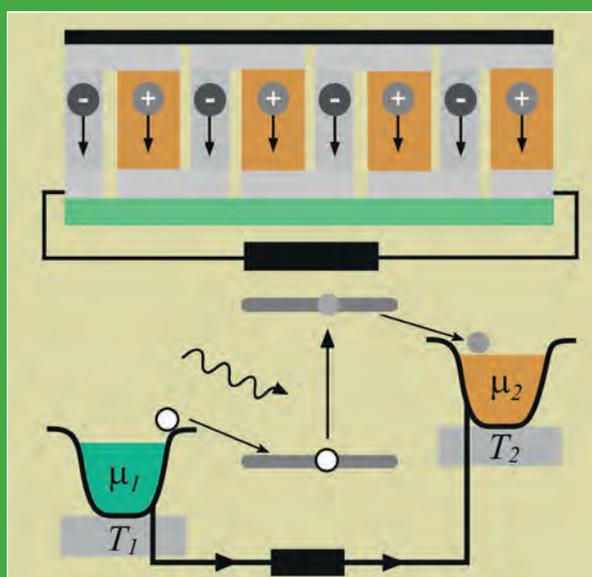


PHYSIQUE DE LA CONVERSION D'ÉNERGIE



JEAN-MARCEL RAX

Jean-Marcel Rax

Physique de la conversion
d'énergie

S A V O I R S A C T U E L S

EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

Imprimé en France.

© 2015, **EDP Sciences**, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf,
91944 Les Ulis Cedex A
et
CNRS ÉDITIONS, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

ISBN EDP Sciences 978-2-7598-0792-5

ISBN CNRS ÉDITIONS 978-2-271-08670-9

À Josette,
pour Blandine, Jean, Simon et Paul.

Préface

Jean-Marcel Rax propose un ouvrage remarquable à la fois du point de vue des sujets traités et de la façon de les aborder. Les questions de l'énergie sont ici envisagées dans leur complexité et leur variété, des sujets qui ont toujours été au cœur de la science et de la technique et dont l'intérêt pratique et sociétal est désormais considérable. Alors que les ouvrages généraux qui traitent de l'énergie se sont multipliés avec l'apparition des grandes questions posées par l'avenir de l'énergie et la transition énergétique future, les livres qui traitent du problème au niveau scientifique sont plus rares et d'autant plus remarquables et incontestablement utiles. C'est un point de vue de physicien qui est adopté ici, celui d'un physicien très au fait des grands principes fondamentaux et des grandes méthodes de la physique. A chaque étape les problèmes sont abordés au moyen d'une combinaison d'analyses aux diverses échelles microscopiques, mésoscopiques et macroscopiques incluant la physique statistique, la thermodynamique, la physique du solide et la mécanique des milieux continus.

Physicien des plasmas reconnu pour ses travaux de recherche, médaille d'argent du CNRS, Jean-Marcel Rax, apporte ici une vision qui dépasse le cadre de son domaine d'investigation tout en conservant les méthodes habituelles de ce domaine qui allient des analyses à toutes les échelles. Le résultat est un ouvrage qui réalise une belle synthèse des phénomènes de conversion d'énergie. On a ainsi une vision originale de sujets qui sont généralement traités de façon séparée avec les caractéristiques principales suivantes :

- une présentation unifiée du point de vue de la physique des notions d'énergie et d'entropie ;
- des analyses qui font le lien entre la physique aux diverses échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique ;
- une intéressante comparaison entre des machines thermiques et chimiques s'appuyant sur des analyses détaillées de l'efficacité énergétique ;
- un traitement fondamental des concepts qui sont à la base des moyens de conversion directe de l'énergie.

Ce livre suppose une connaissance préalable de physique et de thermodynamique. Il s'adresse à des étudiants de niveau Master ou des élèves d'Écoles

d'ingénieurs prêts à le lire un stylo à la main pour suivre les calculs détaillés, comprendre les concepts, les méthodes d'analyse et les estimations en ordre de grandeur.

Cet ouvrage s'adresse aussi à des ingénieurs qui souhaitent retrouver les principes physiques des technologies de l'énergie ou à des chercheurs de domaines variés, physiciens, mécaniciens, chimistes, énergéticiens... Il peut être lu sans difficultés car son auteur a mis un soin particulier dans la présentation logique, argumentée et progressive des notions centrales du domaine étudié, dans les développements mathématiques et dans la clarté de l'exposé. Les talents pédagogiques de Jean-Marcel Rax, son expérience d'enseignement de haut niveau à l'Université d'Orsay et à l'École Polytechnique sont ici apparents et donnent toute sa qualité à l'exposé.

Cette synthèse devrait non seulement prendre place dans la bibliothèque de tous ceux qui veulent comprendre la science de l'énergie mais se trouver aussi à portée de main de ceux qui travaillent dans le domaine de l'énergie.

Sébastien Candell

Professeur des Universités à l'École Centrale Paris

Membre de l'Académie des sciences et de l'Académie des technologies

Avant-propos

Les concepts d'énergie et d'entropie furent dégagés à travers un processus historique dont l'essentiel du développement se situe entre 1830 et 1930. Issue de cette histoire, l'analyse des limitations des machines de conversion d'énergie offre un champ d'applications historiquement fécond et un lieu d'échange privilégié entre physiciens et ingénieurs.

Les *gradients de variables intensives* constituent des écarts à l'équilibre thermodynamique permettant d'extraire du travail de notre environnement : différences de potentiels mécanique et électrique, pression, température et potentiel chimique.

Les procédés de *conversion d'énergie* utilisant ces sources d'énergies libres sont toujours accompagnés d'une *production d'entropie*. L'extraction d'énergie libre des gradients de potentiel mécanique, de potentiel électrique et de pression, mettant en jeu un petit nombre de degrés de liberté, l'efficacité des machines hydrauliques, électriques et pneumatiques est voisine de l'unité. Par contre, l'utilisation des gradients de températures et de potentiels chimiques est fortement limitée par le fait que l'énergie cinétique d'agitation thermique, et l'énergie potentielle d'engagement au sein de liaisons chimiques, sont distribuées sur un très grand nombre de degrés de liberté.

Cet ouvrage de *Physique de la Conversion d'Énergie* est articulé autour de deux axes principaux. (i) L'étude des concepts et méthodes de la physique des processus irréversibles, orientée vers la problématique de l'efficacité de conversion énergétique, à travers les modélisations microscopique (processus markoviens) et macroscopique (flux linéaires couplés). La thermodynamique et ces deux cadres de descriptions sont utilisés pour présenter les deux principaux types de convertisseurs : les *machines thermiques de Carnot* et les *machines chimiques de Van't Hoff*. (ii) La description et l'analyse physique des principes et limitations des générateurs *photovoltaïques*, *thermoïoniques*, *thermoélectriques*, *électrochimiques* et *magnétohydrodynamiques*.

Les conseils de Michel Le Bellac et Jean-François Guillemoles m'ont permis de préciser certains points et j'ai tiré grand profit de leurs remarques qui ont contribué à l'amélioration de cet ouvrage, je leur exprime ici ma reconnaissance, ainsi qu'à Sébastien Candell pour sa préface et Michèle Leduc pour ses encouragements à terminer cette monographie.

Cet ouvrage peut être adopté comme manuel de base, aux niveaux M1-M2-D, par les étudiants de nos facultés et les élèves de nos écoles ; ou comme monographie, par les chercheurs de nos instituts confrontés aux questions de l'efficacité et du rendement des systèmes de conversion d'énergie, questions de physique fondamentale dont la clarté est parfois obscurcie par les enjeux et débats économiques et sociétaux.

Jean-Marcel Rax
Orsay, Palaiseau, Novembre 2014

Table des matières

1	Conversion et dissipation	5
1.1	Conservation et conversion	5
1.1.1	Structure de la matière	5
1.1.2	H hiérarchie des énergies	10
1.1.3	Exemples éolien et hydraulique	13
1.1.4	Conversion directe	16
1.2	Collisions, fluctuations et transport	23
1.2.1	Flux moléculaires	24
1.2.2	Section efficace	26
1.2.3	Flux collisionnels	34
1.2.4	Équation de Fokker-Planck phénoménologique	40
1.2.5	Introduction au transport	43
2	Énergie et entropie	55
2.1	Conservation et évolution	55
2.1.1	Représentations énergétique et entropique	55
2.1.2	Principes de conservation et d'évolution	61
2.2	Facteurs de Boltzmann et Gibbs	69
2.2.1	Équilibres canoniques	70
2.2.2	Électrons et photons	76
2.2.3	Potentiels chimiques des gaz idéaux	80
3	Évolutions markoviennes	85
3.1	Processus markoviens	85
3.1.1	Échelles structurelles et dynamiques	85
3.1.2	Systèmes markoviens canoniques	88
3.2	Conversion d'énergie et transitions	93
3.2.1	Échange et production d'entropie	93
3.2.2	Machine markovienne ditherme	94
3.3	Équations cinétiques	97
3.3.1	Équation de Boltzmann	97
3.3.2	Équations de Fokker-Planck canoniques	99
3.3.3	Introduction à la réactivité	103

4	Flux dissipatifs	111
4.1	Flux et forces thermodynamiques	111
4.1.1	Flux d'extensités et gradients d'intensités	111
4.1.2	Échange et production d'entropie	115
4.1.3	Coefficients cinétiques linéaires	118
4.2	Conversion d'énergie et transport linéaire	124
4.2.1	Conversion et transport actif	124
4.2.2	Machine linéaire ditherme	127
5	Machines thermiques et chimiques	131
5.1	Machines de Carnot	132
5.1.1	Cycle de Carnot	132
5.1.2	Rendement de Carnot	133
5.2	Machines de Van't Hoff	137
5.2.1	Cycle de Van't Hoff	137
5.2.2	Rendement de Van't Hoff	138
5.3	Machines endoréversibles	140
5.3.1	Machines thermiques endoréversibles	142
5.3.2	Cycle exoréversible à régénération	145
5.3.3	Machines chimiques endoréversibles	148
5.4	Cycles chimique et thermique équivalents	149
6	Conversion magnétohydrodynamique	155
6.1	Conversion électrohydrodynamique	155
6.1.1	Modèle de Townsend des décharges	156
6.1.2	Générateurs électrohydrodynamiques	161
6.1.3	Efficacité de conversion EHD	163
6.2	Modèle d'Alfven-Saha des plasmas	167
6.2.1	Hautes températures	167
6.2.2	Loi de Saha	170
6.2.3	Diffusion magnétique	172
6.3	Couplage magnétohydrodynamique	174
6.3.1	Dérive d'entraînement	174
6.3.2	Magnétohydrodynamique	178
6.3.3	Loi d'Ohm	179
6.4	Convertisseurs Hall et Faraday	182
6.4.1	Courants Hall et Faraday	182
6.4.2	Extraction MHD d'enthalpie	186
7	Conversion thermoïonique	191
7.1	Modèles de Lorentz-Sommerfeld des métaux	193
7.1.1	Surfaces des métaux	193
7.1.2	Potentiels de Galvani et Volta	198
7.2	Relation de Richardson-Dushman	205
7.2.1	Modèle d'équilibre	205
7.2.2	Modèle cinétique	207

7.2.3	Doubles couches	208
7.2.4	Caractéristiques thermoïoniques	212
7.3	Diodes de Langmuir et Schottky	218
7.3.1	Régime de Langmuir	218
7.3.2	Régime de Schottky	226
8	Conversion thermoélectrique	235
8.1	Modèle classique des semiconducteurs	236
8.1.1	Semiconducteurs intrinsèques	236
8.1.2	Semiconducteurs dopés	241
8.2	Effets thermoélectriques	244
8.2.1	Effets Peltier et Seebeck	244
8.2.2	Modèle cinétique	247
8.2.3	Effet Thomson	252
8.3	Machines thermoélectriques	254
8.3.1	Générateur Seebeck	255
8.3.2	Réfrigérateur Peltier	260
8.3.3	Matériaux thermoélectriques	262
9	Conversion photovoltaïque	267
9.1	Modèle de Planck du rayonnement thermique	269
9.1.1	Luminance du corps noir	269
9.1.2	Conservation de l'étendue optique	272
9.1.3	Entropie et concentration du rayonnement	275
9.2	Conversion photovoltaïque	279
9.2.1	Efficacité de Landsberg	279
9.2.2	Cellule à deux niveaux	281
9.2.3	Cellule à gap	284
9.3	Jonction P-N photovoltaïque	288
9.3.1	Jonction $P-N$ à l'équilibre	288
9.3.2	Jonction $P-N$ illuminée	292
9.3.3	Relation de Shockley	295
10	Conversion électrochimique	303
10.1	Modèle de Nernst de l'équilibre redox	305
10.1.1	Équilibre de Nernst	305
10.1.2	Interface métal-solution	309
10.1.3	Machines électrochimiques	312
10.2	Surtensions et polarisations	314
10.2.1	Surtension d'activation	316
10.2.2	Concentration et conduction	320
10.3	Piles à hydrogène	324
10.3.1	Oxydation de l'hydrogène	325
10.3.2	Surtensions, convection et diffusion	327
10.3.3	Conversion et stockage de l'énergie	333

Chapitre 1

Conversion et dissipation

«À force de se renfermer dans l'application, on perdrait de vue les principes, et, quand on aurait entièrement oublié les principes, on suivrait mal les méthodes qui en dérivent ; on ne pourrait plus en inventer de nouvelles et l'on emploierait sans intelligence et sans art de savants procédés qu'on ne comprendrait plus.»

De la Démocratie en Amérique, A. de Tocqueville.

«Du même coup, tous les prétendus travaux d'essence supérieure, intellectuels, artistiques, etc. se sont transformés en articles de commerce et ont perdu leur caractère sacré d'antan.»

Annexe au manuscrit de 1847 sur le salariat, K. Marx.

Ce chapitre d'introduction est consacré à la mise en perspective d'un certain nombre de résultats et d'outils classiques de la physique dans le contexte de l'étude des systèmes de conversion d'énergie. Les ordres de grandeurs associés aux différentes échelles et structures de la matière ainsi qu'une introduction de la notion de section efficace de collision seront ainsi présentés. La physique des processus de transport dissipatif, responsables de l'irréversibilité des évolutions, est abordée et sera reprise, dans un cadre plus formel, au chapitre trois.

1.1 Conservation et conversion

1.1.1 Structure de la matière

Depuis plus d'un siècle, nous savons que la matière constituant notre environnement proche est formée d'un assemblage d'atomes. Ces atomes sont constitués d'un cortège électronique en interaction électromagnétique avec un noyau, ces noyaux se présentent sous la forme de protons et de neutrons rassemblés et stabilisés par les interactions fortes et soumis aux couplages électrofaibles. La dimension typique du nuage électronique est de l'ordre de l'Ångström, la taille du nuage nucléaire de l'ordre du Fermi, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ et $1 \text{ F} = 10^{-15} \text{ m}$.

Malgré cette taille, plus que modeste au regard des dimensions atomiques, l'essentiel de la masse au sein de l'atome est concentrée dans le noyau. Ces deux échelles de longueur, l'Angström et le Fermi, conduisent à l'identification des deux énergies caractéristiques de la physique atomique et de la physique nucléaire. Considérons la relation exprimant l'énergie d'interaction U entre deux charges q et q' séparées par une distance d : $U(d) = qq'/4\pi\epsilon_0 d$; pour deux charges élémentaires $q = q' = 1,6 \times 10^{-19} \text{C}$, nous obtenons $U(\sim 1 \text{ \AA}) \sim 10 \text{eV}$ et $U(\sim 1 \text{ F}) \sim 1 \text{MeV}$ où l'eV est l'énergie d'un électron suivant une chute de potentiel électrique de un Volt.

Au-delà de notre environnement proche, ces structures basses énergies de la matière sont aussi présentes à l'échelle cosmique où les interactions électromagnétiques, faibles et fortes cèdent le pas, à grande échelle, à l'interaction gravitationnelle responsable de la diversité des structures stellaires et galactiques.

À l'échelle mésoscopique, sur des volumes de l'ordre de quelques milliers d'atomes, il est possible de construire des descriptions classiques telles que la mécanique et l'électrodynamique des milieux continus; à l'échelle cosmique, le même protocole d'étude statistique permet de considérer des moyennes dans le temps et l'espace où l'univers apparaît comme une structure dont les propriétés sont *relativement* homogènes et présente une densité volumique de masse de l'ordre de 10^{-26} kg/m^3 . Le nombre d'électrons et de noyaux ($\sim 10^{-1} \text{m}^{-3}$) est dix ordres de grandeurs plus faible que le nombre de photons et de neutrino ($\sim 5 \times 10^8 \text{m}^{-3}$) qui semblent donc être la principale composante entropique de notre univers. Le contenu énergétique accessible à l'observation est quant à lui concentré sur les particules massives. Énergie et entropie sont donc dispersées sur des populations différentes, indiquant ainsi, en l'état actuel de nos connaissances, un écart à l'équilibre thermodynamique.

Que ce soit à l'échelle microscopique, ou à l'échelle cosmique, l'existence d'une qualité universelle caractérisant la matière et les champs, insensibles aux évolutions et transformations, définissant ainsi l'identité du réel à travers un principe de permanence, fut une intuition récurrente tout au long du développement de la physique, de l'Antiquité à la première révolution industrielle.

Le concept d'énergie permet d'appréhender et de quantifier cette essence unificatrice du réel par-delà la multiplicité des apparences et la variété des évolutions.

Le principe de conservation de l'énergie mécanique, déjà présent dans l'œuvre de Galilée, mais non formulé comme tel, prit la forme que nous lui connaissons dans les travaux de Leibniz en 1695: le produit de la force par le chemin parcouru est égal à l'accroissement de la *vis viva*. Au-delà de la mécanique du point, Johann Bernoulli identifia la nécessité de considérer que lors de la disparition de la force vive la capacité de travail n'est pas perdue mais prend seulement une forme différente.

Le terme *énergie* fut ensuite introduit en lieu et place du concept de *vis viva* par Thomas Young en 1807 et celui de *travail* par Jean-Victor Poncelet en 1826. Le principe de conservation de l'énergie étendu aux formes incohérentes,

telles que la chaleur, fut pressenti par Benjamin Thomson puis formulé pour la première fois par Sadi Carnot ; mais, l'universalité du concept d'énergie ne fut pleinement développée que dans le mémoire de mai 1842 de Julius-Robert von Mayer. Dans un deuxième mémoire, il étend son analyse aux phénomènes électriques et biologiques, établissant ainsi définitivement le principe d'universalité et de conservation de l'énergie entrevu un demi-siècle plus tôt par Laplace et Lavoisier. À la même époque, en 1843, James-Prescott Joule approfondit l'étude des effets thermiques et chimiques des courants électriques et, dès 1845, publie ses célèbres mesures de l'équivalent mécanique de la chaleur.

L'ensemble des travaux sur la conservation de l'énergie trouve sa formulation la plus aboutie dans les œuvres de William Thomson (Lord Kelvin) et Hermann von Helmholtz ; ce dernier sut donner au principe de conservation sa signification universelle en introduisant les concepts d'*énergie potentielle* en mécanique et d'*énergie libre* en thermodynamique sous les formes que nous utilisons encore aujourd'hui.

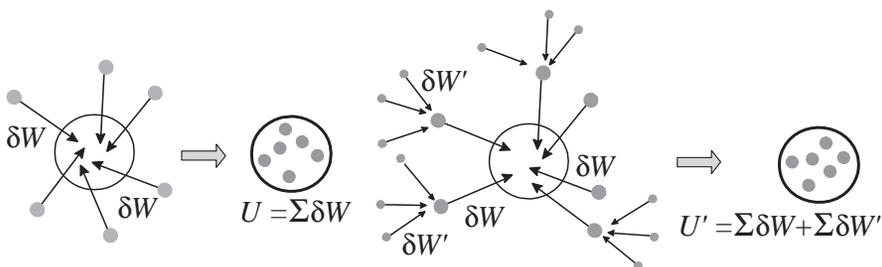


Fig. 1.1 Définition de l'énergie interne U comme le travail nécessaire à l'assemblage d'un système à partir de ses constituants.

Les concepts d'action de contact et d'action à distance offrent au physicien un outil d'analyse universel pour décrire la structure et la dynamique de la matière ; mais le concept d'énergie étend le domaine d'universalité bien au-delà de celui du concept de force. L'ensemble des structures et phénomènes dynamiques observables peuvent être quantifiés en termes d'énergie, et l'énergie, sous ses formes multiples, obéit à une loi universelle de conservation qui constitue l'un des fondements de la physique ; ainsi, comme corollaire de cette loi, nous ne pouvons pas envisager des processus de production d'énergie mais uniquement des processus de *conversion de l'énergie*.

À l'échelle macroscopique, ces processus de conversion sont systématiquement accompagnés par une production d'entropie, et le physicien doit s'attacher à découvrir, décrire, et analyser cette double dynamique à l'œuvre au sein de toutes les évolutions naturelles et de tous les dispositifs industriels et domestiques : *la conversion de l'énergie et la production d'entropie*.

Rappelons la définition de l'énergie interne d'un système : *l'énergie interne d'un objet, U , mesure le travail $\sum \delta W$ qui a été nécessaire à l'assemblage de cet objet à partir de ses constituants élémentaires (molécules, atomes, élect-*

rons et noyaux...) supposés dispersés à l'infini, donc sans interactions mutuelles. Une telle définition ne permet pas de construire une échelle absolue d'énergie, car la notion de composants élémentaires relève d'un choix d'échelle arbitraire. Ainsi, l'énergie associée au travail d'assemblage des composants élémentaires à partir de composants plus élémentaires (figure 1.1), $U' = \sum \delta W + \sum \delta W'$, peut être aussi considérée et l'énergie interne est ainsi définie à une constante additive près. Le zéro d'énergie étant donc défini arbitrairement, la convention de signe consiste à comptabiliser positivement l'énergie lorsque le travail fourni par l'opérateur effectuant l'assemblage est moteur (positif).

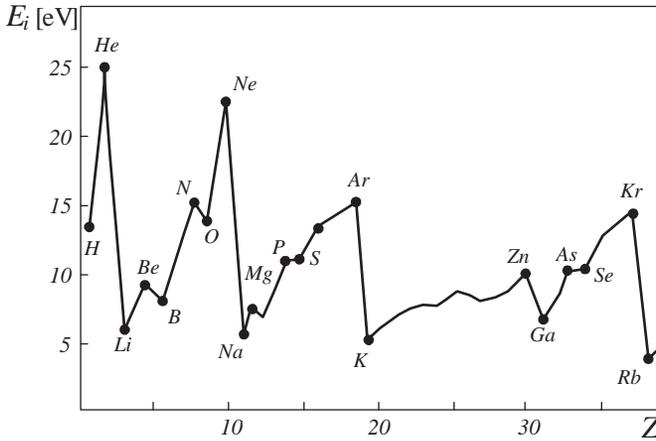


Fig. 1.2. Énergies d'ionisation E_i des éléments légers en fonction du numéro atomique Z .

Une condition supplémentaire, implicite et rarement exprimée, doit être formulée quant au travail d'assemblage U d'un système thermodynamique, c'est celle de l'écrantage ultime des interactions à longue portée. Cette condition est naturellement remplie pour les interactions nucléaires. Mais pour les interactions électromagnétiques, elle suppose que l'opérateur veille à assurer la neutralité finale du système ; en effet, pour un système relevant de la thermodynamique, l'énergie interne est une quantité extensive : *l'énergie interne de deux objets mis en contact est la somme des énergies internes de chaque objet, condition qui est satisfaite si les interactions à longue portée sont écrantées.*

L'énergie interne ainsi définie et discutée, un choix d'unités appropriées est nécessaire, le comportement de la matière au regard de sa structure électronique et de sa structure nucléaire fournit deux échelles naturelles, l'échelle atomique (l'eV) et l'échelle nucléaire (le MeV). Ces deux échelles structurales sont illustrées sur les figures 1.2 et 1.3 où les énergies d'ionisation et de liaisons nucléaires sont comparées en fonction de Z , le numéro atomique, et A , le nombre de masse. Les physiciens ont donc adopté une unité de mesure de l'énergie plus adaptée aux ordres de grandeurs rencontrés dans l'étude de la structure et de la dynamique de la matière, l'électron-volt : $1 \text{ eV} \equiv 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Considérons le processus d'ionisation des éléments sous formes atomiques. Le diagramme de la figure 1.2 représente l'énergie de première ionisation pour les éléments légers de petit Z . L'ordre de grandeur de ces énergies est de quelques dizaines d'électron-volts et présente des maximums successifs pour les gaz rares et des minimums successifs pour les métaux alcalins, conformément aux règles de remplissage des orbitales atomiques.

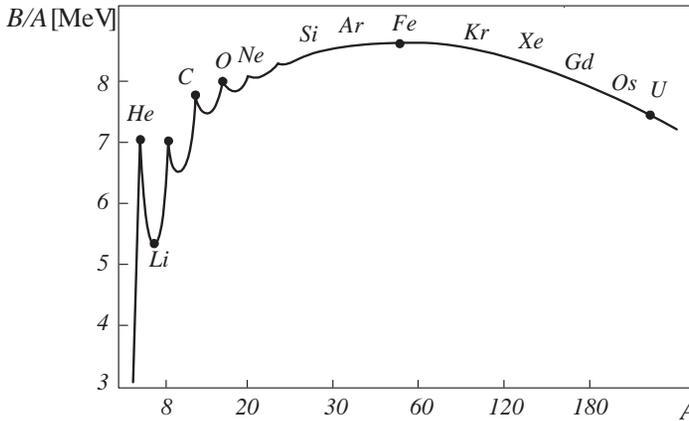


Fig. 1.3 Énergies de liaisons par nucléon B/A en fonction de A , le nombre de masse.

Si nous considérons à présent la structure nucléaire, alors, l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu dans l'assemblage de cette structure n'est plus la dizaine d'eV mais le MeV.

Tout ensemble de A ($= Z + N$) nucléons en interaction nucléaire ne constitue pas nécessairement un noyau stable, seuls 282 noyaux stables ont été recensés à la surface de la Terre. Les éléments légers résultent de la combustion lente au cœur des étoiles et les éléments lourds proviennent d'événements plus énergétiques tels que les explosions de supernovae. Les éléments légers sont stables pour $N \sim Z$ et les éléments plus lourds pour $N \sim 1,5 \times Z$. Soit $M(A, Z)$ la masse d'un noyau possédant A nucléons dont Z protons (et N neutrons), notons m_p la masse du proton et m_n celle du neutron; l'expérience révèle que pour l'ensemble des noyaux présents dans notre environnement: $M(A, Z) < Zm_p + Nm_n$. Ce défaut de masse est à l'origine de la stabilité des noyaux usuels. En effet, définissons l'énergie de liaison d'un noyau $B(A, Z) \equiv Zm_p c^2 + Nm_n c^2 - Mc^2$; B mesure l'énergie libérée lors de la formation d'un noyau à partir de A nucléons indépendants. Lorsqu'elle est positive, la configuration nucléaire ainsi obtenue est donc plus stable que l'ensemble des A nucléons dispersés, ce critère est une condition nécessaire, mais non suffisante, de stabilité qui doit être révisée pour prendre en compte la métastabilité associée aux décroissances radioactives.

Pour les noyaux naturels, l'énergie de liaison est une fonction croissante du nombre de nucléons, plus précisément, l'énergie de liaison par nucléon: $B(A, Z)/A$ est en première approximation indépendante de A et est de l'ordre

de 8 MeV pour $A > 12$. Malgré sa simplicité, ce comportement est surprenant, car un modèle d'interactions binaires entre nucléons devrait faire apparaître une proportionnalité au nombre de paires de nucléons : $A(A-1)/2 \rightarrow B \sim A^2$; les forces nucléaires présentent donc un phénomène dit de saturation. 8 MeV par nucléon n'est qu'une valeur moyenne correcte pour les noyaux moyens et lourds ; B/A , qui vaut zéro pour l'hydrogène, croît en fonction de A à partir du deutérium jusqu'à un maximum de l'ordre de 8,7 MeV pour $A = 56$, puis décroît lentement pour $A > 56$. La courbe $B(A)/A$, parfois appelée courbe de Dempster ou courbe d'Aston (figure 1.3), présente des oscillations importantes pour $A < 15$ et une croissance très rapide pour $1 < A \leq 4$. L'énergie de liaison nucléaire, pour les noyaux usuels, est bien représentée par une formule semi-empirique, attribuée à Bethe et Weizsäcker,

$$\frac{B}{A} \text{ [MeV]} \approx 15 - 18 \times A^{-\frac{1}{3}} - 0,7 \times \frac{Z(Z-1)}{A^{\frac{4}{3}}} - 23 \times \frac{(A-2Z)^2}{A^2}, \quad (1.1)$$

décrivant un modèle construit à partir de l'analyse de différentes contributions. Les forces nucléaires étant à courte portée, deux termes, de volume (~ 15 MeV) et de surface ($\sim -18A^{-\frac{1}{3}}$ MeV), prennent en compte la cohésion et les tensions associées à la stabilité d'une sphère de matière nucléaire ; le terme de répulsion coulombienne est aussi calculé dans le cadre d'un modèle sphérique de goutte liquide chargée ($\sim -Z^2/A^{\frac{4}{3}}$) et des corrections quantiques complètent ces trois contributions majeures. Les quatre termes de la formule (1.1) représentent donc respectivement : l'énergie de volume, l'énergie de surface, l'énergie d'interaction coulombienne et l'énergie d'asymétrie. Nous avons négligé deux termes complémentaires mineurs : l'énergie d'appariement et l'énergie de couche. L'énergie d'asymétrie tend à favoriser les configurations équilibrées en neutrons et protons et l'énergie d'appariement, comme son nom l'indique, les configurations où les fermions peuvent s'apparier.

1.1.2 Hiérarchie des énergies

Un échantillon macroscopique de matière possède un très grand nombre de degrés de liberté susceptibles de participer aux échanges d'énergie et à la production d'entropie. L'ordre de grandeur de ce nombre de degrés de liberté, restreint aux excitations basses énergies, pour un volume de matière de quelques litres, est donné par le nombre d'Avogadro. Le nombre d'Avogadro,

$$\text{Nombre d'Avogadro : } N_A \equiv 6,022136 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad (1.2)$$

mesure le nombre d'atomes ou de molécules contenus dans une mole d'une espèce chimique donnée ; si cette espèce est sous forme gazeuse à pression atmosphérique et à température ordinaire, elle occupe un volume de 22.4 litres. Le nombre de Loschmidt $N_L \approx 2,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ mesure le nombre d'atomes ou de molécules dans les mêmes conditions contenus dans un volume de 1 cm^3 .

Au-delà des structures électroniques et nucléaires de la matière, qui fixent les échelles d'énergie (eV et MeV) à travers les liaisons des constituants, deux

constantes fondamentales s'expriment partiellement en joules :

$$\begin{aligned} \text{Constante d'entropie de Boltzmann} & : k_B \equiv 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J/K} , \\ \text{Constante d'action de Planck} & : h \equiv 6,626075 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} . \end{aligned}$$

La constante de Boltzmann, k_B , possède la dimension d'une entropie [J/K], et la constante de Planck, h , possède la dimension d'une action [J·s], l'électron-volt peut donc être converti en un temps ou en une température. Enfin, la vitesse de la lumière :

$$\text{Vitesse de la lumière} : c \equiv 2,997924 \times 10^8 \text{ m/s} ,$$

permet de convertir le temps associé à l'électron-volt en une longueur. Les physiciens préfèrent parfois exprimer une énergie à travers une température, la conversion s'effectue via la constante de Boltzmann ; l'équivalent en température de l'électron-volt est donné par : $1 \text{ eV [K]} = 1,6 \times 10^{-19} / k_B$. Les opticiens quantifient les énergies en termes de longueur d'onde, la conversion s'établit à l'aide de la constante de Planck et de la vitesse de la lumière, le résultat est alors donné par l'équivalence : $1 \text{ eV} [^{-1}] = 1,6 \times 10^{-19} / hc$. Les chimistes raisonnent sur l'énergie associée à une mole de matière, N_A particules, et utilisent plus volontiers les calories ; l'équivalent en calories/mole de l'électron-volt est alors donné par : $1 \text{ eV [kcal/mol]} = N_A \times 1,6 \times 10^{-19} / 4,18$. La table de conversion de l'électron-volt s'établit donc ainsi :

$$\underline{\underline{1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J} = 23 \text{ kcal/mol} = 12 \text{ 398}\text{\AA} = 11 \text{ 604 K} .}} \quad (1.3)$$

La source de l'inefficacité des systèmes de conversion de l'énergie est à rechercher dans la tendance naturelle que présente l'énergie à se disperser parmi la multitude des degrés de liberté accessibles au niveau microscopique (second principe de la thermodynamique). Il est donc nécessaire d'étudier en détail le processus de construction de la thermodynamique qui conduit à l'oubli, contrôlé, de ces degrés de liberté ; oubli qui n'est pas total, puisque l'entropie, à l'échelle macroscopique, décrit de façon globale la perte d'information sur le système, c'est-à-dire la désorganisation subjective du système associée à la dispersion de l'énergie parmi tous les degrés de liberté microscopiques accessibles. Cette monographie, dédiée aux principes physiques des systèmes de conversion d'énergie, est articulée autour de deux axes principaux : (i) l'étude générale des méthodes et résultats de la physique des systèmes de conversion, vus sous l'angle du physicien à travers (a) une présentation de la théorie du transport et des systèmes markoviens, dans le contexte de la thermodynamique des processus irréversibles et (b) une étude physique des différentes classes de machines thermiques et chimiques ; ensuite, (ii) la présentation des principes de fonctionnement des systèmes de conversion directe conduisant à l'analyse des principes spécifiques et limitations physiques des

convertisseurs : *électrohydrodynamique, magnétohydrodynamique, thermoïonique, thermoélectrique, électrochimique et photovoltaïque.*

La première partie offre ainsi les outils nécessaires pour comprendre les mécanismes de production d'entropie, résumés par les relations (3.23) et (4.26), qui constituent la limitation physique essentielle des systèmes de conversion directe, ou indirecte, des énergies thermique et chimique en énergies électrique et mécanique. La deuxième partie illustre les principes généraux dans différents cas particuliers qui constituent autant de programmes de recherche et développement de systèmes innovants de conversion.

Au sein de notre environnement quotidien, l'échelle des énergies et puissances des objets usuels est extrêmement large. Par exemple, la puissance des objets domestiques classiques s'établit sur cinq à six ordres de grandeur : *ordinateur portable* $\sim 10 - 100$ W, *four à micro-onde* ~ 1 kW, *automobile* ~ 10 kW, *bâtiment* ~ 100 kW. Pour aborder l'étude des principes physiques de la conversion de l'énergie, il est important de maîtriser l'échelle des énergies caractéristiques hiérarchisant les interactions au sein de la matière. Nous avons déjà considéré l'ionisation du cortège électronique et l'énergie de liaison par nucléon du noyau (figures 1.2 et 1.3), ces deux caractéristiques doivent être complétées par les énergies caractéristiques associées à l'activation des différents degrés de liberté des assemblages atomiques et nucléaires qui sont rappelées dans le tableau (1.4).

Excitation/Transition	Ordre de grandeur [eV]	
Moléculaire Rotationnelle/Vibrationnelle	$\sim 10^{-3} \rightarrow 10^{-1}$	
Moléculaire Translation	$\sim 10^{-1}$	
Électronique Métaux et Semiconducteurs	~ 1	(1.4)
Électronique Atomes et Molécules	$\sim 1 \rightarrow 10$	
Ionisation	$\sim 10 \rightarrow 10^2$	
Nucléaire Fission/Fusion	$\sim 10^6$	

L'objectif ultime de l'étude d'un système de conversion d'énergie, du point de vue du physicien, est, au-delà de la compréhension des mécanismes physiques de conversion, de prédire l'efficacité ou rendement de conversion. Par exemple, les convertisseurs photovoltaïque, thermoélectrique et thermoïonique, présentent une dispersion du rendement entre une borne basse, associée aux produits commerciaux, et une borne haute, représentée par les réalisations de laboratoires. Une estimation médiane, et optimiste, du rendement entre ces deux extrêmes est de l'ordre de 15 % pour ces trois systèmes. Ce chiffre peut paraître décevant, mais, une analyse plus spécifique des systèmes classiques de conversion révèle qu'il supporte aisément la comparaison. En effet, les locomotives, tout au long de la deuxième moitié du dix-neuvième siècle et de la première moitié du vingtième siècle, offraient un rendement de l'ordre de 8 %, dont la médiocrité était en grande partie due au rejet de la vapeur à $\sim 100^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique. La prise en compte des temps d'attente et de chauffe abaissait ce rendement à un niveau de l'ordre de 2,2 %. Ainsi,

durant plus d'un siècle, seulement 2,2 % du pouvoir énergétique du charbon furent utilisés par les réseaux ferroviaires.

Le tableau des performances du réseau routier moderne et des moteurs à combustion interne n'est guère plus reluisant. En effet, une étude récente (2008) de l'*American Physical Society* évalue à 12,6% le rendement de conversion entre le potentiel énergétique de l'essence et la puissance motrice utilisée au niveau des roues motrices (*tank to wheel efficiency*). Ce chiffre descend à 11% si la dépense énergétique liée à l'extraction, au raffinage et au transport de l'essence est prise en compte (*well to wheel efficiency*). Ainsi les réalisations associées aux principes de conversion directe photovoltaïque, thermoïonique et thermoélectrique, avec des rendements de l'ordre de 15 % supportent aisément la comparaison avec les plus communs des systèmes de conversion que sont les systèmes de transport utilisés ces deux derniers siècles.

1.1.3 Exemples éolien et hydraulique

Dans ce paragraphe, afin de préparer l'étude de la théorie du rendement, ou efficacité, des machines thermiques et chimiques permettant l'extraction cyclique de l'énergie libre accessible au sein des gradients de température et des gradients de potentiel chimique (les machines thermiques, lorsqu'elles sont parfaites, sont dénommées machines de Carnot et les machines chimiques, machines de Van't Hoff), nous allons nous intéresser à l'efficacité de conversion de quelques systèmes classiques. Le concept d'efficacité n'est pas spécifique aux machines thermiques et chimiques qui convertissent une énergie incohérente en travail, la conversion entre deux formes cohérentes d'énergie présente aussi une efficacité : le rapport de l'énergie sortante, sous une forme donnée, sur l'énergie entrante, sous une forme différente. Pour les convertisseurs faisant usage d'un fluide comme source primaire d'énergie, le gradient d'énergie libre peut être opéré sous différentes formes compte tenu du théorème de Bernoulli entre vitesse v , pression P et hauteur z : $\rho v^2/2 + P + \rho g z = C^{te}$, qui permet d'envisager le prélèvement d'énergie libre sous des formes potentielles ou cinétiques, cette variété de possibilités donnant lieu à plusieurs types de turbines dans le domaine de l'hydraulique.

Le premier principe contraint l'efficacité, définie comme le rapport entre le flux de puissance extrait sur le flux de puissance incident, à une valeur inférieure ou égale à un. Le rendement d'une machine thermique ou chimique est toujours strictement plus petit que un pour des gradients finis, mais nombre de systèmes mécaniques, opérant pourtant à variation d'entropie nulle, présentent une efficacité plus petite que l'unité, la limitation n'est pas ici due au second principe et à la dissipation, mais à des contraintes telles que l'incompressibilité. Par exemple, considérons la limite, dite de Betz, des éoliennes. Soit un système éolien, illustré sur la figure 1.4, interceptant un écoulement de vitesse V_1 en amont et V_2 en aval ; comme nous considérons un système d'extraction d'énergie : $V_1 > V_2$. Le fluide étant supposé incompressible, les lignes du champ de vitesse doivent présenter une divergence au niveau de

l'obstacle que constituent les pales de l'éolienne pour assurer un écoulement en régime permanent. La surface de section balayée par les pales est A et la vitesse au niveau des pales V en $z = 0$. La puissance incidente est notée W_{in} , $W_{in} = \frac{1}{2}\rho AV V_1^2$, et la puissance extraite de l'écoulement en régime stationnaire W_{out} , $W_{out} = \frac{1}{2}\rho AV (V_1^2 - V_2^2)$, où ρ désigne la densité volumique de masse du fluide et ρAV est le débit de masse à travers le système. Le flux d'impulsion entrant est égal à $\rho V V_1$ et le flux d'impulsion sortant à $\rho V V_2$; ainsi, le système éolien exerce une force F sur l'écoulement en régime stationnaire, la puissance cinétique développée par cette force, FV , doit être égale à la puissance extraite W_{out} ,

$$F = \rho AV (V_1 - V_2) \xrightarrow{W_{out}=FV} V = \frac{V_1 + V_2}{2}. \quad (1.5)$$

La vitesse au niveau des pales est donc égale à la vitesse moyenne de l'écoulement entre l'amont et l'aval. La puissance extraite est entièrement déterminée par les vitesses amont et aval et nous pouvons étudier sa variation lorsque la première est fixée (par la vitesse du vent) et la deuxième varie à travers l'efficacité d'extraction d'énergie,

$$\frac{dW_{out}}{dV_2} = 0 \rightarrow V_2 = \frac{V_1}{3} \rightarrow \frac{W_{out}}{W_{in}} \equiv \eta^* = \frac{8}{9}. \quad (1.6)$$

Ainsi, cette théorie simple, due à Rankine et Froude, basée sur la conservation de l'énergie et de l'impulsion, permet d'identifier l'efficacité maximum des systèmes éoliens, 8/9, appelée limite de Betz.

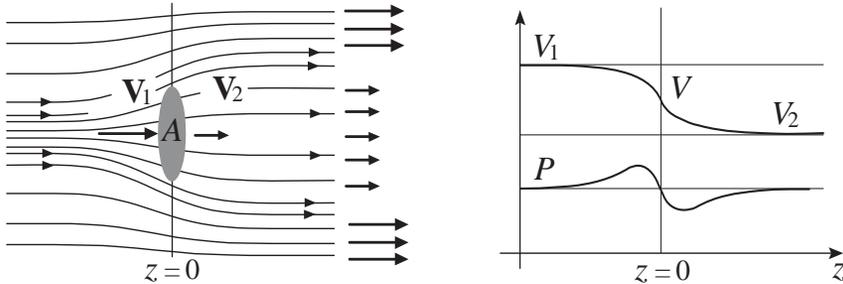


Fig. 1.4 Écoulement au voisinage d'une hélice d'éolienne, surpression amont et dépression aval.

L'origine de cette limite n'est pas *entropique*, mais simplement *cinématique*, l'extraction maximum peut être obtenue pour une vitesse aval nulle $V_2 = 0$, mais alors il est impossible d'évacuer l'écoulement en aval et un régime stationnaire n'est pas envisageable (l'efficacité minimum est obtenue pour une vitesse aval égale à la vitesse amont), il existe donc une vitesse optimum permettant d'extraire l'énergie cinétique de l'écoulement tout en assurant l'évacuation du flux sortant et ce compromis de vitesses ne peut conduire à un rendement unité.

Le même type de raisonnement, basé sur la conservation de l'énergie et de l'impulsion, peut être appliqué aux systèmes hydrauliques. Considérons l'impact d'un jet liquide de vitesse \mathbf{U} sur une aube plane reculant à la vitesse \mathbf{V} sous l'effet du jet, illustré sur la figure 1.5.

La surface de section du jet est notée A , le flux de puissance incidente est donc égal à $W_{in} = \rho AU^3/2$, et la force F exercée par le jet sur l'aube est égale à : $\mathbf{F} = \rho A\mathbf{U}\mathbf{U} - \rho A\mathbf{U}\mathbf{V} \rightarrow W_{out} = \rho A(U - V)\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}$, car, comme l'évacuation de la masse s'effectue radialement, le jet ainsi éclaté présente une vitesse moyenne égale à la vitesse de l'aube après interaction. La puissance transférée du jet sur l'aube W_{out} est donnée par le produit de cette force par la vitesse \mathbf{V} . Le rendement η peut donc être évalué comme le rapport de la puissance extraite sur la puissance incidente,

$$\eta \equiv \frac{W_{out}}{W_{in}} = \frac{2(U - V)V}{U^2} \rightarrow \left. \frac{d\eta}{dV} \right|_{V=U/2} = 0 \rightarrow \eta^* = \frac{1}{2}. \quad (1.7)$$

Ce rendement est optimal si l'aube recule à une vitesse égale à la moitié de la vitesse du jet. Un tel système est particulièrement inefficace car seulement la moitié de la puissance du jet peut être extraite à travers l'impact sur l'aube.

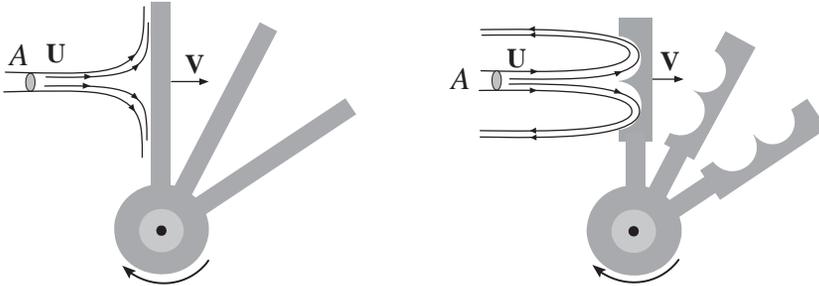


Fig. 1.5 Écoulement au voisinage d'une aube et optimisation de l'écoulement pour l'extraction d'énergie.

Ce rendement de conversion peut être considérablement amélioré si le profil de la zone d'impact du jet est ajusté pour renvoyer le jet avec une vitesse $-\mathbf{U}$ après impact sur une aube au repos. L'expression de la puissance incidente n'est pas modifiée par le profilage en forme de godet, $W_{in} = \rho AU^3/2$. Par contre, la puissance extraite est supérieure, toute chose égale par ailleurs, au cas précédent. L'impulsion transférée par unité de temps, la force du jet sur l'aube, est multipliée par deux, car, dans le repère où l'aube est au repos, la vitesse incidente du jet est $U - V$ et la vitesse après interaction $-(U - V)$, ainsi la différence de vitesse est $2U - 2V$,

$$F = \rho AU(2U - 2V) \rightarrow W_{out} = 2\rho AU(U - V)V. \quad (1.8)$$

Le rendement reste optimal pour la valeur $V = U/2$ mais sa valeur optimale est égale à 1 :

$$\eta \equiv \frac{W_{out}}{W_{in}} = \frac{4(U - V)V}{U^2} \rightarrow \left. \frac{d\eta}{dV} \right|_{V=U/2} = 0 \rightarrow \eta^* = 1. \quad (1.9)$$

Sous les conditions optimales d'interaction, l'impulsion du fluide est totalement absorbée par l'aube et le fluide sort sur l'avant de l'aube au repos.

