussi à champ magnétique nul, donc $\vec{P} = \vec{p}$ et les fonctions f et g coïncident ; on gardera la notation en $f = f^{(0)} + f_1$ pour rappeler l'absence de champ magnétique. Par ailleurs, la force exercée sur les charges est $\vec{F} = -e\vec{E}$.

A. Calcul de f_1 et expressions des flux

Pour alléger les écritures, on pose $\varepsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m}$. Alors, $f^{(0)} = \frac{1}{h^3} e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T}$. Calculons $\mathcal{D}(f^{(0)})$. On a

$$\begin{aligned}\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} &= \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla} T + \vec{\nabla} \mu \right) f^{(0)}, \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}} &= - \frac{1}{k_B T} \frac{\vec{p}}{m} f^{(0)}.\end{aligned}$$

En regroupant, on fait intervenir la force $\vec{F} = -e\vec{E}$ exercée sur les charges et le champ électrochimique apparaît :

$$\mathcal{D}(f^{(0)}) = \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}} = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \left[\vec{v} \cdot \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla}T + \vec{\nabla}\mu \right) + e\vec{v} \cdot \vec{E} \right] f^{(0)} = \frac{\vec{v}}{k_{\text{B}}T} \cdot \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla}T + e\vec{E}^* \right) f^{(0)}. \quad (15)$$

Par ailleurs il est facile de voir que

$$\mathcal{D}(f_1) = \vec{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} - e\vec{E} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}}$$

ne contient que des termes qui sont des gradients d'affinités, ou du second ordre en les affinités, tous négligeables dans l'approximation de la réponse linéaire. On obtient donc

$$f_1 = -\frac{\tau \vec{v}}{k_{\text{B}}T} \cdot \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla}T + e\vec{E}^* \right) f^{(0)} \quad (16)$$

Dans les expressions (3) et (4) des densités de flux de courant électrique et de chaleur, c'est la fonction $f = f^{(0)} + f_1$ qui intervient. Il est facile de voir que la contribution de $f^{(0)}$ est nulle par symétrie, aussi il reste

$$\vec{j} = \frac{e}{k_{\text{B}}T} \iiint \tau \vec{v} \left[\vec{v} \cdot \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla}T + e\vec{E}^* \right) \right] f^{(0)} d^3p, \quad (17)$$

$$\vec{q} = -\frac{1}{k_{\text{B}}T} \iiint \tau (\varepsilon - \mu) \vec{v} \left[\vec{v} \cdot \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla}T + e\vec{E}^* \right) \right] f^{(0)} d^3p. \quad (18)$$

B. Expression des coefficients cinétiques

Supposons par exemple que, pour calculer la conductivité électrique σ , on prenne $\vec{\nabla}T = 0$ et un champ électrochimique \vec{E}^* orienté selon l'axe x . Il vient

$$\vec{j} = \frac{e^2}{k_{\text{B}}T} \iiint \tau v_x \vec{v} f^{(0)} d^3p E_x^*$$

Puisque le temps de relaxation τ et la fonction $f^{(0)}$ sont isotropes, seul le terme en v_x^2 contribue et l'intégrale est dirigée suivant x , comme \vec{E}^* :

$$\vec{j} = \frac{e^2}{k_{\text{B}}T} \iiint \tau v_x^2 f^{(0)} d^3p \vec{E}^* = \sigma \vec{E}^*.$$

La conductivité électrique vaut donc

$$\sigma = \frac{e^2}{k_{\text{B}}T} n \langle \tau v_x^2 \rangle = \frac{ne^2}{3k_{\text{B}}T} \langle \tau v^2 \rangle.$$

L'argument de symétrie développé ici s'applique aux autres coefficients. On retrouve ainsi, dans le milieu isotrope, en régime permanent et en l'absence de champ magnétique, les relations flux-affinités

$$\begin{cases} \vec{q} = -\kappa_0 \vec{\nabla}T + TL \vec{E}^*, \\ \vec{j} = -L \vec{\nabla}T + \sigma \vec{E}^*. \end{cases} \quad (19)$$

avec

$$\sigma = \frac{e^2}{3k_{\text{B}}T} \iiint \tau v^2 f^{(0)} d^3p = \frac{ne^2}{3k_{\text{B}}T} \langle \tau v^2 \rangle, \quad (20)$$

$$\kappa_0 = \frac{1}{3k_{\text{B}}T^2} \iiint \tau (\varepsilon - \mu)^2 v^2 f^{(0)} d^3p = \frac{n}{3k_{\text{B}}T^2} \langle \tau (\varepsilon - \mu)^2 v^2 \rangle, \quad (21)$$

$$L = -\frac{e}{3k_{\text{B}}T^2} \iiint \tau (\varepsilon - \mu) v^2 f^{(0)} d^3p = -\frac{ne}{3k_{\text{B}}T^2} \langle \tau (\varepsilon - \mu) v^2 \rangle. \quad (22)$$

Les relations de réciprocity d'Onsager sont bien entendu vérifiées.

C. Calcul des coefficients cinétiques

Pour calculer les moyennes apparaissant dans les formules (20) à (22), il faut préciser la dépendance en énergie ε du temps de collision τ , ce que seul un calcul microscopique plus élaboré peut révéler. Par défaut, nous supposons ici, comme on le fait souvent, que le temps de relaxation τ est une constante qu'on peut sortir de l'intégrale. On se retrouve alors avec des moyennes de différentes puissances de la vitesse, exprimées avec la fonction de l'équilibre local $f^{(0)}$. Comme l'expression de cette fonction est recopiée de celle de l'équilibre global, f_0 , on peut utiliser les résultats donnés dans le tableau en fin du I.B.

