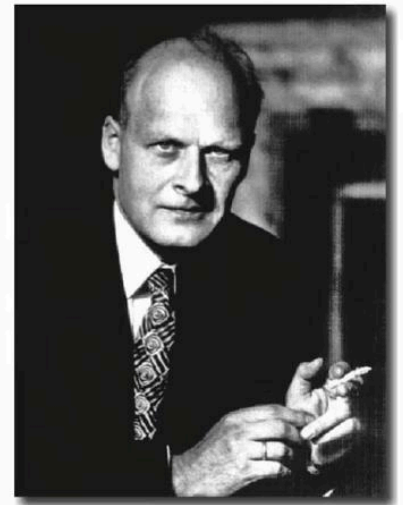


Thermodynamique

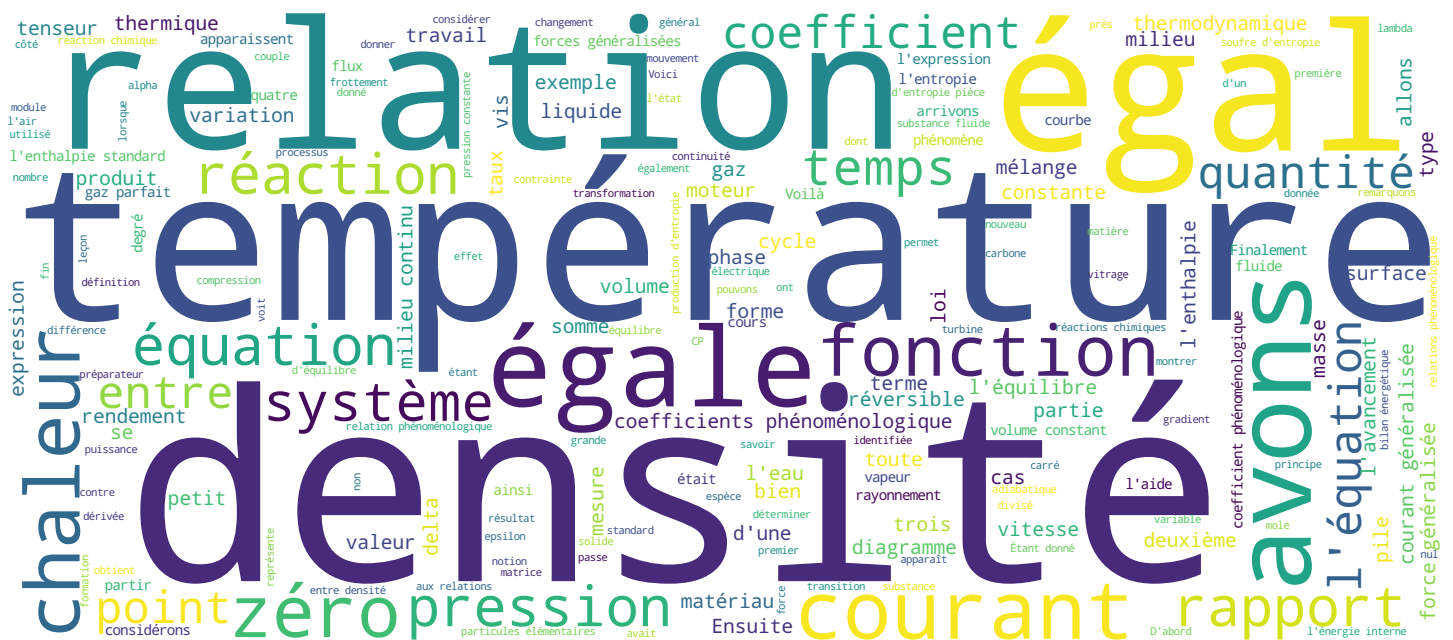
Relations phénoménologiques linéaires



Prof. Miltiadis Papalexandris



Lars Onsager



Search MOOC



Video



Relations phénoménologiques linéaires



- Introduction à la notion des densités de courant et des forces généralisées
- Relations phénoménologiques linéaires entre densités de courant et forces
- Principe de Curie
- Restriction sur le signe
- Relations de réciprocité d'Onsager
- Exemple : mélange des r substances