1.1.4 Conversion directe

Nous discuterons dans cet ouvrage les différentes théories du rendement et les performances des différents systèmes. L'ordre de grandeur le plus souvent cité pour les moteurs thermiques est de l'ordre ou supérieur à 30 %, c'est effectivement le rendement typique des centrales thermiques et des grosses unités de motorisation ; l'origine de l'amélioration de l'efficacité lorsque l'on considère des systèmes industriels de grand volume, et non des systèmes domestiques de petites tailles, est aisée à identifier suivant l'argument d'échelle suivant. *Un système de conversion entre énergie thermique et travail mécanique présente une puissance thermique proportionnelle au volume et les pertes, de natures multiples, sont quant à elles proportionnelles à la surface du système, ainsi, pour un convertisseur de taille caractéristique L et de rapport d'aspect unité, le volume, c'est-à-dire la puissance, croît comme L^3 alors que les pertes suivent une loi en L^2 , l'amélioration observée du rendement avec la taille est donc conforme à cet argument.* En particulier, l'électrification des réseaux ferroviaires a permis de localiser la conversion au sein de centrales électriques de grande taille et, dès les années trente, un rendement de l'ordre de 30 % était ainsi atteint sur les réseaux ferroviaires électrifiés, constituant une rupture au regard des 2,2 % associés à la traction par locomotive à vapeur. Actuellement, au sein des centrales thermiques modernes, l'association d'un étage haute température (turbine à gaz) et d'un étage basse température (turbine à vapeur), offre des performances supérieures à 50 % de rendement de conversion.

Nous appellerons conversion directe de l'énergie tout procédé de conversion dont la réalisation ne présente pas de parties mobiles de type machine tournante, mécanique ou électromécanique, ainsi les systèmes *photovoltaïque, thermoïonique, thermoélectrique, magnétohydrodynamique (MHD), électrohydrodynamique (EHD), magnétocalorique, électrocinétique, électrocalorique...* entrent-ils dans le cadre de cette définition.

Les systèmes de conversion directe sont, en général, de taille réduite (bien que des centrales magnétohydrodynamiques de très grande taille aient été envisagées) et offrent, en principe, une fiabilité supérieure aux systèmes thermomécaniques classiques, fiabilité résultant de la simplicité des principes mis en œuvre, cette simplicité permet, en théorie, d'obtenir des rendements de conversion supérieurs aux systèmes classiques indirects. Les systèmes de conversion directe ont trouvé, dès les années soixante, un vaste champ d'applications dans le domaine de l'aéronautique où les générateurs photovoltaïques, électrochimiques et thermoélectriques offrent une fiabilité et une compacité compatibles avec les exigences des missions circumterrestres, lunaires et interplanétaires. Par exemple, lors de la mission lunaire Apollo 16, le générateur thermoélectrique SNAP 27, déposé sur la surface lunaire, alimentait un

ensemble d'instruments de mesure dédié à des études de sismicité, de magnétométrie et de calorimétrie de la surface lunaire ainsi que le système de contrôle et de communication de cet ensemble baptisé ALSEP (*Apollo Lunar Surface Experiment*), SNAP 27 utilisait comme source de chaleur une charge de radio-isotopes. Un autre type de conversion directe, à plus haute température, a été étudié dans le contexte des programmes d'exploration spatiale soviétiques puis américains : la conversion thermoïonique, dont le plus célèbre des prototypes fut le générateur TOPAZ II. Dans le contexte spatial, les systèmes de conversion directe, autres que les systèmes photovoltaïques, sont toujours associés soit à un réacteur à fission compact (projet non réalisé en l'état actuel de la législation internationale), soit à une charge de radio-isotopes alpha dont les désintégrations assurent la permanence d'une source chaude au regard de l'espace interplanétaire pris comme source froide.

La croissance, puis la décroissance, de la courbe de Dempster-Aston indiquent la possibilité de réaliser des réactions exoénergétiques par fusion de noyaux légers ou par fission de noyaux lourds. Cette deuxième possibilité est mise en œuvre, depuis plus de soixante ans, dans les réacteurs à fission nucléaire ; quant à la fusion de noyaux légers, sa mise en œuvre et son contrôle constituent l'objectif des programmes de recherches sur le confinement et le chauffage des plasmas thermonucléaires et du projet mondial ITER. La plupart des nucléides de nombre de masse $A > 150$ sont instables au regard de la désintégration alpha qui est improbable pour les noyaux légers. La constante de désintégration décroît exponentiellement avec la décroissance de l'énergie de désintégration. Ainsi pour $A \sim 150$, l'énergie de la particule alpha est pratiquement nulle. L'énergie typique des émetteurs alpha utilisés comme sources de chaleur dans les systèmes de conversion directe embarqués est de l'ordre de quelques MeV ; quelques densités volumiques de puissance sont données en exemple dans le tableau (1.10).

Isotope	Forme	W/cm^{-3}	τ [années]
Polonium 210	GdPo	820	0,38
Plutonium 238	PuO ₂	3,7	86,4
Curium 242	Cm ₂ O ₃	28,6	18,0

(1.10)

Le développement de programmes d'explorations spatiales ne fut pas la seule motivation pour l'étude des systèmes de conversion directe, une meilleure utilisation des combustibles fossiles, charbon et pétrole, peut aussi être envisagée si l'on considère des machines thermiques opérant à haute température ($> 2\ 500^\circ\text{C}$), mais, à de telles températures, les systèmes thermomécaniques classiques ne sont plus opérants et la conversion magnétohydrodynamique (MHD) doit être envisagée, offrant ainsi une potentialité de rendement de plus de 50 %. Par exemple, l'un des premiers générateurs MHD, le générateur MARK II d'une puissance de 1,5 MW, utilisait la combustion d'un mélange alcool-oxygène, et fonctionnait dans un champ magnétique de 3,2 Tesla ; de nombreux générateurs MHD ont été construits dans les années soixante et soixante-dix, la phase de connexion au réseau industriel ayant

même été franchie en Union Soviétique. Malgré de telles réalisations, et une forte potentialité en termes de rendement, les programmes de recherches sur la génération MHD furent abandonnés, ou mis en veille technologique, à la fin des années soixante-dix compte tenu de la surabondance d'énergie fossile à bas coup durant cette période et des perspectives de développement de la filière électronucléaire classique.

L'amplification actuelle des programmes de recherches sur la conversion directe, en particulier *photovoltaïque*, *thermoélectrique* et *électrochimique*, trouve son origine dans les contraintes économiques et environnementales liées au coût et aux nuisances des systèmes de conversion classique. Cette monographie, comme l'indique son titre, est dédiée aux principes physiques de la conversion et à l'étude des avantages de la conversion directe en termes de compacité et fiabilité et en termes d'impact environnemental ; mais, au-delà des principes et des potentialités, nombre de propositions se heurtent au niveau de la réalisation aux limites des propriétés thermiques et mécaniques des matériaux disponibles. Comme dans la plupart des domaines de haute technologie (espace, nanotechnologie, aéronautique, système énergétique avancé...), les limitations relèvent souvent de la technologie classique : (i) la thermique classique : les pièces chauffent et (ii) la résistance des matériaux : les pièces cassent.

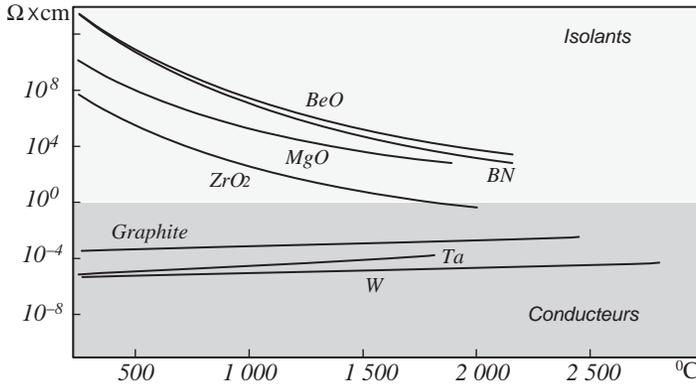


Fig. 1.6 Résistivité de quelques isolants et conducteurs à hautes températures.

Ce sont aussi ces limitations qui contraignent les réalisations des systèmes de conversion directe, par exemple pour les systèmes de conversion hautes températures, MHD et thermoïonique, un problème de thermique extrêmement ardu doit être résolu pour assurer la collecte, à très haute température, des charges électriques assurant la génération de puissance. Sans entrer dans les détails techniques, rappelons simplement que la conception d'un système d'électrodes implique l'agencement fonctionnel de *conducteurs* et d'*isolants* et, à haute température, l'affaire est particulièrement délicate car la conduction des conducteurs diminue avec la température et celle des isolants augmente. Cette convergence des propriétés de conduction est illustrée sur le diagramme

de la figure 1.6 représentant la résistivité de quelques oxydes, nitrures et métaux réfractaires en fonction de la température.

La physique de la conversion d'énergie est constituée par un ensemble de méthodes et de modèles théoriques et d'une somme de résultats expérimentaux permettant de comprendre les déclinaisons variées du problème de la génération de puissance électrique au sein d'un système présentant : un flux diffusif d'espèces chimiques, un flux de chaleur, un flux lumineux ou un flux convectif de masse entraînant différentes espèces chimiquement ou électriquement actives..., offrant ainsi les cadres phénoménologique et méthodologique pour dimensionner un générateur. Les systèmes de conversion opèrent sur les gradients de température, pression, potentiel chimique... présents dans notre environnement, ou sur un milieu en déséquilibre embarqué pour les applications spatiales. Partant de la formule classique de thermodynamique relative à la variation d'énergie interne $U(S, V, N...)$ d'un système lors d'une variation d'entropie dS , de volume dV , de mol dN , de charge dq , de masse pesante dm ou d'extensité dX conjuguée à une intensité Y ,

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + \phi dq + gzdm + YdX... , \quad (1.11)$$

l'analyse de cette relation conduit à identifier les principaux écarts à l'équilibre thermodynamique permettant d'extraire du travail de notre environnement comme :

- (i) les gradients de potentiel mécanique gz ;
- (ii) les gradients de potentiel électrique ϕ ;
- (iii) les gradients de pression P ;
- (iv) les gradients de température T ;
- (v) les gradients de potentiel chimique μ .

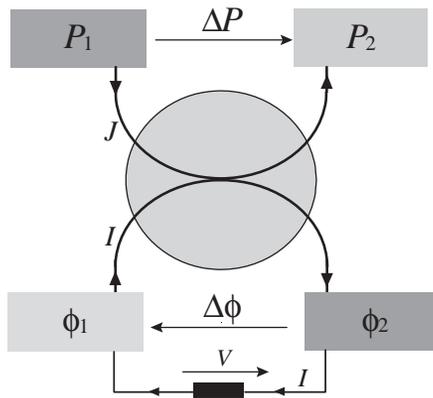


Fig. 1.7 Schéma de conversion d'un gradient de pression vers un gradient de potentiel électrique : générateur électromécanique.

Ces déséquilibres constituent des réservoirs d'énergie libre accessible à la conversion.

- Pour les schémas d'extraction d'énergie libre des gradients (*i*) et (*ii*), une conversion mécanique/électrique remarquablement efficace peut être envisagée et relève de la mécanique et de l'électrotechnique.

- Pour le cas (*iii*), le théorème de Bernoulli démontre qu'un gradient de pression peut être relaxé pour obtenir un écoulement fluide ou un gradient de potentiel mécanique.

Les générateurs MHD et EHD offrent des couplages directs entre gradient de pression et gradient de potentiel électrique où l'écoulement spontané J d'un réservoir haute pression P_1 vers un réservoir basse pression P_2 entraîne un écoulement de charges I du bas potentiel ϕ_1 vers le haut potentiel ϕ_2 , ces charges à un haut potentiel étant ensuite débitées vers les bas potentiels à travers un circuit extérieur, offrant ainsi un schéma de générateur délivrant un courant I sous une tension V conformément au schéma de la figure 1.7.

- Par contre, les schémas d'extraction d'énergie libre des gradients (*iv*) et (*v*), l'usage de machines thermiques classiques, qui est la règle jusqu'à présent, limite l'efficacité, qui plus est, les gradients de potentiel chimique μ sont en général relaxés à travers une combustion pour générer un gradient de température.

La possibilité de convertir directement un gradient de température en gradient de potentiel électrique est offerte par les générateurs thermoioniques et thermoélectriques où un flux spontané de chaleur J entre d'une source chaude T_1 vers une source froide T_2 , entraîne un flux de charge d'un bas potentiel ϕ_1 vers un haut potentiel ϕ_2 , ces charges à un haut potentiel étant ensuite débitées vers les bas potentiels à travers un circuit extérieur, offrant ainsi un schéma de générateur (figure 1.8).

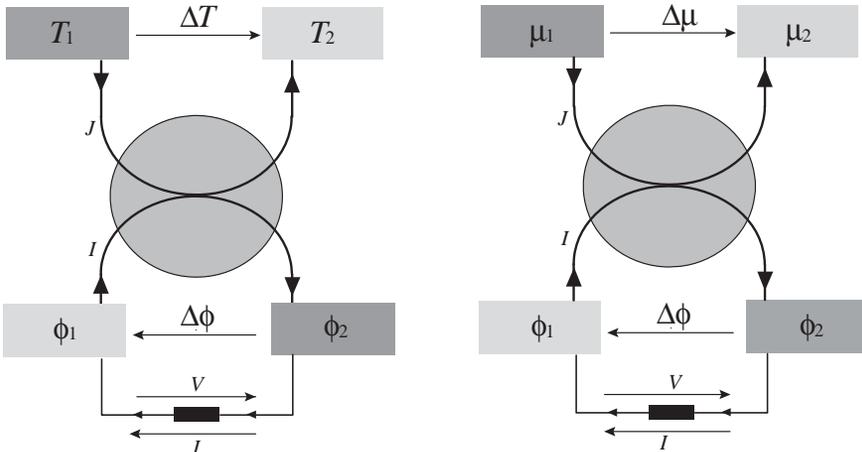


Fig. 1.8 Schémas de principes des convertisseurs thermiques et chimiques.

Un flux spontané d'espèces chimiques J du haut potentiel chimique μ_1 vers le bas potentiel chimique μ_2 peut aussi être considéré et l'entraînement d'un flux induit de charges I utilisé en mode générateur ; c'est le cas des générateurs photovoltaïques et électrochimiques (figure 1.8). D'autres schémas de

couplages entre flux de variables extensives ($V, S, N, q, m\dots$) induits par des gradients de variables intensives ($P, T, \mu, \phi\dots$) peuvent être considérés et une approche formelle conduit à considérer 25 types de machines thermodynamique/hydrodynamique/électrodynamique/chimique de conversion de l'énergie.

Décrivons et évaluons quelques écarts à l'équilibre thermodynamique présents au sein de notre environnement et dans lesquels l'humanité peut puiser, ou a déjà puisé pour convertir de l'énergie libre en travail.

- Alors que l'état d'équilibre électrique ultime d'un système globalement neutre est caractérisé par la nullité du champ, c'est-à-dire l'homogénéité du potentiel électrostatique, un gradient de potentiel de l'ordre de 1 V/cm est présent au niveau des couches basses de l'atmosphère, entre le niveau de la surface libre des océans et une altitude de l'ordre de 50 km ; il va sans dire que ce chiffre constitue une moyenne dans le temps, pour un lieu donné, ou une moyenne dans l'espace, pour un instant donné.

La surface du globe peut ainsi être assimilée à un conducteur chargé négativement et les couches hautes de l'atmosphère à un conducteur chargé positivement. Ce système de deux conducteurs, sphériques et concentriques, se décharge en permanence car l'atmosphère est faiblement conductrice de par la présence de l'ordre du millier d'ions par centimètre cube. Les agents énergétiques à l'origine de ce faible niveau d'ionisation sont les rayons cosmiques, la radioactivité naturelle et les phénomènes d'électrisation atmosphérique, liés principalement aux processus tribo-électriques ; ainsi que le reliquat de rayonnement solaire ultraviolet dur présent à basse altitude. Ainsi, un courant de l'ordre de 10^{-12} A/m² court-circuité en permanence la chute de potentiel de l'ordre de 350 à 500 kV entre la haute et la basse atmosphère.

Il est donc nécessaire d'identifier un mécanisme électromoteur permettant de recharger en permanence le système Terre/haute atmosphère : l'activité orageuse, en particulier à travers la foudre qui apporte les charges négatives au niveau du sol. Malgré l'ancienneté des observations, le vaste problème de l'électricité atmosphérique à grande échelle présente encore des questions ouvertes, aussi nous n'offrons pas ici la description d'un modèle complet de la structure et de la dynamique électrique à la surface du globe.

- Une deuxième situation de déséquilibre thermodynamique naturel, source potentielle d'énergie libre accessible, est représentée par le gradient géothermique ; en effet, les forages des puits et les sondages profonds révèlent une élévation de température avec la profondeur. Le gradient géothermique ainsi identifié et mesuré est de l'ordre de 1° C tous les 30 m, à partir d'une surface de neutralité thermique dont la profondeur varie avec la latitude et qui se situe à une profondeur de l'ordre de 10 m dans la région de Palaiseau-Orsay pour une température moyenne de 11° C.

Ce gradient thermique diminue avec la profondeur et varie beaucoup suivant la région, il peut atteindre 1° tous les 6 m dans les régions volcaniques comme l'Auvergne et descendre à 1° pour 300 m sur les plates-formes anciennes et stables. Le flux de chaleur moyen associé au gradient géothermique

est de l'ordre de 50 calories par cm^2 et par an.

• Une source de déséquilibre thermodynamique évidente est le rayonnement solaire qui entretient un flux d'énergie de l'ordre de 150 kilocalories par cm^2 et par an, c'est-à-dire 3 000 fois plus que le flux terrestre interne ; ainsi, 1 m^2 de surface terrestre reçoit chaque année, en moyenne dans l'espace et le temps, 500×10^3 calories de l'intérieur du globe et 15×10^9 calories du soleil. Toutefois, de l'ordre du tiers de l'apport solaire est instantanément renvoyé, une faible ($\sim \%$) partie est utilisée par l'activité chlorophyllienne et ainsi plus de 10^{20} calories sont stockées par le monde végétal par an. Les grandes masses d'air atmosphérique et les grandes masses d'eau océanique constituant deux réservoirs couplés, hors équilibre, stockant aussi une fraction significative de cet apport solaire.

Enfin, en guise de conclusion, notons que les systèmes de conversions directes constituent un domaine où, à travers la nécessité d'identifier des matériaux présentant des propriétés électrique, thermique, mécanique, optique... spécifiques, l'ensemble des éléments chimiques naturels est mobilisé.

IA											EHD										VIIIB																										
1	H											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																								
1.01												10.81	12.01	14.00	15.99	18.99	20.18											4.00																			
3	Li	4	Be											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																						
6.94	9.01											26.98	28.08	30.97	32.06	35.45	39.95																														
11	Na	12	Mg	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	VIII	VIII	VIII	IB	IIB																																	
22.99	24.31											19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
39.10	40.08	44.95	47.90	50.94	51.99	54.94	55.85	58.93	58.70	63.55	65.38	69.72	72.59	74.92	78.96	79.90	83.80																														
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe												
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	96.91	101.07	102.91	106.40	107.87	112.41	114.82	118.69	121.75	127.60	126.90	131.30																														
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn												
132.91	137.34	138.91	178.49	180.95	183.85	186.20	190.20	192.22	195.09	196.97	200.59	204.37	207.19	208.98	208.99	209.99	222.02																														
87	Fr	88	Ra	89	Ac	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu														
223.02	226.03	227.03				140.12	140.91	144.24	144.91	150.40	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97																												

Fig. 1.9 Usages spécifiques des éléments pour les convertisseurs d'énergie.

Par exemple, (i) les générateurs *magnétohydrodynamiques* (MHD) utilisent des vapeurs alcalines présentant un faible seuil d'ionisation, (ii) les gaz rares de par leur absence de degré de liberté interne à basse énergie sont indiqués pour les générateurs *électrohydrodynamiques* (EHD), (iii) les semiconducteurs présentent les meilleurs pouvoirs *thermoélectriques* et *photovoltaïques* (TE/PV), (iv) les métaux de transitions lourds offrent des performances compatibles avec les contraintes sévères des générateurs *thermoioniques* (TI), (v) les métaux rares (Pm, Sm, Eu, Gd...) présentent des coefficients *magnétocaloriques* élevés (MC) et (vi) les métaux de transition légers sont utilisés depuis longtemps au cœur des systèmes de conversion *électrochimique* (EC) ainsi que les métaux platinoides pour la catalyse redox ; le positionnement de ces différentes familles au sein de la classification périodique est indiqué sur la figure 1.9.

Au-delà des contraintes physiques étudiées dans cet ouvrage, la faisabilité du déploiement des systèmes avancés de conversion d'énergie est aussi

contrainte par la rareté des éléments situés dans le bas de la classification périodique. L'abondance relative des éléments présents dans la croûte terrestre continentale, c'est-à-dire aisément accessibles, ramenée à l'abondance du silicium, est représentée sur la figure 1.10. L'élément le plus rare est l'iridium, puis par ordre d'abondance, l'osmium et les métaux du groupe du platine ainsi que l'or, le mercure, l'argent, le bismuth, l'indium, le sélénium et le cadmium. Or un certain nombre de ces éléments rares sont indispensables au bon fonctionnement des systèmes de conversion avancée, par exemple le platine pour les piles à hydrogène.

En conclusion, les systèmes de conversion directe offrent une alternative aux procédés habituels de conversion et permettent une utilisation efficace des gradients de pression, température et potentiel chimique qui constituent les sources naturelles d'énergie libre autour desquelles est organisée l'activité humaine. Ils offrent aussi au physicien une illustration des principes physiques régissant la conversion d'énergie et la production d'entropie.

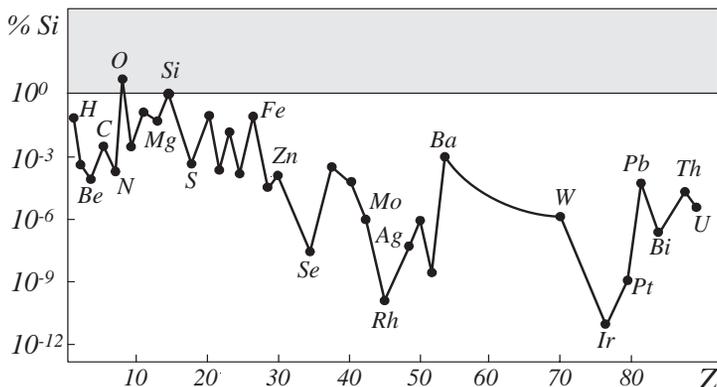


Fig. 1.10 Abondances atomiques relatives des éléments ramenées à l'abondance du silicium en fonction du numéro atomique Z .

Cette monographie, à vocation généraliste, présente les principes de base mis en œuvre au sein des dispositifs de conversion et les limitations inhérentes à leur conception et à leur réalisation ; l'objectif sera donc d'analyser en détail les conditions et la réalisation de : (i) la conservation de l'énergie, (ii) la production d'entropie, (iii) la séparation et la collecte des charges électriques au sein des systèmes de conversion directe.

1.2 Collisions, fluctuations et transport

La conservation de l'énergie constitue la loi physique dont le domaine d'universalité est le plus vaste comparé aux autres lois, mais cette conservation est toujours associée à une dispersion parmi tous les degrés de liberté du système, c'est-à-dire à une production d'entropie. Ce phénomène de dispersion conservative de l'énergie peut être étudié, à basse énergie, sur la base d'un modèle

atomique de la matière. Deux grandes classes de modèles peuvent être construites :

- les milieux dilués, où la variation d'énergie-impulsion d'une entité microscopique constitue une phase de courte durée, comparée à des phases de mouvement libre de plus longue durée ;
- les milieux denses où le modèle précédant d'interaction localisée à deux particules est inopérant pour construire une description et où le concept de fluctuation doit être substitué au concept de collisions.

Nous allons principalement étudier la dynamique des milieux dilués, car même dans un milieu dense, les porteurs de charges sont souvent des populations relativement découplées des autres degrés de liberté et le concept de collision redevient alors opérationnel.

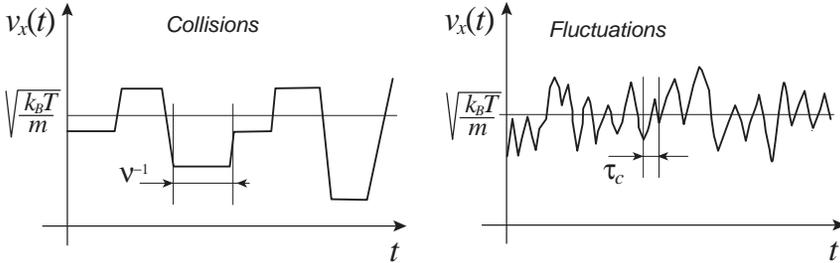


Fig. 1.11 Allure d'une composante de la vitesse en présence de collisions et de fluctuations.

La figure 1.11 illustre le comportement caractéristique d'une vitesse en fonction du temps dans les deux situations, la première est caractérisée par une fréquence de collisions ν et la deuxième par un temps de corrélation τ_c . En présence de collisions, la vitesse est modifiée durant un processus, rapide, d'interaction et le temps, long au regard du processus d'interaction, entre deux interactions, est de l'ordre de ν^{-1} . Pour une dynamique modélisée par des fluctuations, il n'y a pas deux échelles de temps, la durée de la collision (petite) et la durée entre deux collisions (grande), mais un temps de corrélation d'une particule brownienne τ_c .

1.2.1 Flux moléculaires

Considérons le problème des flux moléculaires dans un milieu en équilibre sans collision. Lorsqu'un ensemble de particules relaxe vers l'équilibre thermodynamique, la probabilité qu'une particule présente une vitesse v dans un intervalle dv est donnée par la distribution de Maxwell des vitesses $f_0(v)dv$:

$$\text{Distribution de Maxwell: } f_0(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp -\frac{mv^2}{2kT}, \quad (1.12)$$

Dans ce paragraphe, nous considérerons cette distribution $f_0(v)$ normalisée à l'unité, $\int_0^{+\infty} f_0(v)dv = 1$, et nous introduirons séparément la densité n .

Deux vitesses caractérisent une distribution maxwellienne, la vitesse moyenne $\langle v \rangle$ et la vitesse quadratique moyenne $\langle v^2 \rangle$. Ces deux vitesses sont respectivement définies comme le premier et le deuxième moment de la fonction de distribution $f_0(v)$.

Vitesse moyenne	$\langle v \rangle \equiv \int_0^{+\infty} v f_0(v) dv = \sqrt{8k_B T / \pi m}$
Vitesse quadratique moyenne	$\langle v^2 \rangle \equiv \int_0^{+\infty} v^2 f_0(v) dv = 3k_B T / m$

(1.13)

Ces vitesses caractéristiques permettent d'exprimer la température et la pression, la densité d'énergie, le flux de particules et le flux d'énergie cinétique. Considérons d'abord la densité volumique d'énergie interne, ou énergie interne volumique, définie comme la somme sur toute la distribution de l'énergie cinétique, $u = nm \langle v^2 \rangle / 2 = 3nk_B T / 2$, où n est la densité de particules.

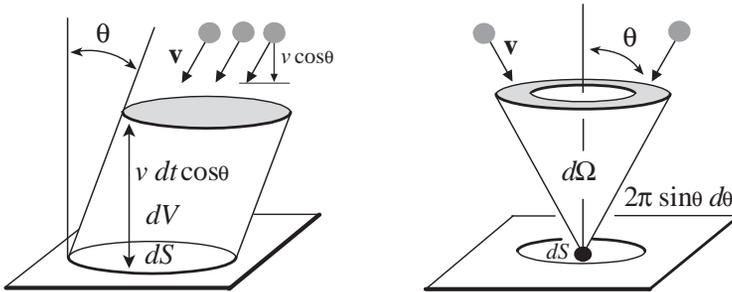


Fig. 1.12 Flux moléculaire à travers une surface dS : élément de volume $dV = v \cos \theta dS dt$ et élément d'angle solide $d\Omega$.

Afin de calculer le flux de particules Γ suivant une direction donnée, *le flux moléculaire* illustré sur la figure 1.12, calculons le nombre de particules, $dN(v, \theta)$, par unité de volume, dont la vitesse fait un angle θ avec la direction de référence et dont le module de vitesse est égal à v . Ce nombre est donné par la fonction de distribution des vitesses pondérée par le rapport de l'angle solide infinitésimal autour de θ ramené à l'angle solide total :

$$\frac{dN(v, \theta)}{n} = \frac{d\Omega}{4\pi} f_0(v) dv = \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} f_0(v) dv. \quad (1.14)$$

Le nombre de particules traversant un élément de surface dS , dans le plan perpendiculaire à la direction de référence, durant un temps dt , sous un angle θ , est alors obtenu en multipliant dN par le volume dV accessible à l'élément de surface dS durant un temps dt ; volume dV illustré sur la figure 1.12 :

$$dV = v \cos \theta dS dt \rightarrow dN(v, \theta) v \cos \theta dS dt = \frac{1}{2} n \sin \theta v \cos \theta f_0(v) dv d\theta dS dt.$$

Le flux infinitésimal de particules $d\Gamma(v, \theta)$ possédant un module de vitesse égal à v est obtenu en divisant ce nombre de particules par l'unité de temps

dt et l'élément de surface dS :

$$d\Gamma(v, \theta) = dN(v, \theta) v \cos \theta \rightarrow d\Gamma(v, \theta) = \frac{1}{2} n v \cos \theta \sin \theta f_0(v) d\theta dv \quad (1.15)$$

Le nombre total de particules traversant une surface dS , par unité de temps, Γ , a pour valeur la somme des flux infinitésimaux lorsque l'angle θ varie de 0 à $\pi/2$ et le module de la vitesse v varie de 0 à $+\infty$.

$$\Gamma = n \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos \theta \sin \theta}{2} d\theta \int_0^{+\infty} v f_0(v) dv = \frac{n}{4} \int_0^{+\infty} v f_0(v) dv \quad (1.16)$$

L'intégrale sur le module de la vitesse n'est autre que la définition de la vitesse moyenne $\langle v \rangle$. Le résultat final constitue l'expression du flux moléculaire au sein d'un milieu dilué :

$$\text{Flux moléculaire de particules : } \Gamma \left[\frac{1}{\text{s.m}^2} \right] = \frac{n \langle v \rangle}{4} = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \quad (1.17)$$

Le calcul du flux de chaleur, Q , suit la même démarche que l'évaluation du flux de particules : le calcul est d'abord effectué pour une vitesse donnée v et une direction donnée θ , puis le résultat final est obtenu par sommation sur les différentes incidences θ et sur la vitesse v , mais dans ce cas une pondération supplémentaire par le facteur $mv^2/2$ est nécessaire, ainsi : $Q = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \int_0^{+\infty} dv n m v^3 \cos \theta \sin \theta f_0(v) / 4$.

L'expression du flux de chaleur en régime moléculaire est donc :

$$\text{Flux moléculaire de chaleur : } Q \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] = k_B T \frac{n \langle v \rangle}{2} = 2n k_B T \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \quad (1.18)$$

La directivité de ces flux est perturbée par les collisions. À l'échelle microscopique, la dynamique collisionnelle est appréhendée à travers la notion de *section efficace* qui présente un caractère plus opérationnel que la notion de force.

Exercice : Expliquer pourquoi $Q = \Gamma \times 2k_B T$ et non pas $Q = \Gamma \times 3k_B T/2$, la différence entre ces deux formules constitue la chaleur de transport.

1.2.2 Section efficace

Les flux dirigés calculés précédemment ne sont pertinents que sur une longueur de l'ordre du libre parcours moyen sans collision et le libre parcours moyen est donné par l'inverse du produit de la densité par la section efficace de collision. Il est donc nécessaire d'étudier la section efficace pour comprendre l'interruption aléatoire des flux moléculaires précédents conduisant au comportement

de la figure 1.11. Considérons la figure 1.13 représentant un flux de particules X_1 réagissant sur une particule X_2 telle que $X_1 + X_2 \rightarrow X_3 + X_4$. La particule X_2 est au repos et exposée à un flux $n_1 v_1$ [$\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] de particules X_1 , de vitesse v_1 et densité n_1 . Si cette cible unique X_2 est constamment renouvelée, nous obtenons un régime stationnaire où le nombre de réactions durant un temps dt est proportionnel à dt et au flux incident $n_1 v_1$; ainsi, l'information pertinente sur l'interaction $X_1 + X_2 \rightarrow X_3 + X_4$ est obtenue en divisant ce nombre de réactions par le flux incident $n_1 v_1$ et le temps dt .

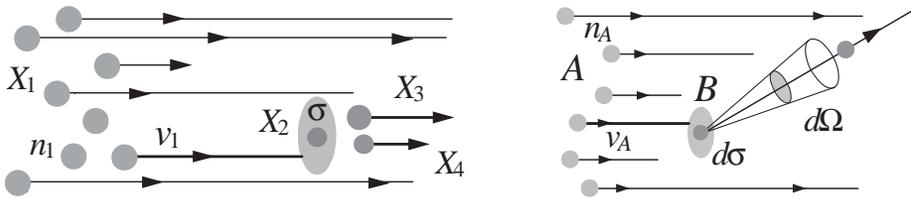


Fig. 1.13 Sections efficaces de réaction et diffusion.

Ce rapport présente la dimension d'une surface et définit la *section efficace de réaction* σ

$$\text{Réaction : } \sigma \equiv \frac{\left[\frac{\text{Nombre de } X_1 \text{ tels que } X_1 + X_2 \rightarrow X_3 + X_4}{\text{Par unité de temps } dt} \right]}{\left[\frac{\text{Nombre de } X_1 \text{ incidents sur une particule } X_2}{\text{Par unité de surface } dS \text{ et unité de temps } dt} \right]} \quad (1.19)$$

comme le coefficient de proportionnalité entre ce nombre de réactions par unité de temps sur une cible (supposée unique et constamment renouvelée) et le flux d'espèces projectiles $n_1 v_1$.

Considérons une collision non réactive donnant lieu à un échange d'impulsion entre des particules projectiles A et une particule cible unique B supposée au repos et constamment renouvelée pour assurer un régime stationnaire. La vitesse de l'un des projectiles A , après réaction sur la cible B , est paramétrée par deux angles θ et φ décrivant la direction de sortie du projectile dans un repère sphérique centré sur la particule B , θ et φ prenant leurs valeurs dans l'intervalle $[0, \pi] \times [0, 2\pi]$: $A(\theta = 0, \varphi = 0) + B \rightarrow A(\theta, \varphi) + B$.

La description de la collision nécessite la prise en compte d'un angle solide élémentaire de diffusion $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ et le nombre de particules A sortant durant un temps dt dans un angle solide $d\Omega$ est proportionnel au flux incident $n_A v_A$; ainsi, l'information pertinente sur la collision A/B est obtenue en divisant le flux angulaire sortant d'espèces A par le flux surfacique entrant d'espèces A , $n_A v_A$. Ce rapport présente la dimension d'une surface ramenée à un angle solide et définit la *section efficace différentielle de collision* $d\sigma/d\Omega$:

$$\text{Diffusion : } \frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{\left[\frac{\text{Nombre de particules } A \text{ diffusées dans } d\Omega}{\text{Par unité d'angle solide } d\Omega \text{ et unité de temps } dt} \right]}{\left[\frac{\text{Nombre de particules } A \text{ incidentes sur une particule } B}{\text{Par unité de surface } dS \text{ et unité de temps } dt} \right]} . \quad (1.20)$$

La situation générique des interactions entre particules se présente suivant des configurations offrant une densité volumique de cibles B ou X_2 . Considérons la figure 1.14 et un couple de particules réactives X_1 et X_2 tel que $X_1 + X_2 \rightarrow X_3 + X_4$, construisons une cible au repos constituée de particules X_2 de densité n_2 ; cette cible est soumise à un flux $n_1 v_1$ de particules X_1 , de vitesse v_1 et densité n_1 .

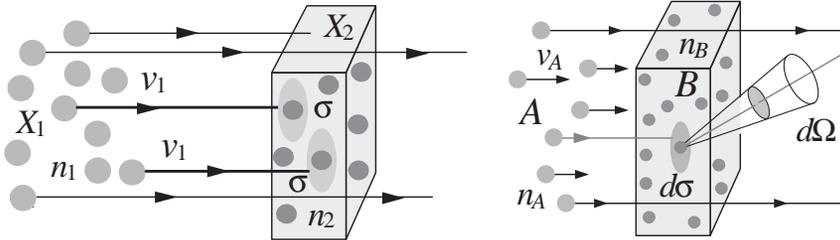


Fig. 1.14 Taux de réaction et diffusion.

Le nombre de réactions dN par unité de temps dt et unité de volume $dx dy dz$ est donné par $dN/dx dy dz dt$. Une telle configuration projectile $X_1 \rightarrow$ cible X_2 permet de définir la section efficace de réaction σ comme le coefficient de proportionnalité entre ce nombre de réactions par unité de temps et de volume $dN/dx dy dz dt$ et la densité de l'espèce cible n_2 que multiplie le flux d'espèces projectiles $n_1 v_1$; le nombre de réactions dN étant nécessairement proportionnel aux deux quantités n_2 et $n_1 v_1$. Ainsi, le taux de réactions est de la forme :

$$\text{Taux de réactions : } \frac{dN}{dx dy dz dt} \Big|_{X_1 + X_2 \rightarrow X_3 + X_4} \equiv n_2 n_1 v_1 \sigma(v_1) , \quad (1.21)$$

et le coefficient de proportionnalité σ peut donc s'interpréter comme la surface effective d'interaction entre X_1 et X_2 .

La section efficace de la réaction $X_1 + X_2 \rightarrow X_3 + X_4$ est donc définie par le rapport d'un nombre de particules réagissant sur un flux incident lorsque la densité de particules cibles est prise égale à l'unité, la vitesse v étant la vitesse relative du système $[X_1, X_2]$ (1.19). Considérons une collision élastique non réactive donnant lieu à un échange d'impulsions, la vitesse du projectile A , après réaction sur la cible B , est paramétrée par deux angles θ et φ décrivant la direction de sortie du projectile dans un repère sphérique centré sur la cible, θ et φ .

Pour ce type de réaction, présentant une infinité de voies de sortie (θ, φ) , la définition la section efficace nécessite la prise en compte d'un angle solide

élémentaire de diffusion $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ et du nombre de particules $d^2n_A(\theta, \varphi)$ sortant, après l'échange d'impulsions, dans cet angle solide élémentaire $d\Omega$. La définition de la section efficace différentielle de diffusion angulaire $d\sigma/d\Omega$ est ainsi donnée par :

$$\text{Taux de diffusion : } \left. \frac{dN_A(\theta, \varphi)}{dx dy dz dt d\Omega} \right|_{A+B \rightarrow A(\theta, \varphi)+B} \equiv v_A n_A n_B \frac{d\sigma}{d\Omega} . \quad (1.22)$$

La définition précédente peut s'interpréter comme le rapport du flux angulaire sortant sur le flux surfacique entrant (1.20).

Considérons, sur la figure 1.15, la dynamique du processus de collision élastique entre une espèce A de masse m et une espèce B de masse αm , A présente initialement la vitesse \mathbf{V} et B est au repos. Introduisons la vitesse \mathbf{V}_C du repère du centre de masses (CM) égale à $\mathbf{V}/(1+\alpha)$.

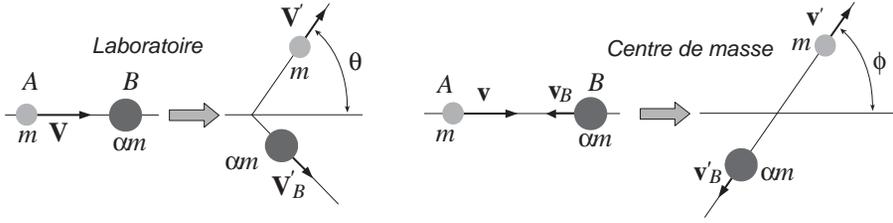


Fig. 1.15 Collision sur une cible au repos et transfert d'impulsion.

Les règles de transformation des vitesses entre deux repères en translations uniformes l'un au regard de l'autre permettent d'exprimer la vitesse de A avant la collision, dans le repère du centre de masse, \mathbf{v} , et la vitesse de B , dans le repère du centre de masse, avant la collision : \mathbf{v}_B .

$$A : \mathbf{V} \rightarrow A \text{ CM} : \mathbf{v} \equiv \mathbf{V} - \mathbf{V}_C = \mathbf{V} \frac{\alpha}{1+\alpha} \quad (1.23)$$

$$B : \mathbf{0} \rightarrow B \text{ CM} : \mathbf{v}_B \equiv -\mathbf{V}_C = -\mathbf{V} \frac{1}{1+\alpha} \quad (1.24)$$

Après la collision, dans le repère du laboratoire comme dans le repère du centre de masse, les vitesses sont primées et les principes de conservation de l'énergie et de l'impulsion offrent deux relations entre inconnues et paramètres

$$\text{Énergie} : \left(\frac{\alpha V}{1+\alpha} \right)^2 + \alpha \left(\frac{V}{1+\alpha} \right)^2 = v'^2 + \alpha v_B'^2 \quad (1.25)$$

$$\text{Impulsion} : \mathbf{v} + \alpha \mathbf{v}_B = \mathbf{v}' + \alpha \mathbf{v}'_B = \mathbf{0}$$

permettant d'exprimer la norme, $v' = \alpha v'_B$, de la vitesse de A après la collision : $v'/V = \alpha / (1+\alpha)$. La description du processus de transfert d'impulsion/énergie nécessite l'expression de l'énergie de A après la collision dans le

repère du laboratoire : $mV'^2/2$. Cette expression s'établit aisément sur la base des résultats précédents : $\mathbf{V}' \equiv \mathbf{v}' + \mathbf{V}_C \rightarrow V'^2 = v'^2 + V_C^2 + 2v'V_C \cos \phi$, où ϕ est l'angle de diffusion de A dans le repère du centre de masse. Nous obtenons donc le résultat classique :

$$\frac{V'^2 - V^2}{V^2} \equiv \frac{\delta V^2}{V^2} = -\frac{2\alpha}{(1+\alpha)^2} (1 - \cos \phi) . \quad (1.26)$$

Ainsi nous pouvons définir le transfert moyen par unité de temps $\langle \delta V \rangle / \delta t$ en prenant la moyenne pondérée sur la section efficace de diffusion dans le repère du centre de masse de l'angle de déflexion. Les cas limites classiques lourd sur léger et léger sur lourd sont donnés par :

$$\text{Cible légère} : \quad \frac{\langle \delta V \rangle}{\delta t} = -\alpha n_B V^2 \int \frac{d\sigma}{d\Omega} (1 - \cos \phi) 2\pi \sin \phi d\phi , \quad (1.27)$$

$$\text{Cible lourde} : \quad \frac{\langle \delta V \rangle}{\delta t} = -\frac{1}{\alpha} n_B V^2 \int \frac{d\sigma}{d\Omega} (1 - \cos \phi) 2\pi \sin \phi d\phi . \quad (1.28)$$

Partant de ce résultat, il est d'usage d'introduire la section efficace totale $\sigma_0(v) \equiv \int d\sigma$ et la section efficace de transfert d'impulsion σ_1 . σ_0 peut être interprétée comme la valeur de la surface de section d'un obstacle ayant le même effet que le centre diffuseur en termes d'interception de flux.

$$\text{Transfert d'impulsion} : \sigma_1 \equiv \int (1 - \cos \phi) d\sigma(\phi) \quad (1.29)$$

Pour les collisions élastiques, deux types d'interactions peuvent être distinguées sur la base des valeurs relatives de σ_0 et σ_1 .

- Si $\sigma_0 \gg \sigma_1$, la diffusion est principalement vers l'avant et les transferts d'impulsion s'effectuent dans le régime dit des *petits transferts d'impulsion*, ou de la *diffusion aux petits angles*, c'est le cas des interactions électrons-ions, ions-ions, électrons-impuretés chargées et électrons-électrons.

- Si $\sigma_0 \approx \sigma_1$, la diffusion est isotrope, c'est le cas des collisions électrons-neutres et neutres-neutres, électrons-phonons, électrons-impuretés neutres.

Soit une particule test de vitesse \mathbf{V} interagissant avec une population de particules cibles de norme de vitesse v et dont la direction est distribuée isotropiquement suivant les 4π stéradians de l'espace. Tous les angles solides élémentaires étant équiprobables, la densité de probabilité décrivant la distribution des vitesses \mathbf{v} est donc égale à $2\pi \sin \theta / 4\pi$ où θ est l'angle mesuré par rapport à une direction de référence donnée, en l'occurrence la direction de \mathbf{V} pour ce calcul. La vitesse relative V_r entre la particule projectile de vitesse \mathbf{V} et une particule cible de vitesse \mathbf{v} vérifie la relation : $V_r^2 = \|\mathbf{V} - \mathbf{v}\|^2 = V^2 + v^2 - 2Vv \cos \theta$. Ainsi la valeur moyenne de la vitesse relative, $\langle V_r \rangle$, est obtenue en pondérant la relation précédente par la probabilité d'occurrence de l'angle θ , $\sin \theta d\theta / 2$, et en sommant cet angle sur $[0, \pi]$.

$$\langle V_r \rangle = \frac{1}{2} \int_{\pi}^0 \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv \cos \theta} d(\cos \theta) = \frac{(V+v)^3 - |V-v|^3}{6Vv} . \quad (1.30)$$

Le résultat final peut être exprimé suivant la relation :

$$\text{Cible froide} : V \geq v \rightarrow \langle V_r \rangle = V + \frac{v^2}{3V}, \quad (1.31)$$

$$\text{Cible chaude} : v \geq V \rightarrow \langle V_r \rangle = v + \frac{V^2}{3v}. \quad (1.32)$$

En particulier, si $V = v$ nous retrouvons le résultat de Clausius : $\langle V_r \rangle = 4V/3$.