- Le plus simple est la conductivité électrique, qui redonne le résultat du modèle de Drude :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{3k_{\text{B}}T} \langle v^2 \rangle = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (23)$$

- Le calcul de la conductivité thermique est moins direct, parce qu'il convient non pas de calculer le coefficient κ_0 qui est défini à champ électrochimique nul, mais celui défini à courant nul qui vaut

$$\kappa = \kappa_0 - \frac{TL^2}{\sigma}$$

d'après les résultats de thermodynamique. En utilisant les trois formules obtenues pour κ_0 , L et σ , on obtient

$$\kappa = \frac{n\tau}{3k_B T^2} \left(\langle (\varepsilon - \mu)^2 v^2 \rangle - \frac{\langle (\varepsilon - \mu) v^2 \rangle^2}{\langle v^2 \rangle} \right)$$

En développant cette expression, on trouve que le potentiel chimique disparaît :

$$\kappa = \frac{n\tau}{3k_B T^2} \left(\langle \varepsilon^2 v^2 \rangle - \frac{\langle \varepsilon v^2 \rangle^2}{\langle v^2 \rangle} \right) = \frac{n\tau}{3k_B T^2} \left(\frac{m}{2} \right)^2 \left(\langle v^6 \rangle - \frac{\langle v^4 \rangle^2}{\langle v^2 \rangle} \right)$$

En utilisant les moyennes données en I.B, il vient finalement

$$\kappa = \frac{5}{2} \frac{n\tau k_B^2 T}{m}. \quad (24)$$

Le coefficient κ a donc une expression simple (à l'inverse de celle de κ_0), ce qui est remarquable, puisque c'est aussi ce coefficient qui a une signification expérimentale concrète et simple.

- Le coefficient L s'exprime à l'aide du potentiel chimique μ :

$$L = - \frac{ne\tau}{3k_B T^2} \left(\frac{m}{2} \langle v^4 \rangle - \mu \langle v^2 \rangle \right) = - \frac{nek_B \tau}{m} \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right) \quad (25)$$

On en déduit l'entropie transportée

$$s_t = - \frac{eL}{\sigma} = k_B \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right) \quad (26)$$

Sous l'hypothèse d'équilibre local, l'expression (7) du potentiel chimique est utilisable, ce qui mène à

$$s_t = k_B \left(\frac{5}{2} - \ln n \lambda^3 \right) = s_e + k_B, \quad (27)$$

où s_e l'entropie calorimétrique, donnée par (8). Ce résultat confirme qu'il ne faut confondre les deux grandeurs entropie transportée s_t et entropie calorimétrique s_e . En revanche, il est remarquable que l'entropie transportée coïncide avec l'entropie par particule s donnée par (6) :

$$s_t = \frac{s}{n}. \quad (28)$$

Mais ce beau résultat, qui semble intuitif et presque naturel, est lié en réalité aux hypothèses simplificatrices appliquées ici au gaz d'électrons (gaz parfait classique avec $\tau(\varepsilon) = \text{cte.}$).

D. Commentaires

Après un calcul des conductivités électrique et thermique d'un conducteur métallique, il est naturel de tester la loi de Wiedmann-Franz. On calcule donc

$$\mathcal{L} = \frac{\kappa/T}{\sigma} = \frac{5}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \simeq 1,86 \times 10^{-8} \text{ W.}\Omega/\text{K}^2, \quad (29)$$

à comparer avec un succès appréciable à la valeur expérimentale, de l'ordre de 2 à $2,2 \times 10^{-8} \text{ W.}\Omega/\text{K}^2$.

Concernant l'entropie transportée, il faut d'abord remarquer que la statistique classique suppose $n\lambda^3 \ll 1$ (critère de non-dégénérescence). D'après (27), on a donc forcément ici $s_t > 0$, contrairement à ce qui est observé. Seule la prise en compte de la nature quantique des porteurs de charge peut rendre compte des mesures expérimentales.

III. AUTRES CAS : CHAMP MAGNÉTIQUE, RÉGIME VARIABLE

A. Calcul de l'effet Hall

L'effet Hall est l'effet au premier ordre en champ magnétique dans la conduction électrique. Pour simplifier, on se place encore en régime permanent et on ne raisonne que par rapport à l'affinité \vec{E}^* en choisissant une température uniforme ($\vec{\nabla}T = 0$). Mais on rétablit le champ magnétique \vec{B} : il convient donc de reprendre les calculs avec la fonction $g = g^{(0)} + g_1$, en tenant compte de l'expression complète de la force exercée sur une charge, $\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$.