Thermodynamique

Bonjour et bienvenue aux cours de thermodynamique dans la présentation précédente. Nous avons réalisé le bilan énergétique local du milieu continu et nous avons obtenu une relation pour la densité de source d'entropie du milieu dans cette partie du cours. Nous élaborons plus sur cette relation et de plus, à l'aide de cette relation, nous établirons un formalisme thermodynamique pour l'étude de processus en équilibre. La structure de notre présentation est la suivante. D'abord, nous introduisons la notion de densité de courant et de forces généralisées. Ensuite, nous délivrons des relations phénoménologiques linéaires entre densité de courant et force généralisée, et nous verrons que cette relation soit soumise à certaines contraintes. Cette contrainte sont exprimées par le principe de Curie, par la restriction sous symétrie et par les relations de réciprocité de Onsager. Finalement, nous appliquerons ce formalisme thermodynamique à un milieu continu qui est constitué de substances fluides.

Notes

Summary



0m 05s

- Rappelons la relation pour π_s de la leçon précédente :

$$\pi_s = \frac{1}{T} \left\{ \sum_{a=1}^n \omega_a \mathcal{A}_a + \tau^{\text{fr}} \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j}_s (-\nabla T) - \sum_{A=1}^r \mathbf{j}_A \cdot (\nabla \mu_A + q_A \nabla \varphi) + \tau_d^{\text{fr}} : \hat{\nabla} \mathbf{v} \right\} \geq 0.$$

- En général, la densité de source d'entropie peut s'écrire sous la forme :

$$\pi_s = \frac{1}{T} \left\{ \sum_i j_i F_i + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{F}_{\alpha} + \sum_{\mathbf{x}} \mathbf{J}_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{F}_{\mathbf{x}} \right\} \geq 0, \quad (1)$$

Thermodynamique

D'abord, nous rappelons la relation pour la densité de source d'entropie, pièce que nous avons dérivée de la précédente. D'abord, nous l'appelons la relation pour la densité de source d'entropie, pièce d'un mélange d'air jouxtant celui que nous avons dérivé dans la leçon précédente. Nous observons que la densité de source d'entropie s'exprime comme une somme de produits. De plus, chaque produit qui apparaît dans cette relation exprime le taux de production d'entropie au sein du système dû à un processus irréversible spécifique. Par exemple, ces termes expriment le taux de production d'entropie au sein du système dû aux réactions chimiques. Ce terme exprime le taux de production d'entropie du milieu due à la pression visqueuse. Ce terme exprime le taux de production d'entropie due à la diffusion thermique, etc En général, pour un milieu continu, la densité de source d'entropie peut s'exprimer sous la forme suivante. Elle s'exprime sous la forme d'une somme de produit. Les quantités qui apparaissent dans ces produits sont classées dans deux catégories. Les quantités de la première catégorie sont identifiées comme les densités de courant généralisées. Pour un mélange de substances fluides.

Notes

Summary



1m 08s

- Rappelons la relation pour π_s de la leçon précédente :

$$\pi_s = \frac{1}{T} \left\{ \sum_{a=1}^n \omega_a \mathcal{A}_a + \tau^{\text{fr}} \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j}_s (-\nabla T) - \sum_{A=1}^r \mathbf{j}_A \cdot (\nabla \mu_A + q_A \nabla \varphi) + \boldsymbol{\tau}_d^{\text{fr}} : \hat{\nabla} \mathbf{v} \right\} \geq 0.$$

- En général, la densité de source d'entropie peut s'écrire sous la forme :

$$\pi_s = \frac{1}{T} \left\{ \sum_i j_i F_i + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{F}_{\alpha} + \sum_{\mathbf{x}} \mathbf{J}_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{F}_{\mathbf{x}} \right\} \geq 0, \quad (1)$$

- j_i, F_i : densités de courant et forces généralisées scalaires,
- $\mathbf{j}_{\alpha}, \mathbf{F}_{\alpha}$: densités de courant et forces généralisées vectorielles,
- $\mathbf{J}_{\mathbf{x}}, \mathbf{F}_{\mathbf{x}}$: densités de courant et forces généralisées tensorielles.