Lors d'une collision élastique sur une cible immobile, pour les potentiels isotropes, les intégrales premières de l'énergie et du moment cinétique permettent de ramener l'évaluation de l'angle de déflexion θ à une quadrature ; pour cela, il est utile de considérer un système de coordonnées polaires (r, φ) dans le plan de la trajectoire représenté sur la figure 1.16.

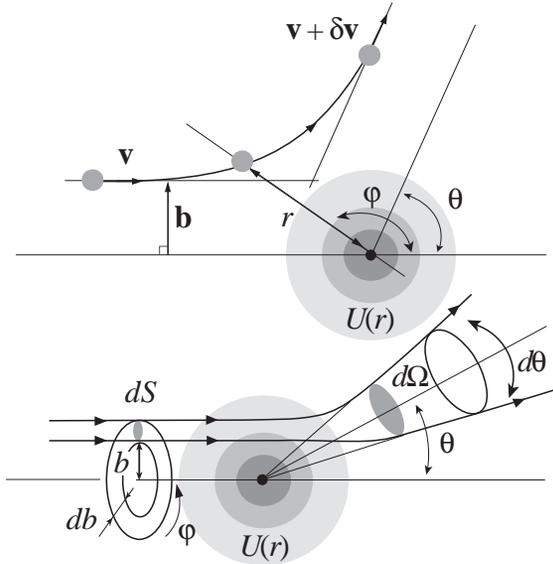


Fig. 1.16 Diffusion angulaire classique : angle de déflexion θ .

La conservation du moment cinétique et la conservation de l'énergie s'expriment suivant les relations : moment angulaire : $vb = r^2 d\varphi/dt$ et énergie mécanique :

$$v^2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 + \frac{2}{\mu}U(r), \quad (1.33)$$

où U est l'énergie potentielle d'interaction et b le paramètre d'impact. Le facteur dt peut être éliminé entre ces deux intégrales premières pour exprimer l'équation polaire de la trajectoire : $d\varphi = \pm bdr / r^2 \sqrt{1 - 2U(r)/\mu v^2 - b^2/r^2}$. L'angle de déflexion θ est obtenu en sommant cette déflexion infinitésimale

$$\theta(v, b) = \pi - 2 \int_{r_m(b, v)}^{+\infty} \frac{bdr}{r^2} \left(1 - \frac{2U(r)}{\mu v^2} - \frac{b^2}{r^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \rightarrow b(\theta, v), \quad (1.34)$$

où r_m est le rayon minimal d'approche obtenu sur la base de la conservation de l'énergie $\mu v^2(1 - b^2/r_m^2) = 2U(r_m)$.

Compte tenu de la valeur de l'angle solide en fonction de l'angle de déflexion : $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ et de la valeur de l'élément de surface correspondant : $dS(b) = 2\pi b db \rightarrow d\Omega(\theta) = 2\pi \sin \theta d\theta$, la conservation du nombre de particules avant et après la collision, au voisinage d'une orbite de référence, permet d'établir la relation entre la section efficace et la déflexion :

$$\frac{d\sigma(v, \theta)}{d\Omega} \equiv \frac{\left[\frac{\text{Nombre de particules difusées}}{\text{Par unité d'angle solide } d\Omega(\theta)} \right]}{\left[\frac{\text{Nombre de particule incidentes}}{\text{Par unité de surface } dS(b)} \right]} = \left| \frac{b(\theta, v) db}{\sin \theta d\theta} \right|. \quad (1.35)$$

L'étude précédente a permis d'obtenir la formule de la section efficace de diffusion élastique dans le cadre d'un formalisme classique, nous allons maintenant brièvement étudier ce même problème dans le cadre d'un formalisme quantique. Pour établir la formule de la section efficace, considérons le cas d'une onde stationnaire de diffusion dans un potentiel statique U . L'équation de Schrödinger stationnaire,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}^2} + U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.36)$$

possède une infinité de solutions, il convient donc de fixer des conditions aux limites spécifiques au problème de la diffusion.

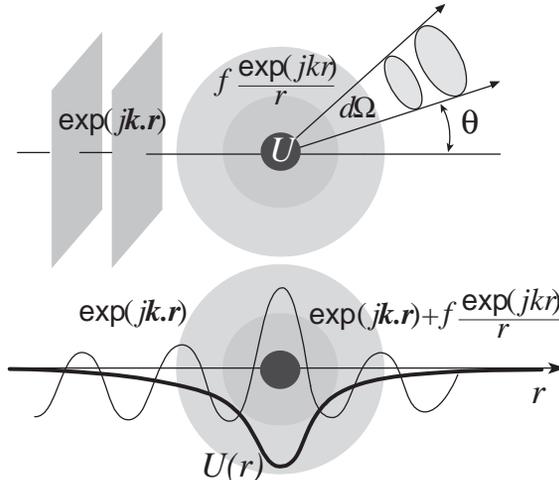


Fig. 1.17 Diffusion angulaire quantique : amplitude de diffusion f .

De telles conditions sont obtenues en considérant la forme asymptotique lorsque $r \rightarrow +\infty$, loin du centre diffuseur $r = 0$ la fonction d'onde Ψ doit être la somme d'une onde plane, $\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$, décrivant une particule incidente d'impulsion bien définie, et d'une onde sphérique centrée en $r = 0$, $(\exp ikr)/r$,

non nécessairement isotrope, décrivant l'onde diffusée conformément à la figure 1.17,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow \Psi(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow +\infty}{\rightarrow} \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \underbrace{f(k, \theta)}_{\text{Amplitude de diffusion}} \frac{\exp ikr}{r}. \quad (1.37)$$

C'est l'amplitude relative des deux termes, plan et sphérique, qui détermine la nature du processus de diffusion. La fonction $f(k, \theta)$ est appelée amplitude de diffusion et permet le calcul de la section efficace à partir de la définition du rapport du nombre de particules diffusées sur le flux incident. En effet, le flux est défini à partir du vecteur densité de courant de probabilité, $\mathbf{J} = i\hbar(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) / 2m$, ainsi, le terme d'onde plane $\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$, décrivant un flux incident entrant, donne lieu à une densité de courant de probabilité $\mathbf{J}_I = \hbar\mathbf{k}/m$ et le terme d'onde sphérique $f \exp(ikr)/r$, décrivant le flux diffusé sortant, donne lieu à une densité de courant de probabilité radiale d'amplitude $J_D = \hbar k f^2 / mr^2$, les termes d'interférence entre l'onde plane incidente et l'onde sphérique diffusée assurent la conservation du nombre de particules mais n'interviennent pas dans les directions autres que celle du flux incident.

Le nombre dN de particules diffusées est donc proportionnel à : $dN|_{A \rightarrow A(\Omega)} = \mathbf{J}_D \cdot d\mathbf{S} = \hbar k f^2 d\Omega / m$. Lorsque ce nombre est ramené au nombre de particules incidentes par unité de surface $J_I = \hbar k / m$, la définition de la section efficace permet d'établir la relation :

$$\frac{d\sigma(v, \theta)}{d\Omega} \equiv \frac{\left[\frac{\text{Nombre de particules difusées}}{\text{Par unité d'angle solide}} \right]}{\left[\frac{\text{Nombre de particule incidentes}}{\text{Par unité de surface}} \right]} = |f(k, \theta)|^2. \quad (1.38)$$

Tout le problème du calcul de la section efficace de diffusion se ramène donc au problème de l'évaluation de la forme asymptotique de l'amplitude de diffusion stationnaire $f(k, \theta)$; plusieurs méthodes permettent une telle évaluation telle que la méthode des déphasages.

Pour conclure cette présentation des sections efficaces, considérons la correspondance classique/quantique. En mécanique classique, les variables décrivant la collision sont la vitesse initiale \mathbf{v} et le paramètre d'impact \mathbf{b} ,

Diffusion classique
Vitesse : \mathbf{v}
Paramètre d'impact $\mathbf{b} \rightarrow$ Moment angulaire $m\mathbf{b} \times \mathbf{v}$
Angle de déflexion $\theta(v, b)$
Section efficace différentielle $d\sigma(v, \theta) = (b/\sin\theta) db/d\theta d\Omega$

Dans le cadre du formalisme quantique, ce sont le vecteur d'onde \mathbf{k} pour une base d'ondes planes et le moment angulaire $l(l+1)\hbar$ pour une base d'ondes sphériques qui décrivent l'état de la particule. Le processus de collision consiste en une conversion de l'onde plane incidente en un ensemble d'ondes sphériques,

l'étude de l'interférence de ce système d'ondes permet de définir la section efficace.

Diffusion quantique	
Vitesse $\frac{\hbar}{m}k$	\rightarrow Vecteur d'onde k
Harmonique sphérique l	\rightarrow Moment angulaire $\sqrt{l(l+1)}\hbar$
Amplitude de diffusion $f(\theta, k)$	
Section efficace différentielle $d\sigma(k, \theta) = f(k, \theta) ^2 d\Omega$	

1.2.3 Flux collisionnels

Le libre parcours d'une particule projectile, interagissant avec une population de particules cibles, est défini comme la distance parcourue par cette particule test entre deux collisions ou réactions successives.

Le **libre parcours moyen** est la valeur moyenne de cette quantité. La **fréquence de collision** est l'inverse du temps entre deux collisions ou réactions successives, par extension, sa valeur moyenne est aussi dénommée fréquence de collision.

Considérons une particule subissant un choc à l'instant $t = 0$ et qui, au temps $t > 0$, n'a pas subi de deuxième choc. Soit $p(t)$ la probabilité qu'elle n'ait pas subi de deuxième choc à l'instant t . De même considérons une particule subissant un choc au point $x = 0$ et qui, en $x > 0$, n'a pas subi de deuxième choc. Soit $P(x)$ la probabilité qu'elle ait parcouru la distance x sans subir de deuxième choc. D'une part, les chocs étant des événements indépendants, la probabilité de choc durant l'intervalle $[t, t + dt]$, ou sur la distance $[x, x + dx]$, est indépendante de l'histoire de la particule durant l'intervalle $[0, t]$, ou suivant le parcours $[0, x]$. D'autre part, compte tenu du caractère infinitésimal de l'instant dt , ou de la distance dx , la probabilité d'observer au moins un choc, durant $[t, t + dt]$ ou sur $[x, x + dx]$, est nécessairement proportionnelle à l'incrément de temps dt ou à la longueur dx .

Les probabilités de parcours sans choc $p(dt)$ et $P(dx)$ sont complémentaires de ces probabilités de choc, donc de la forme : $p(dt) = 1 - dt/\tau$ et $P(dx) = 1 - dx/\lambda$, où τ et λ sont des constantes qui seront déterminées *a posteriori*. La loi de combinaison des probabilités d'événements indépendants permet d'énoncer : $p(t + dt) = p(t)p(dt)$ et $P(x + dx) = P(x)P(dx)$; ainsi, les lois de probabilité p et P sont solutions d'équations différentielles ordinaires linéaires et p et P suivent les lois classiques de décroissance exponentielle. L'inverse de la valeur moyenne du temps entre deux collisions et la valeur moyenne de la distance parcourue entre deux collisions définissent la fréquence de collision $\nu = \tau^{-1}$ et le libre parcours moyen λ ,

$$\text{Fréquence de collision} \quad : \quad p(t) = \exp -\frac{t}{\tau} \rightarrow \nu \equiv \frac{\int_0^{+\infty} p(t) dt}{\int_0^{+\infty} tp(t) dt},$$

$$\text{Libre parcours moyen} \quad : \quad P(x) = \exp -\frac{x}{\lambda} \rightarrow \lambda \equiv \frac{\int_0^{+\infty} xP(x) dx}{\int_0^{+\infty} P(x) dx} .$$

On notera la relation :

$$\langle t^2 \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} t^2 P(0, t) dt}{\int_0^{+\infty} P(0, t) dt} = 2\nu^{-2} . \quad (1.39)$$

Nous pouvons élargir la perspective et considérer la loi $P(N, t)$ décrivant la probabilité pour qu'une particule subisse N collisions durant l'intervalle de temps t . Plusieurs propriétés de cette distribution peuvent être établies : $P(0, 0) = 1$, $P(1, \delta t) = \nu \delta t$, $P(0, \delta t) = 1 - \nu \delta t$, $P(N, \delta t) \underset{N > 1}{=} 0$; en effet, sur une durée infinitésimale, il ne peut pas se produire plus d'une collision. Supposons que la probabilité de collision durant un intervalle de temps donné soit indépendante de l'histoire de la particule, c'est-à-dire indépendante du fait que la particule ait ou n'ait pas subi de collisions dans un passé récent, une telle hypothèse est dite markovienne et permet d'établir : $P(0, t + \delta t) = P(0, t) P(0, \delta t)$. Le développement de Taylor du premier membre conduit à :

$$\frac{dP(0, t)}{dt} = -\nu P(0, t) \rightarrow P(0, t) = \exp -\nu t = \exp -\frac{t}{\tau} . \quad (1.40)$$

Nous obtenons ainsi la loi de décroissance exponentielle précédente : $P(0, t) = \exp(-\nu t)$. Considérons ensuite la loi $P(N, t)$, une particule subit N collisions durant une période $t + \delta t$ (i) si elle en subit $N - 1$ durant la période t et 1 durant δt ou (ii) si elle en subit N durant t et 0 durant δt ; ainsi :

$$\begin{aligned} P(N, t + \delta t) &= P(N - 1, t) P(1, \delta t) + P(N, t) P(0, \delta t) \rightarrow \\ \frac{dP(N, t)}{dt} &= \nu P(N - 1, t) - \nu P(N, t) \rightarrow \\ P(N, t) &= \nu \exp(-\nu t) \int_0^t \exp(\nu \tau) P(N - 1, \tau) d\tau . \end{aligned}$$

Nous avons ainsi établi la *loi de Poisson* décrivant la probabilité d'observer N collisions durant un intervalle de durée t .

$$\text{Loi de Poisson} : \underline{\underline{P(N, t) = \frac{(\nu t)^N}{N!} \exp(-\nu t)}} \quad (1.41)$$

Le libre parcours moyen λ et la fréquence de collision ν peuvent être exprimés en fonction de la section efficace σ_1 . Considérons, à nouveau, la réaction projectile sur cible : $A + B \rightarrow C + D$, les produits de réaction C et D pouvant être simplement les espèces A et B après un échange d'énergie-impulsion. Pour une cible au repos constituée d'espèces B , de densité n_B , et un flux d'espèces A , de vitesse v , le nombre de réactions permet de définir la section efficace de réaction comme le coefficient de proportionnalité entre le nombre

de réactions par unités de temps et de volume et le produit de la densité de cibles par le flux incident : $dx = vdt \rightarrow dn_A = -\sigma_1 n_A v n_B dt = -\sigma_1 n_A n_B dx$. Lorsque la déplétion de la cible peut être négligée, cette équation peut être intégrée par rapport au temps, $n_A(t) = n_A(0) \exp -\nu t$, ou par rapport à la distance x , $n_A(x) = n_A(0) \exp -x/\lambda$, telle que $dx = vdt$. Le libre parcours moyen de la réaction, λ , et la fréquence de collisions, ν , sont donc reliés à la section efficace, σ_1 , et à la densité de particules cibles n_0 à travers les relations (1.42).

Section efficace	σ_1	$[\text{m}^2]$	
Libre parcours moyen	$\lambda^{-1} \equiv \sigma_1 n_0$	$[\text{m}^{-1}]$	(1.42)
Fréquence de collision	$\nu \equiv \sigma_1 n_0 v$	$[\text{s}^{-1}]$	

La section efficace est une grandeur caractéristique primaire, c'est-à-dire issue de l'analyse microscopique de l'interaction ; le libre parcours moyen et la fréquence de collisions sont des grandeurs secondaires permettant d'établir des bilans macroscopiques. Dans le cadre de la théorie des collisions, le concept de libre parcours moyen permet de développer une théorie simple du transport. Dans ce paragraphe, nous allons déduire, successivement, les expressions des coefficients de viscosité, de diffusion et de mobilité afin d'illustrer les concepts et méthodes de la théorie du libre parcours moyen.

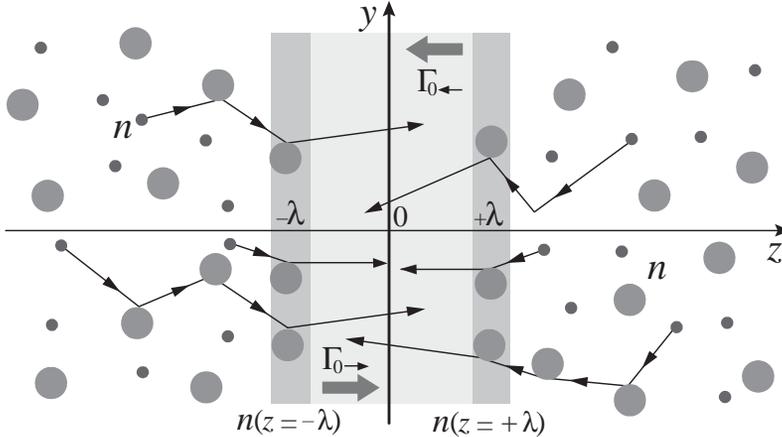


Fig. 1.18 Flux collisionnel au sein d'un milieu inhomogène et flux moléculaire dans une couche de libre parcours.

Considérons un écoulement suivant l'axe des y , illustré sur la figure 1.18, possédant, au voisinage du plan $z = 0$, un gradient de vitesse macroscopique (moyenne) non nulle ; à l'échelle macroscopique cette vitesse moyenne, suivant la direction y , est donc une fonction de la coordonnée z : $V_y(z)$. Ainsi, les vitesses moyennes des différentes couches de fluide sont fonctions de leurs distances au plan $z = 0$ et ces différentes tranches de fluide échangent de l'impulsion, au niveau microscopique, à travers l'agitation thermique et les

collisions. Cet échange d'impulsion induit une (densité volumique de) force à l'échelle macroscopique qui est caractérisée par la viscosité du fluide. La tranche de fluide située dans le plan $z = 0$ subit, de la part des tranches fluides contiguës, une force F par unité de surface $dxdy$, suivant la direction du gradient de vitesse; définissons la viscosité ζ comme le rapport de cette force surfacique sur le gradient de vitesse

$$\text{Viscosité: } \zeta \equiv -\frac{F/dxdy|_{z=0}}{dV_y/dz|_{z=0}}. \quad (1.43)$$

Les quantités de mouvements des particules des tranches adjacentes sont transportées, à travers l'agitation thermique et les collisions, vers le plan $z = 0$. De part et d'autre de ce plan $z = 0$ arrivent donc des particules de vitesse moyenne $V_y(z) \neq V_y(0)$. On note n la densité, m la masse des particules et $\langle v \rangle$ la vitesse moyenne d'agitation thermique.

Le terme source du transport d'impulsion a son origine dans la dernière collision d'une particule avant son passage en $z = 0$; il se situe donc dans les plans $z = +\lambda$ et $z = -\lambda$ où λ est le libre parcours moyen. Le flux de particules se dirigeant du plan $z = \lambda$ vers le plan $z = 0$ est égal à $\Gamma_{0\leftarrow} = -n\langle v \rangle/4$ (1.17), chaque particule transportant une impulsion $mV_y(z = \lambda)$; le flux de particules se dirigeant du plan $z = -\lambda$ vers le plan $z = 0$ est égal à $\Gamma_{\rightarrow 0} = n\langle v \rangle/4$. Le flux total d'impulsion est donc donné par le bilan entre ces deux flux partiels; si la longueur de gradient est plus grande que le libre parcours moyen, ce bilan peut être approché par le premier terme de son développement de Taylor:

$$\frac{F}{dxdy} = \underbrace{\frac{n\langle v \rangle}{4} mV_y(-\lambda)}_{\text{Flux moléculaire}} - \underbrace{\frac{n\langle v \rangle}{4} mV_y(+\lambda)}_{\text{Flux moléculaire}} \approx -\underbrace{\frac{nm}{2} \lambda \langle v \rangle \frac{dV_y}{dz}}_{\text{Flux collisionnel}}.$$

Le coefficient de viscosité est donc proportionnel au libre parcours moyen et à la vitesse d'agitation thermique moyenne. Un calcul prenant en compte les effets de vitesses relatives (1.31) et l'isotropie du problème conduisent à une relation où un facteur $1/3$ doit être substitué au facteur $1/2$.

$$\zeta = nm \frac{\lambda \langle v \rangle}{2} \rightarrow \frac{F}{dxdydz} = -\zeta \Delta V_y. \quad (1.44)$$

Le même type d'analyse peut être appliqué au transport de particules en présence d'une densité non homogène $n(z)$. Le flux de particules, au voisinage du plan $z = 0$, provient de la dernière collision d'une particule avant son passage en $z = 0$; c'est-à-dire des plans $z = +\lambda$ et $z = -\lambda$ où λ est le libre parcours moyen. Le flux de particules se dirigeant du plan $z = \lambda$ vers le plan $z = 0$ est égal à $\Gamma_{0\leftarrow} = -n(+\lambda)\langle v \rangle/4$ (1.17), le flux de particules se dirigeant du plan $z = -\lambda$ vers le plan $z = 0$ est égal à $\Gamma_{\rightarrow 0} = n(-\lambda)\langle v \rangle/4$ (1.17). La densité de particules est différente de part et d'autre du plan $z = 0$, le flux de particules résultant, obtenu comme la somme de ces deux flux partiels $\Gamma_{\rightarrow 0}$

et $\Gamma_{0\leftarrow}$, est non nul. Si la longueur de gradient est plus grande que le libre parcours moyen, ce bilan de flux peut être approché par le premier terme de son développement de Taylor :

$$\Gamma = \Gamma_{0\leftarrow} + \Gamma_{\rightarrow 0} = \underbrace{\frac{n(-\lambda)\langle v \rangle}{4}}_{\text{Flux moléculaire}} - \underbrace{\frac{n(+\lambda)\langle v \rangle}{4}}_{\text{Flux moléculaire}} \approx - \underbrace{\frac{\lambda\langle v \rangle}{2} \frac{dn}{dz} \Big|_0}_{\text{Flux collisionnel}} \quad (1.45)$$

Un modèle plus élaboré de ce bilan suivant z conduit à considérer $\langle v_z \lambda_z \rangle = \int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta (v \cos \theta) (\lambda \cos \theta) / 4\pi = 2 \langle v \lambda \rangle / 3$. Le flux collisionnel de particules, résultant de l'inhomogénéité de la densité, est alors donné par la relation :

$$\text{Flux collisionnel de particules : } \Gamma \left[\frac{1}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right] \approx - \frac{\lambda \langle v \rangle}{3} \frac{dn}{dz} \quad (1.46)$$

Nous avons donc identifié le coefficient de diffusion, D , égal à : $D = \lambda \langle v \rangle / 3$, tel que le flux collisionnel soit donné par la relation linéaire entre flux et gradient : $\Gamma = -D \nabla n$, ce résultat constitue la loi classique de Fick.

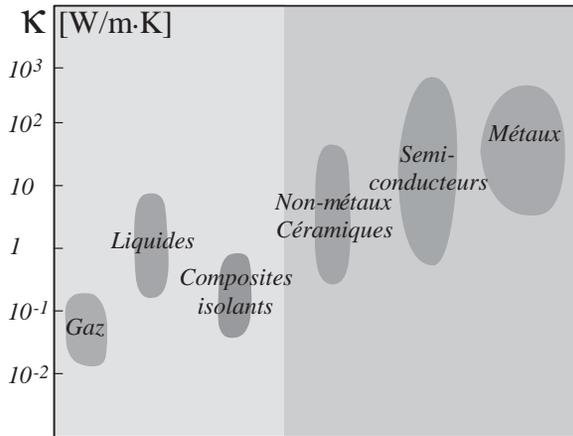


Fig. 1.19 Conductivités thermiques des matériaux usuels.

Le tableau (1.47) illustre les valeurs typiques des coefficients de diffusion des molécules simples dans l'air et dans l'eau.

Air	$10^4 \times D$	$[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$	Eau	$10^9 \times D$	$[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$
CH ₄	0,11		Glucose	0,67	
H ₂ O	0,24		Acétone	1,28	
CO ₂	0,16		Éthanol	1,24	
H ₂	0,63		Alanine	0,91	

(1.47)

L'analyse du transport de chaleur est similaire aux études des transport d'impulsion (viscosité) et d'espèces (diffusion); partant de l'expression (1.18), nous obtenons :

$$Q = Q_{0\leftarrow} + Q_{\rightarrow 0} = 2n \frac{[k_B T (-\lambda)]^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2\pi m}} - 2n \frac{[k_B T (+\lambda)]^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2\pi m}} \approx 6n\lambda \frac{\sqrt{k_B T}}{\sqrt{2\pi m}} \left. \frac{dk_B T}{dz} \right|_0,$$

et le résultat final constitue la loi classique de Fourier

$$\text{Flux collisionnel de chaleur : } \underline{\underline{Q \left[\frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right] \approx -\frac{\lambda \langle v \rangle}{3} n k_B \frac{dT}{dz}}}}. \quad (1.48)$$

Le coefficient de conduction thermique κ est donc de l'ordre de $n k_B \langle \lambda v \rangle$ [W/m·K]; les valeurs de κ s'étendent sur 5 ordres de grandeur entre isolants thermiques et conducteurs thermiques, les principales classes de matériaux sont représentées sur le diagramme de la figure 1.19. Pour établir l'équation de diffusion de la température: $\partial T / \partial t = -D_T \Delta T$, il est nécessaire de définir le coefficient de diffusion de la température: $D_T \equiv \kappa / \rho c_p$, où ρ est la densité volumique de masse et c_p la capacité calorifique par unité de masse (spécifique) à pression constante. La diffusion de la température D_T est une propriété de la matière dont les valeurs s'étendent sur 2 à 3 ordres de grandeur entre isolants thermiques et conducteurs thermiques et les valeurs typiques pour les matériaux industriels sont données dans le tableau (1.49).

Conducteurs	$10^4 \times D_T$ [m ² s ⁻¹]	Isolants	$10^6 \times D_T$ [m ² s ⁻¹]
Acier (0,1C)	0,12	Béton	0,42
Argent	1,71	Bois	0,45
Cuivre	1,14	Granit	1,10
Laiton	0,33	Verre	0,58

(1.49)

L'une des raisons physiques profondes de la relative inefficacité des systèmes de conversion d'énergie thermique est donc identifiée ici: il n'existe pas de réels isolants ou conducteurs thermiques, les isolants sont de mauvais conducteurs et les conducteurs sont de mauvais isolants; l'extraction et le stockage de chaleur sont des opérations dont l'implémentation résulte toujours d'un compromis sans grande marge de choix. La situation est radicalement différente pour les charges électriques, il y a au moins 20 ordres de grandeur entre la conductivité électrique d'un bon conducteur et celle d'un bon isolant, relation d'ordre créant ainsi la possibilité de *circuit électrique*.

Le tableau (1.50) résume l'ensemble des résultats précédents.

Diffusion	$-\nabla n$	Fick	$D \approx \lambda \langle v \rangle / 3$
Viscosité	$-\nabla V_y$	Newton	$\zeta \approx -nm\lambda \langle v \rangle / 3$
Diffusion thermique	$-\nabla T$	Fourier	$D_T \approx \lambda \langle v \rangle / 3$

(1.50)

Une étude plus élaborée des processus de transport nécessite la construction des équations cinétiques. Nous présenterons la théorie des équations cinétiques en deux temps, d'abord d'un point de vue phénoménologique dans le paragraphe suivant, puis de façon plus formelle dans un chapitre consacré aux processus markoviens.

1.2.4 Équation de Fokker-Planck phénoménologique

Soit $P(\mathbf{x}, t)$ la densité de probabilité de présence de particules dans un espace d'états $[\mathbf{x}]$ quelconques (vitesse, position, énergie, moment cinétique...) à un instant t . Définissons la fonction $P(\mathbf{x}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{x}, t)$ telle que $P(\mathbf{x}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{x}, t) d\mathbf{x}$ mesure la probabilité d'observer une particule au voisinage du point \mathbf{x} dans l'élément de volume $d\mathbf{x}$ à un instant $t > t_0$, sachant qu'elle a été observée en \mathbf{x}_0 à l'instant $t_0 < t$.

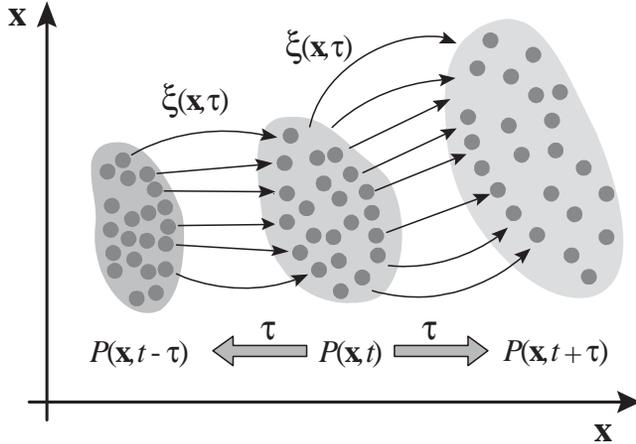


Fig. 1.20 Évolutions eulérienne de la densité de probabilité $P(\mathbf{x}, t)$ et lagrangienne de l'état $\mathbf{x}(t)$ d'une particule.

$P(\mathbf{x}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{x}, t)$ est donc un propagateur du passé vers le futur, dont l'équation d'évolution doit être établie sur la base de la dynamique microscopique dans l'espace d'états $[\mathbf{x}]$. Mais, nous pouvons aussi considérer le point de vue de Kolmogorov où $P(\mathbf{x}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{x}, t) d\mathbf{x}_0$ mesure la probabilité que la particule, observée en \mathbf{x} à l'instant $t > t_0$, provienne du voisinage du point \mathbf{x}_0 dans l'élément de volume $d\mathbf{x}_0$, à un instant $t_0 < t$. La même fonction $P(\mathbf{x}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{x}, t)$ répond aux problématiques de ces deux situations illustrées sur la figure 1.20. Soit τ un temps infinitésimal, une particule en \mathbf{x} à l'instant t est déplacée en $\mathbf{x} + \xi(\mathbf{x}, \tau)$ à l'instant $t + \tau$ et une particule en \mathbf{x} à l'instant t provient de la position $\mathbf{y} = \mathbf{x} - \xi(\mathbf{y}, \tau)$ à l'instant $t - \tau$; le déplacement infinitésimal $\xi(\tau)$ peut être étudié sur la base d'une modélisation microscopique de la dynamique des particules illustré sur la figure 1.21. Au niveau macroscopique, les déplacements microscopiques $\xi(\mathbf{x}, \tau)$ sont des variables aléatoires dont nous supposons les deux premiers moments connus :

$\langle \xi(\mathbf{x}, \tau) \rangle$ et $\langle \xi(\mathbf{x}, \tau) \xi(\mathbf{x}, \tau) \rangle$; les moyennes $\langle \rangle$ sont associées au caractère stochastique des processus de fluctuations et collisions illustrés sur la figure 1.21. Connaissant la densité de probabilité de présence $P(\mathbf{x}, t)$, à l'instant t en tout point de l'espace des \mathbf{x} , comment calculer la nouvelle densité $P(\mathbf{x}, t \pm \tau)$, en tout point de l'espace des \mathbf{x} à l'instant $t \pm \tau$, résultant des déplacements microscopiques $\xi(\mathbf{x}, \tau)$ de chaque particule durant la durée infinitésimale τ ? La probabilité qu'une particule initialement en \mathbf{s} à l'instant t soit en \mathbf{x} à l'instant $t + \tau$ est donnée par :

$$P(\mathbf{s}, t \rightarrow \mathbf{x}, t + \tau) = \langle \delta[\mathbf{x} - (\mathbf{s} + \xi(\mathbf{s}, \tau))] \rangle .$$

La probabilité qu'une particule en \mathbf{s} à l'instant t provienne du point \mathbf{x} à l'instant $t - \tau$ est donnée par :

$$P(\mathbf{x}, t - \tau \rightarrow \mathbf{s}, t) = \langle \delta[(\mathbf{x} + \xi(\mathbf{x}, \tau)) - \mathbf{s}] \rangle ,$$

où $\delta[\]$ représente la distribution de Dirac et nous avons considéré un processus invariant par translation dans le temps.

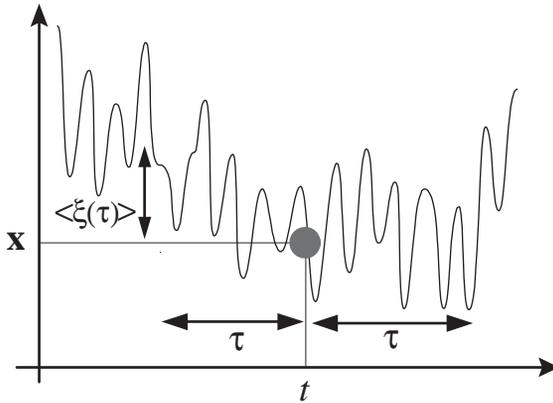


Fig. 1.21 Fluctuations microscopiques et temps mésoscopique τ .

Ainsi, les probabilités $P(\mathbf{x}, t \pm \tau)$ sont obtenues en sommant sur toutes les positions \mathbf{s} à l'instant t

$$P(\mathbf{x}, t) \xrightarrow{\tau} P(\mathbf{x}, t + \tau) = \int \langle \delta[(\mathbf{s} + \xi(\mathbf{s}, \tau)) - \mathbf{x}] \rangle P(\mathbf{s}, t) d\mathbf{s} , \quad (1.51)$$

$$P(\mathbf{x}, t) \xleftarrow{\tau} P(\mathbf{x}, t - \tau) = \int \langle \delta[\mathbf{s} - (\mathbf{x} + \xi(\mathbf{x}, \tau))] \rangle P(\mathbf{s}, t) d\mathbf{s} . \quad (1.52)$$

La variation $P(\mathbf{x}, t \pm \tau) - P(\mathbf{x}, t)$ et les déplacements microscopiques ξ sont supposés suffisamment petits pour permettre un développement de Taylor des *propagateurs direct*, $\langle \delta[\mathbf{x} - (\mathbf{s} + \xi)] \rangle$, et *inverse*, $\langle \delta[\mathbf{s} - (\mathbf{x} + \xi)] \rangle$.

$$\begin{aligned}
 \delta[(\mathbf{s} + \boldsymbol{\xi}(\mathbf{s}, \tau)) - \mathbf{x}] &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) - \boldsymbol{\xi}(\mathbf{s}, \tau) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) \\
 &\quad + \frac{\boldsymbol{\xi}(\mathbf{s}, \tau) \boldsymbol{\xi}(\mathbf{s}, \tau)}{2} \cdot \frac{\partial \partial}{\partial \mathbf{x} \partial \mathbf{x}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) + O[\xi^3] \\
 \delta[\mathbf{s} - (\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}, \tau))] &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) + \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}, \tau) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) \\
 &\quad + \frac{\boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}, \tau) \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}, \tau)}{2} \cdot \frac{\partial \partial}{\partial \mathbf{x} \partial \mathbf{x}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) + O[\xi^3]
 \end{aligned}$$

Les dérivées par rapport à la position \mathbf{x} peuvent être prises par rapport à la position générique \mathbf{s} . La fonction de distribution $P(\mathbf{x}, t \pm \tau)$, à l'issue de la déformation décrite par le champ de déplacements aléatoires $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}, \tau)$, de déplacements moyens, le vecteur $\langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \rangle$ et le tenseur $\langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \rangle$, est donc donnée par :

$$\begin{aligned}
 P(\mathbf{x}, t + \tau) &\approx \int P(\mathbf{s}, t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) ds + \int P(\mathbf{s}, t) \langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{s}) \rangle \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{s}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) ds \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int P(\mathbf{s}, t) \langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{s}) \boldsymbol{\xi}(\mathbf{s}) \rangle \frac{\partial \partial}{\partial \mathbf{s} \partial \mathbf{s}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) ds, \\
 P(\mathbf{x}, t - \tau) &\approx \int P(\mathbf{s}, t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) ds - \int P(\mathbf{s}, t) \langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \rangle \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{s}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) ds \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int P(\mathbf{s}, t) \langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \rangle \frac{\partial \partial}{\partial \mathbf{s} \partial \mathbf{s}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{s}) ds.
 \end{aligned}$$

Le théorème d'intégration par partie est ensuite utilisé sur chaque terme pour éliminer toutes les dérivées de distributions de Dirac, permettant ainsi d'intégrer les sommes et d'obtenir le résultat final, le taux de variation temporelle de la distribution $(P(\mathbf{x}, t \pm \tau) - P(\mathbf{x}, t))/\tau$.

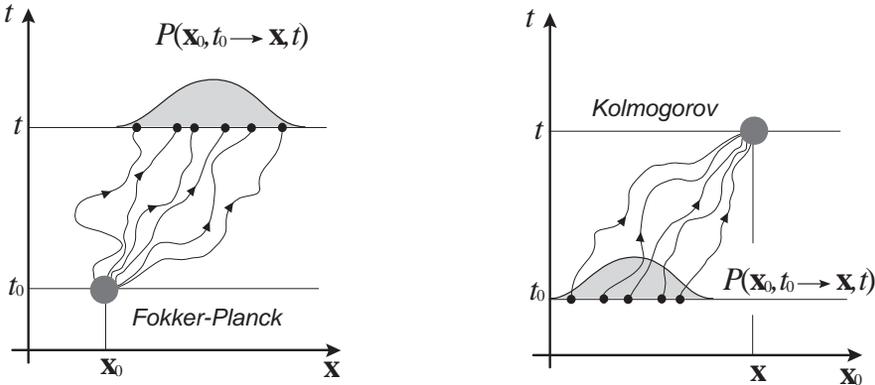


Fig. 1.22 Propagateurs de Fokker-Planck et Kolmogorov.

Ainsi, nous obtenons l'équation de Fokker-Planck (figure 1.22) pour prédire l'avenir.

$$\text{Fokker-Planck: } \frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \rangle}{\tau} P + \frac{\partial \partial}{\partial \mathbf{x} \partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \rangle}{2\tau} P, \quad (1.53)$$

lorsque le présent est donné, et l'équation de Kolmogorov (figure 1.22) pour reconstruire le passé.

$$\text{Kolmogorov: } \frac{\partial P}{\partial t_0} = -\frac{\langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}_0) \rangle}{\tau} \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}_0} - \frac{\langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}_0) \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}_0) \rangle}{2\tau} \cdot \frac{\partial \partial P}{\partial \mathbf{x}_0 \partial \mathbf{x}_0}.$$

lorsque le présent est donné. L'équation de Fokker-Planck décrit l'évolution comme la divergence d'un flux local, $(\langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \rangle / \tau) P + \partial / \partial \mathbf{x} (\langle \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}) \rangle / 2\tau) P$, présentant deux termes, un terme de convection et un terme de dérive.

Dans le cadre de l'analyse des systèmes de conversion directe d'énergie nous étudierons deux équations de Fokker-Planck, l'équation cinétique et l'équation de transport,

$$\text{Cinétique} : \frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left[\frac{\langle \delta \mathbf{v} \rangle}{\delta t} f - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\langle \delta \mathbf{v} \delta \mathbf{v} \rangle}{2\delta t} f \right], \quad (1.54)$$

$$\text{Transport} : \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[\frac{\langle \delta \mathbf{r} \rangle}{\delta t} n - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\langle \delta \mathbf{r} \delta \mathbf{r} \rangle}{2\delta t} n \right], \quad (1.55)$$

associées à l'évolution des densités de probabilités $f(\mathbf{v}, t)$ et $n(\mathbf{r}, t)$ dans les espaces des *vitesse* \mathbf{v} et *positions* \mathbf{r} . Les incréments de variations d'états $\boldsymbol{\xi}$ étant ici notés $\delta \mathbf{v}$ et $\delta \mathbf{r}$; δt indiquant le temps τ .

1.2.5 Introduction au transport

Conduction thermique et viscosité, par exemple, sont deux processus dissipatifs qui inhibent l'efficacité des systèmes de conversion d'énergie à travers les pertes de charges en hydraulique et les pertes thermiques en thermohydraulique. L'analyse physique, sous différents angles d'attaques, des coefficients de viscosité, conduction, mobilité, diffusion... est impérative pour la compréhension des systèmes de conversion.

Dans ce paragraphe, dans la continuité de la description en termes d'équation de Fokker-Planck, nous allons retrouver un certain nombre de résultats établis dans le cadre de la *théorie du libre parcours moyen* et étendre la description des processus dissipatifs à la mobilité et à la conduction électrique.

Considérons, sur la figure 1.23, une particule dont la position est repérée par $x(t)$ et la vitesse par $v(t)$. Durant un temps t , le déplacement $\delta x(t)$ est défini par la relation : $\delta x(t) = \int_0^t v(u) du$, ainsi :

$$\delta x(t) \frac{d\delta x(t)}{dt} = \int_0^t v(t)v(t') dt' = \int_0^t v(t)v(t-\tau) d\tau, \quad (1.56)$$

où nous avons introduit $\tau \equiv t - t'$. En présence de collisions, la vitesse $v(t)$ est une fonction aléatoire, illustrée sur la figure 1.23, et le déplacement $x(t)$ un processus stochastique ; ce processus stochastique est stationnaire et nous supposons que les deux premiers moments de la fonction aléatoire $v(t)$ vérifient : $\langle v(\tau) \rangle = 0$ et $\langle v(t + \tau)v(t) \rangle = \langle v(\tau)v(0) \rangle$. La valeur moyenne du carré du déplacement évolue donc suivant la relation :

$$\frac{d \langle \delta x(t) \delta x(t) \rangle}{dt} = 2 \int_0^t \langle v(\tau)v(0) \rangle d\tau . \quad (1.57)$$

$\langle v(t)v(0) \rangle \sim \langle v(0)v(0) \rangle$ pour un intervalle de temps t plus petit que le temps caractéristique de corrélation τ_c (figure 1.23) qui est de l'ordre de l'inverse de la fréquence de collisions ν et $\langle v(t)v(0) \rangle \sim 0$ au-delà de τ_c ; nous pouvons donc prendre la limite $t \rightarrow +\infty$ et obtenir ainsi le résultat classique reliant le coefficient de diffusion et la fonction d'autocorrélation des vitesses, cette relation constitue la *relation de Green-Kubo* qui est un cas particulier des relations dites *fluctuations-dissipation* :

$$\frac{\langle \delta x \delta x \rangle}{2\delta t} = \int_0^{+\infty} \langle v(\tau)v(0) \rangle d\tau = \frac{k_B T}{m} \tau_c = \frac{k_B T}{m\nu} , \quad (1.58)$$

où nous avons supposé $\langle v(t)v(0) \rangle = \langle v(0)v(0) \rangle \exp -t/\tau_c = \langle v(0)v(0) \rangle \exp -\nu t$ ainsi que l'équilibre thermique des vitesses $\langle v(0)v(0) \rangle = k_B T/m$.

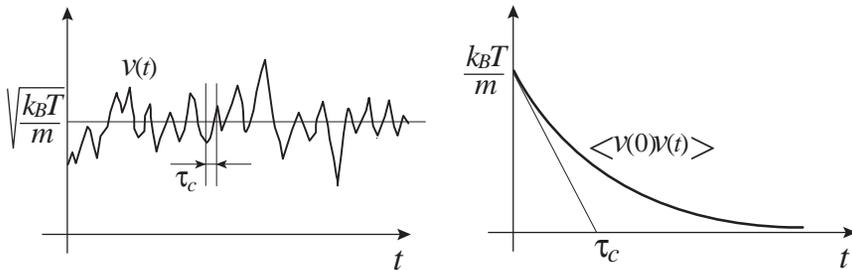


Fig. 1.23 Allure caractéristique de l'autocorrélation $\langle v(t)v(0) \rangle$ des vitesses dans un milieu fluctuant et temps de corrélation τ_c .

Fréquence de collisions ν , ou temps de corrélation τ_c , concepts plus universels que le libre parcours moyen λ , conduisent donc aux relations du tableau (1.59).

Flux	Moléculaire	Collisions	Fluctuations
Particules	$n \langle v \rangle / 4$	$-(\lambda \langle v \rangle / 3) dn/dz$	$-(\langle v^2 \rangle \tau_c / 2) dn/dz$
Chaleur	$nk_B T \langle v \rangle / 2$	$-(\lambda \langle v \rangle / 3) ndk_B T/dz$	$-(\langle v^2 \rangle \tau_c / 2n) dk_B T/dz$

(1.59)

Considérons un ensemble de particules chargées, de masse m , de charge q et de densité n , en interaction avec une population de particules lourdes ;

l'ensemble de ces phases constituant un milieu dilué. La dynamique d'une particule chargée est donc une série de mouvements libres interrompus par des collisions : libre parcours / collision / libre parcours / collision / libre parcours... illustrée sur la figure 1.24. Sur la base de la loi de probabilité de Poisson $P(0, t)$ (1.40), il est aisé d'établir les expressions des flux macroscopiques et nous allons démontrer que le comportement macroscopique peut être décrit par un courant obéissant aux lois de *Fick* et *Ohm*.

L'histoire d'une particule, comme une succession de libres parcours et de collisions, se traduit en termes quantitatifs par une série de temps aléatoires, $t_1/t_2/t_3/t_4/\dots/t_i/\dots$, correspondant à la durée de chaque libre parcours (figure 1.24), les collisions, quant à elles, étant considérées comme des événements beaucoup plus courts que les libres parcours. Le rapport d'un temps de libre parcours sur une durée de collision est donné par le rapport de la distance entre deux atomes sur la dimension d'un atome, il est donc grand et justifie l'approximation précédente.