Rappelons que la ligne directrice du calcul est de chercher les termes linéaires par rapport aux affinités dans les développements de $\mathcal{D}(g) = \mathcal{D}(g^{(0)}) + \mathcal{D}(g_1)$. D'après (13), on a

$$\mathcal{D}(g^{(0)}) = \vec{v} \cdot \frac{\partial g^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial g^{(0)}}{\partial \vec{p}} = \frac{1}{k_B T} \left[\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \mu + e \vec{v} \cdot (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \right] g^{(0)} = \frac{e}{k_B T} \vec{v} \cdot \vec{E}^* g^{(0)}, \quad (30)$$

le terme en $\vec{v} \wedge \vec{B}$ disparaissant en raison du produit mixte. Puis

$$\mathcal{D}(g_1) = \vec{v} \cdot \frac{\partial g_1}{\partial \vec{r}} - e (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \cdot \frac{\partial g_1}{\partial \vec{p}}.$$

Par rapport au cas sans champ magnétique, il subsiste ici *a priori* un terme du premier ordre par rapport aux affinités, proportionnel à \vec{B} qui n'est pas une affinité : on garde

$$\mathcal{D}(g_1) = -e (\vec{v} \wedge \vec{B}) \cdot \frac{\partial g_1}{\partial \vec{p}}. \quad (31)$$

D'après (14), l'équation vérifiée par g_1 est donc

$$g_1 + e \tau (\vec{v} \wedge \vec{B}) \cdot \frac{\partial g_1}{\partial \vec{p}} = -\frac{e \tau}{k_B T} \vec{v} \cdot \vec{E}^* g^{(0)}. \quad (32)$$

Pour aborder la résolution de cette équation, il faut forcément préciser la dépendance en énergie $\varepsilon = \vec{p}^2/2m$ du temps de collision τ . Comme précédemment, nous faisons l'hypothèse que $\tau = \text{cste}$. L'idée est alors de chercher g_1 de la même forme (16) que f_1 , à savoir

$$g_1 = -\frac{e \tau}{k_B T} \vec{v} \cdot \vec{C} g^{(0)},$$

avec \vec{C} du premier ordre en l'affinité \vec{E}^* , mais fonction de \vec{B} . En substituant cette forme dans (32), il vient

$$\vec{E}^* = \vec{C} + \vec{\omega}_C \tau \wedge \vec{C}, \quad \text{avec} \quad \vec{\omega}_C = -\frac{e \vec{B}}{m} \quad (33)$$

qui permet de calculer \vec{C} . Le vecteur $\vec{\omega}_C$ est le vecteur de pulsation cyclotron. Les expressions de f_1 et g_1 étant similaires lorsqu'on substitue \vec{E}^* par \vec{C} , il est inutile de refaire les calculs : la relation (3) doit mener à $\vec{j} = \sigma \vec{C}$, où σ est donnée par (23). On a donc $\vec{C} = \rho \vec{j}$, avec $\rho = 1/\sigma$, ou encore, avec (33),

$$\vec{E}^* = \rho (\vec{j} + \vec{\omega}_C \tau \wedge \vec{j}) = \rho \vec{j} - R_H \vec{j} \wedge \vec{B} \quad \text{avec} \quad R_H = -\frac{e \tau}{m} \rho = -\frac{1}{ne}. \quad (34)$$

Comme pour la conductivité électrique σ , on retrouve pour la constante de Hall R_H le même résultat que celui du modèle de Drude.

B. Régime sinusoïdal forcé

On se place en régime sinusoïdal forcé à la pulsation ω . Cherchons l'expression de la conductivité électrique $\sigma(\omega)$ en l'absence de champ magnétique, en prenant ici aussi $\vec{\nabla} T = 0$. Oubliant le régime transitoire, la fonction f_1 doit être proportionnelle à $\Re(e^{i\omega t})$. En notation complexe, on a donc

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f_1}{\partial t} = i\omega f_1.$$

Il suffit de tenir compte de ce terme supplémentaire dans les calculs précédents. Il est facile de vérifier que, compte tenu des hypothèses retenues, la fonction complexe f_1 est donnée par

$$f_1 = -\frac{1}{1 + i\omega \tau} \frac{e \tau}{k_B T} \vec{v} \cdot \vec{E}^* f^{(0)}. \quad (35)$$

Le facteur complexe se répercute dans l'expression de la conductivité

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{3k_B T} \left\langle \frac{\tau v^2}{1 + i\omega \tau} \right\rangle. \quad (36)$$

Si $\tau = \text{cste}$, on retrouve à nouveau le résultat du modèle de Drude,

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{1 + i\omega \tau} \frac{ne^2 \tau}{m}. \quad (37)$$

Théorie statistique du transport dans les fluides

Dans ce chapitre, nous montrons comment on peut calculer les coefficients cinétiques dans un fluide en utilisant l'équation de Boltzmann dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation. Comme en thermodynamique, on choisit un fluide homogène, isotrope, et on se place en coordonnées eulériennes. D'un point de vue microscopique, le fluide est formé de particules ponctuelles de masse m .

I. EXPRESSION STATISTIQUE DES BILANS

A. Rappels

Rappelons d'abord les résultats obtenus en thermodynamique. Dans un fluide, il faut distinguer les densités de flux total, diffusif et convectif : si x désigne une grandeur par unité de masse, sa densité de flux total s'écrit

$$\vec{J}_X^{\text{tot}} = \vec{J}_X + \rho x \langle \vec{v} \rangle, \quad (1)$$

où \vec{J}_X est sa densité de flux diffusif, $\rho x \langle \vec{v} \rangle$ sa densité de flux convectif avec ρ la masse volumique et $\langle \vec{v} \rangle$ le champ de vitesse moyen¹. Le bilan de la grandeur x s'écrit

$$\rho \frac{dx}{dt} + \text{div } \vec{J}_X = \sigma_X \quad \text{ou} \quad \frac{\partial(\rho x)}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_X^{\text{tot}} = \sigma_X, \quad (2)$$

où σ_X est taux de production. Le tableau suivant résume les résultats obtenus lorsque x représente les différentes grandeurs mécaniques du fluide.