Thermodynamique

Cette quantité sont. Méthode, la réaction chimique, la pression puisque la densité de courant d'entropie, le densité de courant de substance chimique et la partie catholique du tenseur de frottement. Les quantités de la deuxième catégorie sont identifiées comme de forces généralisées pour un mélange de substances fluides. Cette quantité sont les affinités des réactions chimiques ainsi que des thèmes qui impliquent des clients de son état thermodynamique. De plus, les densités de courant généralisées et le fond généralisé sont classés selon leur ordre tensoriel. Nous avons alors j et f_i qui représentent respectivement les densités de courant et forces généralisées scalaires G_{α} et f_{α} qui représentent respectivement les densités de courant. Un force généralisée avec l et nous avons finalement \mathbf{X} et $\mathbf{F}_{\mathbf{X}}$ qui représentent respectivement le densité de courant et force généralisée tensorielle.

Notes

Summary



Relations phénoménologiques linéaires

- A l'équilibre, les valeurs de toutes les densités de courant et de toutes les forces sont égales à zéro : $j_i^{\text{eq}} = 0$, $F_i^{\text{eq}} = 0$ etc.
- Nous considérons que les densités de courant généralisées sont des fonctions des forces généralisées : $j_i = j_i(F_j, \mathbf{F}_\alpha, F_x)$ etc.
- Nous développons ces fonctions en série de Taylor au voisinage d'un état d'équilibre, en approximant au 1er ordre :

$$j_i = j_i^{\text{eq}} + \sum_j \left(\frac{\partial j_i}{\partial F_j} \right)^{\text{eq}} (F_j - F_j^{\text{eq}}) + \dots$$

$$+ \sum_\alpha \left(\frac{\partial j_i}{\partial \mathbf{F}_\alpha} \right)^{\text{eq}} (\mathbf{F}_\alpha - \mathbf{F}_\alpha^{\text{eq}}) + \dots + \sum_x \left(\frac{\partial j_i}{\partial F_x} \right)^{\text{eq}} (F_x - F_x^{\text{eq}}) + \dots,$$

Thermodynamique

Nous remarquons qu'à l'équilibre, le de toutes les densités de courant de toutes les fonctions est égale à zéro. Nous avons alors quasi à l'équilibre nul, f i à l'équilibre et nul etc. De cette manière, la densité de choc d'entropie du milieu est égale à zéro à l'équilibre. Maintenant, nous considérons que les densités de courant généralisées sont deux fonctions de force généralisées. Selon ce point de vue, le font que généralisées induisent de courant généralisés. Nous avons alors des relations de ce type de fonctions de ce type. Maintenant, nous développons ces fonctions en série de Taylor au voisinage d'un état d'équilibre et en un premier ordre. Nous arrivons alors aux relations de ce type. Maintenant, nous remarquons que vu que les valeurs de toutes les densités de courant de toutes les fonctions est égale à zéro à l'équilibre, alors ce terme, c'est à dire ce terme ainsi que ces termes sont tous égaux à zéro.

Notes

Summary



3m 36s

Relations phénoménologiques linéaires

- Nous arrivons alors aux relations linéaires entre les densités de courant et les forces généralisées :

$$\dot{j}_i = \sum_j L_{ij} F_j + \sum_\alpha L_{i\alpha} \mathbf{F}_\alpha + \sum_x L_{ix} \mathbf{F}_x, \quad (2)$$

- Coefficients phénoménologiques :

$$L_{ij} \equiv \left(\frac{\partial j_i}{\partial F_j} \right)^{\text{eq}}, \quad L_{i\alpha} \equiv \left(\frac{\partial j_i}{\partial \mathbf{F}_\alpha} \right)^{\text{eq}}, \quad L_{ix} \equiv \left(\frac{\partial j_i}{\partial \mathbf{F}_x} \right)^{\text{eq}}. \quad (3)$$

- *Principe de Curie* : Les causes d'un phénomène ne peuvent pas présenter plus de symétrie que les effets qu'ils provoquent.

Thermodynamique

Nous arrivons alors aux relations linéaires entre les densités de courant et les forces généralisées. Nous arrivons à la de ce type. Les coefficients n_j et α_l qui apparaissent dans cette relation sont identifiés comme les coefficients phénoménologiques. Selon les expansions. C'est l'idée que nous avons considéré. Les coefficients phénoménologiques sont définis comme les dérivées partielles des densités de courant généralisées par rapport aux forces généralisées à l'équilibre. Alors est. Confusion phénoménologique coupler une densité de courant et une force généralisée. L'onde tensorielle de coefficients phénoménologiques dépend des ondes tensorielle. La densité de courant de la force qu'il couple. Par exemple, si un coefficient phénoménologiques coupe les densité de courant généralisée scalaire avec une fonction généralisée scalaire, alors cette coefficient est de caractère scalaire. Si un coefficient phénoménologique couplé à une densité de courant généralisée vectorielle avec une force généralisée avec. Alors cette coefficient est un tenseur. Etc. Les coefficients phénoménologiques sont soumises à certaines contraintes. La première contrainte s'exprime par les principes de Curie qui est le suivant.