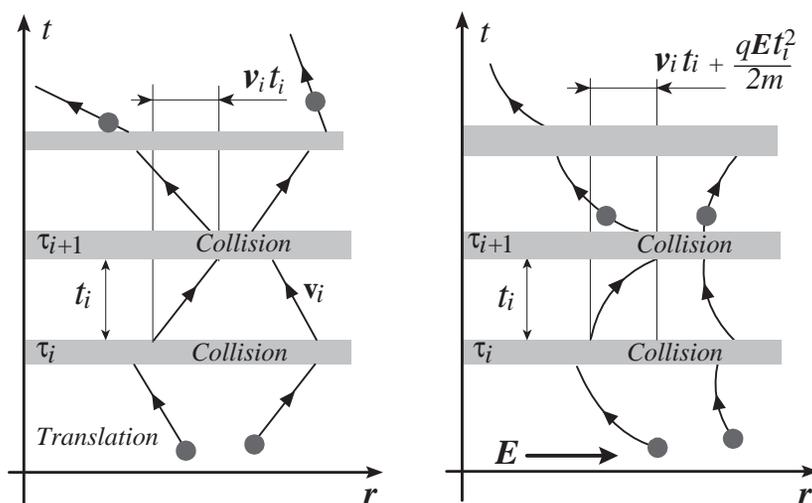


Fig. 1.24 Diffusion et mobilité : développement spatio-temporel de la série collision/libre parcours/collision/...

Ces différents temps sont des variables aléatoires dont nous avons établi la loi de probabilité précédemment (1.40) ; en particulier, la moyenne $\langle t_i \rangle$ et la dispersion quadratique $\langle t_i^2 \rangle$ de ces temps sont données par : $\langle t_i \rangle = \tau$ et $\langle t_i^2 \rangle = 2\tau^2$. Chaque libre parcours, entre deux collisions, est décrit par une vitesse, elle aussi aléatoire. La série des vitesses correspondant à l'histoire d'une particule est donc une série de vecteurs aléatoires : $\mathbf{v}_1/\mathbf{v}_2/\mathbf{v}_3/\mathbf{v}_4/\dots/\mathbf{v}_i/\dots$ dont nous connaissons la loi de probabilité (1.12). Compte tenu du caractère isotrope du problème, la valeur moyenne de la vitesse entre deux collisions est nécessairement nulle et, si la population de particules est décrite par une température T , la valeur quadratique moyenne de la vitesse vaut $3k_B T/m$ (1.13).

Les deux premiers moments sont donc donnés par : $\langle \mathbf{v}_i \rangle = \mathbf{0}$, $\langle \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_j \rangle = 3k_B T \delta_j^i / m$. Enfin, chaque libre parcours est décrit par un vecteur déplacement \mathbf{r}_i tel que $\mathbf{r}_i = \mathbf{v}_i t_i$; l'ensemble des libres parcours est donc une série de vecteurs aléatoires : $\mathbf{r}_1 / \mathbf{r}_2 / \mathbf{r}_3 / \mathbf{r}_4 / \dots / \mathbf{r}_i \dots$. La loi de probabilité de ces déplacements aléatoires est inconnue, mais, compte tenu des résultats précédents, nous pouvons exprimer les deux premiers moments de ces variables en fonction des données du problème : $\mathbf{r}_i = \mathbf{v}_i t_i$, ainsi : $\langle \mathbf{r}_i \rangle = \mathbf{0}$, $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle = 3k_B T 2\tau^2 / m$ et $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle_{i \neq j} = 0$. Considérons maintenant une durée δt , beaucoup plus longue que le temps moyen entre deux collisions τ , et beaucoup plus courte que l'échelle caractéristique de temps associée à la dynamique macroscopique ; δt est une échelle mésoscopique, intermédiaire entre les échelles microscopique et macroscopique. Calculons la valeur moyenne du déplacement mésoscopique $\delta \mathbf{r} = \sum_{i=1}^{i=N} \mathbf{r}_i$ durant un intervalle de temps mésoscopique : $\delta t = \sum_{i=1}^{i=N} t_i$, ainsi : $\langle \delta t \rangle = N\tau$, $\delta \mathbf{r}(\delta t) = \sum_{i=1}^{i=N} \mathbf{r}_i$, ainsi : $\langle \delta \mathbf{r}(\delta t) \rangle = \sum_{i=1}^{i=N} \langle \mathbf{r}_i \rangle = \mathbf{0}$. Ce dernier résultat est conforme à l'intuition physique. En effet, les probabilités de déplacement vers le haut, vers le bas, vers l'avant, vers l'arrière, vers la gauche et vers la droite sont égales ; en conséquence, la moyenne de la somme de ces déplacements est nécessairement nulle. Calculons maintenant l'écart quadratique moyen de ce déplacement :

$$\langle \delta \mathbf{r}(\delta t) \cdot \delta \mathbf{r}(\delta t) \rangle = \sum_{i=1}^{i=N} \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle = 2N \frac{3k_B T}{m} \tau^2 . \quad (1.60)$$

Cette quantité n'est pas nulle et son rapport au temps mésoscopique $\langle \delta t \rangle = N\tau$ définit le coefficient de diffusion D suivant la relation :

$$\text{Diffusion : } \underline{\underline{D \equiv \frac{\langle \delta \mathbf{r} \cdot \delta \mathbf{r} \rangle}{6 \langle \delta t \rangle} = \frac{k_B T}{m \nu}}}, \quad (1.61)$$

en conformité avec l'équation (1.55). En présence d'un champ électrique quasi-statique, $\mathbf{E} = -\nabla \phi$, cette analyse, en termes de translations uniformes interrompues par des collisions : libre parcours / collision / libre parcours / collision / libre parcours... doit être modifiée. Entre deux collisions, le mouvement n'est pas uniforme, mais uniformément accéléré sous l'action du champ électrique : accélération / collision / accélération / collision / accélération / collision... Considérons donc une suite de phases accélérées interrompues par des collisions de durée nulle. La série des temps, $t_1 / t_2 / t_3 / t_4 / \dots / t_i / \dots$, décrivant la durée de ces phases d'accélération est de nature aléatoire, mais ses propriétés statistiques sont connues (1.40), en particulier les deux premiers moments : $\langle t_i \rangle = \tau$ et $\langle t_i^2 \rangle = 2\tau^2$. La série des déplacements entre deux collisions : $\mathbf{r}_1 / \mathbf{r}_2 / \mathbf{r}_3 / \mathbf{r}_4 / \dots / \mathbf{r}_i \dots$ est considérablement modifiée par le champ électrique. Le mouvement entre deux collisions est uniformément accéléré et cette modification de la nature du mouvement se traduit par un déplacement

mésoscopique moyen non nul :

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{v}_i t_i + \frac{1}{2} \frac{q\mathbf{E}}{m} t_i^2 \rightarrow \langle \delta \mathbf{r}(\delta t) \rangle = \sum_{i=1}^{i=N} \langle \mathbf{r}_i \rangle = \frac{q\mathbf{E}}{m} N \tau^2 . \quad (1.62)$$

où q est la charge de la particule. Introduisons la vitesse $\langle \delta \mathbf{r} \rangle / \delta \tau$ sur la durée mésoscopique moyenne $\langle \delta t \rangle = N \tau$ et définissons la mobilité électrique μ

$$\text{Mobilité : } \underline{\underline{\mu \mathbf{E}}} \equiv \frac{\langle \delta \mathbf{r} \rangle}{\langle \delta t \rangle} = \frac{q}{m \nu} \mathbf{E} . \quad (1.63)$$

Nous obtenons ainsi la formule de Drude-Lorentz pour la conduction électrique η suivant la relation $nq \langle \delta \mathbf{r} \rangle / \langle \delta t \rangle \equiv \eta \mathbf{E}$:

$$\text{Conduction : } \eta = \frac{nq^2}{m\nu} . \quad (1.64)$$

La variété des propriétés de conduction électrique est surprenante. En effet, le coefficient de conduction électrique η s'étend sur plus de 20 ordres de grandeurs lorsque l'on passe des isolants électriques aux conducteurs électriques. Le tableau (1.65) illustre ces variations.

Conducteurs	$10^{-7} \times \eta$ [S · m ⁻¹]	Isolants	$10^{12} \times \eta$ [S · m ⁻¹]
Aluminium	3,12	Diamant	100
Cuivre	6,1	Ébonite	0,05
Argent	6,03	Pyrex	1,1
Nichrome	0,09	Mica	11

(1.65)

C'est cette grande différence, entre isolants électriques et conducteurs électriques (1.65), qui permet le transport de l'électricité ; alors que la faible différence entre les conductions thermiques (1.59), sur quelques ordres de grandeur, constitue l'obstacle majeur pour envisager des systèmes de transport de chaleur efficaces.

Exercice : Sur la base d'un schéma du type des figures 1.7 et 1.8, établir et discuter le schéma d'un convertisseur osmotique entre gradient de pression et gradient de potentiel chimique. Sur la base d'un schéma du type des figures 1.7 et 1.8, discuter le schéma des moteurs thermiques classiques, écoulant un flux de chaleur suivant un gradient de température pour maintenir un gradient de pression utilisé pour actionner une turbine ou un piston.

Exercice : Commenter les deux schémas de la figure 1.25 associés aux pompes chimiques, $\mu_{Fu} > \mu_{Fd}$ et $\mu_{Lu} > \mu_{Ld}$, telles que celles à l'oeuvre dans les systèmes biologiques, et aux pompes thermiques, $T_{Bu} > T_{Bd}$ et $T_{Au} > T_{Ad}$, telles que les réfrigérateurs à adsorption.

Exercice : Existe-t-il d'autres schémas de couplages entre gradients et flux, suivant les schémas du type des figures 1.7 et 1.8, pouvant être mis en oeuvre pour la conversion de l'énergie ?

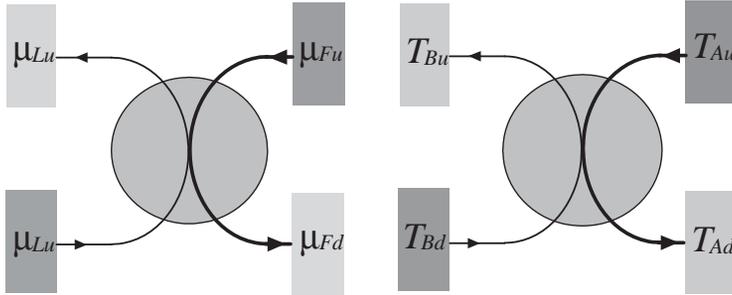


Fig. 1.25 Schémas de principes des pompes chimique et thermique.

Exercice : Considérons les données du tableau ci-dessous présentant, pour différentes espèces homéothermes, la production journalière moyenne de chaleur au repos Q et la masse moyenne M .

	M [kg]	Q [kcal]		M [kg]	Q [kcal]
Moineau	0,022	5,2	Chien	14	485
Pigeon	0,278	28,4	Homme	70	1 650
Cobaye	0,410	35,1	Taureau	600	12 100
Poule	2,1	115,2	Eléphant	3 670	49 000

La production de chaleur est-elle proportionnelle au volume ou à la surface de l'animal ? Commenter.

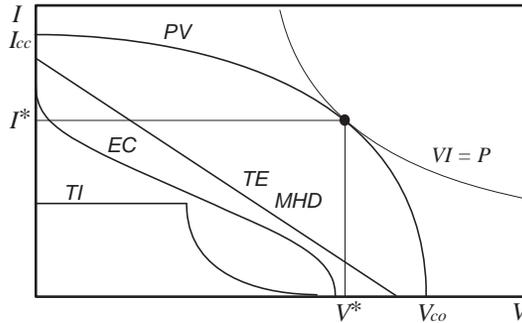


Fig. 1.26 Caractéristiques courants/tensions des convertisseurs d'énergie.

Exercice : Qu'est-ce qu'un générateur de tension ? Qu'est-ce qu'un générateur de courant ? Le diagramme de la figure 1.26 présente l'allure typique des caractéristiques $I(V)$ des principaux convertisseurs directs d'énergie : thermoionique (TI), (7.47) et (7.48), photovoltaïque (PV), (9.86), magnétohydrodynamique (MHD), (6.96), thermoélectrique (TE), (8.53), et électrochimique (EC), (10.53).

Établir l'équation vérifiée par V^* définissant le point de fonctionnement où la puissance extraite du générateur est maximum, quelle est alors la puissance dissipée dans le générateur ?

Exercice : On considère un système de deux électrodes chargées, en influence totale au sens de l'électrostatique (figure 1.27); démontrer que l'application sur l'une d'elles d'une force constante \mathbf{F} permet de construire un générateur idéal de tension.

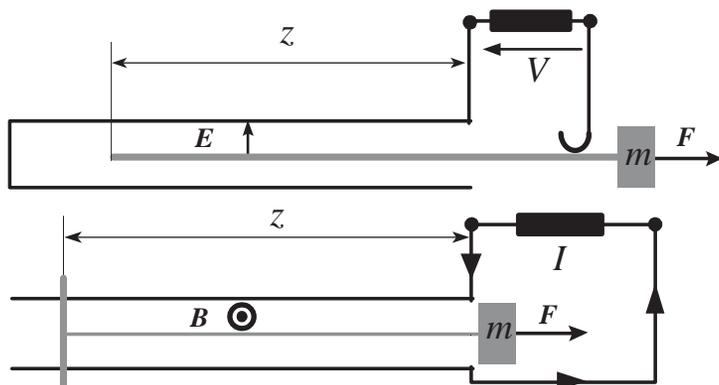


Fig 1.27 Générateurs de tension et courant.

On considère un circuit déformable constitué de deux rails et d'un conducteur glissant sous l'influence d'une force constante \mathbf{F} , ce circuit est plongé dans un champ d'induction magnétique stationnaire et homogène \mathbf{B} (figure 1.27); démontrer que l'on réalise ainsi un générateur de courant idéal.

La combinaison d'une force constante et d'un champ électrique permet donc de réaliser un générateur de tension $[\mathbf{F}, \mathbf{E}] \rightarrow V$. La combinaison d'une force constante et d'un champ magnétique permet donc de réaliser un générateur de courant $[\mathbf{F}, \mathbf{B}] \rightarrow I$.

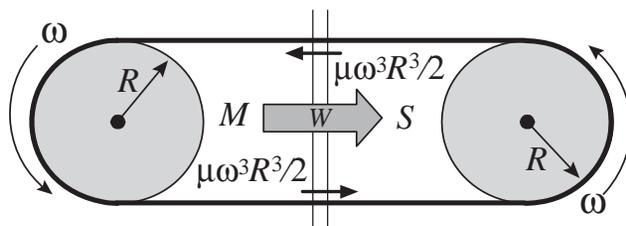


Fig. 1.28 Transmission de puissance mécanique par une courroie montée sur deux poulies.

Exercice : Considérons une courroie montée sur un système de deux poulies, l'une des poulies est motrice, M , l'autre réceptrice, S (figure 1.28); ainsi, une puissance W est transmise depuis un générateur vers un récepteur. L'efficacité d'un tel système de transmission d'énergie est une expérience quotidienne, mais, d'un point de vue physique un observateur situé à mi-chemin entre les deux poulies mesure deux flux de puissance cinétique de valeur absolue $\mu\omega^3R^3/2$ (μ est la masse linéique de la courroie, ω la vitesse angulaire des poulies et R leur rayon), l'un est dirigé de M vers S et l'autre de S vers

M , le flux net de puissance de M vers S est donc nul ; résoudre ce paradoxe énergétique.

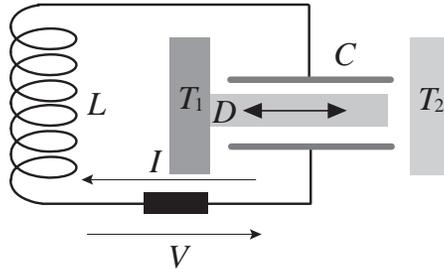


Fig. 1.29 Générateur électrocalorique paramétrique.

Exercice : Identifier tous les gradients de variables thermodynamiques intensives (température, pression, potentiel chimique...) présents dans votre environnement (gradient de salinité au sein des estuaires fluviaux, gradient de potentiel gravifique des lacs de montagnes, gradients de pression atmosphériques...) et tenter de les ordonner suivant leurs potentiels énergétiques à l'échelle de la planète.

Exercice : Mettre en équation le générateur paramétrique électrocalorique illustré sur la figure 1.29 (le condensateur présente une capacité C dans le vide), où la température du diélectrique D , présentant des propriétés électrocaloriques, varie suivant la loi $T = T_0 (1 + \delta \cos \omega t)$ et sa permittivité suivant la relation $\varepsilon_r = \varepsilon_{r0} (1 - T/T_0)$. Sous quelle condition ce système opère-t-il en mode générateur ?

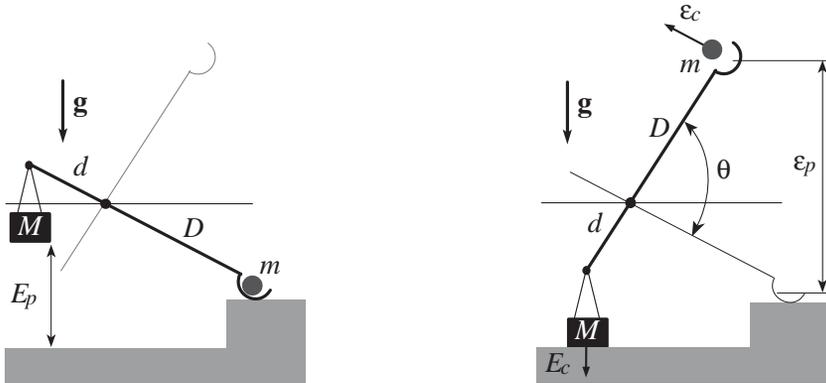


Fig. 1.30 Trébuchet : conversion d'énergie potentielle en énergie cinétique.

Exercice : Considérons le principe du trébuchet. Un trébuchet est constitué d'un levier dont les bras sont de longueurs respectives d et D et dont le bras court (d), chargé par une masse M , possède une énergie potentielle de pesanteur E_p (figure 1.30) avant le tir. Le tir du trébuchet consiste, par relaxation des contraintes, à convertir cette énergie potentielle E_p en énergie cinétique

ε_c de la charge du grand bras (D), m ; ainsi, l'efficacité de conversion définie par le rapport sans dimension $\eta \equiv \varepsilon_c/E_p$ ne peut être qu'une fonction des deux paramètres sans dimension x et y du problème :

$$x \equiv \frac{m}{M} < 1, y \equiv \frac{d}{D} < 1 \rightarrow \eta \equiv \frac{\varepsilon_c}{E_p} = \eta(x, y) < 1.$$

Établir l'expression de $\eta(x, y)$; sous quelles conditions est-elle maximum? Quelle est alors sa valeur maximum η^* , pourquoi est-elle inférieure à 1?

Exercice : Considérons le principe de la propulsion par réaction, réaction obtenue par éjection continue de masse. Une fusée, de masse $M(t)$ et de vitesse $\mathbf{v}(t)$ à l'instant t , éjecte durant une durée infinitésimale dt une masse dM à une vitesse \mathbf{u} constante et de norme u donnée dans le repère propre de la fusée.

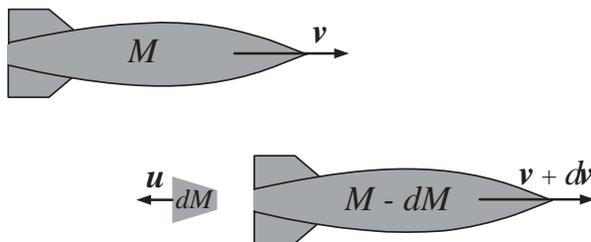


Fig. 1.31 Principe de la propulsion par éjection de masse, la vitesse d'éjection est égale à u dans le repère de la fusée.

Sur la base du principe de conservation de l'impulsion (figure 1.31) entre les instants t et $t+dt$, établir la loi de Tsiolkovski exprimant le rapport $v(t)/u$ en fonction du rapport $M(t)/M(0)$.

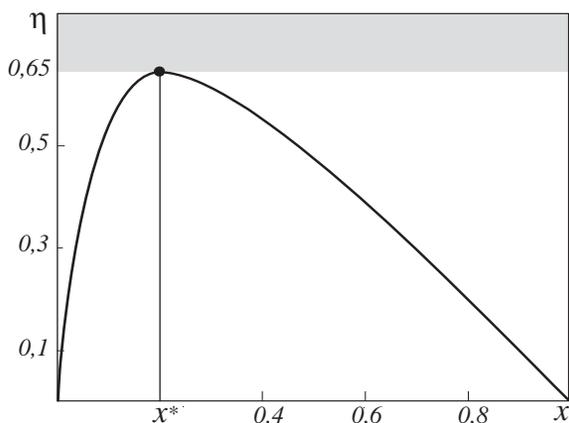


Fig. 1.32 Fonction $\eta = x \log^2 x / (1 - x)$.

On introduit le rapport de masse x et on définit l'efficacité de conversion énergétique η :

$$x \equiv \frac{M(t)}{M(0)} \leq 1 \rightarrow \eta \equiv \frac{M(t)v^2(t)}{[M(0) - M(t)]u^2} = \eta(x) < 1 .$$

Établir l'expression de $\eta(x)$. Exprimer le rapport de masses optimum x^* et la valeur du maximum de $\eta(x^*)$ en utilisant la fonction de Lambert. La courbe de la figure 1.32 représente la fonction $\eta = x \log^2 x / (1 - x)$, discuter l'origine physique de l'optimum de conversion $\eta(x^*)$. Reprendre le problème de l'efficacité de propulsion par réaction en considérant l'éjection d'un gaz chaud à la température T et en définissant l'efficacité $\eta_T(x, y)$ en fonction de $x \equiv M(t)/M(0)$ et $y \equiv k_B T / M(0) u^2$.

■ Références bibliographiques

Pour aborder le problème de la conversion d'énergie sous l'angle physique, une familiarité avec les concepts de la thermodynamique classique est nécessaire, on recommandera donc les anciens classiques de la littérature française : Y. ROCARD, *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1952.
G. BRUHAT, *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1967.

Les ouvrages généralistes peuvent être classés suivant la distinction entre thermodynamique physique et thermodynamique technique. Pour ce dernier domaine on recommandera :

I. MÜLLER, W.H. MÜLLER, *Fundamentals of thermodynamics and applications*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2009.
V. KIRILIN, V.SYTCHEV, A. SHEINDLIN, *Thermodynamique technique*, Mir, Moscou, 1976.
R.VICHNIEVSKY, *Thermodynamique appliquée aux machines*, Masson, Paris, 1967.
R. DECHER, *Energy conversion systems, flow physics and engineering*, Oxford University Press, Oxford, 1994.

Pour éclairer la thermodynamique classique à la lumière de la physique statistique :

M. Le BELLAC, F. MORTESSAGNE, *Thermodynamique statistique équilibre et hors équilibre*, Dunod, Paris, 2001.
R. BALIAN, *Du microscopique au macroscopique 1 & 2*, Éditions de l'École Polytechnique, Paris, 1982.
R. CASTAING, *Thermodynamique statistique*, Masson et Cie, Paris, 1970.

La littérature sur la conversion directe est relativement peu abondante et ancienne, on conseillera :

G.W. SUTTON, *Direct energy conversion*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1966.
R. DECHER, *Direct energy conversion fundamentals of electric power production*, Oxford University Press, New York Oxford, 1997.

R. BONNEFILLE, J. ROBERT, *Principes généraux des convertisseurs directs d'énergie*, Dunod, Paris, 1971.

En revanche, les ouvrages récents sur l'énergie, et plus particulièrement les formes durables de conversion, sont abondants ; mais sont orientés vers la physique à un niveau qui manque d'ambition :

B. SORENSEN, *Renewable energy conversion transmission and storage*, Academic Press, Amsterdam, 2007.

A.V. DA ROSA, *Fundamentals of renewable energy processes*, Academic Press, Amsterdam, 2005.

J. TWIDELL, T. WEIR, *Renewable energy resources*, Taylor and Francis, London, 2006.

B. SORENSEN, *Renewable energy, its physics engineering environmental impacts*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2004.

G. BOYLE, B. EVERETT, J. RAMAGE, *Energy systems and sustainability, power for a sustainable future*, Oxford University Press, Oxford, 2004.

La littérature française offre aussi de solides introductions aux problématiques de l'énergie ; mais, l'orientation est souvent économique, sociétale et technologique :

J-C. SABONNADIÈRE, *Nouvelles technologies de l'énergie 1, les énergies renouvelables*, Lavoisier, Paris 2006.

J. BONAL, P. ROSSETTI, *Énergies alternatives*, Omniscience, Montreuil, 2011.

C. NGÓ, *L'énergie ressources technologies et environnement*, Dunod, Paris, 2002.

Chapitre 2

Énergie et entropie

<<Le jour suivant, ils se mirent à regarder ensemble, se passant la longue-vue à tour de rôle. En réalité, on ne voyait rien d'autre que trois ou quatre minuscules taches qui se déplaçaient avec une grande lenteur.>>

Il deserto dei tartari, D. Buzzati.

<<J'ai parlé, tout à l'heure, d'équilibre. Le rassurant de l'équilibre, c'est que rien ne bouge. Le vrai de l'équilibre, c'est qu'il suffit d'un souffle pour faire tout bouger.>>

Le Rivage des Syrtes, J. Gracq.

2.1 Conservation et évolution

2.1.1 Représentations énergétique et entropique

L'énergie interne U ne constitue pas l'unique paramètre extensif macroscopique décrivant un objet. Dans le cadre de la thermodynamique, l'état d'un système est décrit par un ensemble de paramètres extensifs associés à des degrés de liberté macroscopiques, nombre de moles N , volume V , polarisation électrique $[N, V, \mathbf{P}, \mathbf{M}...]$... notés X_i et présentant une propriété d'additivité : *l'extensité décrivant la réunion de deux systèmes est égale à la somme des variables extensives de chaque système*

$$\text{Paramètres extensifs} : [N, V, \mathbf{P}, \mathbf{M}...] \rightarrow [X_1, X_2, \dots, X_i \dots] \quad (2.1)$$

Une vision strictement mécaniste de la matière pourrait laisser croire que la spécification d'un ensemble de variables macroscopiques mécaniques (pression P , tension, volume V , surface...) et électriques (champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} , polarisation \mathbf{P} et magnétisation $\mathbf{M}...$) détermine de façon unique l'état d'un échantillon macroscopique de matière.

L'expérience, illustrée sur la figure 2.1, démontre qu'il n'en est rien ; mais, il existe un ensemble d'états, appelés *états d'équilibres*, obtenus asymptotiquement à l'issue d'une période de relaxation plus ou moins longue selon

le système, et de tels états d'équilibres sont entièrement déterminés par un ensemble de variables mécaniques et électriques auxquelles il faut adjoindre systématiquement *la température* T .

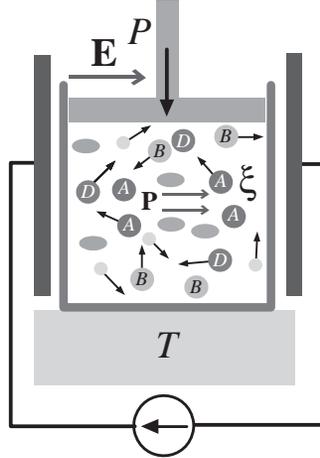


Fig. 2.1 Système thermodynamique, électrique, chimique et mécanique, fermé.

Il en est de même des systèmes chimiques. Considérons une réaction entre réactifs A et B , et produits C et D : $aA + bB \rightarrow cC + dD$; l'expérience montre que les réactions sont en fait des équilibres $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, parfois fortement déplacés vers la droite ou la gauche, et, compte tenu de la stœchiométrie, un nombre unique permet de décrire de tels équilibres, ξ le degré d'avancement de la réaction: $d\xi \equiv -dN_A/a = -dN_B/b = dN_C/c = dN_D/d$.

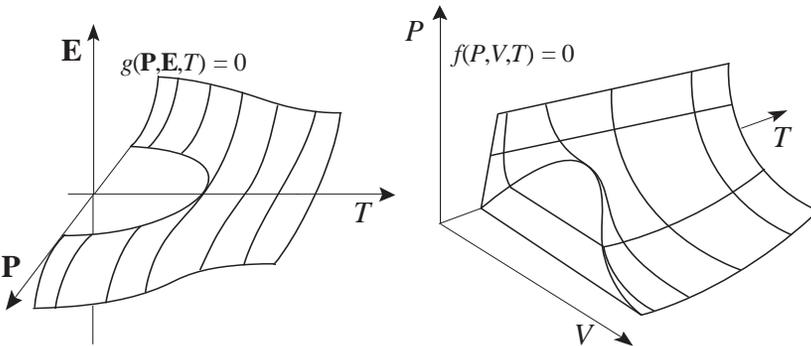


Fig. 2.2 Équations d'états d'un fluide élastique, $f(P, V, T) = 0$, et d'un diélectrique, $g(\mathbf{P}, \mathbf{E}, T) = 0$.

Comme dans les cas des équilibres physiques, la description des équilibres chimiques nécessite la prise en compte de la température T : *les conditions*

mécaniques ou électriques de la réaction ne déterminent pas le degré d'avancement, la température doit être spécifiée. La nécessité de la prise en compte d'un paramètre autre que les variables macroscopiques mécaniques, électriques ou chimiques conduit donc à des équations d'états, $g(\mathbf{P}, \mathbf{E}, T)$ ou $f(P, V, T)$, illustrées sur la figure 2.2 dans les cas d'un fluide élastique (pression P et volume V) et d'un diélectrique (champ électrique \mathbf{E} et polarisation \mathbf{P}), où la température T doit être prise en compte. L'existence de la variable température T s'interprète en considérant la structure microscopique de l'état d'équilibre: la température offre une mesure du niveau d'excitation des multiples degrés de liberté microscopiques qui n'apparaissent pas dans la description macroscopique.

La température est une variable qui permet de construire une approche phénoménologique de la thermodynamique de l'équilibre; une présentation de nature déductive, issue d'un long processus inductif étalé tout au long du dix-neuvième siècle, consiste à postuler l'existence d'une variable extensive associée à tout système macroscopique à l'équilibre, conjuguée à la température: l'entropie S .

Nous verrons dans les rappels de physique statistique que cette nouvelle variable S est proportionnelle au logarithme du nombre d'états microscopiques différents qui, à l'échelle macroscopique, présentent les mêmes variables macroscopiques d'équilibre.

Par exemple, pour un ensemble de N particules, neutres et non réactives, un état d'équilibre macroscopique peut être atteint à l'issue d'un temps de relaxation fini si l'énergie interne U est spécifiée à travers la construction du système et si le volume est contraint par une enceinte à une valeur V .

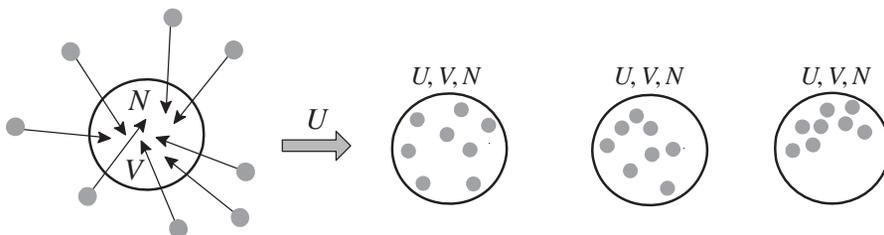


Fig. 2.3 États microscopiques associés à un état macroscopique U, V, N .

Un tel ensemble de variables extensives $[U, V, N]$ peut être observé pour différentes configurations microscopiques (figure 2.3) et l'entropie $S(U, V, N)$ du système nous renseigne sur la multiplicité des états microscopiques présentant les mêmes paramètres macroscopiques d'équilibre $[U, V, N]$.

Nous sommes ainsi conduits à définir la *représentation énergétique d'un système à l'équilibre* comme la donnée de la fonction $U(S, V, N, X_i, \dots)$ exprimant l'énergie interne en fonction des paramètres extensifs mécaniques électriques et chimiques et de l'entropie. Cette représentation doit être considérée comme une fonction génératrice car les *variables intensives*, les *coefficients*

thermodynamiques et les *équations d'états* peuvent être exprimés à partir de cette représentation. La même information est contenue dans la *représentation entropique* $S(U, V, N, X_i \dots)$ exprimant l'entropie en fonction de l'ensemble des paramètres extensifs, énergie interne comprise

$$\text{Représentation énergétique} : U(S, V, N, X_i \dots) [\text{J}] , \quad (2.2)$$

$$\text{Représentation entropique} : S(U, V, N, X_i \dots) \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] . \quad (2.3)$$

Par exemple, pour le modèle du gaz parfait décrivant un ensemble de particules libres de masse m , la représentation entropique des propriétés thermoélastiques est donnée par la formule de Sackur-Tetrode :

$$\text{Gaz parfait} : S(U, V, N) = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \log \frac{V U^{\frac{3}{2}}}{N^{\frac{5}{2}}} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (2.4)$$

où N est le nombre de particules et non le nombre de moles. L'usage des concepts et outils de la thermodynamique n'est pas restreint à la matière; ainsi, le rayonnement peut atteindre un état d'équilibre thermodynamique lorsqu'il est piégé au sein d'une enceinte de volume V . La représentation entropique de ses propriétés est alors donnée par :

$$\text{Rayonnement} : S(U, V) = \frac{4}{3} k_B U^{\frac{3}{4}} V^{\frac{1}{4}} \left(\frac{8\pi^5}{15h^3 c^3} \right)^{\frac{1}{4}} . \quad (2.5)$$

Il serait inapproprié de considérer toutes les variables extensives $U, S, V, N, X_i \dots$ sur un pied d'égalité; en effet, s'il fallait restreindre l'ensemble des quantités décrivant un système à deux nombres, le choix des deux nombres offrant l'information minimale la plus pertinente consisterait en une quantification du contenu et de la structure du système et conduirait à sélectionner l'énergie U [J] et l'entropie S [J/K]. L'énergie, de par son caractère universel, permet de comparer le contenu de tous les systèmes et l'entropie permet de mesurer le degré d'organisation et de complexité de ce contenu ainsi quantifié en termes d'énergie. Ces deux nombres sont donc deux quantités essentielles et primaires, communes à tous les systèmes quelles que soient leurs natures, décrivant le travail de construction et le degré d'organisation d'un système et, qui plus est, ces deux quantités gardent une signification même pour les situations hors équilibre.

Les représentations volumique $V(U, S, N, X_i)$ ou molaire $N(U, S, V, X_i)$ d'un système ne sont donc jamais considérées dans le contexte de la thermodynamique malgré leurs équivalences formelles aux représentations énergétique et entropique en termes de fonction génératrice. Ces deux représentations des propriétés d'un système thermodynamique à l'équilibre, $U(S, X_i \dots)$ et $S(U, X_i \dots)$, permettent de définir les paramètres extensifs décrivant l'équilibre thermodynamique. Les **paramètres extensifs sont conjugués à des paramètres intensifs** (le produit de deux variables conjuguées, intensives

et extensives, présente la dimension d'une énergie), pression, température... notés Y_i :

$$\text{Paramètres extensifs} : [N, V, \mathbf{P}, \mathbf{M}\dots] \rightarrow [X_1, X_2, \dots X_i\dots] , \quad (2.6)$$

$$\text{Paramètres intensifs} : [\mu, P, \mathbf{E}, \mathbf{B}\dots] \rightarrow [Y_1, Y_2, \dots Y_i\dots] . \quad (2.7)$$

Le paramètre intensif Y décrivant la réunion de deux objets présentant la même mesure d'intensité est égal à cette intensité commune. Ainsi, deux classes de paramètres intensifs peuvent être construites, les intensités énergétiques Y_i et les intensités entropiques Z_i :

$$U(S, X_i\dots) \rightarrow Y_i \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial X_i} \right|_{X_j} = -TZ_i , \quad (2.8)$$

$$S(U, X_i\dots) \rightarrow Z_i \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial X_i} \right|_{X_j} = -\frac{Y_i}{T} . \quad (2.9)$$

Exercice : N moles de gaz parfait classique sont en équilibre thermodynamique avec le rayonnement électromagnétique au sein d'un volume V à la température T . À partir de quelle valeur de N le contenu énergétique du volume V est-il dominé par la matière ? En est-il alors de même du contenu entropique ? Quelles sont les natures des contenus énergétique et entropique, attachés à la matière et au rayonnement, de l'univers, actuellement, dans le passé et dans le futur ?

Une simple différentiation permet d'exprimer les variations infinitésimales d'énergie interne dU et d'entropie dS pour un système :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + \sum_i Y_i dX_i , \quad (2.10)$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV + \frac{\mu}{T}dN + \sum_i Z_i dX_i . \quad (2.11)$$

Nous reviendrons plus tard sur la nature de ces bilans infinitésimaux car, malgré une simplicité apparente, il est nécessaire d'identifier la nature de ces variations. Avant de clore ces rappels de thermodynamique classique, rappelons une conséquence directe du caractère extensif des descriptions entropique et énergétique : les *identités d'Euler* vérifiées par ces représentations. L'énergie étant une fonction extensive des variables extensives, la propriété d'extensivité se traduit par l'identité : $U(\lambda X_i\dots) = \lambda U(X_i\dots)$, ainsi : $\partial U(\lambda X_i\dots) / \partial \lambda = \sum_i X_i Y_i(\lambda X_i\dots) = U(X_i\dots)$ et $\partial U(\lambda X_i\dots) / \partial X_i = \lambda Y_i(\lambda X_i\dots) = \lambda Y_i(X_i\dots)$.

L'entropie étant une fonction extensive des variables extensives, la propriété d'extensivité se traduit par l'identité : $S(\lambda X_i\dots) = \lambda S(X_i\dots)$, ainsi : $\partial S(\lambda X_i\dots) / \partial \lambda = \sum_i X_i Z_i(\lambda X_i\dots) = S(X_i\dots)$ et $\partial S(\lambda X_i\dots) / \partial X_i = \lambda Z_i(\lambda X_i\dots) = \lambda Z_i(X_i\dots)$. Deux identités d'Euler découlent donc directement des propriétés d'homogénéité associées aux dépendances fonctionnelles des

variables extensives et intensives :

$$\text{Identité d'Euler} \quad : \quad U(X_i \dots) = \sum_i Y_i X_i, \quad (2.12)$$

$$\text{Identité d'Euler} \quad : \quad S(X_i \dots) = \sum_i Z_i X_i. \quad (2.13)$$

D'un point de vue physique, il est d'usage de considérer une formulation de ces propriétés d'homogénéité en exprimant l'interdépendance de l'ensemble des variables intensives ; ce sont les relations de Gibbs-Duhem :

$$\text{Relations de Gibbs-Duhem} : \quad \sum_i X_i dY_i = 0, \quad \sum_i X_i dZ_i = 0. \quad (2.14)$$

Cette interdépendance peut aussi être exprimée à travers les équations d'état.

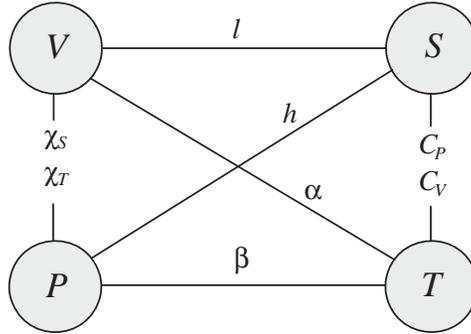


Fig. 2.4 Coefficients de réponses thermoélastiques d'un fluide isotrope : compressibilité χ_T et χ_S , dilatation α et β , chaleurs spécifiques C_P et C_V et coefficients calorimétriques l et h .

L'élimination de l'entropie entre deux variables intensives énergétiques permet d'établir :

- les *équations d'états* de la thermodynamique phénoménologique,

$$\text{Équations d'état} : \quad Y_1 = \frac{\partial U}{\partial X_1}, \quad Y_2 \dots \rightarrow f(Y_1, Y_2, X_i \dots) = 0, \quad (2.15)$$

par exemple l'équation d'état thermoélastique d'un fluide, $f(P, V, N, T) = 0$, est obtenue à partir des définitions de la pression : $P = -\partial U / \partial V$ et de la température : $T = \partial U / \partial S$, par élimination de l'entropie S entre ces deux relations ; au-delà des équations d'état, la deuxième grande classe de relations est constituée par :

- les *coefficients de réponses* tels que les coefficients de compressibilité χ_T et χ_S , de dilatation α et β , les chaleurs spécifiques molaires C_P et C_V et les coefficients calorimétriques l et h illustrés sur la figure 2.4 dans le cas d'une mole d'un fluide isotrope élastique.

2.1.2 Principes de conservation et d'évolution

L'énergie et l'entropie offrent le cadre conceptuel adéquat pour formuler les deux principes de la thermodynamique, le premier principe est associé à la conservation de l'énergie et sa formulation ne pose pas de problème, par contre, la formulation du second principe nécessite quelques remarques.

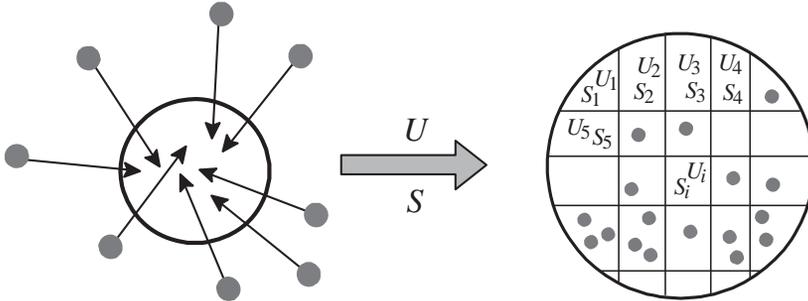


Fig. 2.5 État hors équilibre partitionné en N états d'équilibre : $U = \sum_N U_i$, $S = \sum_N S_i$.

Lorsque nous énonçons que l'entropie d'un système à l'équilibre est maximum, il est nécessaire de spécifier au sein de quel ensemble d'états, l'état d'équilibre se distingue par cette propriété d'optimum. Cette spécification est délicate car nous ne connaissons la représentation entropique $S(U, V, N, X_i, \dots)$ que pour la classe des états d'équilibre et le maximum d'entropie se réfère à une comparaison avec les états de non-équilibre voisins de l'état d'équilibre considéré.

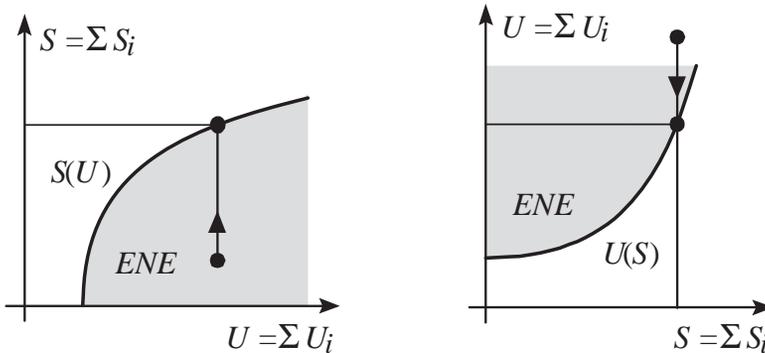


Fig. 2.6 Maximum d'entropie à énergie fixée et minimum d'énergie à entropie fixée .

Pour lever cette difficulté, il est pertinent, suivant la figure 2.5, de construire un ensemble d'états de non-équilibre (*ENE*), voisin d'un état d'équilibre donné, en partitionnant spatialement le système considéré et en le considérant comme la réunion de ses parties. Ainsi l'entropie est-elle égale à la somme des

entropies de ses parties, $S = \sum S_i$, et l'énergie interne à la somme des énergies de ses parties, $U = \sum U_i$.

Si certaines variables intensives d'une partie sont supposées différentes des variables intensives d'autres parties, il est aisé de démontrer que l'entropie n'est pas optimum et que l'entropie de l'ensemble des états de non-équilibre (*ENE*) ainsi obtenus par partition occupe la partie basse entropie dans le diagramme de représentation de la fonction $S(U)$ sur la figure 2.6; c'est dans le cadre de ce modèle et de cette représentation que le principe d'extremum d'entropie de l'équilibre à énergie constante doit être formulé.

Notons qu'il est alors équivalent (figure 2.6) de formuler un principe de minimum d'énergie interne à entropie donnée. Cette formulation ne constitue pas l'usage car il est difficile de construire un système de contraintes assurant la constance de l'entropie lorsque l'on varie l'énergie d'un système alors qu'il est aisé d'assurer la constance de l'énergie, d'autant plus aisé que cette contrainte n'est autre que le premier principe.

Exercice : Démontrer que si le cercle présente le plus petit périmètre réalisable pour une surface donnée, alors le disque offre la plus grande surface possible pour un périmètre donné.

La formulation des principes de la thermodynamique la plus adaptée au contexte de l'énergétique nécessite de distinguer trois types de systèmes thermodynamiques :

- les systèmes isolés n'échangeant ni matière, ni énergie avec leur environnement ;
- les systèmes fermés qui peuvent échanger du travail et de la chaleur, c'est-à-dire de l'énergie, avec leur environnement extérieur, mais qui n'échangent pas de matière avec cet environnement ;
- les systèmes ouverts qui échangent énergie et matière avec leur environnement.

Nous indexerons par i les variations associées à la dynamique interne du système et par e les variations résultant d'une interaction avec l'environnement.

Cette distinction permet de décliner les deux principes de la thermodynamique sous trois formes adaptées à chaque type de système. Il est alors nécessaire de discriminer les termes infinitésimaux d'échange de grandeurs extensives, notées $d_e X_i$, des termes infinitésimaux de variation interne de la même extensité $d_i X$.