grandeur	x	\vec{J}_X	σ_X
masse	1	0	0
impulsion	\vec{v}	$-\bar{\sigma}$	$\rho \vec{F}$
énergie totale	$e = u + \frac{1}{2} \langle \vec{v} \rangle^2 + \mathcal{V}$	$\vec{J}_E = \vec{J}_U$	0
énergie interne	u	$\vec{J}_U = \vec{q} - \bar{\sigma} \langle \vec{v} \rangle = \vec{q} + P \langle \vec{v} \rangle - \bar{\sigma}' \langle \vec{v} \rangle$	$-\langle \vec{v} \rangle \cdot \text{div } \bar{\sigma}$
entropie	s	$\vec{J}_S = \frac{\vec{q}}{T}$	$\frac{1}{T} (-\vec{J}_S \cdot \vec{\nabla} T + (\bar{\sigma}' \cdot \vec{\nabla}) \cdot \langle \vec{v} \rangle)$

Dans ce tableau, \vec{q} désigne la densité de flux de chaleur, $\vec{F} = -\vec{\nabla} \mathcal{V}$ la force extérieure moyenne exercée sur le fluide (par unité de masse) qui dérive du potentiel \mathcal{V} et $\bar{\sigma}$ le tenseur des contraintes qui se décompose selon

$$\bar{\sigma}_{ij} = -P \delta_{ij} + \bar{\sigma}'_{ij}, \quad (3)$$

où P est la pression et $\bar{\sigma}'_{ij}$ le tenseur des contraintes visqueuses.

Rappelons maintenant les résultats de la théorie statistique où l'on a introduit la fonction de distribution réduite à une particule $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$. Soit $\varphi(\vec{r}, \vec{p})$ une grandeur associée à une particule, qui a la propriété de se conserver au cours d'une collision. La moyenne $\langle \varphi \rangle(\vec{r}, t)$ est donnée par

$$n(\vec{r}, t) \langle \varphi \rangle(\vec{r}, t) = \int \varphi(\vec{r}, \vec{p}) f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 p. \quad (4)$$

où $n(\vec{r}, t)$ est le nombre de particules par unité de volume. Le bilan sur la grandeur φ s'écrit

$$n \frac{d\langle \varphi \rangle}{dt} + \text{div } \vec{J}_\varphi = \sigma_\varphi \quad \text{ou} \quad \frac{\partial(n\langle \varphi \rangle)}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_\varphi^{\text{tot}} = \sigma_\varphi, \quad (5)$$

avec

$$\begin{aligned} \vec{J}_\varphi^{\text{tot}} &= \vec{J}_\varphi + n \langle \varphi \rangle \langle \vec{v} \rangle, \\ \vec{J}_\varphi &= \int \varphi \vec{v}' f d^3 p, \\ \sigma_\varphi &= \int \left(\vec{v}' \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{r}} + \vec{F}' \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{p}} \right) f d^3 p \end{aligned} \quad (6)$$

1. On notera ici $\langle \vec{v} \rangle$ le champ de vitesse macroscopique du fluide, pour éviter la confusion avec la vitesse microscopique \vec{v} . Les lois macroscopiques de l'écoulement introduites en hydrodynamique doivent toutes être exprimées en fonction de $\langle \vec{v} \rangle(\vec{r}, t)$. En particulier, la dérivée particulaire s'écrit

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} + \langle \vec{v} \rangle \cdot \vec{\nabla} x.$$

avec $\vec{F} = m\vec{\mathcal{F}}$ la force exercée sur une particule² et \vec{v} la vitesse microscopique décomposée selon

$$\vec{v} = \langle \vec{v} \rangle + \vec{v}', \quad (7)$$

\vec{v}' étant la vitesse relative locale. Pour la suite, on va poser $\varepsilon' = \frac{1}{2}m\vec{v}'^2$.

En prenant pour φ les différentes grandeurs associées à une particule qui se conservent au cours d'une collision (masse, impulsion, énergie), on doit retrouver la formulation thermodynamique des bilans et on va ainsi établir les expressions statistiques des flux. On fait correspondre les deux densités par élément de volume que sont $n\varphi$ et ρx , avec $\rho = nm$. Traitons d'abord le cas le plus simple : si on prend $\varphi = m$, on doit retrouver le bilan de masse. On vérifie en effet immédiatement que $\vec{J}_m = 0$, $\sigma_m = 0$, d'où la masse volumique $\rho = nm$ obéit à l'équation attendue

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \langle \vec{v} \rangle) = 0. \quad (8)$$

B. Bilan d'impulsion : expression du tenseur des contraintes

En prenant $\varphi = m\vec{v} = \vec{p}$, on doit retrouver le bilan d'impulsion ($x = \vec{v}$). Calculons d'abord le flux, à savoir l'opposé du tenseur des contraintes : en notations tensorielles,

$$\bar{\sigma}_{ij} = - \int m v_i v_j' f d^3 p = - m \langle v_i \rangle \int v_j' f d^3 p - m \int v_i' v_j' f d^3 p.$$

On a fait apparaître la vitesse relative locale \vec{v}' et la première intégrale du dernier membre est ainsi nulle par définition de la vitesse moyenne. Le tenseur des contraintes reçoit donc l'expression

$$\bar{\sigma}_{ij} = - m \int v_i' v_j' f d^3 p = - nm \langle v_i' v_j' \rangle \implies \bar{\sigma} = - nm \langle \vec{v}' : \vec{v}' \rangle. \quad (9)$$

On peut retrouver aussi l'expression du taux de production en terme de force.