Notes

Summary



4m 42s

Relations phénoménologiques linéaires

- Nous arrivons alors aux relations linéaires entre les densités de courant et les forces généralisées :

$$j_i = \sum_j L_{ij} F_j + \sum_\alpha L_{i\alpha} \mathbf{F}_\alpha + \sum_x L_{ix} \mathbf{F}_x, \quad (2)$$

- Coefficients phénoménologiques :

$$L_{ij} \equiv \left(\frac{\partial j_i}{\partial F_j} \right)^{\text{eq}}, \quad L_{i\alpha} \equiv \left(\frac{\partial j_i}{\partial \mathbf{F}_\alpha} \right)^{\text{eq}}, \quad L_{ix} \equiv \left(\frac{\partial j_i}{\partial \mathbf{F}_x} \right)^{\text{eq}}. \quad (3)$$

- *Principe de Curie* : Les causes d'un phénomène ne peuvent pas présenter plus de symétrie que les effets qu'ils provoquent.

1. Dans le régime linéaire, les densités de courant et les forces d'ordres tensoriels différents ne sont pas couplées.
2. Pour des systèmes isotropes, les coefficients phénoménologiques sont des scalaires !

Thermodynamique

Les causes d'un phénomène ne peuvent pas présenter plus de symétrie que les effets qu'ils provoquent. Ce principe appliqué aux relations linéaires signifie que dans le régime linéaire, les densités de courant et les forces tensorielle différentes ne sont pas couplées pour des systèmes isotrope. Nous pouvons de montrer cette résultat rigoureusement à l'aide d'un théorème mathématique à l'aide du théorème de représentation des tenseurs. Ils sont trop linéaires. De plus, pour des systèmes isotropes dans le régime linéaire, les coefficients phénoménologiques sont des scalaires.

Notes

Summary



Relations phénoménologiques linéaires

- Nous arrivons aux relations suivantes entre les densités de courant et les forces :

$$j_i = \sum_j L_{ij} F_j, \quad j_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta} F_\beta, \quad J_x = \sum_\beta L_{xy} F_y, \quad (4)$$

- A l'aide de ces relations, la densité de source d'entropie s'écrit sous la forme :

$$\pi_s = \sum_{i,j} L_{ij} F_i F_j + \sum_{\alpha,\beta} (L_{\alpha\beta} F_\alpha) \cdot F_\beta + \sum_{x,y} (L_{xy} F_x) : F_y \geq 0, \quad (5)$$

- *Restriction sur le signe* : la condition $\pi_s \geq 0$ requiert que les matrices des coefficients phénoménologiques, $\{L_{ij}\}$, $\{L_{\alpha\beta}\}$, $\{L_{xy}\}$, soient définies positives :

$$L_{ii} > 0, \quad L_{ii} L_{jj} \geq \frac{1}{4} (L_{ij} + L_{ji})^2, \quad \text{etc.}$$

Thermodynamique

Nous arrivons alors aux relations suivantes entre les densités de courant, les forces généralisées. Nous avons de couplage entre densité de courant et force généralisée scalaire, découplage entre densité de courant et force analysait vectorielle et de couplage entre densité de courant et force analysait tensoriel. À l'aide de ces relations. La densité des chocs d'entropie s'écrit sous la forme suivante. C'est à dire que la densité des sources d'entropie PS s'exprime comme une forme quadratique. Le deuxième principe de thermodynamique impose une contrainte additionnelle au coefficient phénoménologique. Nous avons alors la restriction sous glycine. La condition que Piet soit maintenant négatif requiert que le matrice des coefficients phénoménologiques soit définie positif pour des systèmes isotrope et dans le régime linéaire. Ces conditions sont nécessaires et suffisants pour que la non négativité de la densité de choc d'entropie pièce. Par exemple, selon cette condition, les termes diagonaux de matrice de coefficients phénoménologiques doivent être positifs, etc.