Ainsi, pour les **systèmes isolés**, illustrés sur la figure 2.7, l'énergie, U , est constante et aucune entropie ne peut être échangée; mais, si le système n'a pas atteint l'équilibre, une production spontanée d'entropie, $d_i S$, peut être observée au sein du système.

$$1^{er} \text{ principe} \quad : \quad dU = d_i U + d_e U \leftarrow \begin{array}{l} d_i U = 0 \\ d_e U = 0 \end{array} \quad (2.16)$$

$$2^e \text{ principe} \quad : \quad dS = d_i S + d_e S \geq 0 \leftarrow \begin{array}{l} d_i S \geq 0 \\ d_e S = 0 \end{array} \quad (2.17)$$

Pour les **systèmes fermés**, illustrés sur la figure 2.7, il ne peut y avoir de production interne d'énergie, $d_iU = 0$. Mais, des échanges d'énergie avec l'extérieur, d_eU , sont observables et quantifiables en termes de travail, dW , et de chaleur, dQ .

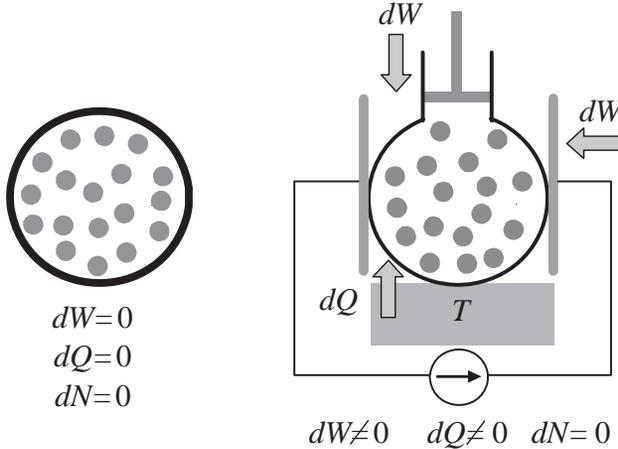


Fig. 2.7 Système isolé et système fermé.

L'entropie, quant à elle, peut être à la fois produite à l'intérieur du système, d_iS , et échangée avec l'extérieur, d_eS , cet échange étant uniquement associé au transfert de chaleur dQ .

$$1^{er} \text{ principe} \quad : \quad dU = d_iU + d_eU \leftarrow \begin{array}{l} d_iU = 0 \\ d_eU = dQ + dW \end{array} \quad (2.18)$$

$$2^{e} \text{ principe} \quad : \quad dS = d_iS + d_eS \geq 0 \leftarrow \begin{array}{l} d_iS \geq 0 \\ d_eS = \frac{dQ}{T} \end{array} \quad (2.19)$$

Enfin, pour les systèmes ouverts, chaleur, travail et matière peuvent être échangés avec l'extérieur et les bilans interne et externe d'énergie et d'entropie présentent une forme incluant l'apport des différentes quantités associées à l'échange de matière. Une distinction entre chaleur et travail peut être clairement établie, mais il est nécessaire de distinguer la nature convective ou diffusive de l'échange de matière et de prendre en compte le fait qu'une partie de l'énergie incohérente échangée l'est à travers l'échange d'espèces chimiques dans le cas diffusif et qu'un travail de transvasement est nécessaire à l'échange dans le cas convectif.

Ainsi, nous considérerons :

- les systèmes ouverts où les échanges de masse sont de nature diffusive (figure 2.8), et la réactivité chimique peut être à l'œuvre, ce sont les systèmes dits chimiquement ouverts ou chimiquement réactifs ;
- les systèmes ouverts où les échanges de masse sont de nature convective (figure 2.10), ce sont les systèmes classiques qui relèvent de la thermohydraulique et nous les nommerons mécaniquement ouverts.

Pour les **systèmes chimiquement ouverts**, la matière n'est pas forcée par une pression pour être incorporée au système, le système est en contact avec un réservoir et les molécules peuvent diffuser du réservoir vers le système ; si un flux net de diffusion s'établit de l'environnement vers le système, nous considérerons qu'il existe une variable intensive, le potentiel chimique μ ($dU = TdS - PdV + \mu dN + \sum_i Y_i dX_i$), qui présente une valeur légèrement plus faible à l'intérieur du système qu'au sein du réservoir.

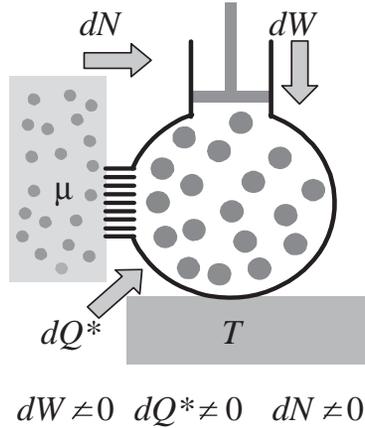


Fig. 2.8 Système ouvert échangeant travail, matière et chaleur avec l'extérieur.

Ce flux diffusif, spontané, des hauts potentiels chimiques vers les bas potentiels chimiques est de nature particulière car il participe à la fois à la modification du contenu énergétique et au changement d'organisation du système ; ce changement d'organisation étant mesuré par une variation d'entropie $d_e S$. Pour prendre en compte cet aspect, introduisons la chaleur dQ^* mesurant toutes les formes d'énergies incohérentes échangées avec l'environnement pour formuler les principes suivants :

$$1^{er} \text{ principe} \quad : \quad dU = d_i U + d_e U \leftarrow \begin{array}{l} d_i U = 0 \\ d_e U = dQ^* + dW \end{array} \quad (2.20)$$

$$2^e \text{ principe} \quad : \quad dS = d_i S + d_e S \leftarrow \begin{array}{l} d_i S \geq 0 \\ d_e S = \frac{dQ^*}{T} - \frac{\mu}{T} dN_e \end{array} \quad (2.21)$$

La formulation des principes de la thermodynamique pour les **systèmes mécaniquement ouverts** nécessite l'analyse énergétique du transvasement d'une masse de gaz. Considérons le transvasement d'une masse finie, des conditions de pression et de volume $[P_1, V_1]$ vers des conditions de pression et de volume $[P_2, V_2]$ illustrées sur la figure 2.9. Le bilan de ce processus fait apparaître trois composantes de travail : (i) la compression de la masse pour évacuer le volume de gauche, $W_c = -\int PdV = P_1 V_1$; (ii) la détente correspondant à son incorporation dans le volume de droite, $W_d = -\int PdV =$

$-P_2V_2$; et (iii) le travail de transvasement W^* nécessaire pour assurer la cohérence de la suite d'équilibres mécaniques entre l'état initial $[P_1, V_1]$ et l'état final $[P_2, V_2]$: $W_c + W_d + W^* = P_1V_1 - P_2V_2 + W^*$.

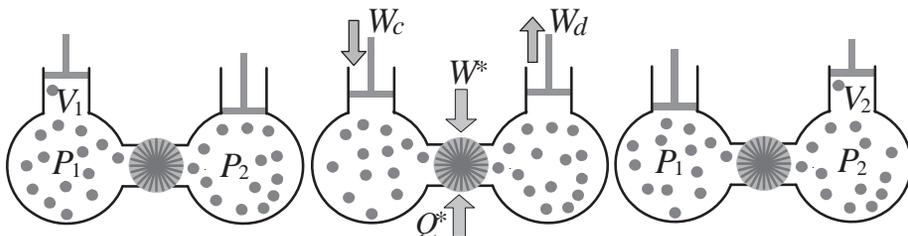


Fig. 2.9 Transvasement d'une masse de fluide entre deux réservoirs de pression P_1 et P_2 .

Pour la masse de gaz considérée comme un système fermé, l'application du premier principe conduit à $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2 + W^* + Q^*$ où Q^* mesure la chaleur échangée avec l'environnement durant le processus de transvasement.

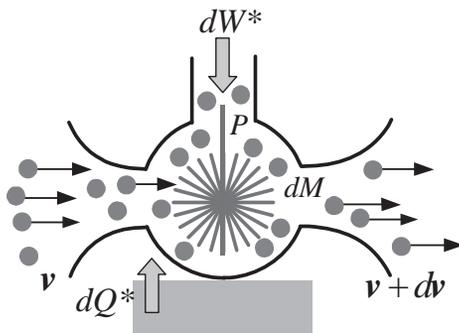


Fig. 2.10 Bilan thermodynamique d'un écoulement de vitesse \mathbf{v} pour un système mécaniquement ouvert.

Considérant la définition de l'enthalpie $H \equiv U + PV$, nous avons donc établi: $H_2 - H_1 = W_t + Q^*$. Définissons l'enthalpie spécifique ou massique $\mathcal{H} = dH/dM \equiv (dU + PV)/dM = \mathcal{U} + P/\rho$, \mathcal{U} mesure l'énergie interne par unité de masse ou énergie spécifique, et considérons le bilan d'énergie pour un écoulement de vitesse v .

$$1^{er} \text{ principe} : d\left(\mathcal{H} + \frac{v^2}{2}\right) = dQ^* + dW^* \quad (2.22)$$

$$2^e \text{ principe} : d_i S \geq 0, d_e S = \frac{dQ^*}{T} \quad (2.23)$$

où dQ^* est l'apport de chaleur, par unité de masse dM , et dW^* mesure les travaux, par unité de masse dM , de toutes natures excepté le travail des forces

de pression et \mathcal{S} mesure l'entropie par unité de masse ou entropie spécifique. Pour un gaz parfait sans degré de liberté internes on rappelle les expressions de la pression $P = nk_B T$, de l'énergie interne spécifique $\mathcal{U} = k_B T / (\gamma - 1)m$ et de l'enthalpie spécifique $\mathcal{H} = \gamma \mathcal{U}$.

L'énergie interne étant une variable d'état, c'est-à-dire ne dépendant que des paramètres d'équilibre, toute variation cyclique de ces paramètres conduira donc à un échange net d'énergie avec l'extérieur nul. Ainsi pour les systèmes fermés et ouverts, $\oint d_e U = 0$ implique que sur une période du cycle l'échange net de chaleur Q (Q^*) sera compensé par un échange de travail W (W^*) égal en valeur absolue et de signe opposé.

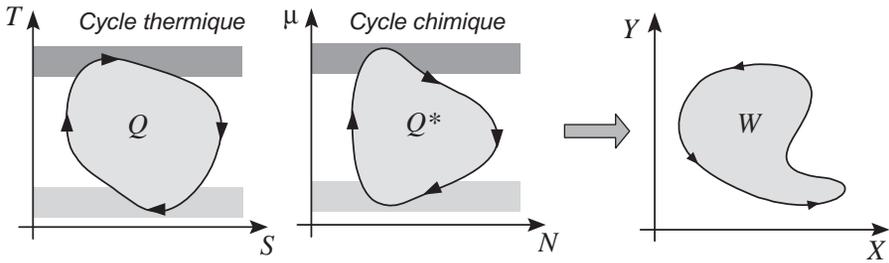


Fig. 2.11 Extraction du travail $W = \oint Y dX$ des cycles chimique et thermique.

La conversion des énergies, thermiques ou chimiques, illustrée sur la figure 2.11, obtenue en opérant un système de façon cyclique au sein d'un environnement présentant un gradient de température, ou un gradient de potentiel chimique, est donc possible au regard des principes de la thermodynamique :

$$\oint d_e U = 0 \rightarrow Q = \oint T dS_e = -W = -\oint Y dX, \quad (2.24)$$

$$\oint d_e U = 0 \rightarrow Q^* = \oint \mu dN_e = -W^* = -\oint Y dX. \quad (2.25)$$

Mais, la multiplicité des degrés de liberté incontrôlables limitera le rendement de cette conversion, et nous devons nous attacher à identifier les mécanismes de dispersion de l'énergie parmi ces multiples degrés, dispersion qui est la source de la production d'entropie c'est-à-dire de l'irréversibilité de l'évolution du système et de l'inefficacité de la conversion énergétique. Les outils physiques permettant de modéliser la dispersion de l'énergie au sein de l'ensemble des degrés de liberté microscopiques sont la théorie cinétique et la théorie du transport.

Concluons ces rappels de thermodynamique par les définitions des *potentiels thermodynamiques*. L'énergie interne U a été présentée sous deux aspects :

- U mesure le travail nécessaire pour assembler le système à partir de ses composants dispersés à l'infini et sans interactions (ainsi elle ne peut être définie qu'à une constante près);

- à l'équilibre, l'énergie interne U exprimée en fonction des autres paramètres extensifs, $U(S, V, N, \dots)$, constitue une fonction caractéristique du système, c'est-à-dire une fonction génératrice de toutes les propriétés d'équilibre du système :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + \sum_i Y_i dX_i, \quad (2.26)$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN + \sum_i Z_i dX_i. \quad (2.27)$$

Partant de ces définitions et propriétés, il est alors possible d'étendre les outils de description à des situations contraintes. Posons ainsi les questions suivantes illustrées sur les figures 2.12 et 2.13.

- *Quel est le travail nécessaire pour assembler un système à partir de ses composants dispersés à l'infini, mais dans un environnement présentant une pression P s'exerçant sur les composants ?*

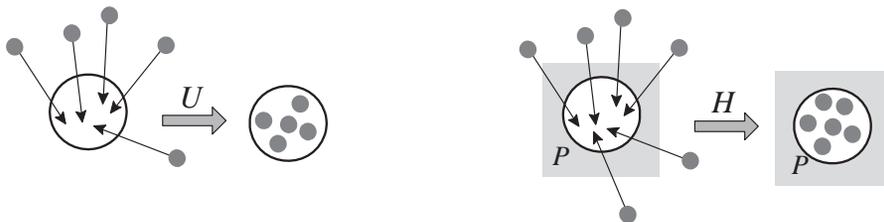


Fig. 2.12 Travail d'assemblage d'un système dans le vide (U) et au sein d'un environnement isobare (H).

- *Quel est le travail nécessaire pour assembler un système à partir de ses composants dispersés à l'infini, mais dans un environnement présentant une température T ?*

La réponse est aisée : dans le premier cas, il est nécessaire (i) de dégager un volume V , libre des contraintes de pression P , cela implique la fourniture d'un travail PV , (ii) puis d'assembler le système dans cet environnement vide, cela nécessite par définition le travail U , la réponse est donc $U + PV$ qui définit l'enthalpie $H(S, P, N, X_i) \equiv U + PV$. Le même raisonnement conduit à la réponse $U - TS$ pour la deuxième question car TS est précisément l'apport de chaleur fourni par l'environnement et qui complète le travail d'assemblage du système à froid. Les deux fonctions enthalpie et énergie libre ainsi identifiées sont aussi des fonctions caractéristiques du système et leur connaissance permet de générer toutes les propriétés d'équilibre du système.

$$\text{Énergie libre de Helmholtz} : F(T, V, N, X_i) \equiv U - TS \quad (2.28)$$

$$\text{Enthalpie libre de Gibbs} : G(T, P, N, X_i) \equiv U + PV - TS \quad (2.29)$$

$$G^{\text{rd}} \text{ potentiel de Landau} : \Xi(T, P, \mu, X_i) \equiv U - TS - \mu N = PV$$

Au-delà de la capture des propriétés d'équilibre d'un système, ces fonctions caractéristiques présentent aussi des propriétés de potentiels pour évaluer des bilans entre deux états. Ces propriétés de potentiel peuvent être étendues à des situations plus générales où pression externe, température de l'environnement... sont différentes de la pression et de la température du système.

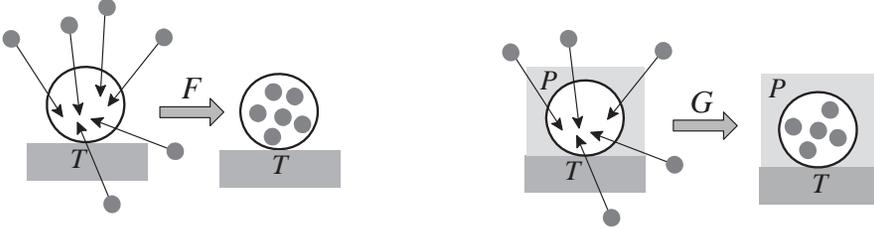


Fig. 2.13 Travail d'assemblage d'un système au sein d'environnements isotherme (F) et isotherme-isobare (G).

Introduisons les *potentiels de Massieu-Planck*, M^* , à ne pas confondre avec les fonctions de Massieu qui sont des fonctions d'état transformées de Legendre de l'entropie :

$$M^*(X_i, \dots, Y_j^*) \equiv U - Y_j^* X_j \neq U - Y_j X_j \quad (2.30)$$

où Y_j^* mesure la contrainte d'intensité, conjuguée à l'extensité X_j , associée à une interaction thermodynamique avec un environnement. Il est alors aisé de démontrer, par simple écriture des deux principes, que le travail maximum qui peut être extrait d'un système lors de la transition entre deux états d'équilibre interne dans un environnement contraint Y_j^* est égal à la variation du potentiel de Massieu-Planck (2.30). On notera la différence entre $U - TS$ qui est une fonction d'état et $U - T^*S$ qui est un potentiel associé à un état et un environnement. Dans le raisonnement qui conduit aux définitions (2.28) et (2.29), nous avons supposé que l'environnement et le système étaient en équilibre.

Historiquement, la thermodynamique s'est développée en deux phases: (i) durant la deuxième moitié du dix-neuvième siècle, à travers la formulation des deux principes, la description macroscopique des systèmes n'excluant pas une solide intuition microscopique, sources de débats épistémologiques; puis, (ii) durant la première moitié du vingtième siècle, par la formulation de l'intuition microscopique sur la base des outils de passage du microscopique au macroscopique. La convergence des résultats de ces deux phases de développement constituant l'un des accomplissements majeurs de la physique moderne. Dans le prochain paragraphe, nous allons brièvement établir les principaux résultats relatifs aux outils de passage d'une description microscopique de l'équilibre vers une description macroscopique.

2.2 Facteurs de Boltzmann et Gibbs

Il est une loi d'échelle bien connue dans le domaine de la théorie de l'information : pour les systèmes dont l'état est inconnu mais dont la structure de l'espace des états est connue, *le nombre de questions pertinentes nécessaires, pour apporter une réponse non ambiguë face à un déficit d'information, croît comme le logarithme du nombre de réponses possibles*. C'est cette croissance extrêmement lente du nombre de questions en fonction du nombre de réponses possibles qui autorise notre compréhension émergente de l'univers.

Un système est défini comme un ensemble d'états accessibles au sein d'un espace d'états, ainsi une interrogation sur l'état d'un système peut toujours être ramenée à une forme canonique : *quelle est la position d'un objet au sein d'un ensemble de boîtes ?* Cette question universelle, illustrée sur la figure 2.14, peut être abordée par une demande systématique pour chaque boîte : *pleine/vide ?*

Nous avons alors autant de questions Q que de réponses R possibles, $Q = R$. Un protocole plus efficace nous est offert par une méthode de dichotomie, illustrée sur la figure 2.14, en articulant systématiquement des demandes : *haut/bas ?* et *droite/gauche ?*

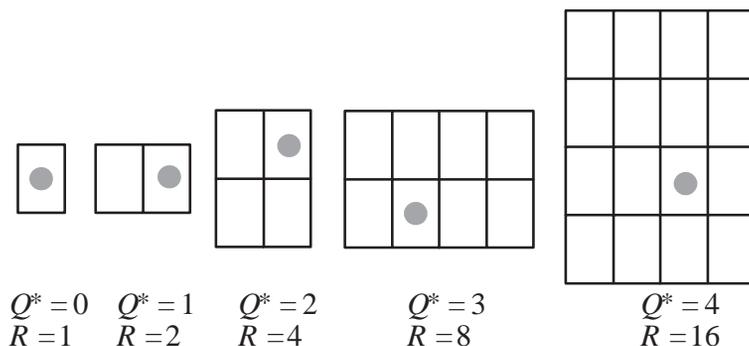


Fig. 2.14 Nombre de questions pertinentes nécessaires Q^* et nombre de réponses R possibles.

Dans ce cas particulier, définissons (i) Q^* comme le nombre de questions (*haut/bas* et *droite/gauche*) nécessaires pour spécifier la position d'une particule dans un ensemble de boîtes vides et (ii) R le nombre de boîtes, c'est-à-dire le nombre de réponses possibles à la question globale : *où est la particule ?* On vérifie bien, sur ce cas particulier :

$$\text{Nombre de questions : } Q^*(R) = \frac{\log R}{\log 2} . \quad (2.31)$$

Partant de ce résultat, définissons l'entropie au sens de Shannon S_S pour un système présentant un ensemble $\{i\}$ exhaustif d'états indexés par l'indice i et dont les probabilités d'occupation sont égales à $\{P_i\}$:

$$\text{Entropie de Shannon : } S_S(P_i) \equiv - \sum_i P_i \log P_i . \quad (2.32)$$

Cette définition possède de nombreuses propriétés confirmant la pertinence de ce choix de mesure. En particulier, pour des systèmes décorrélés si $P = P_1 P_2$, alors l'entropie de Shannon est extensive comme l'entropie de Clausius : $S = S_1 + S_2$.

Exercice : Établir le lien entre $Q(R)$ et $S_S(P_i)$ en identifiant le nombre de questions nécessaires pour spécifier l'état d'un système présentant un ensemble exhaustif d'états indexés par l'indice i et dont les probabilités d'occupation sont égales à P_i . Établir le lien entre «questions nécessaires pour spécifier l'état d'un système» et «mesure» au sens physique du terme.

2.2.1 Équilibres canoniques

Dans le contexte de la physique, complétons la *définition de Shannon* par l'*hypothèse de Boltzmann*. Pour un système isolé à l'équilibre, soit $\Omega(U, V, N)$ le nombre d'états microscopiques présentant tous la même énergie interne U pour le même volume V et le même nombre de moles N , (figure 2.15).

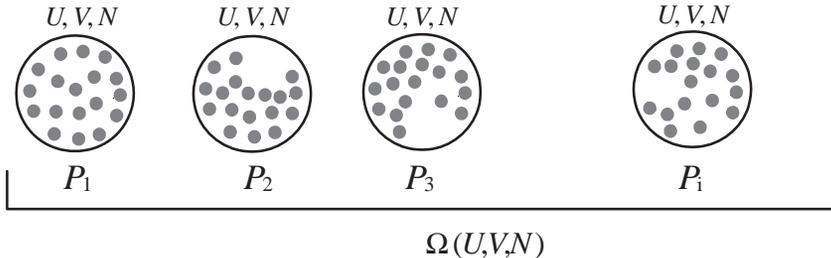


Fig. 2.15 Ensemble microcanonique de $\Omega(U, V, N)$ états microscopiques.

Hypothèse de Boltzmann : pour un système isolé à l'équilibre, tous les états microscopiques présentant les mêmes variables macroscopiques extensives $[U, V, N, \dots]$ sont équiprobables et la probabilité pour que le système soit dans un état i est égale à $1/\Omega(U, V, N)$.

$$\text{Hypothèse de Boltzmann : } P_i = \frac{1}{\Omega(U, V, N)} \quad (2.33)$$

L'entropie de Shannon, sous l'hypothèse de Boltzmann, conduit donc à définir l'entropie de Boltzmann :

$$\text{Entropie de Boltzmann : } \underline{\underline{S_B \equiv k_B S_S(P_i) = k_B \log \Omega(U, V, N)}} . \quad (2.34)$$

Une telle définition peut sembler formelle et dénuée de vertus pratiques, il n'en est rien, cette définition permet la remontée de la description microscopique vers la description macroscopique pour un système à l'équilibre. En particulier,

considérons la réunion de deux systèmes faiblement couplés, 1 et 2, d'énergie totale U et dont le contenu énergétique du premier est U_1 :

$$\Omega(U, U_1) = \Omega_1(U_1) \Omega_2(U - U_1) , \quad (2.35)$$

$$S(U, U_1) = S_1(U_1) + S_2(U - U_1) . \quad (2.36)$$

L'entropie de Boltzmann est donc bien extensive. Définissons $T \equiv \partial S / \partial U$ et considérons les conséquences du second principe de la thermodynamique pour la réunion de ces deux systèmes 1 et 2. L'énergie totale U est donnée mais la fraction relative $(U - U_1) / U_1$ de cette énergie pour chaque système est *a priori* un paramètre libre sur la base du premier principe. Cette liberté est en fait contrainte par le second principe qui énonce le maximum de l'entropie S à l'équilibre, ainsi :

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 \rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial (U - U_1)} = 0 \rightarrow T_1 = T_2 , \quad (2.37)$$

et l'interprétation en termes d'égalité des températures $T_1 = T_2$ est conforme aux lois de la thermodynamique phénoménologique.

La loi de probabilité $P_i = 1/\Omega(U, V, N)$, dénommée **microcanonique**, permet la description des systèmes isolés. Analysée sous l'angle de la théorie de l'information, l'entropie de Boltzmann (2.34) mesure le nombre de questions nécessaires, en unité $k_B \log 2$, pour spécifier l'état microscopique d'un système; ne pouvant poser ces questions, le physicien de l'échelle macroscopique renonce aux détails mais garde comme variables d'étude ce nombre de questions.

En général les systèmes physiques sont contraints en température par des thermostats, ou en potentiel chimique par des réservoirs de particules, la description macroscopique de tels systèmes passe par l'usage de l'énergie libre F (Helmholtz) ou du grand potentiel Ξ (Landau) et la description microscopique par l'étude des distributions canonique et grand canonique.

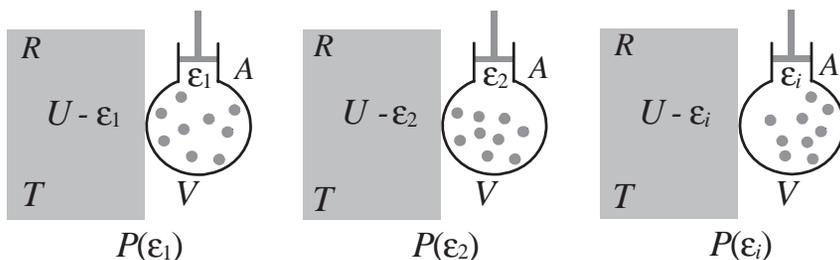


Fig. 2.16 Sous-ensemble canonique A de l'ensemble microcanonique $R + A$.

Considérons, sur la figure 2.16, un système isolé d'énergie interne U . Partitionnons ce système en un grand système appelé réservoir R et un petit système A ; A et R échangeant de l'énergie sous toutes ses formes, mais n'échangeant pas de matière. La probabilité $P(\epsilon_1)$ que le système A soit dans

l'état d'énergie ε_1 , ramenée à la probabilité $P(\varepsilon_2)$ que le système A soit dans l'état d'énergie ε_2 , est donnée par le rapport des nombres d'états du réservoir R correspondant aux deux états du système A : $\Omega(U - \varepsilon_1)$ et $\Omega(U - \varepsilon_2)$

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{\Omega(U - \varepsilon_1)}{\Omega(U - \varepsilon_2)}. \quad (2.38)$$

Soit $S(U)$ l'entropie de Boltzmann du réservoir, le rapport des probabilités s'exprime alors suivant la relation :

$$\frac{\Omega(U - \varepsilon_1)}{\Omega(U - \varepsilon_2)} = \frac{\exp \frac{S(U - \varepsilon_1)}{k_B}}{\exp \frac{S(U - \varepsilon_2)}{k_B}} \approx \frac{\exp \left[\frac{S(U)}{k_B} - \frac{\varepsilon_1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V,N} \right]}{\exp \left[\frac{S(U)}{k_B} - \frac{\varepsilon_2}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V,N} \right]}, \quad (2.39)$$

où nous avons utilisé l'ordering $\varepsilon_1 \sim \varepsilon_2 \ll U$ pour justifier les développements de Taylor des exposants. La définition de la température thermodynamique du réservoir R , $1/T \equiv \partial S / \partial U$, conduit ainsi à la distribution **canonique** décrite par le facteur de Boltzmann (2.40).

$$\text{Facteur de Boltzmann: } \frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{\exp \left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right)}{\exp \left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T} \right)} \quad (2.40)$$

La normalisation du facteur de Boltzmann (2.40), pris comme loi de probabilité des états du système A dans l'espace des énergie ε_i , définit la fonction de partition canonique $Z(T, V)$,

$$\text{Fonction de partition canonique: } Z(T, V, N) \equiv \sum_{\varepsilon_i} \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right). \quad (2.41)$$

D'une part, l'entropie s du système A est définie par la formule de Shannon $s = -k_B \sum_{\varepsilon_i} P(\varepsilon_i) \ln P(\varepsilon_i)$ et peut être exprimée suivant

$$s \equiv \sum_{\varepsilon_i} \frac{\varepsilon_i}{T} \frac{\exp -\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}{Z} + k_B \ln Z, \quad (2.42)$$

d'autre part, l'énergie interne $u \equiv \langle \varepsilon \rangle$ du système B est donnée par la somme

$$u \equiv \sum_{\varepsilon_i} \varepsilon_i P(\varepsilon_i) = \sum_{\varepsilon_i} \varepsilon_i \frac{\exp(-\varepsilon_i / k_B T)}{Z}. \quad (2.43)$$

De ces deux relations découle l'identité $Ts - u = k_B T \log Z$, ainsi, compte tenu de la définition de l'énergie libre du système A : $F = u - Ts$, le lien entre la thermodynamique statistique de l'équilibre canonique R/A et la thermodynamique phénoménologique du système A s'établit à travers l'énergie libre de Helmholtz: $F(T, V, N) = -k_B T \log Z(T, V, N)$.

$$\text{Distribution de Boltzmann: } P(\varepsilon) = \exp \left(-\frac{F - \varepsilon}{k_B T} \right) \quad (2.44)$$

Considérons, sur la figure 2.17, un système isolé d'énergie interne U et de nombre de particules N . Partitionnons ce système en un grand système appelé réservoir R et un petit système B ; B et R échangent de l'énergie, sous toutes ses formes, et échangent aussi de la matière.

La probabilité $P(\varepsilon_1, N_1)$ que le système B soit composé de N_1 particules et soit dans l'état d'énergie ε_1 , ramenée à la probabilité $P(\varepsilon_2, N_2)$ que le système B soit composé de N_2 particules et soit dans l'état d'énergie ε_2 , est donnée par le rapport des nombres d'états du réservoir R : $\Omega(U - \varepsilon_1, N - N_1)$ et $\Omega(U - \varepsilon_2, N - N_2)$ correspondant aux deux états 1 et 2 du système B

$$\frac{P(\varepsilon_1, N_1)}{P(\varepsilon_2, N_2)} = \frac{\Omega(U - \varepsilon_1, N - N_1)}{\Omega(U - \varepsilon_2, N - N_2)}. \quad (2.45)$$

Introduisons $S(U, N)$ l'entropie de Boltzmann du réservoir R , pour évaluer ce rapport en termes thermodynamiques :

$$\frac{\Omega(U - \varepsilon_1, N - N_1)}{\Omega(U - \varepsilon_2, N - N_2)} = \frac{\exp \frac{S(U - \varepsilon_1, N - N_1)}{k_B}}{\exp \frac{S(U - \varepsilon_2, N - N_2)}{k_B}}. \quad (2.46)$$

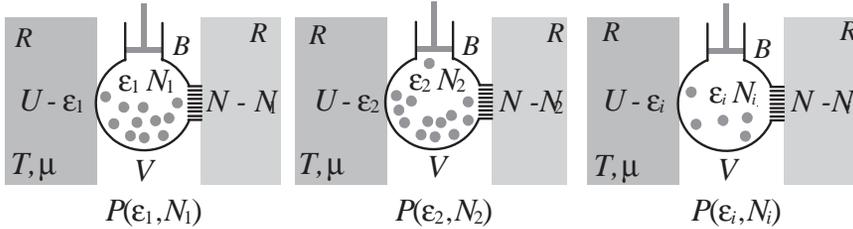


Fig. 2.17 Sous-ensemble grand canonique B de l'ensemble microcanonique $R + B$.

Développons les arguments des exponentielles suivant l'ordering $U \gg \varepsilon_1$, $N \gg N_1$ et $U \gg \varepsilon_2$, $N \gg N_2$

$$\frac{\exp \frac{S(U - \varepsilon_1, N - N_1)}{k_B}}{\exp \frac{S(U - \varepsilon_2, N - N_2)}{k_B}} \approx \frac{\exp -\frac{\varepsilon_1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V, N} - \frac{N_1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{V, U}}{\exp -\frac{\varepsilon_2}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V, N} - \frac{N_2}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{V, U}}. \quad (2.47)$$

La température thermodynamique T du réservoir R est définie comme la dérivée de l'énergie interne U par rapport à l'entropie S en représentation énergétique $U(S, V, N)$. L'expression du potentiel chimique μ est donnée par (2.26): $\mu \equiv \partial U / \partial N = T \partial S / \partial N$, ainsi le rapport des probabilités s'exprime comme le rapport des facteurs de Gibbs (2.48).

$$\text{Facteur de Gibbs: } \frac{P(\varepsilon_1, N_1)}{P(\varepsilon_2, N_2)} = \frac{\exp \left(\frac{\mu N_1 - \varepsilon_1}{k_B T} \right)}{\exp \left(\frac{\mu N_2 - \varepsilon_2}{k_B T} \right)} \quad (2.48)$$

La normalisation à l'unité de la loi de probabilité associée au facteur de Gibbs (2.48) définit la fonction de partition **grand canonique** $\mathcal{Z}(T, V, \mu)$,

$$\text{Fonction de partition grand canonique : } \mathcal{Z}(T, V, \mu) \equiv \sum_{N_i, \varepsilon_j} \exp \frac{\mu N_i - \varepsilon_j}{k_B T}, \quad (2.49)$$

du système B en interaction avec le réservoir R de potentiel chimique μ et de température T . L'expression de l'entropie s du système B découle de la formule de Shannon $s = -k_B \sum_{N_i} \sum_{\varepsilon_j} P(\varepsilon_j, N_i) \ln P(\varepsilon_j, N_i)$, ainsi

$$s \equiv \sum_{N_i} \sum_{\varepsilon_j} \frac{\varepsilon_j - N_i \mu}{T} \frac{\exp \frac{N_i \mu - \varepsilon_j}{k_B T}}{\mathcal{Z}} + k_B \ln \mathcal{Z}. \quad (2.50)$$

L'expression de l'énergie interne du système B , $u = \langle \varepsilon \rangle$, est constituée par une simple sommation des probabilités $P(\varepsilon_j, N_j)$ pondérées par les énergies correspondantes ε_i :

$$u \equiv \sum_{N_i} \sum_{\varepsilon_j} \varepsilon_j P(\varepsilon_j, N_i) = \sum_{N_i} \sum_{\varepsilon_j} \varepsilon_j \frac{\exp \frac{N_i \mu - \varepsilon_j}{k_B T}}{\mathcal{Z}}. \quad (2.51)$$

Le nombre de particules du système B , $n = \langle N \rangle$, est égal à la somme des probabilités $P(\varepsilon_j, N_j)$ pondérées par N_j :

$$n \equiv \sum_{N_i} \sum_{\varepsilon_i} N_i P(\varepsilon_i, N_i) = \sum_{N_i} \sum_{\varepsilon_j} N_i \frac{\exp \frac{N_i \mu - \varepsilon_j}{k_B T}}{\mathcal{Z}}. \quad (2.52)$$

Ces trois quantités, s , u et n , vérifient donc l'identité: $Ts - k_B T \log \mathcal{Z} = u - \mu n$, or le grand potentiel est défini par la relation: $\Xi = u - Ts - \mu n$, le lien entre thermodynamique phénoménologique et thermodynamique statistique de l'équilibre grand canonique R/B est donc établi suivant la relation: $\Xi(T, V, \mu) = -k_B T \log \mathcal{Z}(T, V, \mu)$.

La distribution de Gibbs normalisée:

$$\text{Distribution de Gibbs : } P(\varepsilon, N) = \exp \left(\frac{\Xi + \mu N - \varepsilon}{k_B T} \right), \quad (2.53)$$

conclut ces rappels de physique statistique de l'équilibre. On retiendra la correspondance entre les systèmes **isolé**, **fermé** et **ouvert** de la thermodynamique macroscopique et les équilibres **microcanonique**, **canonique** et **grand canonique** de la physique statistique, le tableau (2.54) résume cet achèvement majeur de la physique.

Système/Ensemble/Variables	Potentiels
<i>Isolé/Microcanonique</i> / V, S, N	U
<i>Fermé/Canonique</i> / V, T, N	$F = U - TS$
<i>Isotherme-isobare</i> / P, T, N	$G = F + PV$
<i>Ouvert/Grand canonique</i> / V, T, μ	$\Xi = F - \mu N = PV$

Les potentiels thermodynamiques ne constituent pas seulement des propriétés d'équilibre, ils permettent aussi d'évaluer certains moments des dynamiques hors équilibre au voisinage de l'équilibre.

Considérons un ensemble canonique de systèmes semblables de hamiltonien $H[\lambda(t)]$ où $\lambda(t)$ est un paramètre de contrôle du système. Décomposons le suivant un hamiltonien indépendant du temps H_0 plus une perturbation V : $H = H_0 + V(t)$.

La théorie des systèmes dynamiques nous enseigne que deux types d'évolutions peuvent être observées lorsque λ varie au cours du temps t . Les évolutions adiabatiques, au sens de la dynamique, c'est-à-dire lentes, telles qu'aucune résonance ne soit observée; alors seules les positions des niveaux ε_i du système sont modifiées et ils gardent leurs populations initiales. Par contre, si le spectre de Fourier de $\lambda(t)$, c'est-à-dire de $V(t)$, présente des résonances avec le système, il y a transfert résonant de populations entre les niveaux dont les probabilités P_i varient,

$$\text{Adiabaticité} : H[\lambda(t)] = H_0 + V(t)_{\text{adiabatique}} \rightarrow \delta\varepsilon_i, \quad (2.55)$$

$$\text{Résonances} : H[\lambda(t)] = H_0 + V(t)_{\text{résonant}} \rightarrow \delta P_i. \quad (2.56)$$

Dans le cas dynamiquement adiabatique, c'est-à-dire infiniment lent, la transformation entre un état initial i et un état final f est thermodynamiquement réversible et le travail minimum $W_{i \rightarrow f}$ pour assurer la transition globale est égal à la variation d'énergie libre $F_f - F_i$,

$$\left. \frac{W_{i \rightarrow f}}{k_B T} \right|_{\text{réversible}} = \frac{F_f - F_i}{k_B T}. \quad (2.57)$$

Pour un contrôle $\lambda(t)$ rapide ($d\lambda/dt > \lambda(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/\hbar$), donc résonant, le travail mis en jeu entre l'état initial i et l'état final f est donné par :

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{t_i}^{t_f} \frac{\partial H}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} dt = H[\mathbf{p}_f, \mathbf{q}_f, \lambda(t_f)] - H[\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i, \lambda(t_i)].$$

La valeur moyenne de son exponentielle, sur tous les états microscopiques de départ (2.53), est donc égale à :

$$\begin{aligned} \left\langle \exp - \frac{W_{i \rightarrow f}}{k_B T} \right\rangle &= \int \exp \frac{F_i - H_i}{k_B T} \exp - \frac{H_f - H_i}{k_B T} d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i \quad (2.58) \\ &= \exp \frac{F_i}{k_B T} \int \exp - \frac{H_f}{k_B T} d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i. \end{aligned}$$

Calculons l'évolution temporelle de l'élément de volume $d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i$ après une durée infinitésimale δt , positions \mathbf{p} et impulsions \mathbf{q} ont évolué conformément aux équations de Hamilton :

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_i + \delta t \left. \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right|_i + O(\delta t^2), \quad \mathbf{p} = \mathbf{p}_i - \delta t \left. \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \right|_i + O(\delta t^2). \quad (2.59)$$

Le rapport du volume final $d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i$ sur le volume initial $d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i$ est donné par le déterminant jacobien associé aux fonctions $\mathbf{q}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ et $\mathbf{p}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$. Le rapport des volumes après un instant δt est donc du deuxième ordre en δt ,

$$\left| \frac{\partial(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)} \right| = \text{Det} \begin{pmatrix} 1 + \delta t \left. \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{q}} \right|_i & -\delta t \left. \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{q}^2} \right|_i \\ \delta t \left. \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p}^2} \right|_i & 1 - \delta t \left. \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{q}} \right|_i \end{pmatrix} = 1 + O(\delta t^2) . \quad (2.60)$$

Considérons maintenant l'évolution de cet ensemble de systèmes sur une durée finie $t_f - t_i$ et découpons cet intervalle de temps en N courts instants $\delta t = (t_f - t_i)/N|_{N \rightarrow +\infty}$.

Le rapport du volume initial au volume final est donné par le déterminant du produit des matrices jacobiennes décrivant chaque évolution infinitésimale :

$$\text{Liouville : } \partial[\mathbf{p}_f, \mathbf{q}_f] / \partial[\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i] = \left[1 + O\left(\frac{t_f - t_i}{N}\right)^2 \right]^N \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} 1 . \quad (2.61)$$

La conservation du volume d'espace des phases au cours de l'évolution microscopique hamiltonienne constitue le *théorème de Liouville* et la relation (2.58) peut donc être ramenée à une somme sur l'espace des phases final,

$$\left\langle \exp - \frac{W_{i \rightarrow f}}{k_B T} \right\rangle = \exp \frac{F_i}{k_B T} \int \exp - \frac{H_f}{k_B T} d\mathbf{p}_f d\mathbf{q}_f . \quad (2.62)$$

Ainsi, quelle que soit l'évolution de $\lambda(t)$, la *valeur moyenne de l'exponentielle de l'opposé du travail échangé par l'opérateur de λ et le système est donnée par l'exponentielle de l'opposé de la variation d'énergie libre entre l'état initial et l'état final*. Ce résultat constitue la relation de Jarzynski (2.63).

$$\text{Relation de Jarzynski : } \overline{\overline{\left\langle \exp - \frac{W_{i \rightarrow f}}{k_B T} \right\rangle}} = \exp - \frac{F_f - F_i}{k_B T} \quad (2.63)$$

Les propriétés d'équilibre sont donc aussi pertinentes pour décrire le non-équilibre, ou, vu sous un autre angle, des mesures statistiques de travaux sur un système permettent de construire les propriétés d'équilibre.

2.2.2 Électrons et photons

Considérons, sur la figure 2.18, un gaz parfait de fermions dégénérés et un gaz parfait de bosons, de température T et de potentiel chimique μ , et étudions la probabilité P de peuplement d'un niveau énergétique ε donné et $\bar{N}(\varepsilon)$ le facteur d'occupation moyen de ce niveau.

Commençons par l'étude du cas fermionique. Deux possibilités doivent être considérées pour calculer la fonction de partition grand canonique (2.49) qui permet de normaliser le facteur de Gibbs (2.48) associé au peuplement d'un

niveau d'énergie ε considéré comme un système en contact avec un réservoir de température T et de potentiel chimique μ : (i) soit le niveau est vide et $N = 0$ avec la probabilité $P(\varepsilon, 0)$, (ii) soit il est occupé, avec la probabilité $P(\varepsilon, 1)$; il n'y a pas d'autre possibilité au regard du principe d'exclusion de Pauli, ainsi :

$$\mathcal{Z}(T, \mu) = 1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right), \quad (2.64)$$

$$\bar{N}(\varepsilon) \equiv 0 \times P(\varepsilon, 0) + 1 \times P(\varepsilon, 1) = \frac{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right)}{\mathcal{Z}}.$$

Le facteur d'occupation de ce niveau, $\bar{N}(\varepsilon)$, est donc donné par la relation (2.65).

$$\text{Facteur d'occupation de Fermi-Dirac: } \bar{N}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.65)$$

La relation (2.65) est représentée sur la figure 2.19 où nous avons aussi introduit la probabilité d'occupation par un trou: $P(\varepsilon, 0) = 1 - P(\varepsilon, 1)$, complémentaire de la probabilité d'occupation par un fermion.

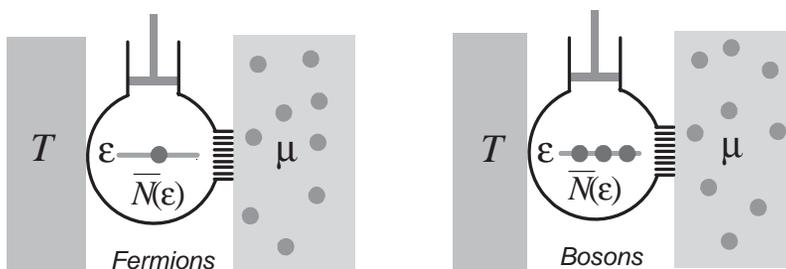


Fig. 2.18 Peuplement grand canonique d'un niveau de fermions et de bosons.

Considérons un gaz parfait de N bosons dégénérés, de température T et de potentiel chimique μ , et étudions la probabilité P de peuplement d'un niveau énergétique ε donné pour une particule (figure 2.18). Une infinité de possibilités de peuplement doivent être considérées pour calculer la fonction de partition grand canonique (2.49) qui permet de normaliser le facteur de Gibbs (2.48) associé au peuplement d'un niveau d'énergie ε considéré comme un système en contact avec un réservoir de température T et de potentiel chimique μ :

$$\mathcal{Z}(T, \mu) = \sum_{N=0}^{N=+\infty} \exp\left(\frac{N\mu - N\varepsilon}{k_B T}\right), \quad (2.66)$$

$$\bar{N}(\varepsilon) \equiv \frac{\sum_{N=0}^{N=+\infty} N \exp\left(\frac{N\mu - N\varepsilon}{k_B T}\right)}{\mathcal{Z}(T, \mu)}. \quad (2.67)$$

Le calcul de ces deux sommes se réduit à l'identification d'une série géométrique et de sa dérivée,

$$\frac{1}{1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}} = 1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} + \exp \frac{2\mu - 2\varepsilon}{k_B T} + \dots, \quad (2.68)$$

$$k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}} = \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} + 2 \exp \frac{2\mu - 2\varepsilon}{k_B T} + 3 \dots. \quad (2.69)$$

Ainsi le facteur d'occupation pour le niveau ε d'un système de boson est donné par la relation (2.70) et représenté sur la figure 2.19.

$$\text{Facteur d'occupation de Bose-Einstein: } \overline{N}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} - 1} \quad (2.70)$$

Pour une particule unique, confinée dans un volume V , la connaissance du nombre d'états microscopiques d'énergie inférieure à ε , $\Omega_1(\varepsilon, V)$, permet le passage du microscopique au macroscopique, mais il est souvent plus utile de considérer la *densité d'états semi-classiques* $D_1(\varepsilon)$ définie comme :

$$D_1(\varepsilon) \equiv \frac{d^2 N}{dV d\varepsilon} \left[\frac{1}{\text{J} \cdot \text{m}^3} \right] \Big|_{V \rightarrow \infty} = \frac{\partial^2 \Omega_1(\varepsilon, V)}{\partial \varepsilon \partial V} \Big|_{V \rightarrow \infty}. \quad (2.71)$$

Pour plusieurs particules, le calcul statistique des propriétés d'un système de bosons, ou de fermions, sans interaction, nécessite la prise en compte des facteurs d'occupation, $\overline{N}(\varepsilon)$ (2.65) et (2.70), pondérant les densités d'états $D_1(\varepsilon)$ dans l'espace des énergies ε .