C. Bilan d'énergie : expression du flux de chaleur

L'énergie totale d'une particule est $\varphi = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 + V(\vec{r})$.³ Au niveau microscopique, il n'y a en effet pas d'énergie interne. Mais calculons la valeur moyenne, en faisant apparaître la vitesse relative locale \vec{v}' :

$$\begin{aligned} \rho e &= n \langle \varphi \rangle = \int \left(\frac{1}{2} m (\langle \vec{v} \rangle + \vec{v}')^2 + V(\vec{r}) \right) f d^3 p \\ &= \int \left(\frac{1}{2} m \langle \vec{v} \rangle^2 + m \langle \vec{v} \rangle \cdot \vec{v}' + \frac{1}{2} m \vec{v}'^2 \right) f d^3 p + nV(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{2} nm \langle \vec{v} \rangle^2 + \rho u + nV(\vec{r}), \end{aligned}$$

la valeur moyenne du terme croisé étant nulle, et en ayant ainsi exprimé l'énergie interne u par unité de masse introduite en thermodynamique selon

$$\rho u = nm u = \frac{1}{2} m \int \vec{v}'^2 f d^3 p = \frac{1}{2} nm \langle \vec{v}'^2 \rangle \implies \rho u = n \langle \varepsilon' \rangle. \quad (10)$$

On vérifie que le taux de production d'énergie totale est nulle : comme $\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial V}{\partial \vec{r}} = -\vec{F}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{p}} = \vec{v}$,

$$\sigma_\varphi = \int (-\vec{v} \cdot \vec{F} + \vec{F} \cdot \vec{v}) f d^3 p = 0.$$

Il reste à calculer la densité de flux convectif d'énergie totale. Comme précédemment, on fait apparaître la vitesse relative locale \vec{v}' :

$$\begin{aligned} \vec{J}_\varphi &= \vec{J}_E = \vec{J}_U = \int \left(\frac{1}{2} m (\langle \vec{v} \rangle + \vec{v}')^2 + V(\vec{r}) \right) \vec{v}' f d^3 p \\ &= \int \left(\frac{1}{2} m \langle \vec{v} \rangle^2 + m \langle \vec{v} \rangle \cdot \vec{v}' + \frac{1}{2} m \vec{v}'^2 \right) \vec{v}' f d^3 p \\ &= -\bar{\sigma} \langle \vec{v} \rangle + \vec{q}, \end{aligned}$$

2. La force \vec{F} est supposée ne pas dépendre pas de la vitesse, et vaut donc sa propre moyenne : on a donc $\vec{\mathcal{F}} = \frac{\langle \vec{F} \rangle}{m} = \frac{\vec{F}}{m}$.

3. L'énergie totale ainsi exprimée se conserve au cours d'une collision, parce qu'on fait intervenir l'énergie d'interaction dans le terme de collision de l'équation de Boltzmann.

la valeur moyenne du premier terme étant nulle, et en ayant ainsi exprimé la densité de flux de chaleur selon

$$\vec{q} = \frac{1}{2}m \int \vec{v}'^2 \vec{v}' f d^3p = \frac{1}{2}nm \langle \vec{v}'^2 \vec{v}' \rangle = n \langle \varepsilon' \vec{v}' \rangle. \quad (11)$$

Les expressions obtenues pour l'énergie interne u et le flux de chaleur \vec{q} font donc intervenir des moyennes de la vitesse relative locale. Ce résultat est logique puisque, comme cette vitesse est celle des particules dans le repère local des éléments du fluide, elle ne relève que de l'agitation thermique.

II. CALCULS À L'ÉQUILIBRE

A. Fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann

Dans la théorie de Boltzmann, les interactions entre les particules sont entièrement prises en compte dans le terme de collision. Or, puisque le rôle des collisions est limité à la relaxation vers l'équilibre, celles-ci ne jouent plus aucun rôle dans le comportement macroscopique du fluide lorsque celui-ci est parvenu à l'équilibre. Dans cette situation, le fluide est assimilable à un gaz parfait monoatomique. La distribution $f = f_0$ est donc la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f_0(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{n(\vec{r})}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\vec{p} - m\langle \vec{v} \rangle)^2}{2mk_B T}\right] = \frac{n(\vec{r})}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{\varepsilon'(\vec{r}, \vec{p})}{k_B T}\right], \quad (12)$$

dans laquelle $n(\vec{r}) \propto e^{-V(\vec{r})/k_B T}$ est la densité locale de particules.⁴

On aura besoin, lors les calculs de coefficients cinétiques, des moyennes à l'équilibre de différentes puissances de la vitesse relative. Nous donnons ci-dessous les résultats qui seront utiles par la suite.

n	1	2	3	4	5	6
$\langle v^n \rangle$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2}$	$3 \frac{k_B T}{m}$	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{3/2}$	$15 \left(\frac{k_B T}{m}\right)^2$	$\frac{12}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{5/2}$	$105 \left(\frac{k_B T}{m}\right)^3$

Par exemple, on peut déjà calculer l'énergie interne. Comme attendu pour un fluide supposé monoatomique, on retrouve le résultat du théorème d'équipartition :

$$mu = \langle \varepsilon' \rangle = \frac{1}{2}m \langle v'^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T. \quad (13)$$

B. Calculs des flux

Le calcul du tenseur des contraintes est simple :

$$\sigma_{ij} = -m \int v'_i v'_j f_0 d^3p = -\frac{1}{3}m \delta_{ij} \int \vec{v}'^2 f_0 d^3p = -\frac{1}{3}nm \langle v'^2 \rangle \delta_{ij} = -nk_B T \delta_{ij} = -P \delta_{ij}, \quad (14)$$

car $P = nk_B T$ dans un gaz parfait. Comme attendu, on obtient donc que le tenseur des contraintes visqueuses est nul. Par ailleurs, l'intégrale représentant le flux de chaleur est également nulle, par symétrie.