Notes

Summary



6m 38s

Relations de réciprocité d'Onsager

- Onsager a démontré que les matrices de coefficients phénoménologiques sont symétriques.

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}, \quad L_{xy} = L_{yx}. \quad (6)$$

- La symétrie est une conséquence de la *réversibilité microscopique* (invariance vis-à-vis du temps des équations du mouvement à l'échelle microscopique).
- Généralisation de Casimir: désignons par ϵ_i , ϵ_j respectivement les parités des courants F_i et F_j par rapport au temps. Les relations de réciprocité deviennent :

Thermodynamique

Finalement, nous avons encore une contrainte. Cette contrainte s'exprime par les relations de réciprocité dont s'allièrent en 1939 l'argent. Sa guerre a démontré que les matrices des coefficients phénoménologiques sont symétriques. Nous avons alors cette relation de symétrie entre le coefficient phénoménologique. C'est Lolo sa guerre. La symétrie est une conséquence de la réversibilité microscopique, c'est à dire une variance vis à vis du temps des équations du mouvement à l'échelle microscopique. Pour arriver à cette résultat, on n'a guère à considérer des densités de courant généralisées qui s'expriment à l'échelle microscopique par des fonctions qui sont paire vis à vis du temps vis à vis des vitesses des particules élémentaires. Ensuite Casimir généraliser ces résultats en considérant, en plus des densités de courant généralisées qui s'expriment à l'échelle microscopique par des fonctions impaires vis à vis du temps vis à vis des vitesses de particules élémentaires. Nous avons alors la généralisation des Casimir. Dessinons par epsilon i epsilon j respectivement le parité de courants f et F dit par rapport au temps.

Notes

Summary



7m 51s

Relations de réciprocité d'Onsager

- Onsager a démontré que les matrices de coefficients phénoménologiques sont symétriques.

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}, \quad L_{xy} = L_{yx}. \quad (6)$$

- La symétrie est une conséquence de la *réversibilité microscopique* (invariance vis-à-vis du temps des équations du mouvement à l'échelle microscopique).
- Généralisation de Casimir: désignons par ϵ_i , ϵ_j respectivement les parités des courants F_i et F_j par rapport au temps. Les relations de réciprocité deviennent :

$$L_{ij} = \epsilon_i \epsilon_j L_{ji}, \quad L_{\alpha\beta} = \epsilon_\alpha \epsilon_\beta L_{\beta\alpha}, \quad L_{xy} = \epsilon_x \epsilon_y L_{yx}.$$

Thermodynamique

Par exemple, si f est pair par rapport au temps et par rapport aux vitesses de particules élémentaires, alors ϵ_f est égal à 1. Si la densité de courant f est impaire par rapport au temps, alors ϵ_f est égal à -1. Les relations de réciprocité prennent cette forme. Par exemple, nous considérons des coefficients phénoménologiques L_{ij} et L_{ji} . Si ces deux coefficients un couple de densités de courant qui ont le même parité vis à vis du temps vis à vis de vitesses de particules élémentaires, alors ces deux coefficients phénoménologiques obéissent à une relation de symétrie. Si par contre ces deux coefficients un couple de densité de courant de parité différentes a, alors il y aura une relation d'anti symétrie entre ces deux coefficients etc.

Notes

Summary



9m 00s

Mélange des r substances fluides simples et isotropes

$$\pi_s = \frac{1}{T} \left\{ \sum_{a=1}^n \omega_a \mathcal{A}_a + \tau^{\text{fr}} \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j}_s \cdot (-\nabla T) - \sum_{A=1}^r \mathbf{j}_A \cdot (\nabla \mu_A + q_A \nabla \varphi) + \boldsymbol{\tau}_d^{\text{fr}} : \hat{\nabla} \mathbf{v} \right\} \geq 0,$$

densités de courant et forces généralisées

- scalaires :

$$\{j_i\} = \{\omega_1, \dots, \omega_n, \tau^{\text{fr}}\}, \quad \{F_j\} = \{\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{A}_n, \nabla \cdot \mathbf{v}\},$$

- vectorielles :

$$\{\mathbf{j}_\alpha\} = \{\mathbf{j}_s, \mathbf{j}_1, \dots, \mathbf{j}_r\}, \quad \{\mathbf{F}_\beta\} = \{-\nabla T, -(\nabla \mu_1 + q_1 \nabla \phi_1), \dots, -(\nabla \mu_r + q_r \nabla \phi_r)\}$$