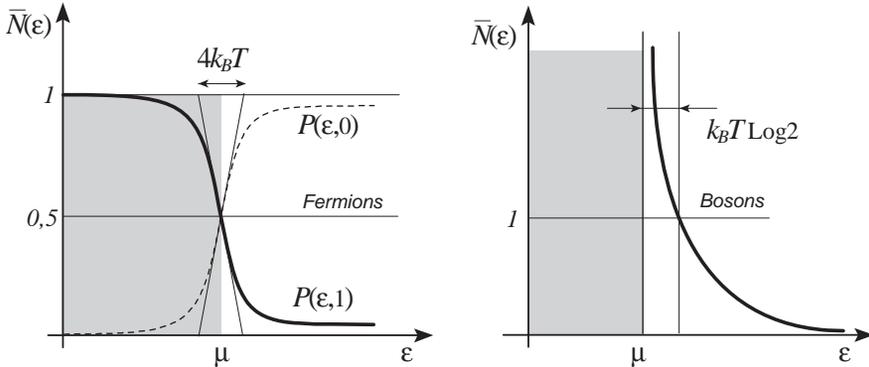


Fig. 2.19 Facteurs d'occupations $\overline{N}(\varepsilon)$ pour les fermions et bosons.

Considérons, sur la figure 2.20, la densité d'états d'un gaz parfait constitué de particules de masse M , occupant un volume $V = L^3$ à l'intérieur d'un cube dont les faces sont les plans $x = 0, y = 0, z = 0, x = L, y = L, z = L$. La solution, non normalisée, de l'équation de Schrödinger, $\langle x, y, z | H | \psi \rangle = -(\hbar^2/2M) \Delta \psi = \varepsilon \psi$, vérifiant les conditions aux limites d'annulation de la fonction d'onde sur les faces du cube, est donnée par : $\langle \psi_{lmn} | x, y, z \rangle$

$\approx \sin(l\pi x/L) \sin(m\pi y/L) \sin(n\pi z/L)$ où (l, m, n) est un triplet d'entiers strictement positifs.

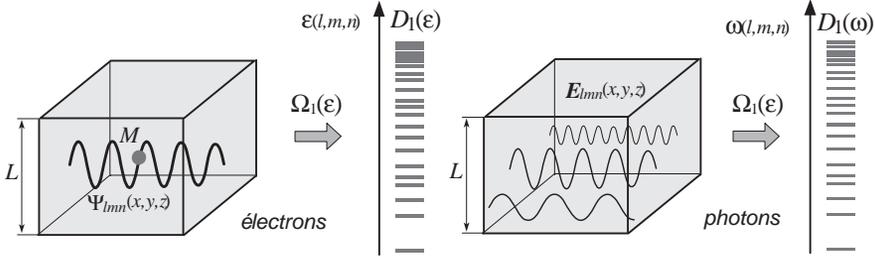


Fig. 2.20 Densités d'états $D_1(\varepsilon)$ pour les fermions et bosons au sein d'un volume $V = L^3$.

L'énergie ε_{lmn} associée à cette fonction d'onde est donnée par la relation :

$$\varepsilon_{lmn} \equiv -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\langle \psi_{lmn} | \Delta | \psi_{lmn} \rangle}{\langle \psi_{lmn} | \psi_{lmn} \rangle} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MV^{\frac{2}{3}}} (l^2 + m^2 + n^2) . \quad (2.72)$$

Compte tenu des ordres de grandeurs associés aux différents systèmes de conversion d'énergie, $\hbar^2/ML^2 \ll k_B T$ ($\hbar^2/ML^2 \sim 10^{-66}/10^{-30}$ [J] $\ll 10^{-19}/40$ [J] $\sim k_B T$), les sommes discrètes sur les entiers l, m et n peuvent être évaluées comme des intégrales où les indices entiers l, m et n sont traités comme des réels :

$$\text{Nombre d'états} : \Omega_1(\varepsilon, V) \equiv \sum_{l,m,n} \delta_+^{sgn(\varepsilon - \varepsilon_{lmn})} \approx \int_0^{+\infty} dl dm dn \theta(\varepsilon_{lmn} - \varepsilon) \quad (2.73)$$

où θ est la fonction de Heaviside $\theta(x) = 1$ si $x < 0$ et $\theta(x) = 0$ si $x > 0$. Le calcul du nombre d'états $\Omega_1(\varepsilon, V)$ peut ainsi être ramené à l'évaluation d'une intégrale de volume d'un huitième de la sphère de rayon $\sqrt{2M\varepsilon V^{\frac{1}{3}}}/\hbar\pi$:

$$\text{Densité d'états} : \underline{\underline{D_{1\text{électrons}}(\varepsilon) \equiv \frac{d^2 N}{dV d\varepsilon} = \left(\frac{2M}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{2\pi^2}}} . \quad (2.74)$$

où nous avons considéré un facteur 2 associé aux degrés de liberté de spin contraint statistiquement par le principe d'exclusion de Pauli pour comptabiliser l'ensemble des états électroniques.

La population de bosons étudiée dans le cadre de l'analyse des convertisseurs thermoionique et photovoltaïque sera constituée de photons. Calculons alors la densité d'états associée aux modes électromagnétiques, de champ électrique \mathbf{E} , à l'intérieur d'un cube de côté L (figure 2.20), occupant un volume $V = L^3$. Les faces sont les plans $x = 0, y = 0, z = 0, x = L, y = L, z = L$ et $\mathbf{E} = \mathbf{E} \exp(j\omega t) \sin(l\pi x/L) \sin(m\pi y/L) \sin(n\pi z/L)$ où (l, m, n) est un

triplet d'entiers strictement positifs. La relation énergie-impulsion est donnée par :

$$\text{Relation de dispersion : } \frac{\omega_{lmn}^2}{c^2} = \pi^2 \frac{l^2 + m^2 + n^2}{V^{\frac{2}{3}}}, \quad (2.75)$$

et le dénombrement du nombre total d'états d'énergies inférieures à $\hbar\omega$ par $\Omega_1(\omega)$,

$$\text{Nombre d'états : } \Omega_1(\omega, V) \equiv \sum_{l,m,n} \delta_+^{\text{sgn}(\omega - \omega_{lmn})} \approx 2 \int_0^{+\infty} dldmndn \theta(\omega_{lmn} - \omega). \quad (2.76)$$

Ainsi $D_1(\omega) = \partial^2 \int dl \int dm \int dn / \partial\omega \partial V$:

$$\text{Densité d'états : } \underline{\underline{D_{1\text{photons}}(\omega) \equiv \frac{d^2 N}{dV d\omega} \left[\frac{1}{\text{Hz} \cdot \text{m}^3} \right] = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}}}, \quad (2.77)$$

où nous avons considéré un facteur 2 associé aux degrés de liberté de polarisation. Les distributions de Planck pour l'énergie U et pour le nombre de photons N du rayonnement thermique sont ainsi établies :

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d\omega dx dy dz} &\equiv D_1(\omega) \bar{N}(\omega) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1}, \quad (2.78) \\ \frac{dU}{d\omega dx dy dz} &\equiv \hbar\omega D_1(\omega) \bar{N}(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1}. \end{aligned}$$

2.2.3 Potentiels chimiques des gaz idéaux

Reprenons l'analyse du gaz de fermions sans interaction dans un volume V où $\varepsilon_{lmn} = \hbar^2 \pi^2 (l^2 + m^2 + n^2) / 2MV^{\frac{2}{3}}$, la fonction de partition $Z_1(T, V)$ (2.41) est obtenue comme produit d'intégrales gaussiennes du type : $\int_0^{+\infty} \exp -\alpha^2 x^2 dx = \sqrt{\pi}/2\alpha$, elle est ainsi égale au rapport du volume accessible V que divise le volume λ_{BT}^3 :

$$Z_1(T, V) \equiv \sum_{l,m,n} \exp -\frac{\varepsilon_{lmn}}{k_B T} \approx \int_0^{+\infty} dldmndn \exp -\frac{\varepsilon_{lmn}}{k_B T} = \frac{V}{\lambda_{BT}^3}. \quad (2.79)$$

où λ_{BT} est la longueur d'onde de de Broglie associée à la vitesse thermique.

$$\text{Volume de de Broglie : } \underline{\underline{\lambda_{BT} \equiv \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T}}}} \rightarrow \frac{\lambda_{BT}^3}{[\text{cm}^3]} \sim \frac{8 \times 10^{-20}}{\left[\frac{T[\text{K}]}{300} \right]^{\frac{3}{2}}} \quad (2.80)$$

La théorie des ensembles canoniques de Gibbs nous a permis d'établir la relation entre énergie libre et fonction de partition pour N particules : $F =$

$-k_B T \log Z$. Pour un ensemble de N particules classiques, **sans interaction et indiscernables**, $E_n = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots$ sachant que $N = n_1 + n_2 + \dots$, ainsi

$$\frac{\exp -\frac{\sum_n E_n}{k_B T}}{Z(T, V, N)} = N! \prod_N \frac{\exp -\frac{\varepsilon_k}{k_B T}}{Z_1(T, V)} \rightarrow Z(T, V, N) = \frac{Z_1^N(T, V)}{N!}. \quad (2.81)$$

Le terme factoriel associé au nombre de particules N peut être approché par la formule asymptotique de Stirling: $\log N! \approx \log 2\pi/2 + (N + 1/2) \log N - N \approx N \log(N/e)$. L'expression du terme dominant de ce développement de Stirling s'établit comme suit. Le logarithme du factoriel est égal à la somme: $\log N! = \log 1 + \log 2 + \log 3 + \dots + \log(N - 1) + \log N$. Pour N grand, cette somme peut être approchée, par l'intégrale $\int_1^N \log(x) dx = N \log N - N \rightarrow N! \approx (N/e)^N$.

L'énergie libre d'un ensemble de N particules est donnée par l'expression $F = Nk_B T \log N/e - Nk_B T \log V/\lambda_{BT}^3$, et le potentiel chimique par la définition $\mu(T, V, N) = F(T, V, N) - F(T, V, N - 1)$. Le potentiel chimique μ peut alors être exprimé pour un ensemble de particules classiques, sans interaction et indiscernables, c'est-à-dire un gaz parfait, suivant la relation :

$$\text{Gaz parfait classique: } \mu(T, V, N) \approx \underbrace{k_B T \log \lambda_{BT}^3(T)}_{\mu_0(T)} + k_B T \log \frac{N}{V}. \quad (2.82)$$

Dans la limite dégénérée, la variation de la distribution de Fermi-Dirac (figure 2.19) est essentiellement concentrée dans une zone d'extension $\pm 2k_B T$ autour de l'énergie $\varepsilon = \mu$.

$$P(\varepsilon, 1) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \approx \theta(\varepsilon - E_F) - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{6} \delta'(\varepsilon - E_F) + \dots \quad (2.83)$$

Pour une densité volumique d'électrons donnée et égale à $n = N/V$, l'énergie de Fermi E_F est définie comme l'énergie maximum occupée dans l'espace des énergies, à température nulle, en respectant la règle de remplissage formulée par le principe d'exclusion de Pauli, ainsi: $N = V \int_0^{E_F} D_1(\varepsilon) d\varepsilon$ qui conduit à :

$$\text{Énergie de Fermi: } E_F(n) \equiv \frac{\hbar^2}{2M} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad (2.84)$$

Dans le cas des électrons libres ($M = m_e$) sans interaction au sein d'un échantillon métallique ou semi-conducteur, la distribution électronique $f(\varepsilon)$ est obtenue en multipliant la probabilité d'occupation (2.65) par la densité d'états (2.74),

$$f(\varepsilon) \equiv D_1(\varepsilon) P(\varepsilon, 1) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}. \quad (2.85)$$

Le potentiel chimique μ est fixé par la densité volumique, $N/V = n = \int_0^{+\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon$, et à température ordinaire et densité usuelle, pour les électrons libres, il peut être pris égal à l'énergie de Fermi E_F :

$$\text{Gaz de fermions : } \mu(T, V, N) \approx E_F(n) - \frac{(\pi k_B T)^2}{12 E_F} \left(\frac{N}{V}\right) + \dots \quad (2.86)$$

C'est ce modèle électronique que nous utiliserons lors de l'étude des conversions thermoionique et électrochimique.

■ Références bibliographiques

La construction des propriétés d'un système de particules, sans interactions mutuelles, constitue, en général, le cœur des cours d'*introduction à la physique statistique*. L'étude proposée dans ce chapitre doit être considérée comme un rappel, en contexte d'analyse des systèmes énergétiques, pour les étudiants ayant été initiés à cette discipline, ou comme une introduction, pour ceux qui ne possèdent que des notions très sommaires sur ces sujets. Indépendamment du niveau de connaissances, on conseillera la lecture de l'une des quatre monographies qui, dans des styles différents, et à des niveaux différents, offrent une présentation très structurée de la thermodynamique classique :

N. BOCCARA, *Les principes de la thermodynamique classique*, Presses Universitaires de France, Paris, 1968.

A.B. PIPPARD, *The elements of classical thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.

C.J. ADKINS, *Equilibrium thermodynamics*, Mc Graw-Hill Book Company, London, 1975.

Y. SIMON, *Énergie et entropie*, Armand Colin, Paris, 1979.

À un niveau plus avancé, et en anglais, la lecture et l'étude des classiques permet une maîtrise des concepts essentiels de la thermodynamique classique.

A. MÜNSTER, *Classical thermodynamics*, Wiley Interscience, London, 1970.

E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1977.

H.B. CALLEN, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1985.

I.P. BAZAROV, *Thermodynamics*, Pergamon Press, Oxford, 1964.

D. KONDEPUDI, *Introduction to modern thermodynamics*, John Wiley & sons Ltd., West Sussex, 2008.

P.M. MORSE, *Thermal physics*, W.A.Benjamin Inc., New York, 1962.

La remontée du microscopique au macroscopique peut être abordée dans les manuels en langue française :

M. Le BELLAC, F. MORTESSAGNE, *Thermodynamique statistique équilibre et hors équilibre*, Dunod, Paris, 2001.

R. CASTAING, *Thermodynamique statistique*, Masson et Cie, Paris, 1970.

R. BALIAN, *Du microscopique au macroscopique* 1 & 2, Éditions de l'École Polytechnique, 1982.

L. LANDAU, E. LIFCHITZ, *Physique statistique*, Mir, Moscou, 1982.

Ainsi que dans les anciens classiques de physique statistique en langue anglaise :

L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Edward Arnold, Austin, 1980.

D. ter HAAR, *Elements of statistical mechanics*, Rinehart and Company Inc., New York, 1954.

K. HUANG, *Statistical mechanics*, John Wiley & sons Inc., New York, 1963.

F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, Mc Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1965.

C. KITTEL, H. KROEMER, *Thermal physics*, W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1980.

On mentionnera, pour conclure, trois petites monographies classiques dont la lecture permet de rencontrer la pensée, et de découvrir les approches et intuitions des physiciens qui portèrent la physique durant la première moitié du vingtième siècle :

W. PAULI, *Thermodynamics and the kinetic theory of gases*, the MIT Press, Cambridge, 1973.

E. SCHRÖDINGER, *Statistical thermodynamics*, Dover Publications Inc., New York, 1989.

E. FERMI, *Thermodynamics*, Dover Publications Inc, New York, 1956.

Chapitre 3

Évolutions markoviennes

<<L'orgueil et l'analyse mathématique s'étaient si étroitement unis en lui qu'il se flattait de voir les astres obéir à ses calculs ; et de fait, il semblait en être ainsi.>>

Il Gattopardo, G.T. Di Lampedusa.

<<Le nombre est la parodie la plus ridicule de l'idée : en additionnant, on entre dans un monde absurde où additionner équivaut à soustraire. Mais bien entendu, bestialement, le nombre a le pouvoir... De même qu'on ne peut supporter un travail sans répit, qu'on aura besoin de divertissement, de même le nombre nous divertit, nous soulage, nous rassure. L'erreur est d'avoir fait du divertissement le sérieux.>>

Journal, S. Kierkegaard.

3.1 Processus markoviens

3.1.1 Échelles structurelles et dynamiques

Afin de construire une modélisation continue des systèmes de conversion de l'énergie, opérant nécessairement en régime de non-équilibre thermodynamique, il est nécessaire de distinguer au sein de la structure de ces systèmes trois échelles de longueur :

- (i) l'échelle microscopique : la taille de l'atome, ou la distance entre atome, ou le libre parcours moyen ;
- (ii) l'échelle macroscopique (le système) ;
- (iii) l'échelle *mésoscopique* (la gouttelette fluide des hydrodynamiciens ou la sphère de Debye des électrodynamiciens) intermédiaire entre les deux échelles macroscopique et microscopique c'est-à-dire :
 - (i) grande au regard de l'échelle microscopique pour permettre le lissage des fluctuations microscopiques, et
 - (ii) petite au regard de l'échelle macroscopique pour donner un sens à l'usage des bilans infinitésimaux locaux ou globaux formulés à travers l'usage du calcul différentiel et du calcul intégral.

Cette relation d'ordre structurel est transverse à toute la physique ; pour l'air, à pression atmosphérique et à une température de 300 K, ces trois échelles de longueur sont données par les valeurs du tableau (3.1).

Microscopique	Mésoscopique	Macroscopique	(3.1)
10^{-10} m	10^{-7} m	10^{-4} m	

Un argument similaire peut être développé pour les échelles non pas structurales, mais dynamiques, c'est alors les temps d'évolution qui doivent être considérés.

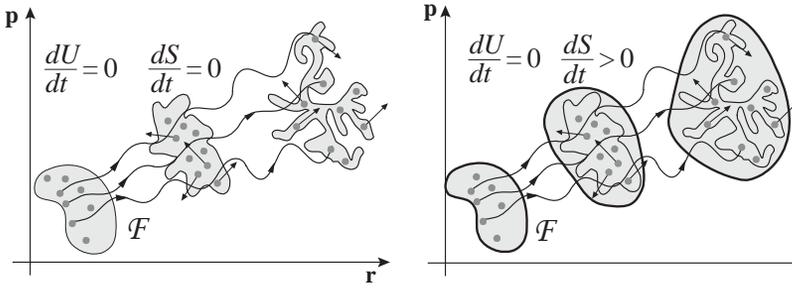


Fig. 3.1 Évolutions mécanique (2.61) et thermodynamique d'un système de particules.

Soit un ensemble isolé de N particules, illustré sur la figure 3.1, étiquetées de 1 à N , de contenu énergétique U ; la dynamique de cette population est décrite dans l'espace des positions \mathbf{r} et impulsions \mathbf{p} : $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_{N-1}, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$, l'espace des phases du système considéré. À chaque instant t , il est possible de définir la *fonction de distribution à N corps* : $\mathcal{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_{N-1}, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$. Cette fonction de distribution possède deux interprétations : (i) une interprétation probabiliste, $\mathcal{F} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N$ mesure la probabilité que la première particule soit dans l'élément de volume $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$ au voisinage de $\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1$, que la deuxième particule soit dans l'élément de volume $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2$ au voisinage de $\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \dots$ à l'instant t ; (ii) une interprétation statistique, $\mathcal{F} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N$ est aussi proportionnelle au nombre moyen de particules en \mathbf{r}_1 ayant l'impulsion \mathbf{p}_1 dans l'élément de volume $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1, \dots$, cette moyenne étant une moyenne d'ensemble, mais pouvant tout aussi bien être une moyenne dans le temps conformément à l'hypothèse ergodique.

Si cet ensemble de particules est peu organisé, c'est-à-dire faiblement corrélé, alors la fonction de distribution à N corps peut être factorisée en le produit des fonctions de distribution à un corps $F(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$: $\mathcal{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_{N-1}, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) = F(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) F(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \dots F(\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$.

Cette relation nécessite une analyse plus fine, en particulier, le temps t constitue le paramètre déterminant la validité de cette hypothèse dite de régression des corrélations, ou *hypothèse de Bogolioubov*.

Toutes les densités de probabilité, \mathcal{F} , F , et n (la densité de particule dans l'espace réel), sont des fonctions du temps t . Sur une échelle de temps

longue, la fonction de distribution à un corps F relaxera vers une maxwelienne locale et une description de fluide au voisinage de l'équilibre thermodynamique devient valide. La température T , la densité n et la vitesse d'écoulement \mathbf{V} sont alors des variables pertinentes pour la description de cet ensemble de particules.

Puis, sur une échelle de temps plus longue, si les contraintes le permettent, l'écoulement tend vers une configuration au repos et le milieu devient homogène et se présente comme un état d'équilibre thermodynamique. Ce processus de relaxation vers l'équilibre thermodynamique est universel pour tout système physique. Suivant en cela Bogolioubov, l'usage est d'introduire trois échelles de temps pour quantifier cette évolution d'un système de N particules.

- L'échelle de temps précinétique est de l'ordre de grandeur du temps d'interaction entre deux particules. Sa valeur est donc donnée par la longueur d'interaction entre deux particules que divise la vitesse moyenne de ces particules.

Sous cette échelle de temps, les corrélations entre plusieurs particules sont significatives: $\mathcal{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) \neq F(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) F(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \dots F(\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$.

- L'échelle de temps cinétique, plus longue, est de l'ordre de grandeur du temps entre deux interactions d'une même particule. Sa valeur est donc donnée par le libre parcours moyen que divise la vitesse moyenne; sur cette échelle de temps, la fonction de distribution à un corps contient l'information nécessaire pour l'étude physique du système: $\mathcal{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) \rightarrow F(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) F(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \dots F(\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$.

- L'échelle de temps hydrodynamique est associée aux temps de relaxation des inhomogénéités des variables hydrodynamiques. Sa valeur est de l'ordre de grandeur de la taille du système que divise la vitesse du son; sur cette échelle de temps, un modèle fluide est pertinent:

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \sim \frac{n(\mathbf{r}, t)}{[2\pi m k_B T(\mathbf{r}, t)]^{\frac{3}{2}}} \exp - \frac{[\mathbf{p} - m\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m k_B T(\mathbf{r}, t)}.$$

- Enfin, asymptotiquement, le système évolue à partir de cet état hydrodynamique d'équilibre thermodynamique local vers un état d'équilibre thermodynamique sans gradient: un état d'équilibre thermodynamique global: $n(\mathbf{r}, t) \rightarrow n$, $T(\mathbf{r}, t) \rightarrow T$. Le tableau (3.2) résume la hiérarchie des évolutions dynamiques ainsi identifiées.

Modèles statistiques: $\mathcal{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$	
<i>Décorrélations</i> \rightarrow <i>Réduction cinétique</i>	
Modèles cinétiques: $F(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$	
<i>Équilibre thermodynamique local</i> \rightarrow <i>Réduction fluide</i>	(3.2)
Modèles fluides: $n(\mathbf{r}, t), \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t) \dots$	
<i>Extremum d'entropie</i> \rightarrow <i>Équilibre thermodynamique global</i>	
Modèles thermodynamiques homogènes: $U, V, N \dots$	

La réduction cinétique, qui consiste à négliger les corrélations, conduit à des équations d'évolutions markoviennes dont la propriété majeure est un taux de production d'entropie dS/dt positif (figure 3.1).

Pour l'air à pression atmosphérique, et à une température de 300 K, les trois échelles de temps de *Bogolioubov* sont données en ordre de grandeur par les valeurs du tableau :

Précinétique	Cinétique	Hydrodynamique	
10^{-12} s	10^{-9} s	10^{-4} s	(3.3)

La dernière étape de relaxation ne présente pas un caractère systématique et dépend de la nature des contraintes appliquées au système ; en effet, un flux de variables extensives peut persister longtemps, sous certaines conditions d'entretien, au sein d'un gradient de variables intensives, cette situation au voisinage de l'équilibre est typique des systèmes de conversion et des systèmes biologiques.

Ces trois échelles universelles, de Bogolioubov, permettent de quantifier le scénario de relaxation vers l'équilibre thermodynamique ; en effet, les corrélations initiales du système décrites par la fonction de distribution à N corps \mathcal{F} disparaissent sur une échelle de temps précinétique, ensuite, sur une échelle de temps cinétique, l'évolution de la fonction de distribution à un corps, F , peut être décrite dans le cadre de la théorie cinétique. Enfin, les équations de l'hydrodynamique permettent de suivre la dynamique finale des quantités macroscopiques telles que densité $n(\mathbf{r}, t)$, vitesse hydrodynamique $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ et température $T(\mathbf{r}, t)$.

Tout au long de ce processus de régression des corrélations, l'entropie S augmente pour atteindre un maximum à l'équilibre.

Régime	Précinétique	Cinétique	Hydrodynamique	Équilibre
Entropie	$S[\mathcal{F}]$	$S[F]$	$S[n(\mathbf{r}), T(\mathbf{r}) \dots]$	$S(U, V, N)$
Description	$\mathcal{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N, t)$	$F(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$	$n(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t) \dots$	U, V, N

L'augmentation de l'entropie, $S[\mathcal{F}] < S[F] < S(n, T) < S(U, V, N)$, illustrée sur la figure 3.1, correspond à la recherche de l'extension maximale dans l'espace des phases, compatible avec les contraintes telles que $dU/dt = 0$. La hiérarchie de Bogolioubov entre trois échelles de temps permet de comprendre la hiérarchie des modèles adaptés aux différents processus ; ainsi, l'hydrodynamique peut être considérée comme une description réduite par rapport à la théorie cinétique (F) et la théorie cinétique comme une description réduite par rapport à la physique statistique (\mathcal{F}). La cohérence et le caractère opérationnel de ces modèles sont garantis par un ensemble de méthodes d'élimination des variables rapides au regard des variables macroscopiques lentes.

3.1.2 Systèmes markoviens canoniques

Dans la suite, afin de simplifier la présentation, nous ne lèverons pas l'ambiguïté entre le modèle d'un système et le système proprement dit. Deux grandes

classes de systèmes (de modèles) dynamiques permettent la description des processus naturels :

- les systèmes déterministes qui, au cours de leur évolution, entretiennent une mémoire forte de leurs états antérieurs ; cette mémoire déterminant leur évolution ultérieure ;
- les systèmes stochastiques, dont l'évolution présente n'est que faiblement influencée par l'histoire passée et dont la description est de nature probabiliste.

La modélisation de l'influence du passé sur le comportement présent pour les systèmes réels conduit à des équations intégrales qui se simplifient dans les deux cas limites de l'absence totale de mémoire ou de sa présence déterminante.

Ces deux limites asymptotiques ont donc été particulièrement étudiées et utilisées en physique. On conçoit aisément qu'un système dynamique *naturel* possède une certaine mémoire, intermédiaire entre le tout ou rien de ces deux asymptotiques.

• *Un système dont le présent permet de reconstruire entièrement le passé, c'est-à-dire dont le passé détermine totalement le présent, est déterministe.* Les systèmes hamiltoniens constituent une classe de modèles déterministes, de tels systèmes à mémoire forte sont souvent utilisés en physique.

• *Un système dont l'évolution présente est indépendante de son histoire passée est dit markovien*, le paragraphe qui suit présente les principaux résultats de la théorie des processus markoviens.

Considérons un système physique isolé présentant N états $[1, 2, 3, \dots, \alpha, \dots, N]$, et adoptons une description probabiliste en associant, à chaque instant t , une probabilité $P_\alpha(t)$ d'observation du système dans l'état α , $[P_1, P_2, \dots, P_\alpha, \dots, P_N]$ tel que $\sum_\alpha P_\alpha = 1$.

L'hypothèse d'évolution markovienne relative à ce système peut être développée sur la base d'un ensemble de *probabilités de transition par unité de temps* $\mathcal{T}_{\alpha \leftarrow \beta}(t)$ (figure 3.2) telles que $\mathcal{T}_{\alpha \leftarrow \beta}(t) dt$ mesure la probabilité que le système soit dans l'état α à l'instant $t + dt$ s'il était dans l'état β à l'instant t . P_α mesure une probabilité et $\mathcal{T}_{\alpha \leftarrow \beta}(t) dt$ mesure une probabilité conditionnelle associée à la condition de préparation dans l'état β à l'instant t .

Dans la suite nous ne considérerons que des processus stationnaires c'est-à-dire $\mathcal{T}_{\alpha \leftarrow \beta}$ sera considéré indépendant du temps. Les simples lois des compositions, additives (ou, \cup) et multiplicatives (et, \cap), des probabilités conduisent alors à l'écriture de l'équation maîtresse (ME), ou pilote (traduit de l'anglais *master equation*) donnant l'évolution temporelle de l'ensemble des $P_\alpha(t)$, nous la nommerons ME microcanonique car le système considéré ici est isolé.

$$\text{ME microcanonique : } \frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\beta \neq \alpha} \mathcal{T}_{\alpha \leftarrow \beta} P_\beta - \sum_{\beta \neq \alpha} \mathcal{T}_{\beta \leftarrow \alpha} P_\alpha \quad (3.4)$$

Le nombre d'états accessibles est N , et parmi ces N états Ω ($< N$) sont des états d'équilibre pour un ensemble de variables extensives U, V, \dots qui

déterminent, à l'échelle macroscopique, l'état du système (figure 3.2); la distribution d'équilibre est donc donnée par (2.33) $P_\beta^{equ} = \Omega(U, V, \dots)^{-1}$.

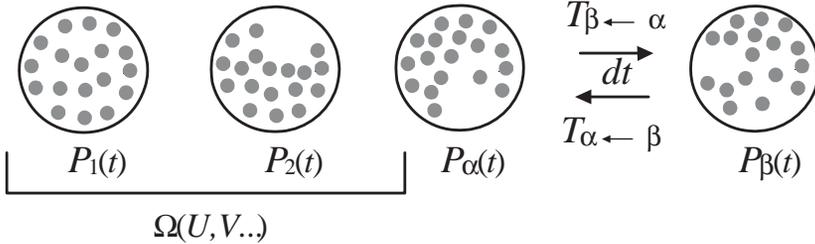


Fig. 3.2 Évolution markovienne de l'ensemble microcanonique hors équilibre.

L'hermiticité du hamiltonien H décrivant les interactions à l'origine des transitions, c'est-à-dire l'unitarité de l'opérateur d'évolution en mécanique quantique, conduit à formuler le *principe du bilan détaillé microcanonique*, $\mathcal{T}_{\alpha \leftarrow \beta} = \mathcal{T}_{\beta \leftarrow \alpha}$, justifié au premier ordre de la théorie des perturbations par la *règle d'or de Fermi*: $\mathcal{T}_{\beta \leftarrow \alpha} \sim |\langle \alpha | H | \beta \rangle|^2$.

$$\text{Bilan détaillé microcanonique} \quad : \quad \forall (\alpha, \beta) : \mathcal{T}_{\alpha \leftarrow \beta} = \mathcal{T}_{\beta \leftarrow \alpha} , \quad (3.5)$$

$$\text{Équiprobabilité} \quad : \quad \forall \beta : P_\beta^{equ} = \frac{1}{\Omega(U, V, \dots)} . \quad (3.6)$$

L'usage est d'introduire la *matrice de transition* $T_{\beta \leftarrow \alpha} \equiv \mathcal{T}_{\beta \leftarrow \alpha} - \delta_{\beta \leftarrow \alpha}^\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \mathcal{T}_{\beta \leftarrow \alpha}$ permettant une écriture non contrainte de l'équation d'évolution (3.4):

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\beta} T_{\alpha \leftarrow \beta} P_\beta - \sum_{\beta} T_{\beta \leftarrow \alpha} P_\alpha . \quad (3.7)$$

Pour un état d'équilibre déterminé par un ensemble de variables extensives U, V, \dots l'entropie est donnée par la relation de Boltzmann: $S_{equ} = -k_B \sum_{\alpha} P_\alpha^{equ} \log P_\alpha^{equ} = -k_B \log \Omega(U, V, \dots)$; hors équilibre, introduisons l'entropie $S(t)$ de la distribution de probabilité à l'instant t : $S(t) = -k_B \sum_{\alpha} P_\alpha(t) \log P_\alpha(t)$ et calculons le taux de croissance, ou de décroissance, de cette entropie $S(t)$ en fonction du temps:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k_B \sum_{\alpha} \frac{dP_\alpha}{dt} \log P_\alpha - k_B \sum_{\alpha} \frac{dP_\alpha}{dt} \\ &= k_B \sum_{\alpha\beta} (T_{\beta \leftarrow \alpha} P_\alpha - T_{\alpha \leftarrow \beta} P_\beta) \log P_\alpha \\ &= k_B \sum_{\alpha\beta} T_{\beta \leftarrow \alpha} (P_\alpha - P_\beta) \log P_\alpha \\ &= k_B \sum_{\alpha\beta} T_{\beta \leftarrow \alpha} (P_\beta - P_\alpha) \log P_\beta , \end{aligned} \quad (3.8)$$

où, pour les deux dernières relations nous avons utilisé le principe du bilan détaillé microcanonique $\mathcal{T}_{\alpha \leftarrow \beta} = \mathcal{T}_{\beta \leftarrow \alpha}$; la demi-somme de ces deux relations conduit à la forme :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_B}{2} \sum_{\alpha\beta} T_{\beta \leftarrow \alpha} (P_\alpha - P_\beta) (\log P_\alpha - \log P_\beta) , \quad (3.9)$$

or $(x - y) (\log x - \log y)$ est un nombre positif quel que soit le couple $(1, 1) \geq (x, y) > (0, 0)$.

$$\text{Th. } H: \forall (x, y) \rightarrow (x - y) (\log x - \log y) \geq 0 \rightarrow \frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (3.10)$$

Nous venons donc de démontrer *le théorème H* de croissance de l'entropie pour une évolution markovienne sous contraintes microcanoniques.

Ces résultats relatifs à l'ensemble microcanonique décrivant un système n'échangeant ni matière ni chaleur avec son environnement peuvent être étendus à l'ensemble canonique échangeant de la chaleur avec un thermostat à la température T .

Considérons, sur la figure 3.3, un système physique composé d'un thermostat R de température T et d'un petit système fermé A , mais non isolé, couplé thermiquement au thermostat R . Ce système composite ainsi assemblé présente N états $[(1, 1), (1, 2) \dots (\alpha, a) \dots N]$ où α repère un état de A et a un état de R .

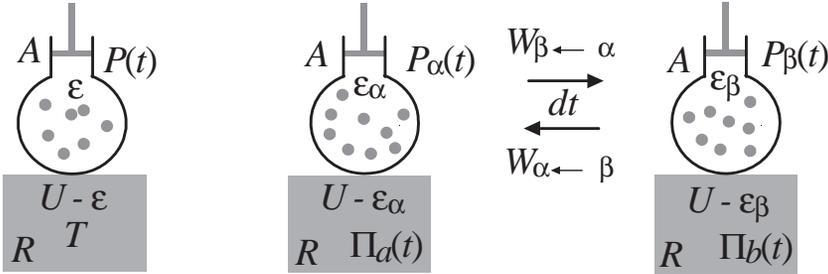


Fig. 3.3 Évolution markovienne de l'ensemble canonique hors équilibre.

Adoptons une description probabiliste en associant, à chaque instant t , les probabilités Π_a d'observer le système R dans l'état a et P_α d'observer le système A dans l'état α .

$$[(1, 1), (1, 2), \dots (\alpha, a) \dots N] \rightarrow [\Pi_1 P_1, \Pi_1 P_2, \dots \Pi_a P_\alpha \dots] \rightarrow \sum_{\alpha a} \Pi_a P_\alpha = 1 \quad (3.11)$$

L'hypothèse classique de faible couplage thermique pour les systèmes canoniques est ici retenue; la probabilité que le système global $A + R$ soit dans l'état αa est donc $\Pi_a P_\alpha$. Sous une hypothèse d'évolution markovienne, le système global $A + R$ relève d'une ME :

$$\frac{d\Pi_a P_\alpha}{dt} = \sum_{b\beta} T_{a\alpha \leftarrow b\beta} \Pi_b P_\beta - \sum_{b\beta} T_{b\beta \leftarrow a\alpha} \Pi_a P_\alpha . \quad (3.12)$$

Le thermostat R contraint le système A mais en retour R est faiblement perturbé par R , et reste donc dans un voisinage proche de l'équilibre tel que $d\Pi_a/dt = 0$. Ainsi nous pouvons sommer sur les états du thermostat R pour obtenir l'évolution :

$$\sum_a \Pi_a \frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{ab\beta} T_{a\alpha \leftarrow b\beta} \Pi_b P_\beta - \sum_{ab\beta} T_{b\beta \leftarrow a\alpha} \Pi_a P_\alpha . \quad (3.13)$$

Si nous définissons les transitions $W_{\beta \leftarrow \alpha} \equiv \sum_a \sum_b T_{b\beta \leftarrow a\alpha} \Pi_a$, alors l'évolution du système A est décrite par une ME :

$$\text{ME canonique} : \frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_\beta W_{\alpha \leftarrow \beta} P_\beta - \sum_\beta W_{\beta \leftarrow \alpha} P_\alpha . \quad (3.14)$$

Le principe du bilan détaillé et le principe d'équiprobabilité pour le système microcanonique $A + R$ se traduisent par les relations :

$$T_{b\beta \leftarrow a\alpha} = T_{a\alpha \leftarrow b\beta} , \quad (3.15)$$

$$\frac{\Pi_a^{equ} P_\alpha^{equ}}{\Pi_b^{equ} P_\beta^{equ}} = 1 \rightarrow \frac{\Pi_a^{equ}}{\Pi_b^{equ}} = \frac{\exp - \frac{\varepsilon_\beta}{k_B T}}{\exp - \frac{\varepsilon_\alpha}{k_B T}} , \quad (3.16)$$

qui conduisent à la relation du bilan détaillé pour la probabilité de transition entre états du système A , $W_{\beta \leftarrow \alpha} = \sum_a \sum_b T_{b\beta \leftarrow a\alpha} \Pi_a$, car le thermostat R est très peu perturbé par la dynamique hors équilibre du petit système A et reste donc à l'équilibre: $W_{\beta \leftarrow \alpha} = \sum_a \sum_b T_{b\beta \leftarrow a\alpha} \Pi_a^{equ}$.

$$\text{Bilan détaillé canonique} : W_{\beta \leftarrow \alpha} \exp - \frac{\varepsilon_\alpha}{k_B T} = W_{\alpha \leftarrow \beta} \exp - \frac{\varepsilon_\beta}{k_B T} \quad (3.17)$$

Le principe du bilan détaillé, qui dans la limite des espaces d'états continus se traduira par les *relations d'Einstein*, est une relation importante qui révèle que l'équilibre $dP_\alpha/dt = 0$ n'est pas obtenu suivant la relation de bilan global $\sum_\beta W_{\alpha \leftarrow \beta} P_\beta^{equ} = \sum_\beta W_{\beta \leftarrow \alpha} P_\alpha^{equ}$ mais suivant les relations, *de bilans détaillés*, entre couples de niveaux: $W_{\alpha \leftarrow \beta} P_\beta^{equ} = W_{\beta \leftarrow \alpha} P_\alpha^{equ}$.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant que la production irréversible d'entropie est directement liée au fait que les écarts à l'équilibre élargissent le bilan des couplages au-delà de ces relations binaires $\alpha \rightleftharpoons \beta$ et augmentent donc la complexité des échanges à l'échelle microscopique. La production d'entropie est consubstantielle à la brisure du bilan détaillé et la brisure du bilan détaillé est nécessaire pour entretenir des flux macroscopiques permettant la conversion d'énergie; ainsi allons nous identifier l'une des sources microscopiques de l'inefficacité des machines thermiques et chimiques.

3.2 Conversion d'énergie et transitions

3.2.1 Échange et production d'entropie

L'équation d'évolution des **systèmes markoviens microcanoniques** conduit à la formulation du théorème H de croissance de l'entropie, le même type d'analyse peut être entrepris pour le bilan d'entropie d'un **système markovien canonique**, mais le bilan d'entropie devra distinguer la *production d'entropie* de l'*échange d'entropie* entre le système A et le thermostat R , A étant fermé mais non isolé. Considérons la dérivée temporelle de l'entropie $S_A(t) = -k_B \sum_{\alpha} P_{\alpha}(t) \log P_{\alpha}(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{dS_A}{dt} &= k_B \sum_{\alpha\beta} (w_{\beta\leftarrow\alpha} P_{\alpha} - w_{\alpha\leftarrow\beta} P_{\beta}) \log P_{\alpha} \\ &= -k_B \sum_{\alpha\beta} (w_{\beta\leftarrow\alpha} P_{\alpha} - w_{\alpha\leftarrow\beta} P_{\beta}) \log P_{\beta} \\ &= \frac{k_B}{2} \sum_{\alpha\beta} (w_{\beta\leftarrow\alpha} P_{\alpha} - w_{\alpha\leftarrow\beta} P_{\beta}) \log \frac{P_{\alpha}}{P_{\beta}}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

La dernière relation est obtenue comme demi-somme des deux précédentes. Le système A présente une énergie interne $U_A = \sum_i P_i \varepsilon_i$ et une entropie $S_A = -k_B \sum_i P_i \log P_i$ qu'il soit à l'équilibre ou hors équilibre. Les variations de ces deux variables extensives, δU_A et δS_A , permettent d'identifier δW le travail et δQ la chaleur échangés par A avec son environnement (2.55) et (2.56):

$$U_A = \sum_i P_i \varepsilon_i \rightarrow \delta U_A = \underbrace{\sum_{\alpha} \delta P_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}}_{\text{Chaleur } \delta Q} + \underbrace{\sum_{\alpha} P_{\alpha} \delta \varepsilon_{\alpha}}_{\text{Travail } \delta W}. \quad (3.19)$$

En effet, la chaleur échangée avec R , sous une hypothèse de réversibilité, c'est-à-dire pour une suite continue d'équilibres $P_i = \exp(F - \varepsilon_i)/k_B T$, est égale à $T \delta S_A$.

$$T \delta_e S_A = -k_B T \sum_{\alpha} \delta P_{\alpha} \log P_{\alpha} - k_B T \sum_{\alpha} \delta P_{\alpha} = \underbrace{\sum_{\alpha} \delta P_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}}_{\text{Chaleur } \delta Q} \quad (3.20)$$

Une partie de la relation (3.18) doit donc correspondre à ce terme d'échange quasistatique réversible $\delta_e S_A$ et le terme complémentaire doit décrire la production irréversible d'entropie $\delta_i S_A$. Afin d'identifier ces deux termes, considérons la relation:

$$\begin{aligned} \frac{dS_A}{dt} &= \frac{d_e S_A}{dt} + \frac{d_i S_A}{dt} \\ &= \frac{k_B}{2} \sum_{\alpha\beta} (w_{\beta\leftarrow\alpha} P_{\alpha} - w_{\alpha\leftarrow\beta} P_{\beta}) \left(\log \frac{w_{\beta\leftarrow\alpha} P_{\alpha}}{w_{\alpha\leftarrow\beta} P_{\beta}} - \log \frac{w_{\beta\leftarrow\alpha}}{w_{\alpha\leftarrow\beta}} \right), \end{aligned} \quad (3.21)$$

et adoptons la partition entre échange, $d_e S$, et production, $d_i S$, d'entropie :

$$\frac{d_e S}{dt} \equiv -\frac{k_B}{2} \sum_{\alpha\beta} (w_{\beta\leftarrow\alpha} P_\alpha - w_{\alpha\leftarrow\beta} P_\beta) \log \frac{w_{\beta\leftarrow\alpha}}{w_{\alpha\leftarrow\beta}}, \quad (3.22)$$

$$\frac{d_i S}{dt} \equiv \frac{k_B}{2} \sum_{\alpha\beta} (w_{\beta\leftarrow\alpha} P_\alpha - w_{\alpha\leftarrow\beta} P_\beta) \log \frac{w_{\beta\leftarrow\alpha} P_\alpha}{w_{\alpha\leftarrow\beta} P_\beta}, \quad (3.23)$$

partition qui s'avère cohérente avec les cas des échanges réversibles pour la partie échange et vérifie le théorème H pour la partie production, c'est donc cette partition, entre production et échange d'entropie pour un système markovien, que nous adopterons. En effet, la relation (3.23) satisfait le théorème H car $(x - y) (\log x - \log y) \geq 0$ ainsi $d_i S/dt \geq 0$ et la relation du bilan détaillé $w_{\alpha\leftarrow\beta} P_\beta^{equ} = w_{\beta\leftarrow\alpha} P_\alpha^{equ}$ permet de faire apparaître l'échange réversible de chaleur dQ au voisinage de l'équilibre :

$$\begin{aligned} T \frac{d_e S}{dt} &= -\frac{k_B T}{2} \sum_{\alpha\beta} (w_{\beta\leftarrow\alpha} P_\alpha - w_{\alpha\leftarrow\beta} P_\beta) \log \frac{P_\beta^{equ}}{P_\alpha^{equ}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (w_{\beta\leftarrow\alpha} P_\alpha - w_{\alpha\leftarrow\beta} P_\beta) (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta) \\ &= \frac{1}{2} \sum_\alpha \frac{dP_\alpha}{dt} \varepsilon_\alpha + \frac{1}{2} \sum_\beta \frac{dP_\beta}{dt} \varepsilon_\beta = \frac{d}{dt} \sum_\alpha \varepsilon_\alpha P_\alpha = \frac{dQ}{dt}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

suivant l'identification obtenue par la relation (3.20) $dQ = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha dP_\alpha$. Ainsi, production et échange d'entropie peuvent être définis au niveau microscopique, sans ambiguïté, pour ces modèles d'évolution markovienne des systèmes canoniques. Nous effectuerons le même travail de partition *échange/production* à l'échelle macroscopique au chapitre suivant.