En intégrant ces résultats dans les équations bilans, on doit retrouver le comportement d'un fluide dans un écoulement sans dissipation. Sans surprise, le bilan d'impulsion redonne l'équation d'Euler

$$\rho \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = \rho \vec{F} - \vec{\nabla} P. \quad (15)$$

Le bilan d'énergie interne est moins évident : après simplifications, on obtient

$$\frac{3}{2}nk_B \frac{dT}{dt} = -P \operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle = -nk_B T \operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle \implies \frac{3}{2} \frac{dT}{dt} = -T \operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle.$$

Cette équation reçoit une interprétation si on invoque la conservation de la masse sous la forme $n \operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle = -\frac{dn}{dt}$:

$$\frac{3}{2}n \frac{dT}{dt} - T \frac{dn}{dt} = 0 \implies \frac{d}{dt} \left(\frac{T^{3/2}}{n} \right) = 0 \implies \frac{T^{3/2}}{n} = \text{cste.}$$

On reconnaît la loi de Laplace. En effet, pour une transformation adiabatique et réversible d'un gaz parfait, la loi de Laplace appliquée à un élément de masse fixé dm , de volume $d^3r \propto 1/n$, peut s'écrire $T/n^{\gamma-1} = \text{cste}$, où γ est le rapport des capacités calorifiques à pression et volume constants, ici $\gamma = 5/3$ (gaz monoatomique). À l'équilibre, la température dans le fluide est uniforme, mais elle peut varier si celui-ci se comprime ou se dilate, en respectant les critères de la réversibilité. En d'autres termes, l'équation de la chaleur à l'équilibre est la loi de Laplace.

4. Il n'est pas opportun d'introduire le potentiel chimique μ des particules (comme nous l'avons fait dans les conducteurs). Il ne s'agirait ici que d'un changement de variable, lequel amènerait un terme en $\vec{\nabla} \mu$ (au lieu de $\vec{\nabla} T$ et $\vec{\nabla} n$), terme évoquant une diffusion. Or notre fluide est constitué d'un seul type de particules, il ne peut donc pas être le siège de phénomène de diffusion.

III. CALCULS EN DEHORS DE L'ÉQUILIBRE

A. Calcul de la fonction de distribution

En situation de déséquilibre, on cherche la solution de l'équation de Boltzmann sous la forme $f = f^{(0)} + f_1$, où $f^{(0)}$ est la fonction de distribution de l'équilibre local donnée par

$$f^{(0)}(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{n(\vec{r}, t)}{(2\pi m k_B T(\vec{r}, t))^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon'(\vec{r}, \vec{p}, t)}{k_B T(\vec{r}, t)}\right), \quad (16)$$

expression dans laquelle la densité $n(\vec{r}, t)$, la température $T(\vec{r}, t)$ et la vitesse moyenne $\langle \vec{v} \rangle(\vec{r}, t)$ (contenue dans ε') n'ont plus leurs valeurs d'équilibre. Dans l'approximation du temps de relaxation, l'équation de Boltzmann s'écrit

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}}}_{\mathcal{D}(f)} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \implies f_1 = -\tau \mathcal{D}(f), \quad (17)$$

où $\mathcal{D}(f)$ est l'opérateur de dérive. Le principe du calcul est de chercher la perturbation f_1 au premier ordre par rapports aux affinités. Or ces affinités sont les gradients de la température et de la vitesse : elles apparaissent déjà au premier ordre dans $\mathcal{D}(f^{(0)})$, donc au second ordre dans $\mathcal{D}(f_1)$, de sorte qu'on garde seulement

$$f_1 = -\tau \mathcal{D}(f^{(0)}). \quad (18)$$

Il est maintenant utile de transformer l'opérateur de dérive en décomposant la vitesse selon $\vec{v} = \langle \vec{v} \rangle + \vec{v}'$ et en regroupant les termes pour former la dérivée particulaire :

$$\mathcal{D}(f^{(0)}) = \underbrace{\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \langle \vec{v} \rangle \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}}}_{\text{dérivée particulaire}} + \vec{v}' \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}} = \frac{df^{(0)}}{dt} + \vec{v}' \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}}. \quad (19)$$

En utilisant (16), on peut déjà exprimer

$$\frac{df^{(0)}}{dt} = \left[\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} + \frac{1}{T} \left(\frac{\varepsilon'}{k_B T} - \frac{3}{2} \right) \frac{dT}{dt} + \frac{m \vec{v}'}{k_B T} \cdot \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} \right] f^{(0)}.$$