- tensorielles :

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\tau}_d^{\text{fr}}, \quad \mathbf{F} = \hat{\nabla} \mathbf{v}.$$

Thermodynamique

Maintenant, nous pouvons appliquer cette formalisme dynamique à un milieu continu qui est des mélanges de substance fluide, simple et isotrope. Nous l'appelons la relation pour la densité de source d'entropie pièce pour chaque milieu. D'abord, nous allons identifier et classer les densités de courant et généraliser les densités de courant scalaire sont les taux de réactions chimiques. Et la pression puisque le folk généralisé scalaire son, les affinités de réaction chimique et la divergence de vitesse. Les densités de courant vectorielle sont. La densité de courant d'entropie ainsi que les densités de substance fluide. Le font que généralisées et vectorielle sont l'opposé du gradient de température, ainsi que les opposés de ces quantités entre parenthèses qui sont identifiées comme les ingrédients du potentiel électrochimique de substance fluide. Finalement, la densité de courant tensorielle est la partie diatonique du tenseur des frottements et la force généralisée tensorielle est la partie catholique du tenseur des déformations.

Notes

Summary



10m 00s

Relations phénoménologiques linéaires

- Relations phénoménologiques linéaires pour les densités de courant scalaires :

$$\begin{cases} \omega_a = \sum_b L_{ab} \mathcal{A}_b + L_{af} \nabla \cdot \mathbf{v}, \\ \tau^{\text{fr}} = \sum_b L_{fb} \mathcal{A}_b + L_{ff} \nabla \cdot \mathbf{v}, \end{cases} \quad (7)$$

$$L_{ab} = L_{ba}, \quad a, b = 1, \dots, n, \quad (8)$$

$$L_{af} = -L_{fa}, \quad a = 1, \dots, n.$$

Thermodynamique

Voilà les relations phénoménologiques linéaires pour les densités de courant scalaire. De plus, nous avons cette relation de réciprocité concernant le coefficient phénoménologique qui apparaît dans cette relation phénoménologique selon les relations de réciprocité. Elle a b est égale à l b.a tandis que l à f est égale à l f a.

Notes

Summary



11m 12s

- Relations phénoménologiques linéaires pour les densités de courant vectorielles :

$$\begin{cases} j_s = L_{ss} (-\nabla T) + \sum_B L_{sB} (-\nabla \mu_B - q_B \nabla \varphi), \\ j_A = L_{As} (-\nabla T) + \sum_B L_{AB} (-\nabla \mu_B - q_B \nabla \varphi), \quad A = 1, \dots, r. \end{cases} \quad (10)$$

$$L_{sA} = L_{As}, \quad A = 1, \dots, r, \quad (11)$$

$$L_{AB} = L_{BA}, \quad A, B = 1, \dots, r.$$

- Relation phénoménologique linéaire pour la densité de courant tensorielle :

$$\tau_d^{\text{fr}} = \mathbf{L} \hat{\nabla} v. \quad (12)$$

Thermodynamique

Et voilà les relations phénoménologiques linéaires pour les densités de courant vectorielle. Concernant la relation phénoménologique qui apparaît dans cette relation phénoménologique, nous avons cette relation de réciprocité dans sa gare. Selon cette relation, elle s est égale à l à s tandis qu'elle a b est égale à l a et finalement nous avons la relation longitudinale suivante. Pour la densité de courant tensorielle. Selon cette relation, la partie du tenseur de frottement est proportionnelle à la partie diatonique du temps de déformation. Étant donné que notre milieu est dit satrape, tous ces coefficients phénoménologiques sont des scalaires. De plus, les coefficients phénoménologiques qui apparaissent dans cette relation phénoménologique. Est une quantité scalaire et il est identifié comme les coefficients de viscosité et de cisaillement du mélange.

Notes

Summary



11m 38s

Relations phénoménologiques linéaires



Thermodynamique

Nous sommes ainsi arrivés à la fin de cette partie des courbes de thermodynamique. Dans la prochaine présentation, nous appliquerons le formalisme thermodynamique que nous venons d'établir pour étudier deux phénomènes de diffusion thermique et chimique.

Notes

Summary



12m 37s