3.2.2 Machine markovienne ditherme

L'équation pilote canonique (3.14) permet de décrire les phénomènes au voisinage de l'équilibre pour un système en contact avec un thermostat. Son domaine opérationnel peut être étendu aux systèmes en contact avec deux thermostats, de températures T_2 et $T_1 > T_2$, sous l'approximation du bilan détaillé local qui suppose que les probabilités de transition $w_{\beta\leftarrow\alpha}$ dépendent de la température T_i à laquelle la transition s'effectue suivant la relation : $w_{\beta\leftarrow\alpha} / w_{\alpha\leftarrow\beta} = \exp -(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha) / k_B T_i$. Lorsque deux états seront portés à des températures différentes, la température T_i sera prise comme la température de l'état de départ ou d'arrivée, la vertu de telles approximations est de permettre de discuter des modèles de systèmes thermiques simples présentant les caractéristiques classiques des machines dithermes de Carnot.

Considérons le système représenté à gauche sur la figure 3.4, ce système présente deux états séparés par une énergie de transition ε . Supposons que la probabilité de désexcitation par unité de temps depuis le niveau haut vers le niveau bas soit égale à w et construisons la probabilité d'excitation vers le niveau supérieur suivant la règle du bilan détaillé en considérant la température de l'état de départ dans la formule du bilan détaillé.

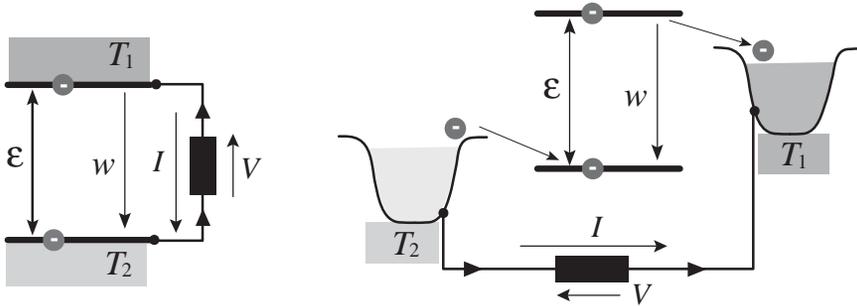


Fig. 3.4 Extraction cyclique de travail sur un système à deux niveaux et nécessité des réservoirs de particules.

Le niveau 1 est couplé à un thermostat de température T_1 et le niveau 2 thermostaté à T_2 . Ainsi, le système d'équations d'évolution des populations P_1 et P_2 des deux niveaux est donné par :

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= wP_2 - w \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_2}\right) P_1 \\ \frac{dP_2}{dt} &= w \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_2}\right) P_1 - wP_2 \end{aligned} \quad (3.25)$$

Il est aisé de vérifier qu'à chaque instant t : $d(P_1 + P_2)/dt = 0$. Ce modèle est trop simple pour permettre de discuter les principes de conversion d'énergie ; en particulier la température T_1 n'apparaît pas dans le bilan ci-dessus.

Il est aussi nécessaire d'introduire des réservoirs haut et bas permettant de définir un potentiel électrochimique associé à un échange de particules pour décrire une différence de potentiel électrique V .

Lorsque ces deux réservoirs sont introduits (figure 3.4), nous obtenons un modèle qui sera discuté en détail dans le chapitre consacré à la conversion photovoltaïque.

Aussi, considérons, sur la figure 3.5, un modèle différent, un ensemble de N étages du même système à deux niveaux, 1 et 2, séparés par (i) une énergie ε pour un étage et (ii) une énergie ε' entre deux étages successifs.

Le niveau 1 est peuplé par des désexcitations droite et gauche suivant un taux w , et est dépeuplé par des excitations vers la droite et vers la gauche vérifiant le principe du bilan détaillé suivant deux températures distinctes. Le niveau 2 est peuplé par les excitations droite et gauche et dépeuplé par les désexcitations au taux w .

L'équation d'évolution des populations P_1 et P_2 est donnée par la ME :

$$\frac{dP_1}{dt} = 2wP_2 - w \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_1}\right) P_1 - w \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{k_B T_2}\right) P_1, \quad (3.26)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = w \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_1}\right) P_1 + w \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{k_B T_2}\right) P_1 - 2wP_2. \quad (3.27)$$

Il est aisé de vérifier la conservation du nombre de particules $d(P_1 + P_2)/dt = 0$.

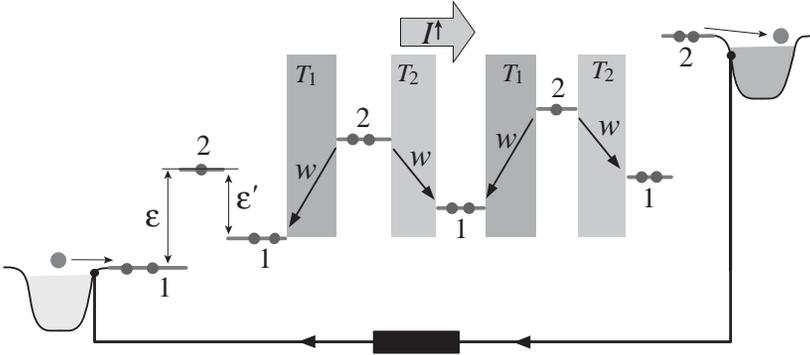


Fig. 3.5 Extraction en flux sur une cascade de N étages de systèmes à deux niveaux.

Nous pouvons alors calculer l'état stationnaire normalisé à $P_1 + P_2$,

$$P_1 = \frac{2}{2 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_1}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{k_B T_2}\right)}, \quad (3.28)$$

$$P_2 = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_1}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{k_B T_2}\right)}{2 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_1}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{k_B T_2}\right)}. \quad (3.29)$$

La dernière cellule, en contact avec un réservoir, est couplée à la première cellule, en contact aussi avec un réservoir, à travers un circuit entre les deux réservoirs (figure 3.5), ainsi un travail est extrait en régime continu. Le courant d'excitation I^\uparrow est maintenu en régime stationnaire à une valeur :

$$\begin{aligned} I^\uparrow &\equiv wP_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_1}\right) - wP_2 \\ &= w \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_1}\right) - \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{k_B T_2}\right)}{2 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_1}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{k_B T_2}\right)}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Le système est moteur si le courant I^\uparrow est positif :

$$I^\uparrow \geq 0 \rightarrow \frac{\varepsilon}{k_B T_1} \leq \frac{\varepsilon'}{k_B T_2} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} \leq \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} < 1. \quad (3.31)$$

Le lien entre ce système markovien et une machine de Carnot classique peut être établi en considérant les termes de travail et de chaleur. Si le système présente N étages, le travail extrait par particule est égal à $N(\varepsilon - \varepsilon')$ et la chaleur prélevée au réservoir chaud de température T_1 à chaque transition est égale à ε , ainsi travail δW et chaleur δQ , en régime stationnaire, ont pour expressions :

$$\text{Chaleur} \quad : \quad \frac{\delta Q}{\delta t} = N\varepsilon I, \quad (3.32)$$

$$\text{Travail} \quad : \quad \frac{\delta W}{\delta t} = N(\varepsilon - \varepsilon') I. \quad (3.33)$$

L'efficacité au sens de Carnot est donc inférieure à l'unité et au maximum égale le rendement de Carnot.

$$\text{Efficacité} : \quad \eta \equiv \frac{\delta W}{\delta Q} = 1 - \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}} \quad (3.34)$$

Bien que la convergence avec la physique des moteurs dithermes soit ainsi assurée, les modèles markoviens dithermes nécessitent une analyse plus détaillée car la notion de température de transition doit être précisée, cette précision amène à considérer l'attachement et le détachement d'un état à un thermostat comme des actes irréversibles dont la nature ne présente pas l'universalité classique des ensembles thermostatés microcanoniques, canoniques et grands canoniques.

3.3 Équations cinétiques

3.3.1 Équation de Boltzmann

Les résultats précédents relatifs aux systèmes markoviens évoluant dans un espace d'états discrets peuvent être aisément étendus au cas continu. L'évolution d'un système déterministe, à *forte mémoire*, évoluant dans un espace d'états continu $[\mathbf{X}]$, est décrite par une orbite dans cet espace d'état, c'est-à-dire par une succession temporelle, ordonnée, d'états passés, présents et futurs $\mathbf{X}(t)$. À l'opposé, l'évolution d'un système dynamique markovien, à *mémoire faible*, est décrite par une densité de probabilité $F(\mathbf{X}, t)$. $F(\mathbf{X}, t) d\mathbf{X}$ mesure la probabilité d'observer ce système à l'instant t dans un voisinage $d\mathbf{X}$ de l'état \mathbf{X} .

La théorie des processus markoviens continus a pour objectif de construire un certain nombre de méthodes et d'établir un ensemble de résultats permettant de calculer cette densité de probabilité $F(\mathbf{X}, t)$ à un instant t , à partir de la connaissance de cette densité à un instant antérieur $t - dt$. Introduisons la probabilité conditionnelle $w(\mathbf{X} \leftarrow \mathbf{Y}) dt$ mesurant la probabilité d'observer le système dans l'état \mathbf{X} à l'instant $t + dt$ s'il a été préparé dans l'état \mathbf{Y} à l'instant t , $w(\mathbf{X} \leftarrow \mathbf{Y})$ est donc une *probabilité de transition par unité de*

temps. Les simples lois des compositions, additives (ou, \cup) et multiplicatives (et, \cap), des probabilités conduisent alors à l'écriture de l'équation maîtresse (ME) :

$$\frac{\partial F(\mathbf{X})}{\partial t} = \int w(\mathbf{X} \leftarrow \mathbf{Y}) F(\mathbf{Y}) d\mathbf{Y} - \int w(\mathbf{Z} \leftarrow \mathbf{X}) F(\mathbf{X}) d\mathbf{Z} . \quad (3.35)$$

Le premier terme du membre de gauche s'interprète comme un gain, depuis tous les états \mathbf{Y} transitant vers \mathbf{X} durant une durée infinitésimale dt , et le deuxième terme s'interprète comme une perte, due à toutes les transitions depuis \mathbf{X} vers l'un quelconque des états \mathbf{Y} durant une durée infinitésimale dt .

Ces gains et ces pertes doivent être sommés sur l'ensemble des états \mathbf{Y} et \mathbf{Z} pondérés par le taux de gain ou de perte par unité de temps décrit par w .

Dans le cas des collisions, l'hypothèse validant cette équation cinétique est la prédominance des interactions à deux particules par rapport aux collisions à trois corps ou plus. L'espace des états est donc l'espace des vitesses et le nom spécifique de l'équation ME dans ce cas est l'*équation de Boltzmann* pour la fonction de distribution des vitesses.

Soit donc deux populations de particules, 1 et 2. La fonction de distribution de l'espèce 2, $f_2(\mathbf{v}_2)$, est donnée et la fonction de distribution de l'espèce 1, $f_1(\mathbf{v}_1, t)$, évolue sous l'effet des collisions avec la population 2. Considérons un élément de volume d'espace des phases, $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r}$, autour de la vitesse \mathbf{v}_1 au voisinage de la position \mathbf{r} et effectuons un bilan des particules entrantes et sortantes dans et hors de cet élément de volume durant un temps infinitésimal δt . Afin d'établir ce bilan entre gains et pertes, il est nécessaire de considérer les deux processus conduisant à ces gains et à ces pertes.

- L'ensemble des collisions : $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$, $\forall (\mathbf{v}_2, \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ participe aux pertes dans l'élément de volume considéré $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r}$.
- L'ensemble des collisions : $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$, $\forall (\mathbf{v}_2, \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ participe aux gains dans l'élément de volume considéré $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r}$.

Il faut donc sommer tous ces événements avec leurs poids statistiques correspondants. Compte tenu de la définition (1.35) de la section efficace de diffusion de la particule fictive de vitesse $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$, la conservation du nombre de particules se traduit par la relation :

$$\frac{[\text{Nombre de particules entrantes}]}{[\text{Par unité de surface}]} d\sigma = \frac{[\text{Nombre de particules sortantes}]}{[\text{Par unité d'angle solide}]} d\Omega .$$

Le nombre de collisions du type $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$, $\forall (\mathbf{v}_2, \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$, par unité de temps δt et unité de volume, est donc donné par :

$$\text{Pertes : } (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow \int d\mathbf{v}_2 f_2(\mathbf{v}_2) f_1(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d\sigma (|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|)$$

où la sommation est à effectuer sur la vitesse \mathbf{v}_2 et l'angle solide $d\Omega$. Pour les gains, le nombre de collisions du type $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$, $\forall (\mathbf{v}_2, \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$, par

unité de temps δt et unité de volume est donc donné par :

$$\text{Gains : } (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow \int d\mathbf{v}'_2 f_2(\mathbf{v}'_2) f_1(\mathbf{v}'_1) d\mathbf{v}'_1 |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2| d\sigma (|\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2|)$$

où la sommation est à effectuer sur la vitesse \mathbf{v}'_2 et l'angle solide $d\Omega'$. Notons que \mathbf{v}'_2 et \mathbf{v}'_1 sont des fonctions de \mathbf{v}_1 et \mathbf{v}_2 . La collision étant élastique, la norme de la vitesse relative $|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|$ est conservée et la vitesse du centre de masse \mathbf{V} invariante : $|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| = |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2|$, $\mathbf{V} = \mathbf{V}'$. Les éléments de volume sont donc invariants : $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{v} d\mathbf{V} = d\mathbf{v}' d\mathbf{V}' = d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2$ et le terme de gain peut donc être réécrit : $\int d\mathbf{v}_2 f_2(\mathbf{v}'_2) \delta\mathbf{r} f_1(\mathbf{v}'_1) d\mathbf{v}_1 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d\sigma (|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|)$. Le bilan final des gains et des pertes, dans un élément de volume $d\mathbf{v}_1 \delta\mathbf{r}$ de l'espace des phases, s'établit donc comme :

$$\frac{\partial f_1(\mathbf{v}_1, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{v}_2 \int [f_2(\mathbf{v}'_2) f_1(\mathbf{v}'_1) - f_2(\mathbf{v}_2) f_1(\mathbf{v}_1)] |\mathbf{v}| d\sigma, \quad (3.36)$$

où $\mathbf{v}'_2, \mathbf{v}'_1$ et \mathbf{v} sont des fonctions de \mathbf{v}_1 et \mathbf{v}_2 .

Lorsque les collisions aux grands angles sont dominantes, l'équation de Boltzmann constitue un cadre adapté à l'étude de l'évolution de la fonction de distribution, c'est le cas pour l'étude de la distribution angulaire de la vitesse de particules légères en présence de collisions sur un fond de particules lourdes. Lorsque les collisions aux petits angles sont dominantes, l'équation de Boltzmann peut être réduite à une équation différentielle du type Fokker-Planck (FP).

3.3.2 Équations de Fokker-Planck canoniques

Dans le cas d'une théorie markovienne de l'évolution de la fonction de distribution des vitesses, deux régimes de collisions doivent donc être considérés.

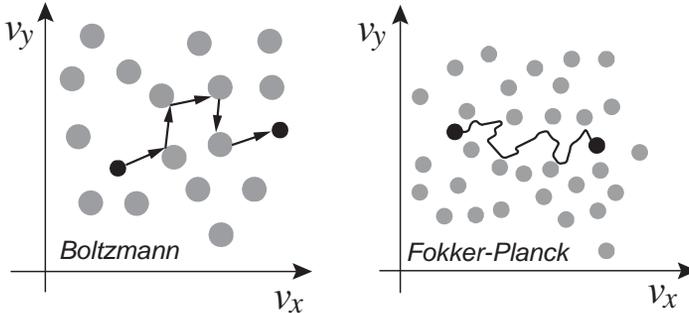


Fig. 3.6 Diffusions aux grands (Boltzmann) et petits angles (Fokker-Planck).

• Les interactions telles que la variation relative de vitesse $\delta v/v$ (ou des angles de diffusion $\delta\theta$ et $\delta\varphi$), à l'issue d'une collision, ne sont pas petites devant 1 (ou π), on parle alors de grands transferts d'énergie et de *collisions aux grands angles* (figure 3.6).

• Les interactions telles que la variation relative $\delta v/v$ de vitesse (ou les angles de diffusion $\delta\theta$ et $\delta\varphi$), à l'issue d'une collision, sont petites devant 1 (ou π), on parle alors de petits transferts d'énergie et de *collisions aux petits angles*; dans ce deuxième régime, l'orbite dans l'espace des vitesses peut être considérée comme une succession continue d'états, mais la courbe $\mathbf{v}(t)$ n'est pas nécessairement différentiable (figure 3.6). La réduction d'une équation ME à une équation de type FP, déjà identifiée sous la forme (3.18), peut s'opérer indépendamment du problème spécifique des collisions et de l'espace des vitesses associé. Dans le contexte général des processus markoviens, cette réduction porte le nom de *développement de Kramers-Moyal*.

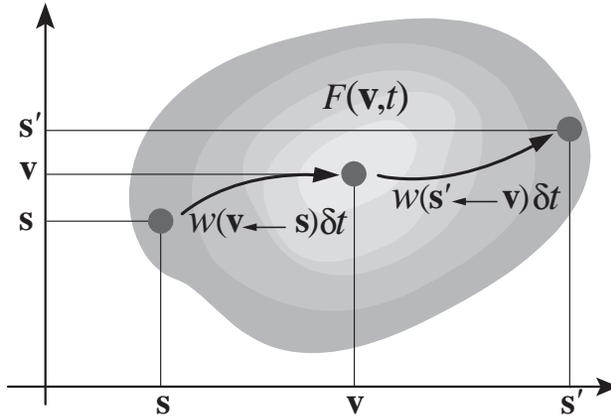


Fig. 3.7 Gains et pertes en \mathbf{v} durant un temps δt pour un processus markovien dans un espace d'états \mathbf{v} continu.

Considérons l'évolution d'une loi de probabilité dans un espace d'états physiques \mathbf{v} illustrés sur la figure 3.7.

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int w(\mathbf{v} \leftarrow \mathbf{s}) F(\mathbf{s}, t) d\mathbf{s} - \int w(\mathbf{s}' \leftarrow \mathbf{v}) F(\mathbf{v}, t) d\mathbf{s}' \quad (3.37)$$

Cette évolution peut aussi être décrite en introduisant une variable \mathbf{x} de description des états de départ ou d'arrivée,

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int w(\mathbf{v} \leftarrow \mathbf{v} + \mathbf{x}) F(\mathbf{v} + \mathbf{x}, t) d\mathbf{x} - \int w(\mathbf{v} + \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) F(\mathbf{v}, t) d\mathbf{x} . \quad (3.38)$$

L'hypothèse de petite variation se traduit par la pertinence d'un développement de Taylor: $w(\mathbf{v} \leftarrow \mathbf{v} + \mathbf{x}) F(\mathbf{v} + \mathbf{x}) = w(\mathbf{v} - \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) F(\mathbf{v}) + O(\mathbf{x}) + O(\mathbf{xx}) + \dots$ où:

$$O(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} w(\mathbf{v} - \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) F(\mathbf{v}) , \quad (3.39)$$

$$O(\mathbf{xx}) = \frac{\mathbf{xx}}{2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{v} \partial \mathbf{v}} w(\mathbf{v} - \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) F(\mathbf{v}) . \quad (3.40)$$

La somme $\int d\mathbf{x}w(\mathbf{v} - \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) = \int d\mathbf{x}w(\mathbf{v} + \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v})$ pouvant s'exprimer de deux manières différentes, le terme proportionnel à $F(\mathbf{v})$ dans le développement de (3.38) est nul. Définissons les coefficients de friction $\langle \delta\mathbf{v} \rangle / \delta t$ et de diffusion $\langle \delta\mathbf{v}\delta\mathbf{v} \rangle / \delta t$ suivant deux relations équivalentes :

$$\frac{\langle \delta\mathbf{v} \rangle}{\delta t} \equiv - \int \mathbf{x}w(\mathbf{v} - \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) d\mathbf{x} = \int \mathbf{x}w(\mathbf{v} + \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) d\mathbf{x} , \quad (3.41)$$

$$\frac{\langle \delta\mathbf{v}\delta\mathbf{v} \rangle}{\delta t} \equiv \int \mathbf{x}\mathbf{x}w(\mathbf{v} - \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) d\mathbf{x} = \int \mathbf{x}\mathbf{x}w(\mathbf{v} + \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) d\mathbf{x} , \quad (3.42)$$

ainsi les termes du premier ordre, $O(\mathbf{x})$, et du deuxième ordre, $O(\mathbf{x}\mathbf{x})$, du développement de (3.38) conduisent à la forme classique des équations de type Fokker-Planck :

$$FPE : \frac{\partial F}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left[\frac{\langle \delta\mathbf{v} \rangle}{\delta t} F - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\langle \delta\mathbf{v}\delta\mathbf{v} \rangle}{2\delta t} F \right] . \quad (3.43)$$

À ce stade de développement, nous n'avons pas formulé d'hypothèse sur les contraintes associées au système, nous allons maintenant distinguer les évolutions FPE microcanoniques d'un système isolé et les évolutions FPE canoniques d'un système fermé, mais non isolé, en contact avec un thermostat.

Pour le premier cas, le bilan détaillé microcanonique s'exprime suivant la relation : $w(\mathbf{v} + \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) = w(\mathbf{v} \leftarrow \mathbf{v} + \mathbf{x})$ dont le développement de Taylor aux petits \mathbf{x} :

$$w(\mathbf{v} \leftarrow \mathbf{v} + \mathbf{x}) = w(\mathbf{v} + \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) = w(\mathbf{v} - \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) + \mathbf{x} \cdot \frac{\partial w(\mathbf{v} - \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v})}{\partial \mathbf{v}} + \dots , \quad (3.44)$$

et l'expression symétrisée du coefficient de friction :

$$\begin{aligned} \frac{\langle \delta\mathbf{v} \rangle}{\delta t} &= \frac{1}{2} \int \mathbf{x}w(\mathbf{v} + \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) d\mathbf{x} - \frac{1}{2} \int \mathbf{x}w(\mathbf{v} - \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) d\mathbf{x} \quad (3.45) \\ &= \frac{1}{2} \int \mathbf{x}\mathbf{x} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} w(\mathbf{v} - \mathbf{x} \leftarrow \mathbf{v}) d\mathbf{x} , \end{aligned}$$

permettent d'établir la *relation d'Einstein* entre friction et diffusion.

$$\text{Relation d'Einstein microcanonique : } \frac{\langle \delta\mathbf{v} \rangle}{\delta t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\langle \delta\mathbf{v}\delta\mathbf{v} \rangle}{2\delta t} \quad (3.46)$$

L'équation de Fokker-Planck (3.43) se simplifie donc suivant :

$$FPE \text{ microcanonique : } \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\langle \delta\mathbf{v}\delta\mathbf{v} \rangle}{2\delta t} \cdot \frac{\partial F}{\partial \mathbf{v}} . \quad (3.47)$$

L'énergie interne d'un système isolé étant conservée, il ne peut y avoir de terme de perte ou de gain d'énergie, c'est bien le cas et le flux de probabilité $\langle \delta\mathbf{v}\delta\mathbf{v} \rangle / 2\delta t \cdot \partial F / \partial \mathbf{v}$ est purement diffusif, la friction est absente.

Considérons une contrainte de contact avec un réservoir de chaleur à la température T . Le principe du bilan détaillé canonique s'exprime suivant la relation :

$$w(\mathbf{v} + \mathbf{u} \leftarrow \mathbf{v}) \exp -\frac{H(\mathbf{v})}{k_B T} = w(\mathbf{v} \leftarrow \mathbf{v} + \mathbf{u}) \exp -\frac{H(\mathbf{u} + \mathbf{v})}{k_B T},$$

où H est le hamiltonien pour le petit système. Le développement de Taylor du bilan détaillé :

$$\begin{aligned} w(\mathbf{v} + \mathbf{u} \leftarrow \mathbf{v}) &= w(\mathbf{v} - \mathbf{u} \leftarrow \mathbf{v}) \\ &+ \exp \frac{H(\mathbf{v})}{k_B T} \mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} w(\mathbf{v} - \mathbf{u} \leftarrow \mathbf{v}) \exp -\frac{H(\mathbf{v})}{k_B T} + \dots, \end{aligned}$$

conduit à la *relation d'Einstein* canonique :

$$\text{Relation d'Einstein canonique : } \frac{\langle \delta \mathbf{v} \rangle}{\delta t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\langle \delta \mathbf{v} \delta \mathbf{v} \rangle}{2 \delta t} - \frac{1}{k_B T} \frac{\langle \delta \mathbf{v} \delta \mathbf{v} \rangle}{2 \delta t} \cdot \frac{\partial H(\mathbf{v})}{\partial \mathbf{v}}, \quad (3.48)$$

où nous avons utilisé la relation (3.45). L'équation de Fokker-Planck (3.43) est donc donnée par la forme classique :

$$\text{FPE canonique : } \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\langle \delta \mathbf{v} \delta \mathbf{v} \rangle}{2 \delta t} \cdot \left[\frac{\partial F}{\partial \mathbf{v}} + \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{v}} \right) F \right]. \quad (3.49)$$

Comme dans le cas microcanonique, cette équation est conforme aux propriétés d'équilibre car $F \sim \exp -H/k_B T \rightarrow \partial F/\partial t = 0$. Les deux principales situations où cette relation s'applique sont relatives à l'énergie cinétique et à l'énergie potentielle.

$$\text{Potentielle : } H(\mathbf{r}) = q\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{\partial H(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = q \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \quad (3.50)$$

$$\text{Cinétique : } H(\mathbf{v}) = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 \rightarrow \frac{\partial H(\mathbf{v})}{\partial \mathbf{v}} = m \mathbf{v} \quad (3.51)$$

Dans le premier cas, $\langle \delta \mathbf{x} \cdot \delta \mathbf{x} \rangle / 2 \delta t \equiv k_B T / m v$, nous avons ainsi établi l'équation de Nernst-Planck décrivant (i) le transport d'un soluté chargé au sein d'un solvant en électrochimie et (ii) le transport des électrons et ions en physique des plasmas,

$$\text{Nernst-Planck : } \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{m v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(q \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} n + k_B T \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \right) \rightarrow n^{equ} \sim \exp -\frac{q\phi}{k_B T}. \quad (3.52)$$

Dans le deuxième cas, $\langle \delta \mathbf{v} \cdot \delta \mathbf{v} \rangle / 2 \delta t \equiv k_B T \gamma / m$, nous avons ainsi établi l'équation de Rayleigh décrivant la relaxation d'une particule Brownienne,

$$\text{Rayleigh : } \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\gamma}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left(m \mathbf{v} f + k_B T \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right) \rightarrow f^{equ} \sim \exp -\frac{m \mathbf{v}^2}{2 k_B T}. \quad (3.53)$$

L'expression de la friction est donnée par des relations (1.28) et (1.27) et la diffusion est obtenue ensuite par une intégration de la relation d'Einstein canonique (3.48). Nous pouvons donc modéliser la relaxation d'une particule brownienne interagissant avec un thermostat à la température T . Pour un modèle unidimensionnel dans l'espace x et dans l'espace des vitesses v , nous obtenons l'équation de *Kramers* pour la densité de probabilité $P(x, v, t)$:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial \langle \delta x \rangle}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} P + \frac{\partial \langle \delta v \rangle}{\partial v} \frac{\partial}{\partial t} P}_{\text{réversible}} = - \underbrace{\frac{\partial \langle \delta v \rangle}{\partial v} \Big|_T P + \frac{\partial^2 \langle \delta v \delta v \rangle}{\partial v^2} \Big|_T P}_{\text{irréversible}} ,$$

où les termes de dérivées, à gauche, ne produisent pas d'entropie et les termes de diffusion, sur la droite, décrivent le couplage au thermostat et une production d'entropie. Si nous considérons une particule brownienne de masse m interagissant avec des particules de masse M et de température T , l'équation de *Kramers* prend la forme classique :

$$\frac{\partial P}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial x} P - \frac{1}{m} \frac{dU}{dx} \frac{\partial}{\partial v} P = \frac{m}{M} \nu \frac{\partial}{\partial v} \left(v P + \frac{k_B T}{m} \frac{\partial P}{\partial v} \right) . \quad (3.54)$$

Le retour à l'équilibre dans l'espace des vitesses v est plus rapide que dans l'espace des configurations x , confirmant ainsi la hiérarchie de Bogolioubov entre échelle cinétique et échelle hydrodynamique :

$$P(x, v, t) \xrightarrow{\text{relaxation}} \exp -\frac{mv^2}{2k_B T} P(x, t) \xrightarrow{\text{transport}} \exp -\frac{mv^2}{2k_B T} \exp -\frac{U(x)}{2k_B T} .$$

La réduction à une dynamique purement spatiale, dans la phase finale du retour à l'équilibre, peut être étudiée par une équation de *Nernst-Planck* (3.52) qui dans le contexte de la théorie statistique de la réactivité est appelée équation de *Smoluchowski*.

3.3.3 Introduction à la réactivité

Nous allons développer la théorie classique de *Kramers* décrivant la réactivité chimique, passant ainsi du continu au discret en posant comme problème le calcul de la probabilité de transition, sous l'effet d'excitations thermiques, entre deux états, initial i et final f , correspondant aux minimums d'un potentiel $U(x)$ représenté sur la figure 3.8. Dans le contexte de la réactivité chimique, x n'est en général pas une simple variable de configuration spatiale mais une combinaison de variables de configurations d'un système qui constitue une *coordonnée de réaction* non directement interprétable par une configuration moléculaire.

Conformément à l'ordering de Bogolioubov, nous supposons que la densité de probabilité $P(x, v, t)$ relaxe rapidement vers une distribution de Boltzmann pour la composante d'énergie cinétique, la partie d'énergie potentielle relaxe

vers l'équilibre chimique $i \rightleftharpoons f$ et cette relaxation peut être modélisée par un processus Markovien dont nous allons évaluer les probabilités de transition $w_{i \rightarrow f}$ et $w_{f \rightarrow i}$.

Considérons la situation illustrée sur la figure 3.8, un profil de potentiel $U(x)$ présente deux minimums, en $x = x_i$ et $x = x_f$, et un maximum, en $x = x^*$, la barrière d'activation. Au sein de l'un des deux minimums, un ensemble de N particules est confiné et thermostaté à la température T . La distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses présente une fraction significative de particules capable de franchir la barrière de potentiel entre x_i et x_f . Le flux J de particules est nul à l'équilibre entre i et f , conformément au principe du bilan détaillé, mais au voisinage de l'équilibre il est non nul et décrit l'approche vers l'équilibre, la relaxation de la situation de non-équilibre. Suivant les développements de la section précédente, nous considérerons cette situation de non-équilibre dans le cadre d'une équation de *Nernst-Planck* (3.52), c'est-à-dire une dynamique décrite par l'*équation de Kramers* sous l'hypothèse d'un fort amortissement. Dans le contexte de la réactivité chimique, le modèle de Kramers ainsi réduit constitue l'*équation de Smoluchowski*, la dénomination de Nernst-Planck étant réservée au cas des potentiels monotones en théorie du transport électrochimique.

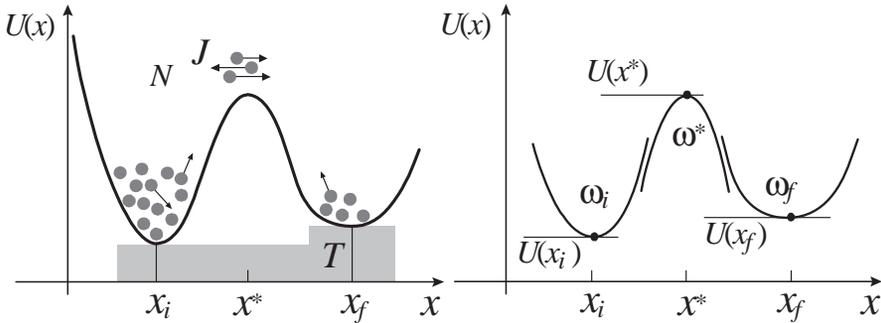


Fig. 3.8 Activation thermique du franchissement d'une barrière de potentiel.

Soit $P(x, t)$ la densité de probabilité décrivant les N particules distribuées au sein du potentiel $U(x)$. La dynamique d'approche de l'équilibre est modélisée par l'équation de Smoluchowski :

$$\text{Smoluchowski} : \quad \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{mv} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dU}{dx} P + k_B T \frac{\partial P}{\partial x} \right) = - \frac{\partial J}{\partial x} . \quad (3.55)$$

Le courant de l'état i vers l'état f est alors défini suivant la relation :

$$J \equiv - \frac{k_B T}{mv} \left(\frac{1}{k_B T} \frac{dU}{dx} P + \frac{\partial P}{\partial x} \right) . \quad (3.56)$$

Si à l'instant initial $t = 0$ l'ensemble des N particules est déposé au repos dans la cuvette de potentiel i au voisinage de x_i , alors J présente trois phases d'évolution illustrées sur la figure 3.9. Une phase *précinétique* consistant en la mise

à l'équilibre thermodynamique des particules dans l'espace des vitesses, cette phase précinétique pour la position présente elle-même trois phases au sens de la hiérarchie de Bogolioubov, ces trois phases sont décrites par l'équation de Rayleigh décrivant la relaxation en vitesse d'une particule Brownienne.

Lorsque la distribution de vitesses est conforme à la loi de Maxwell-Boltzmann, au bout d'un temps τ_i , la fraction rapide de cette distribution explore l'espace x au-delà du voisinage x_i et franchit la barrière de potentiel de hauteur $U(x^*) - U(x_i)$, assurant ainsi un flux unidirectionnel J .

Au bout d'un temps τ_e , la cuvette de potentiel au voisinage de x_f est peuplée et un flux de f vers i se met en place, assurant ainsi le maintien d'une distribution spatiale conforme à l'équilibre thermodynamique.

Ce scénario de thermalisation, $P(x)|_{t>\tau_e} \sim \exp -U(x)/k_B T \rightarrow J|_{t>\tau_e} = 0$, au sein du potentiel $U(x)$, est illustré sur la figure 3.9.

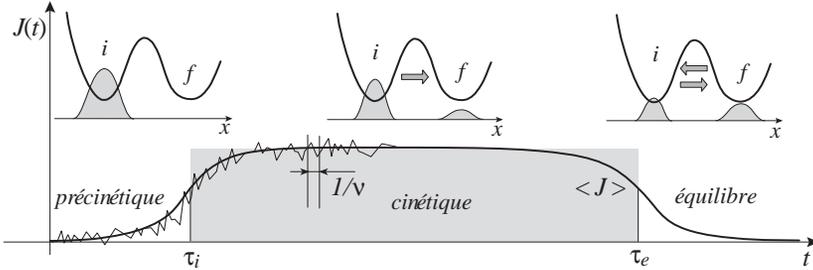


Fig. 3.9 Courant de relaxation vers l'équilibre entre les deux cuvettes i et f .

La probabilité de transition $w_{i \rightarrow f}$, décrivant la phase cinétique, peut être définie comme le taux de décroissance d'une population de N particules initialement déposées au voisinage de $x = x_i$, c'est-à-dire comme le flux de i vers f à travers la barrière de potentiel $U(x^*)$,

$$w_{i \rightarrow f} \equiv -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{x^*} P(x) dx = J(x^*) . \quad (3.57)$$

Considérons la définition de J (3.56) comme une équation différentielle d'inconnue $P(x)$, dont la solution est donnée par :

$$\frac{P(x)}{\exp -\frac{U(x)}{k_B T}} = \frac{P(x_i)}{\exp -\frac{U(x_i)}{k_B T}} - J \frac{m\nu}{k_B T} \int_{x_i}^x \exp \frac{U(y)}{k_B T} dy \quad (3.58)$$

Durant la phase cinétique $\tau_i < t < \tau_e$, nous supposons la cuvette de potentiel f vide et la cuvette de potentiel i à l'équilibre pour la partie au voisinage de x_i ,

$$P(x_f) \approx 0, P(x_i) \approx \frac{\exp -\frac{U(x_i)}{k_B T}}{\int_{-\infty}^{x^*} \exp -\frac{U(y)}{k_B T} dy} . \quad (3.59)$$

Cette hypothèse, fixant la valeur de P en deux points, détermine entièrement la solution du problème et le courant J s'exprime donc suivant :

$$\frac{k_B T}{J m \nu} = \int_{-\infty}^{x^*} \exp -\frac{U(y)}{k_B T} dy \int_{x_i}^{x_f} \exp \frac{U(z)}{k_B T} dz . \quad (3.60)$$

Au voisinage des fonds de cuvettes de potentiel et au voisinage du sommet de barrière de potentiel, nous considérons une approximation parabolique illustrée sur la figure 3.8.

$$x \sim x_i \rightarrow U(x) = U(x_i) + m \frac{\omega_i^2}{2} (x - x_i)^2 , \quad (3.61)$$

$$x \sim x^* \rightarrow U(x) = U(x^*) - m \frac{\omega^{*2}}{2} (x - x^*)^2 . \quad (3.62)$$

Ainsi le courant de relaxation J vers l'équilibre est donné par :

$$\begin{aligned} \frac{k_B T}{J m \nu} &= \exp \frac{U(x^*) - U(x_i)}{k_B T} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp -\frac{m \omega_i^2 (x - x_i)^2}{2 k_B T} dx \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp -\frac{m \omega^{*2} (x - x^*)^2}{2 k_B T} dx \\ &= \frac{2 \pi k_B T}{m} \frac{1}{\omega_i} \frac{1}{\omega^*} \exp \frac{U(x^*) - U(x_i)}{k_B T} . \end{aligned} \quad (3.63)$$

La forme finale de la probabilité de transition, $w_{i \rightarrow f} = (\omega_i \omega^* / 2 \pi \nu) \exp -(U^* - U_i) / k_B T$, doit être modifiée car la fréquence de collision ν utilisée dans l'équation de Smoluchowski n'est pas la fréquence obtenue par un simple calcul d'échange d'impulsion lors d'une collision définie à partir de la relation (1.42), mais est la fréquence statistique d'exploration de la cuvette de potentiel. Sous une hypothèse de cuvette parabolique nous devons donc considérer le modèle d'oscillateur amorti : $m d^2 x / dt^2 = -m \nu dx / dt - m \omega_i^2 x \rightarrow \nu^* \equiv \omega_i^2 / \nu$, où nous négligeons l'inertie m . Le résultat final constitue la formule de Kramers :

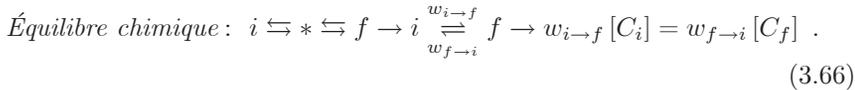
$$\text{Formule de Kramers : } w_{i/f \rightarrow f/i} = \frac{\nu}{2 \pi} \frac{\omega^*}{\omega_{i/f}} \exp -\frac{U(x^*) - U(x_{i/f})}{k_B T} , \quad (3.64)$$

qui décrit la probabilité de transition entre deux états i et f séparés par une barrière de potentiel de hauteur $U(x^*) - U(x_{i/f})$ et thermalisé à la température T .

Nous avons considéré dans la relation (3.64) la possibilité de transitions $i \rightarrow f$ et de transitions $f \rightarrow i$. Les taux de ces deux transitions se compensent à l'équilibre,

$$x \sim x_{i/f} \rightarrow P^e(x) = \omega_{i/f} \sqrt{\frac{m}{2 \pi k_B T}} \frac{\exp -\frac{U_{i/f} + m \omega_{i/f}^2 (x - x_{i/f})^2}{2 k_B T}}{\exp -\frac{U_i}{2 k_B T} + \exp -\frac{U_f}{2 k_B T}} \quad (3.65)$$

et le principe du bilan détaillé $w_{i \rightarrow f} P^e(x_i) = w_{f \rightarrow i} P^e(x_f)$ est donc bien vérifié. Dans le contexte de la cinétique chimique, le profil de potentiel est vu comme un profil d'énergie libre G et l'état x^* comme un complexe activé transitoire * illustré sur la figure 3.10,



La loi d'action de masses entre les concentrations $[C_i]$ et $[C_f]$ est alors une simple conséquence de la relation du bilan détaillé, qui dans ce contexte chimique est appelée relation de *De Donder*.

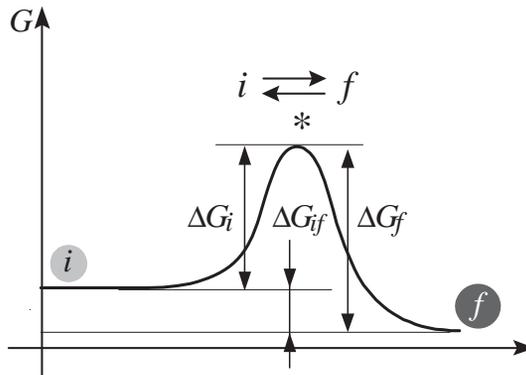


Fig. 3.10 Paysage de potentiel pour un système présentant deux états, enthalpies d'activation ΔG_f et ΔG_i , et enthalpie de réaction ΔG_{if} .

On notera que seule la différence d'énergie entre i et f , ΔG_{if} , intervient dans ces relations

$$\left. \frac{[C_f]}{[C_i]} \right|_{eq} = \exp -\frac{\Delta G_{if}}{k_B T} \quad (3.67)$$

$$\frac{w_{f \rightarrow i}}{w_{i \rightarrow f}} = \exp -\frac{\Delta G_f - \Delta G_i}{k_B T} = \exp \frac{\Delta G_{if}}{k_B T} . \quad (3.68)$$

Ce modèle de réactivité peut être étendu à une cinétique entre un nombre quelconque d'états.

Soit un système présentant n états d'énergies plus ou moins stables, c'est-à-dire un système modélisable par un potentiel présentant n cuvettes et un certain nombre de sommets illustrés sur la figure 3.11.

L'équilibre de ce système est décrit par n énergies G_i , où nous adopterons G la notation usuelle de la chimie, ces énergies mesurent les niveaux des fonds de cuvettes par rapport à une référence commune. La dynamique de ce système est décrite par $n(n-1)$ transitions du type $w_{i \rightarrow j}$. Parmi ces $n(n-1)$ coefficients $w_{i \rightarrow f}$, les relations du bilan détaillé impliquent $n(n-1)/2$ relations ; donc, au total, les $n + n(n-1)$ paramètres de description du système se réduisent à $[n(n-1)/2 + 1]$ où le plus 1 correspond à la contrainte de

normalisation, $n + n(n-1) - n(n-1)/2 - 1 = n(n+1)/2 - 1$. A une constante additive près, nous pouvons donc définir (i) un ensemble de $(n-1)$ énergies G_i et (ii) un ensemble de $n(n-1)/2 - 1$ énergies d'activations G_{ij} .

La forme générale de la matrice de taux de transition entre états est donc donnée par une expression du type :

$$\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & w_{k \rightarrow l} \\ \cdot & w_{i \rightarrow j} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} = \nu \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \exp -\frac{G_{kl}-G_k}{k_B T} \\ \cdot & \exp -\frac{G_{ij}-G_i}{k_B T} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \quad (3.69)$$

où les distributions d'équilibres sont définies par $P_i^e = \exp -G_i/k_B T / \sum_j \exp -G_j/k_B T$.

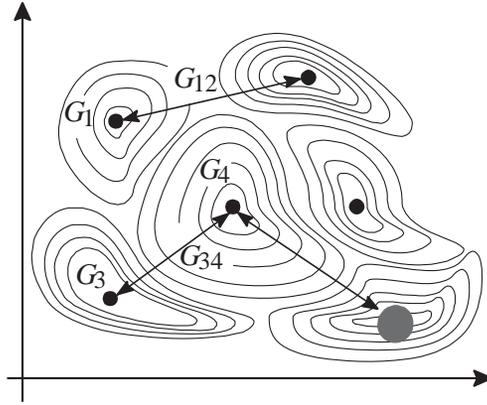


Fig. 3.11 Paysage de potentiel pour un système présentant n états.

Les relations de De Donder sont associées aux identités $G_{ij} = G_{ji}$ et la fréquence ν est un facteur préexponentiel commun à toutes les transitions. On notera que les quantité G_{ij} sont fonctions de la hauteur des barrières de potentiel et des concavités des cuvettes et barrières. Une telle forme fonctionnelle satisfait le principe du bilan détaillé et permet d'interpréter les énergies d'activation ainsi introduites.

■ Références bibliographiques

Les trois ouvrages suivants offrent une introduction didactique aux processus stochastiques :

H.C. BERG, *Random walks in biology*, Princeton University Press, Princeton, 1993.

D.K.C. Mc DONALD, *Noise and fluctuations, an introduction*, Dover Publications, New York, 2006.

Ya.B. ZELDOVICH, A.A. RUZMAIKIN, D.D. SOKOLOFF, *The almighty chance*, World Scientific Publishing, Singapore, 1990.

Le développement historique de la théorie des processus stochastiques en physique peut être étudié dans :

N. WAX, *Noise and stochastic processes*, Dover Publications Inc., New York, 1954.

L'ouvrage de référence pour l'étude des évolutions markoviennes en physique est :

N.G. Van KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1992.

Deux monographies, plus techniques, complètent cette référence :

H. RISKEN, *The Fokker-Planck equation, methods of solution and applications*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1984.

C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods for physics, chemistry and the natural sciences*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1985.

On conseillera aussi l'étude des ouvrages :

L. LANDAU, E. LIFCHITZ, *Physique théorique 10, Cinétique physique*, Mir, Moscou, 1990.

C.V. HEER, *Statistical mechanics, kinetic theory, and stochastic processes*, Academic Press, New York, 1972.

R. MAHNKE, J. KAUPUZS, I. LUBASHEVSKY, *Physics of stochastic processes*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2009.

W. EBELING, I. SOKOLOV, *Statistical thermodynamics and stochastic theory of nonequilibrium systems*, World Scientific, London, 2005.

Chapitre 4

Flux dissipatifs

<<Lorsque j'étais professeur de mathématiques, au collège de Saint-Omer, j'ai connu des élèves étonnants qui finissaient par résoudre des problèmes très compliqués en dépit des règles d'usage, comme ça, par malice.>>

Journal d'un Curé de Campagne, G. Bernanos.