À ce niveau, les trois dérivées particulières des grandeurs n , T et $\langle \vec{v} \rangle$ peuvent s'exprimer en fonction des lois de conservation locales. Ces lois font intervenir des flux (par exemple $-\sigma_{ij}$), lesquels contiennent des termes d'ordre zéro ($P\delta_{ij}$) et des termes d'ordre un ($-\sigma'_{ij}$). Pour rester au premier ordre dans $\mathcal{D}(f^{(0)})$, on se limite à l'ordre zéro des flux, c'est-à-dire qu'on utilise les lois obtenues à l'équilibre en II.B,⁵ à savoir

$$\frac{dn}{dt} = -n \operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle, \quad \frac{dT}{dt} = -\frac{2}{3} T \operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle, \quad m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = \vec{F} - \frac{\vec{\nabla} P}{n} = \vec{F} - k_B T \left(\frac{\vec{\nabla} n}{n} + \frac{\vec{\nabla} T}{T} \right).$$

On obtient alors, après une simplification,

$$\frac{df^{(0)}}{dt} = \left[-\frac{2}{3} \frac{\varepsilon'}{k_B T} \operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle + \vec{v}' \cdot \left(\frac{\vec{F}}{k_B T} - \frac{\vec{\nabla} n}{n} - \frac{\vec{\nabla} T}{T} \right) \right] f^{(0)}. \quad (20a)$$

Par ailleurs on calcule

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} = \left[\frac{\vec{\nabla} n}{n} + \frac{1}{T} \left(\frac{\varepsilon'}{k_B T} - \frac{3}{2} \right) \vec{\nabla} T - \frac{\vec{\nabla} \varepsilon'}{k_B T} \right] f^{(0)}, \quad (20b)$$

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}} = -\frac{\vec{v}'}{k_B T} f^{(0)}. \quad (20c)$$

En rassemblant tous ces résultats (20) dans (19), on obtient, après d'autres simplifications,

$$\mathcal{D}(f^{(0)}) = \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\varepsilon'}{k_B T} - \frac{5}{2} \right) \vec{v}' \cdot \vec{\nabla} T - \frac{1}{k_B T} \left(\vec{v}' \cdot \vec{\nabla} \varepsilon' + \frac{2}{3} \varepsilon' \operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle \right) \right] f^{(0)}. \quad (21)$$

La force appliquée et le gradient de la densité ont disparu de l'expression du terme de dérive, ce qui est un résultat attendu, puisqu'il n'y a pas de diffusion dans un liquide constitué comme ici d'un seul type de particules. En revanche,

5. Toutes les approximations de ce développement sont en réalité très subtiles. Les justifications précises relèvent d'une approche systématique qu'on trouve sous le nom de développement de Chapman-Enskog.

conformément à la présence de viscosité, il apparaît les gradients des composantes de la vitesse moyenne. Précisons ces termes : ε' dépend de \vec{r} au travers de la vitesse moyenne $\langle \vec{v} \rangle$, donc

$$\vec{v}' \cdot \vec{\nabla} \varepsilon' = \frac{1}{2} m v'_i v'_j \partial_i [(v_j - \langle v_j \rangle)(v_j - \langle v_j \rangle)] = -m v'_i v'_j \partial_i \langle v_j \rangle = -\frac{1}{2} m v'_i v'_j (\partial_i \langle v_j \rangle + \partial_j \langle v_i \rangle)$$

En écrivant aussi $\varepsilon' = \frac{1}{2} m v'_i v'_j \delta_{ij}$, on obtient le terme de dérive et, finalement la fonction f_1 sous la forme

$$f_1 = -\tau \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\varepsilon'}{k_B T} - \frac{5}{2} \right) \vec{v}' \cdot \vec{\nabla} T + \frac{m}{k_B T} \Lambda_{ij} v'_i v'_j \right] f^{(0)}, \quad (22)$$

avec

$$\Lambda_{ij} = \frac{1}{2} \left(\partial_i \langle v_j \rangle + \partial_j \langle v_i \rangle - \frac{2}{3} \delta_{ij} \operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle \right).$$

On retrouve donc les affinités attendues : le gradient de la température, en facteur de $v'_i v'_j$ la première affinité tensorielle $\bar{\Lambda}$ introduite pour caractériser l'équilibre du champ de vitesse, la deuxième affinité scalaire $\operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle$ étant absente.

B. Calcul des coefficients cinétiques

Les trois coefficients cinétiques introduits en thermodynamique du transport dans le fluide sont la conduction thermique κ , la première et la seconde viscosité, η et ζ . On peut calculer chacun de ces coefficients en ne retenant, dans l'expression de f_1 , que l'affinité correspondante, le terme complémentaire étant nul par symétrie (il n'y a pas de coefficient cinétique croisé).

- La conductivité thermique est obtenue en exprimant la densité de flux de chaleur selon (11), et en remarquant qu'il ne subsiste que le terme en $\vec{\nabla} T$:

$$\vec{q} = n \langle \varepsilon' \vec{v}' \rangle = \int \varepsilon' \vec{v}' f_1 d^3 p = -\frac{1}{T} \int \tau \varepsilon' \vec{v}' \left(\frac{\varepsilon'}{k_B T} - \frac{5}{2} \right) \vec{v}' \cdot \vec{\nabla} T f^{(0)} d^3 p = -\kappa \vec{\nabla} T$$

avec

$$\kappa = \frac{2n}{3mT} \left\langle \tau \varepsilon'^2 \left(\frac{\varepsilon'}{k_B T} - \frac{5}{2} \right) \right\rangle. \quad (23)$$

Si on suppose que le temps de collision est indépendant de l'énergie, la moyenne s'exprime à l'aide des résultats du tableau donné en II.A, et on obtient

$$\kappa = \frac{5}{2} \frac{n \tau k_B^2 T}{m}. \quad (24)$$

- Le coefficient de seconde viscosité est simple, puisque son affinité $\operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle$ ne figure pas dans f_1 :

$$\zeta = 0. \quad (25)$$

Le coefficient de première viscosité se calcule en exprimant le tenseur des contraintes visqueuses, lequel d'après (3) et (14) n'implique que la fonction f_1 :

$$\sigma'_{ij} = -m \int v'_i v'_j f_1 d^3 p = \frac{m^2}{k_B T} \int \tau v'_i v'_j v'_\ell v'_m \Lambda_{\ell m} f^{(0)} d^3 p.$$

D'après la structure du terme entre parenthèses, toutes les contributions $\ell = m$ sont nulles (tenseur de trace nulle). Par suite, pour que l'intégrale soit non nulle, il faut que $(i, j) = (\ell, m)$ ou (m, ℓ) avec $\ell \neq m$, donc aussi $i \neq j$. On trouve donc $\sigma'_{ij} = 2\eta \Lambda_{ij}$ avec avec

$$\eta = \frac{nm^2}{k_B T} \langle \tau v_x'^2 v_y'^2 \rangle. \quad (26)$$

À nouveau, si on suppose que le temps de collision est indépendant de l'énergie, la moyenne s'exprime en s'inspirant des résultats du tableau donné en II.A, et on obtient après quelques développements

$$\eta = n \tau k_B T. \quad (27)$$

C. Commentaires

Le résultat le plus marquant est l'annulation du coefficient de seconde viscosité ζ , conséquence de l'absence de son affinité $\operatorname{div} \vec{v}$ dans la fonction de distribution perturbée f_1 . Comme on peut facilement s'en convaincre en relisant le calcul menant à (22), ce résultat est lui-même la conséquence de l'hypothèse d'un gaz monoatomique (le terme en $\varepsilon' \operatorname{div} \vec{v}$ a été inclus dans l'affinité de la première viscosité). Pour un gaz polyatomique, les calculs sont beaucoup plus compliqués, mais on trouve $\zeta \neq 0$.

La formule du coefficient de première viscosité avait été obtenue pour la première fois par Maxwell en 1860, à l'aide d'arguments de théorie cinétique. Dans cette théorie, pour préciser la dépendance en température, on exprime le temps de collision sous la forme $\tau = \ell / \langle v' \rangle$, avec $\ell = 1 / \sqrt{2} n \sigma$ la longueur de libre parcours moyen (σ la section efficace de collision, qui ne dépend que la géométrie des particules) et $\langle v' \rangle$ la vitesse moyenne d'agitation microscopique (donnée dans le tableau du II.A). On obtient alors, avec (27),

$$\eta = \frac{\sqrt{\pi m k_B T}}{4\sigma} \propto \sqrt{T}. \quad (28)$$

La loi en \sqrt{T} est à peu près vérifiée par l'expérience : dans les gaz rares, on mesure $\eta \propto T^\alpha$ avec $0,5 \lesssim \alpha \lesssim 0,65$. De plus, à une température donnée, on prévoit que le coefficient de viscosité est indépendant de la densité du gaz (ou de sa pression). Ce résultat, contraire à l'intuition immédiate, a été vérifié expérimentalement pour des gaz peu denses, ce qui a contribué à l'époque de Maxwell au succès de la théorie cinétique. Dans la théorie de Boltzmann exposée ici, l'expression de la viscosité est identique ; donc, dans une première approche, les conclusions pourraient être les mêmes. Mais, en regardant de plus près, la forme retenue pour le temps de collision en théorie cinétique conduit à écrire $\tau \propto 1 / \sqrt{\varepsilon'}$, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse $\tau = \text{cste}$ qui a été retenue pour simplifier le calcul de (26). Pour être cohérent, dans la théorie de Boltzmann, il faut calculer le temps de collision à l'aide d'une expression détaillée de l'intégrale de collision. Dans un modèle de sphères dures auquel on ajoute une faible interaction attractive, on obtient

$$\eta \propto \frac{\sqrt{T}}{1 + \frac{\beta}{T}} \quad (29)$$

(loi de Sutherland, 1893), résultat vérifié assez précisément par l'expérience.

Enfin, pour la conduction thermique, on note que la dépendance en température, pilotée par le terme $n\tau k_B T$, doit être la même que celle de la viscosité. On forme la grandeur sans dimension

$$\mathcal{E} = \frac{\kappa}{\eta c_V}, \quad (30)$$

appelée constante d'Eucken, où c_V est la capacité calorifique par unité de masse à volume constant, c'est-à-dire ici telle que $m c_V = \frac{3}{2} k_B$. Expérimentalement, dans les gaz monoatomiques, on mesure $\mathcal{E} \simeq 2,4$ à $2,6$. Avec (24) et (27), on trouve $\mathcal{E} = \frac{5}{3} \simeq 1,67$. Là aussi, le résultat est meilleur si on revient sur l'hypothèse simplificatrice $\tau = \text{cste}$: dans un gaz de sphères dures, un calcul plus précis fournit $\mathcal{E} = \frac{5}{2} = 2,5$, en très bon accord avec l'expérience.