<<Or, pour faire du neuf, il faut d'abord s'instruire.>>

L'Étrange Défaite, M. Bloch.

4.1 Flux et forces thermodynamiques

Deux classes de modèles sont utilisées pour analyser les systèmes de conversion d'énergie, les modèles microscopiques markoviens et les modèles macroscopiques de flux couplés. C'est cette deuxième classe qui est présentée dans ce paragraphe.

4.1.1 Flux d'extensités et gradients d'intensités

Nous avons identifié, dans le chapitre d'introduction, l'existence de flux dissipatifs associés aux gradients de variables intensives (1.50). Nous allons étudier dans la suite ces flux décrits par les lois d'Ohm, Fick, Darcy/Poiseuille et Fourier car ils sont responsables de l'inefficacité de nombreux systèmes énergétiques.

La loi d'Ohm énonce la proportionnalité entre un flux de charges \mathbf{J}_e et un gradient de potentiel $\nabla\phi$ (1.63), la loi de Fick entre un flux de particules \mathbf{J}_n et un gradient de densité ∇n (1.61 et 1.46), la loi de Fourier entre un flux de chaleur \mathbf{J}_h et un gradient de température ∇T (1.48) et la loi de Darcy entre un flux volumique \mathbf{J}_v et un gradient de pression ∇P . La loi de Darcy est une conséquence directe du flux visqueux d'impulsion, (1.43 et 1.44), qui ralentit les écoulements dans les canalisations (écoulements de Poiseuille) et les milieux poreux (écoulements de Darcy) par transfert diffusif d'impulsion

des zones rapides, loin des parois fixes, vers les zones lentes, au voisinage des parois fixes.

$$\text{Loi d'Ohm} : \mathbf{J}_e = -\eta \nabla \phi \quad (4.1)$$

$$\text{Loi de Fick} : \mathbf{J}_n = -D \nabla n \quad (4.2)$$

$$\text{Loi de Fourier} : \mathbf{J}_h = -\kappa \nabla T \quad (4.3)$$

$$\text{Loi de Darcy} : \mathbf{J}_v \sim -\nabla P / \zeta \quad (4.4)$$

On notera le signe moins accompagnant la linéarité entre flux et gradients : ces flux tendent à lisser les gradients conformément au second principe, le maximum d'entropie est atteint lorsque les variables intensives sont uniformes dans l'espace, $\nabla \sim \mathbf{0}$. L'analyse de l'efficacité des systèmes de conversion d'énergie nécessite l'étude de l'origine de la production d'entropie au sein d'un dispositif opérant dans un environnement présentant un gradient de pression, un gradient de potentiel électrique, un gradient de température ou un gradient de potentiel chimique. La thermodynamique des processus irréversibles, c'est-à-dire une description en termes de variables macroscopiques fluides, flux et forces, offre un ensemble d'outils et de résultats pertinents pour cette étude que nous allons présenter dans ce chapitre, retrouvant au passage les lois de dissipation d'Ohm, Fourier, Fick et Darcy/Poiseuille.

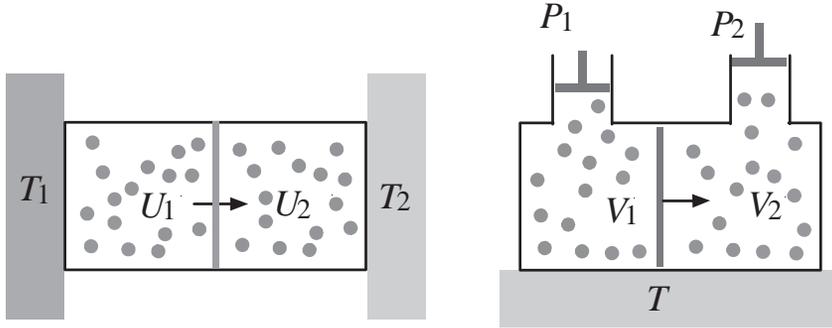


Fig. 4.1 Non-équilibres thermique et mécanique, échanges de chaleur et de volume.

Considérons, sur la figure 4.1, un ensemble de systèmes partitionnés en deux parties homogènes, chaque partie étant en interaction et en équilibre avec un réservoir fixant une variable extensive, température T , pression P ou variable Z . Par exemple, si nous considérons deux réservoirs de chaleur présentant deux températures différentes T_1 et T_2 , un flux de chaleur s'établira spontanément de la source chaude vers la source froide et l'énergie interne quittant la partie 1 suivant ce flux se retrouvera intégralement dans la partie 2 conformément au premier principe, $dU_1 + dU_2 = 0$. Cette conclusion restera valide pour tout autre type de contraintes relatives aux variables intensives et tout autre type de flux de variables extensives ($dN_1 + dN_2 = 0$), entropie exceptée.

Ainsi, la variation d'une variable extensive, X , dans une partie est compensée intégralement par la variation au sein de l'autre partie, et la variation totale d'entropie du système $d_i S$ sera égale à la somme des variations de chaque partie sous une hypothèse de faible écart à l'équilibre lors des échanges :

$$\text{Conservation} \quad : \quad d_i X = d_e X_1 + d_e X_2 = 0 \quad , \quad (4.5)$$

$$\text{Évolution} \quad : \quad d_i S = d_e S_1 + d_e S_2 = Z_1 dX_1 + Z_2 dX_2 \geq 0 \quad . \quad (4.6)$$

Deux situations doivent alors être considérées : (i) si les deux variables intensives, Z_2 et Z_1 (figure 4.2), décrivant les contraintes appliquées aux deux parties sont égales, $Z_2 = Z_1$, nous sommes en présence d'une situation d'équilibre thermodynamique globale et l'entropie est maximum ; (ii) par contre, si ces deux variables sont différentes, $Z_2 \neq Z_1$, un flux de la variable extensive conjuguée, X_1 et X_2 , s'établit entre les deux parties et nous sommes en présence d'une situation de non-équilibre représentée sur la figure 4.2.

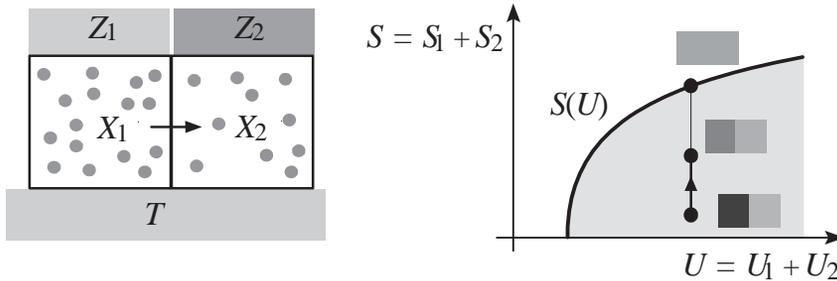


Fig. 4.2 Relaxation vers l'équilibre de deux systèmes, chacun à l'équilibre interne mais hors équilibre entre eux.

Cet état de non-équilibre possède une entropie plus petite que la situation d'équilibre vers laquelle il tend à travers ce flux responsable d'une production interne d'entropie, $d_i S$, qui assure ainsi la croissance de l'entropie vers son maximum,

$$\text{Equ.} \quad : \quad Z_2 = Z_1 \rightarrow d_i S = Z_2 (dX_1 + dX_2) = Z_1 (dX_1 + dX_2) = 0$$

$$\text{Non équ.} \quad : \quad Z_2 \neq Z_1 \rightarrow d_i S = dX_1 (Z_1 - Z_2) = dX_2 (Z_2 - Z_1) > 0 \quad (4.7)$$

Dans ce type de situation de non-équilibre, il est d'usage d'introduire l'affinité, ΔZ , définie comme la différence entre les contraintes intensives auxquelles est soumis le système, et le courant, I , défini comme le taux de variation temporel de l'extensité X conjuguée à Z :

$$\text{Flux thermodynamique} \quad : \quad I \equiv \frac{dX_2}{dt} = -\frac{dX_1}{dt} \quad , \quad (4.8)$$

$$\text{Affinité thermodynamique} \quad : \quad \Delta Z \equiv Z_2 - Z_1 \quad . \quad (4.9)$$

Pour les situations simples, illustrées sur la figure 4.2, la production d'entropie, définie comme le taux de production d'entropie par unité de temps, est donc

donnée comme le produit de l'affinité par le courant :

$$\text{Production d'entropie} : \frac{d_i S}{dt} \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{s}} \right] = I \left[\frac{\text{X}}{\text{s}} \right] \cdot \Delta Z \left[\frac{\text{J}}{\text{X} \cdot \text{K}} \right]. \quad (4.10)$$

Le passage des systèmes discrets, tels que ceux des figures 4.1 et 4.2, aux systèmes continus, tels que celui de la figure 4.3, s'effectue alors de façon similaire (i) au passage de la *mécanique des systèmes de points* à la *mécanique des milieux continus* et (ii) au passage de l'*électrodynamique des systèmes discrets de charges ponctuelles et courants filiformes* à l'*électrodynamique des milieux continus*. Afin de construire une modélisation continue de la thermodynamique du non-équilibre, il est nécessaire de distinguer au sein d'un système trois échelles de longueur : (i) l'échelle microscopique (l'atome), (ii) l'échelle macroscopique (le système) et (iii) l'échelle *mésoscopique* (la gouttelette fluide des hydrodynamiciens) intermédiaire entre les deux échelles macroscopique et microscopique (3.1). L'échelle mésoscopique est supposée (i) grande au regard de l'échelle microscopique pour permettre le lissage des fluctuations microscopiques, et (ii) petite au regard de l'échelle macroscopique pour donner un sens à l'usage de bilans infinitésimaux locaux, c'est-à-dire aux opérations de différentiation et d'intégration. Sur la base de cette relation d'ordre (3.1), il est alors possible de considérer le taux de production volumique d'entropie (le volume étant ici mésoscopique) σ_s , au sein d'un milieu continu, illustré sur la figure 4.3, en introduisant les **gradients de variables extensives**, ∇Z_j , appelées **forces thermodynamiques**, et les **flux d'extensités** :

$$\text{Flux d'extensités} : \mathbf{J}_{x_j} \left[\frac{\text{X}_j}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \equiv \frac{dX_j}{d\Sigma dt}, \quad (4.11)$$

$$\text{Forces thermodynamiques} : \nabla Z_j \left[\frac{\text{J}}{\text{X}_j \cdot \text{K} \cdot \text{m}} \right]. \quad (4.12)$$

Nous allons démontrer que l'extension aux milieux continus du taux de production d'entropie (4.10), identifié dans le contexte d'un système composé de deux parties en interactions mutuelles et en équilibre interne, conduit à une forme bilinéaire positive entre flux et forces :

$$\frac{dS}{dx dy dz dt} = \sigma_s \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^3} \right] = \sum_j \mathbf{J}_{x_j} \left[\frac{\text{X}_j}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \cdot \nabla Z_j \left[\frac{\text{J}}{\text{X}_j \cdot \text{K} \cdot \text{m}} \right].$$

Un système continu hors équilibre est modélisé par un ensemble (continu) de sous-systèmes (mésoscopiques, c'est-à-dire infinitésimaux) localement à l'équilibre interne et en interaction (figure 4.3). Les densités, par unité de volume $\mathbf{x}(\mathbf{r}, t)$, ou unité de masse $x(\mathbf{r}, t)$, de la variable extensive X sont définies suivant :

$$\text{Densités extensives volumiques } \mathbf{x} : X \equiv \iiint_V \mathbf{x}(\mathbf{r}, t) dV, \quad (4.13)$$

$$\text{Densités extensives spécifiques } x : X \equiv \iiint_V \rho(\mathbf{r}, t) x(\mathbf{r}, t) dV.$$

où $\rho(\mathbf{r}, t)$ est la densité volumique de masse en un point \mathbf{r} à l'instant t .

4.1.2 Échange et production d'entropie

Les relations entre variables intensives entropiques et variables intensives énergétiques (2.9), sont valides localement : $Y(\mathbf{r}) = -T(\mathbf{r}) Z(\mathbf{r})$.

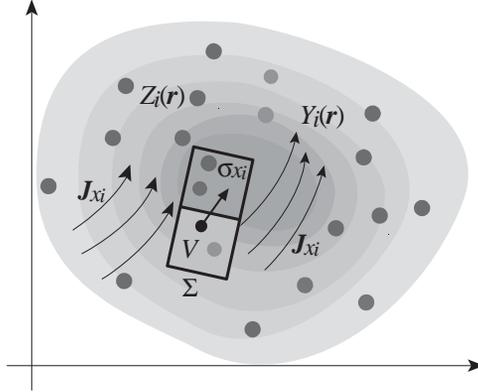


Fig. 4.3 Partition mésoscopique d'un système inhomogène.

Les représentations entropiques et énergétiques des propriétés d'un système doivent être considérées dans le cadre des densités d'extensité : $S(X_j), U(X_j) \rightarrow s(x_j), u(x_j)$, ainsi :

$$Z_j \equiv \frac{\partial S}{\partial X_j} = \frac{\partial s}{\partial x_j}, \quad (4.14)$$

$$Y_j \equiv \frac{\partial U}{\partial X_j} = \frac{\partial u}{\partial x_j}. \quad (4.15)$$

La distinction que nous avons introduite entre les termes de variations internes (d_i) à un système et les termes de variations associées à un échange avec l'environnement (d_e) présente un caractère local. Nous pouvons donc introduire le taux de production par unité de volume et unité de temps de la variable extensive X ainsi que le taux d'échange par unité de surface et unité de temps, le flux \mathbf{J}_x , de la variable extensive X .

Les équations de bilan global, illustrées sur la figure 4.3, s'établissent donc suivant :

$$\text{Échange} : \frac{d_e X}{dt} \equiv - \iint_{\Sigma} \mathbf{J}_x \cdot d\Sigma, \quad (4.16)$$

$$\text{Production} : \frac{d_i X}{dt} \equiv \iiint_V \sigma_x dV. \quad (4.17)$$

En particulier, le premier principe implique $\sigma_u = 0$:

$$\text{Échange d'énergie} : \frac{d_e U}{dt} = - \iint_{\Sigma} \mathbf{J}_u \cdot d\Sigma, \quad (4.18)$$

$$\text{Production d'énergie} \quad : \quad \frac{d_i U}{dt} = 0 . \quad (4.19)$$

et le second principe $\sigma_s \geq 0$:

$$\text{Échange d'entropie} \quad : \quad \frac{d_e S}{dt} = - \iint_{\Sigma} \mathbf{J}_s \cdot d\boldsymbol{\Sigma} , \quad (4.20)$$

$$\text{Production d'entropie} \quad : \quad \frac{d_i S}{dt} = \iiint_V \sigma_s dV \geq 0 . \quad (4.21)$$

L'évolution d'une densité x d'extensité X suit une loi de conservation avec ou sans terme source, σ_x , suivant sa nature.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \rho x dV = - \iint_{\Sigma} \mathbf{J}_x \cdot d\boldsymbol{\Sigma} + \iiint_V \sigma_x dV \rightarrow \frac{\partial \rho x}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{J}_x = \sigma_x$$

La forme de cette loi de conservation (ou de production, ou de destruction), ou équation de continuité, peut être simplifiée si nous considérons un milieu fluide incompressible : $\rho \partial x / \partial t + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{J}_x = \sigma_x$. L'expression différentielle des représentations entropiques et énergétiques peut ensuite être étendue aux densités spécifiques :

$$ds = \sum_j Z_j dx_j \rightarrow \frac{\partial s}{\partial t} = \sum_j Z_j \frac{\partial x_j}{\partial t} , \quad (4.22)$$

$$du = \sum_j Y_j dx_j \rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = \sum_j Y_j \frac{\partial x_j}{\partial t} . \quad (4.23)$$

Les identités d'Euler $U(X_i \dots) = \sum_i Y_i X_i$, $S(X_i \dots) = \sum_i Z_i X_i$ (2.12) demeurent pertinentes lorsque nous considérons les flux d'entropie et d'énergie ; elles permettent de séparer les différentes contributions associées aux variables extensives.

$$\text{Entropie} \quad : \quad \mathbf{J}_s = \sum_j Z_j \mathbf{J}_{x_j} = \frac{\mathbf{J}_u}{T} - \frac{\mu}{T} \mathbf{J}_n - \frac{\phi}{T} \mathbf{J}_e - \frac{P}{T} \mathbf{J}_V + \dots \quad (4.24)$$

$$\text{Énergie} \quad : \quad \mathbf{J}_u = \sum_i Y_i \mathbf{J}_{x_i} = T \mathbf{J}_s + \mu \mathbf{J}_n + \phi \mathbf{J}_e + P \mathbf{J}_V + \dots \quad (4.25)$$

où ϕ est le potentiel électrostatique et \mathbf{J}_e le flux de charge. Partant de la décomposition (4.24, 4.25) des flux d'énergie et d'entropie comme somme des flux d'extensités, nous pouvons décomposer le taux de production d'entropie (4.22) par unité de temps et unité de volume comme la somme de produits de flux que multiplie leurs intensités conjuguées, (4.22) et (4.24) conduisent donc à la relation :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial x_i}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{J}_{x_i} = \sigma_{x_i} & \quad \rightarrow \quad \sigma_s = \boldsymbol{\nabla} \cdot \left(\sum_i Z_i \mathbf{J}_{x_i} \right) - \sum_i Z_i \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{J}_{x_i} . \\ \rho \frac{\partial s}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{J}_s = \sigma_s & \end{aligned}$$

Dans le cadre de la représentation entropique tous les σ_{x_i} sont nuls. Un résultat similaire peut être obtenu en partant de la représentation énergétique, (4.23) et (4.25). Notons que dans le cadre de cette représentation tous les σ_{x_i} sont nuls excepté σ_s .

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial x_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{x_i} = \sigma_{x_i} \\ \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u = 0 \end{aligned} \quad \rightarrow \quad -T\sigma_s = \nabla \cdot \left(\sum_i Y_i \mathbf{J}_{x_i} \right) - \sum_i Y_i \nabla \cdot \mathbf{J}_{x_i}$$

Compte tenu de la relation, $\nabla \cdot a\mathbf{b} = a\nabla \cdot \mathbf{b} + \mathbf{b} \cdot \nabla a$, l'expression finale du taux de production d'entropie, ou plus simplement, de **la production d'entropie**, se présente comme une forme bilinéaire positive entre flux et forces thermodynamiques conjuguées.

$$\text{Représentation entropique} : \quad \sigma_s = \sum_{i=u,n,e\dots} \mathbf{J}_{x_i} \cdot \nabla Z_i \quad (4.26)$$

$$\text{Représentation énergétique} : \quad T\sigma_s = - \sum_{i=s,n,e\dots} \mathbf{J}_{x_i} \cdot \nabla Y_i \quad (4.27)$$

Le signe négatif de (4.27) est simplement une conséquence de la relation (2.9). Le passage de la thermodynamique rationnelle vers la thermodynamique phénoménologique, qui considère principalement la distinction entre travail et chaleur et non les principes de représentation, peut être entrepris suivant deux conventions: (i) suivant en cela Callen, et la plupart des auteurs, nous définirons le flux de chaleur \mathbf{J}_h comme T fois le flux d'entropie \mathbf{J}_s , ce choix est conforme à l'application des deux premiers principes aux systèmes fermés ($d_e U = dQ + dW$, $d_e S = dQ/T$); (ii) d'autres auteurs, suivant en cela de Groot, définissent le flux de chaleur \mathbf{J}_c comme le flux de toutes les énergies de nature incohérente, par opposition au travail et à sa cohérence.

Ainsi le flux de matière qui transporte, sous forme incohérente (décorrélée), la fraction potentielle de l'énergie désordonnée échangée, entre dans cette deuxième définition du flux de chaleur, ce choix est conforme à l'application des deux premiers principes aux systèmes ouverts ($d_e U = dQ^* + dW$, $d_e S = dQ^*/T - \mu dN/T$):

$$\text{Callen} : \quad \mathbf{J}_h \equiv T\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_u - \mu\mathbf{J}_n - \sum_{i \neq u,n} Y_i \mathbf{J}_{x_i}, \quad (4.28)$$

$$\text{De Groot} : \quad \mathbf{J}_c \equiv T\mathbf{J}_s + \mu\mathbf{J}_n = \mathbf{J}_u - \sum_{i \neq u,n} Y_i \mathbf{J}_{x_i}. \quad (4.29)$$

L'usage de l'une ou l'autre de ces conventions n'introduit pas d'ambiguïté, car la production d'entropie σ_s est définie à partir des couples intensité/extensité et non à partir du flux de chaleur, ainsi la relation (4.26) conduit aux expressions :

$$\text{Callen} \quad : \quad \sigma_s = \mathbf{J}_h \cdot \nabla \frac{1}{T} - \mathbf{J}_n \cdot \frac{\nabla \mu}{T} - \sum_i \mathbf{J}_{x_i} \cdot \frac{\nabla Y_i}{T}, \quad (4.30)$$

$$\text{De Groot} \quad : \quad \sigma_s = \mathbf{J}_c \cdot \nabla \frac{1}{T} - \mathbf{J}_n \cdot \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_{x_i} \cdot \frac{\nabla Y_i}{T}. \quad (4.31)$$

Ainsi, la différence d'expression du taux de production d'entropie, résultant de la différence de définition du flux de chaleur, se réduit à l'intégration de la température dans le terme de force relative au potentiel chimique et explique certains désaccords, apparents mais réductibles, entres monographies.

4.1.3 Coefficients cinétiques linéaires

Tout au long des développements précédents, nous avons uniquement fait usage des propriétés des représentations énergétique $U(S, V, N)$ et entropique $S(U, V, N)$ d'un système et des procédures de passage du discret au continu.

L'expression (4.26) donnant la production d'entropie comme une forme bilinéaire entre forces et flux ne constitue, ni un résultat nouveau, ni une hypothèse nouvelle, mais une simple extension au milieu continu des principes de la thermodynamique. Ce faisant, nous avons augmenté le nombre de variables car, en plus des densités x_i et intensités Z_i , nous avons introduit les flux \mathbf{J}_{x_i} .

Dans le contexte d'une construction rationnelle, nous devons établir l'expression de ces flux en fonction des variables intensives Z_i et des forces thermodynamiques ∇Z_i . D'un point de vue formel, nous devons établir un nombre de relations égal au nombre de flux. Une hypothèse, simple et réaliste, de linéarité entre flux et force :

$$\mathbf{J}_{x_i}(\nabla Z_1, \dots, Z_1, Z_2, \dots) = \sum_j L_{ij} (Z_1, Z_2, \dots) \nabla Z_j + \sum_{jk} L_{ijk} \nabla Z_j \nabla Z_k + \dots,$$

dont le domaine de validité peut être établie dans le contexte de la théorie cinétique, nous conduit à définir un ensemble de **coefficients cinétiques** L_{ij} tels que :

$$\text{Coefficients cinétiques linéaires : } \mathbf{J}_{x_i} \equiv \sum_j L_{ij} \nabla Z_j, \quad (4.32)$$

et dans le contexte (4.10) d'un système partitionné la relation entre courants I_{X_i} et affinités ΔZ_j :

$$\text{Coefficients cinétiques linéaires : } I_{X_i} = \sum_j L_{ij} \Delta Z_j. \quad (4.33)$$

De nombreuses lois phénoménologiques, découvertes de façons indépendantes tout au long du dix-neuvième siècle, confirment ces relations générales.

Nous les adopterons donc comme complément axiomatique pour la construction des modèles décrivant les situations de non-équilibre au sein des milieux continus inhomogènes et des systèmes partitionnés.

Quatre types principaux de flux doivent être analysés au sein des systèmes de conversion d'énergie : les flux de charges électriques \mathbf{J}_e , les flux de chaleur \mathbf{J}_h , et le flux de masses ou d'espèces ; pour ces deux derniers, nous distinguerons les flux volumiques d'une espèce majoritaire, \mathbf{J}_v , de nature mécanique, tel qu'un solvant et les flux de particules d'espèces minoritaires, \mathbf{J}_n , de nature chimique, tel qu'un soluté au sein d'une solution ou une population mobile au sein d'un réseau cristallin ou d'une matrice amorphe.

Les quatre principaux types de gradients offrant la possibilité de convertir de l'énergie sous forme de travail sont : les gradients de température ∇T , les gradients de potentiel chimique $\nabla \mu$, les gradients de potentiel électrique $\nabla \phi$ et les gradients de pression ∇P .

Nous avons admis l'hypothèse de linéarité des flux en fonction des forces, cette relation linéaire ne se réduit pas aux couples de variables conjuguées intensives-extensives, mais relie chaque flux à l'ensemble des forces. Ces phénomènes de flux conjugués et de flux couplés ont d'abord été découverts expérimentalement au dix-neuvième siècle puis analysés dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles au vingtième siècle.

La relation (4.32), en contexte d'analyse des systèmes de conversion, nécessite donc l'identification de 16 coefficients.

	∇T^{-1}	$\nabla P/T$	$\nabla \phi/T$	$\nabla \mu/T$
\mathbf{J}_h	Loi de Fourier	Joule-Thomson	Effet Peltier	Effet Dufour
\mathbf{J}_v	Thermo-osmose	Loi de Darcy	Électro-osmose	Osmose
\mathbf{J}_e	Effet Seebeck	Courant d'écoul.	Loi d'Ohm	Courant de diff.
\mathbf{J}_n	Effet Soret	Osmose inverse	Électrophorèse	Loi de Fick

(4.34)

Le tableau (4.34) présente la nomenclature des 16 principaux phénomènes de couplage entre les 4 principaux types de flux et les 4 principaux types de forces thermodynamiques associés aux propriétés thermoélectriques, électrocinétiques, colligatives... de la matière mises en jeux dans les convertisseurs.

La diagonale du tableau (4.34) décrit les flux conjugués, les lois de Fourier, Fick, Ohm et Darcy, et les éléments non diagonaux, les flux croisés.

Le tableau (4.35) présente la date de la découverte de ces phénomènes et l'auteur crédité de cette découverte. Ces couplages croisés constituent les phénomènes physiques de base opérant au sein des systèmes de conversion directe de l'énergie ; en particulier, les effets Peltier et Seebeck, mais aussi le courant d'écoulement, l'osmose... dont les potentialités sont actuellement explorées dans le cadre de programmes de recherches sur les systèmes énergétiques innovants (*energy harvesting systems*).

L'étude synthétique de ces 16 effets ne sera pas entreprise ici où l'analyse sera restreinte aux propriétés générales de ces coefficients et aux conséquences

pratiques, dans le contexte de la conversion d'énergie, de ce modèle linéaire de comportement flux/force au voisinage de l'équilibre.

	∇T^{-1}	$\nabla P/T$	$\nabla \phi/T$	$\nabla \mu/T$
\mathbf{J}_h	Fourier 1822	Joule-Thomson 1852	Peltier 1834	Dufour 1873
\mathbf{J}_v	Reynolds 1879	Darcy 1846,	Reuss 1808	Nollet 1748
\mathbf{J}_e	Seebeck 1822	Quinke 1859	Ohm 1826	Dorn 1878
\mathbf{J}_n	Soret 1880	Knudsen 1907	Reuss 1808	Fick 1855

(4.35)

Ces coefficients cinétiques linéaires, qu'ils soient diagonaux ou croisés, présentent un certain nombre de propriétés et vérifient un certain nombre de relations qui découlent pour la plupart du principe de microréversibilité.

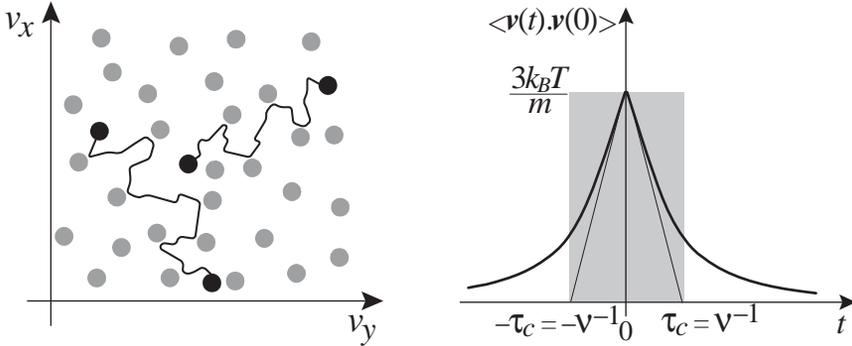


Fig. 4.4 Fonction d'autocorrélation des vitesses en fonction du temps t , temps de corrélation τ_c .

Avant de démontrer les principales relations entre ces coefficients, mentionnons le *principe de Curie*, qui, partant du fait que le groupe de symétrie des effets est toujours un sous-groupe du groupe de symétrie des causes, énonce que les couplages entre phénomènes ne présentant pas les mêmes rangs de tensorialité sont absents. Suivant ce principe, une pile électrochimique ne pourrait être une source de courant électrique, qui est de nature vectorielle, car la réaction chimique est de nature scalaire à travers l'affinité ; la levée de ce paradoxe est laissée en exercice au lecteur.

Reprenons l'analyse qui nous a conduit à la relation (1.58) et considérons une particule dont la position est repérée par le vecteur \mathbf{r} et la vitesse par le vecteur $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$. Durant un temps t , le déplacement $\delta\mathbf{r}(t)$ est défini par la relation :

$$\delta\mathbf{r}(t) = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt' \rightarrow \delta\mathbf{r}(t) \frac{d\delta\mathbf{r}(t)}{dt} = \int_0^t \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(t') dt' . \quad (4.36)$$

La dérivée temporelle du tenseur carré du déplacement $\delta\mathbf{r}(t)\delta\mathbf{r}(t)$ sur une

durée t est donc donnée par :

$$\frac{d\langle\delta\mathbf{r}(t)\delta\mathbf{r}(t)\rangle}{dt} = 2 \int_0^t \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(t')dt' = 2 \int_0^t \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(t-\tau)d\tau, \quad (4.37)$$

où nous avons introduit $\tau \equiv t-t'$. En présence de collisions, ou de fluctuations, la vitesse $\mathbf{v}(t)$ est une fonction aléatoire et le déplacement $\mathbf{r}(t)$ un processus stochastique ; ce processus stochastique est stationnaire et nous supposons que les deux premiers moments de la fonction aléatoire $\mathbf{v}(t)$ vérifient : $\langle\mathbf{v}(\tau)\rangle = 0$ et $\langle\mathbf{v}(t+\tau)\mathbf{v}(t)\rangle = \langle\mathbf{v}(\tau)\mathbf{v}(0)\rangle$. La valeur moyenne du carré du déplacement évolue donc suivant la relation :

$$\langle\delta\mathbf{r}(t)\delta\mathbf{r}(t)\rangle = 2 \int_0^t du \int_0^u \langle\mathbf{v}(\tau)\mathbf{v}(0)\rangle d\tau. \quad (4.38)$$

où (i) $\langle\mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0)\rangle \sim \langle\mathbf{v}(0)\mathbf{v}(0)\rangle = 3\mathbf{I}k_B T/m$ pour un intervalle de temps t beaucoup plus petit que le temps caractéristique de corrélation τ_c , qui est de l'ordre de l'inverse de la fréquence de collisions ; (ii) $\langle\mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0)\rangle \sim 0$ au-delà de τ_c . L'allure typique des fonctions de corrélations des vitesses est illustrée sur la figure 4.4, à l'échelle mésoscopique $t \gg \tau_c$ et nous pouvons donc prendre la limite $u \rightarrow +\infty$ dans l'intégrale précédente pour obtenir ainsi le résultat classique reliant le coefficient de diffusion et la fonction d'autocorrélation des vitesses.

Cette relation constitue la *relation de Green-Kubo* ou de Kubo. La trace du tenseur de diffusion $\langle\delta\mathbf{r}(t)\delta\mathbf{r}(t)\rangle/2t$ définit le coefficient de diffusion, et la relation de Kubo constitue un cas particulier des relations dites *fluctuations-dissipation* :

$$\text{Relation de Kubo} : \frac{\langle\delta\mathbf{r}\delta\mathbf{r}\rangle}{2\delta t} = \int_0^{+\infty} \langle\mathbf{v}(\tau)\mathbf{v}(0)\rangle d\tau. \quad (4.39)$$

Notons que ce résultat est semblable à l'évaluation issue de la théorie du libre parcours moyen (1.61) car $\int_0^{+\infty} \langle\mathbf{v}(\tau)\cdot\mathbf{v}(0)\rangle d\tau \equiv 3k_B T/m\nu$.

Le principe de microréversibilité appliqué dans le cadre du développement de Kramers-Moyal nous avait conduit à identifier les *relations d'Einstein* (3.48) entre friction et diffusion, qui se traduisent par l'identité :

$$\text{Relation d'Einstein} : \frac{\langle\delta\mathbf{r}\rangle}{\delta t} = -\frac{\partial H(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\langle\mathbf{v}(\tau)\mathbf{v}(0)\rangle}{k_B T} d\tau. \quad (4.40)$$

Les relations de Kubo et d'Einstein sont relatives aux termes diagonaux associés au gradient de densité et au gradient de potentiel, les termes croisés vérifient aussi un certain nombre de relations, les *relations d'Onsager*. Avant de démontrer ces relations d'Onsager, notons que les relations (4.40) et (4.39) conduisent, par simple analogie entre (1.54) et (1.55), aux expressions des coefficients des équations cinétiques en fonction de la force aléatoire $\mathbf{F}(t)$ agissant sur une particule :

$$\frac{\langle \delta \mathbf{v} \delta \mathbf{v} \rangle}{2\delta t} = \int_0^{+\infty} \frac{\langle \mathbf{F}(\tau) \mathbf{F}(0) \rangle}{m^2} d\tau, \quad (4.41)$$

$$\frac{\langle \delta \mathbf{v} \rangle}{\delta t} = -\frac{\partial H(\mathbf{v})}{\partial \mathbf{v}} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\langle \mathbf{F}(\tau) \mathbf{F}(0) \rangle}{m^2 k_B T} d\tau. \quad (4.42)$$

Considérons, sur la figure 4.5, les couples de variables conjuguées extensive/intensive (X, Y) , tels que volume/pression (V, P) , et étudions la relaxation des fluctuations.

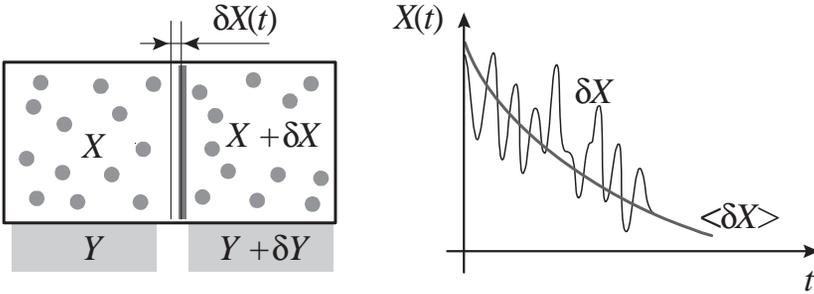


Fig. 4.5 Fluctuations de la variable intensive X et lissage mésoscopique de la relaxation microscopique.

Soit $\delta \mathbf{X} = \mathbf{X} - \mathbf{X}_0$ une mesure de la fluctuation d'un ensemble de variables extensives \mathbf{X} autour des valeurs d'équilibre \mathbf{X}_0 ; les \mathbf{X} sont conjugués à l'ensemble des variables intensives \mathbf{Y} . Suivant le schéma habituel, explorons les situations de non-équilibre à partir des propriétés d'équilibre en partitionnant le système en sous-systèmes, localement à l'équilibre interne, mais hors équilibre entre eux.

La loi de probabilité $P(\delta \mathbf{X})$ associée à la fluctuation $\delta \mathbf{X}$ est donnée par (2.33), qui, dans ce contexte, constitue la théorie d'Einstein, une extension spécifique des principes d'équilibre aux situations de non-équilibre partitionnées

$$P(\delta \mathbf{X}) = \frac{\Omega(\delta \mathbf{X})}{\int \Omega(\delta \mathbf{X}) d\delta \mathbf{X}} = \frac{\exp \frac{\Delta S(\delta \mathbf{X})}{k_B}}{\int d\delta \mathbf{X} \exp \Delta S(\delta \mathbf{X})/k_B}. \quad (4.43)$$

L'entropie $\Delta S(\delta \mathbf{X})$ peut être évaluée suivant le développement :

$$S(\delta \mathbf{X}) = S(\mathbf{0}) + \delta \mathbf{X} \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial \delta \mathbf{X}} \right|_{\delta \mathbf{X}=\mathbf{0}} + \frac{1}{2} \delta \mathbf{X} \cdot \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \delta \mathbf{X} \partial \delta \mathbf{X}} \right|_{\delta \mathbf{X}=\mathbf{0}} \cdot \delta \mathbf{X} + \dots, \quad (4.44)$$

autour de la situation d'équilibre $\delta \mathbf{X} = \mathbf{0}$. Le terme linéaire de ce développement est nul car l'équilibre correspond au maximum d'entropie; ainsi, au voisinage de l'équilibre, le déficit d'entropie $\Delta S(\delta \mathbf{X}) = S(\delta \mathbf{X}) - S(\mathbf{0})$ par rapport à l'équilibre s'exprime comme une forme quadratique

$$\Delta S(\delta \mathbf{X}) = \frac{1}{2} \delta \mathbf{X} \cdot \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \delta \mathbf{X} \partial \delta \mathbf{X}} \right|_{\delta \mathbf{X}=\mathbf{0}} \cdot \delta \mathbf{X} \rightarrow \frac{\partial \Delta S}{\partial \delta \mathbf{X}} = \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \delta \mathbf{X} \partial \delta \mathbf{X}} \right|_{\delta \mathbf{X}=\mathbf{0}} \cdot \delta \mathbf{X}. \quad (4.45)$$

La matrice $\langle \delta \mathbf{X} \otimes \partial \Delta S / \partial \delta \mathbf{X} \rangle$ est proportionnelle à la matrice identité ; en effet, une intégration par partie conduit directement à la relation :

$$\left\langle \delta \mathbf{X} \otimes \frac{\partial \Delta S}{\partial \delta \mathbf{X}} \right\rangle = \frac{\int \delta \mathbf{X} \otimes \frac{\partial \Delta S}{\partial \delta \mathbf{X}} \exp \left(\frac{\Delta S(\delta \mathbf{X})}{k_B} \right) d\delta \mathbf{X}}{\int \exp \left(\frac{\Delta S(\delta \mathbf{X})}{k_B} \right) d\delta \mathbf{X}} = -k_B \mathbf{I} . \quad (4.46)$$

Cette expression (4.46) est le point de départ de l'analyse des symétries des fonctions de réponses d'un système hors équilibre. Cette analyse nécessite une hypothèse supplémentaire, l'*hypothèse de régression des corrélations d'Onsager* : nous allons supposer, au voisinage de l'équilibre, que le premier moment des fluctuations $\langle \delta \mathbf{X}(t) \rangle$ évolue suivant une loi simple de relaxation linéaire dont le coefficient de relaxation est égal au coefficient de relaxation d'un écart à l'équilibre, macroscopique, imposé au système par un ensemble de contraintes.

La dynamique des fluctuations est supposée aussi vérifier le *principe de micro-réversibilité*, dont le principe du bilan détaillé (3.17) est une version faible ; ainsi, la matrice de corrélations des fluctuations $\langle \delta \mathbf{X}(t) \otimes \delta \mathbf{X}(0) \rangle$ vérifie :

$$\langle \delta \mathbf{X}(t) \otimes \delta \mathbf{X}(0) \rangle = \langle \delta \mathbf{X}(0) \otimes \delta \mathbf{X}(t) \rangle .$$

Effectuons la différence entre les relations :

$$\begin{aligned} \langle \delta \mathbf{X}(t+dt) \otimes \delta \mathbf{X}(0) \rangle &= \langle \delta \mathbf{X}(0) \otimes \delta \mathbf{X}(t+dt) \rangle , \\ \langle \delta \mathbf{X}(t) \otimes \delta \mathbf{X}(0) \rangle &= \langle \delta \mathbf{X}(0) \otimes \delta \mathbf{X}(t) \rangle , \end{aligned}$$

où dt est un temps *mésoscopique* intermédiaire entre les échelles *microscopique* et *macroscopique*, (3.1) et (3.3), nous obtenons ainsi :

$$\left\langle \frac{d\delta \mathbf{X}(t)}{dt} \otimes \delta \mathbf{X}(0) \right\rangle = \left\langle \delta \mathbf{X}(0) \otimes \frac{d\delta \mathbf{X}(t)}{dt} \right\rangle .$$

Introduisons la matrice \mathbf{L} des coefficients cinétiques qui assure la production d'entropie au niveau macroscopique par relaxation linéaire,

$$\frac{d\delta \mathbf{X}(t)}{dt} \equiv \mathbf{L} \cdot \delta \mathbf{Y} = \mathbf{L} \cdot \frac{\partial \Delta S}{\partial \delta \mathbf{X}} . \quad (4.47)$$

L'hypothèse d'Onsager permet alors d'établir la relation :

$$\mathbf{L} \cdot \left\langle \frac{\partial \Delta S}{\partial \delta \mathbf{X}} \otimes \delta \mathbf{X}(0) \right\rangle = \left\langle \delta \mathbf{X}(0) \otimes \frac{\partial \Delta S}{\partial \delta \mathbf{X}} \right\rangle \cdot \mathbf{L}^T . \quad (4.48)$$

Or la quantité $\langle \delta \mathbf{X} \partial \Delta S / \partial \delta \mathbf{X} \rangle$ est proportionnelle à la matrice identité \mathbf{I} , (4.46), la matrice \mathbf{L} est donc symétrique.

$$\text{Relations d'Onsager : } \overline{\overline{\mathbf{L}^T = \mathbf{L}}} \quad (4.49)$$

Cette conclusion doit être révisée et amendée en présence d'un champ magnétique, et est restreinte au domaine linéaire au voisinage de l'équilibre.

4.2 Conversion d'énergie et transport linéaire

Les systèmes linéaires de conversion d'énergie peuvent être analysés en termes de flux couplés, c'est cette analyse qui est développée dans ce paragraphe.

4.2.1 Conversion et transport actif

Les systèmes de conversion les plus courants, illustrés sur la figure 4.6, les machines thermiques, turbines à gaz, à vapeur et moteurs à combustions internes, offrent la possibilité de convertir de la chaleur en travail mécanique W_m ; c'est-à-dire, permettent de transférer un fluide d'une enceinte basse pression P_1 vers une enceinte haute pression P_2 , à travers le couplage avec un flux de chaleur Q , s'écoulant d'une source chaude T_1 vers une source froide T_2 .

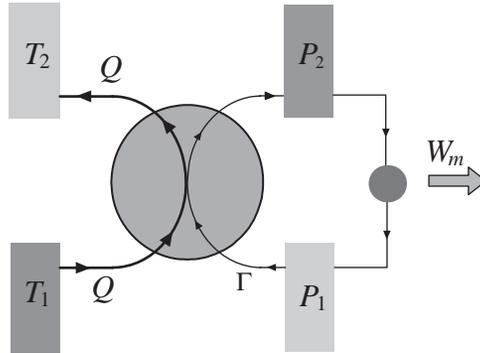


Fig. 4.6 Convertisseur thermoélastique : un flux spontané de chaleur entraîne un flux de masse des basses pressions vers les hautes pressions.

Le flux de chaleur spontanée, Q , assure la conformité globale du système au principe de croissance de l'entropie. Le flux Γ , interne et entraîné, de matière des basses pressions vers les hautes pressions, qui ne peut être spontané, est compensé, en régime stationnaire, par un flux, externe et spontané, des hautes pressions vers les basses pressions, permettant ainsi l'extraction stationnaire d'un travail mécanique W_m .

L'un des flux assure la conformité globale avec le second principe, et l'autre, en conformité avec le premier principe, la conversion. Ce schéma entre deux flux couplés constitue aussi le principe de base des systèmes de conversion directe d'énergie.

Il est ainsi possible d'envisager sur la figure 4.7 :

- au-delà de la conversion thermique classique : $\Delta T \rightarrow \Delta P \rightarrow W_m$,
- les conversions **thermoionique** et **thermoélectrique** : $\Delta T \rightarrow \Delta \phi \rightarrow W_e$;
- les conversions **magnétohydrodynamique** et **électrohydrodynamique** : $\Delta P \rightarrow \Delta \phi \rightarrow W_e$;

- les conversions **photovoltaïque** et **électrochimique** : $\Delta\mu \rightarrow \Delta\phi \rightarrow W_e$;
- on pourra compléter cette classification par la conversion osmotique : $\Delta\mu \rightarrow \Delta P \rightarrow W_m$;
où W_m représente la puissance mécanique du convertisseur et W_e la puissance électrique du convertisseur.

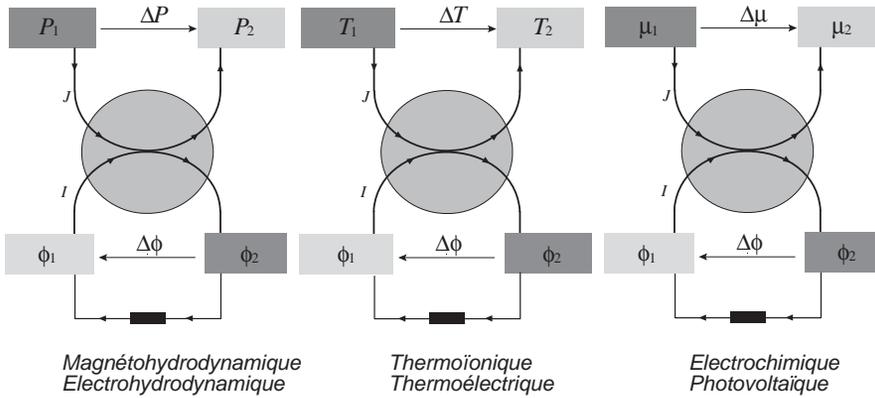


Fig. 4.7 Principes des convertisseurs électromécanique, électrothermique et électrochimique.

Étudions le rendement de conversion d'un ensemble de deux flux couplés en régime linéaire. En présence d'un unique gradient de variable intensive Z_2 , illustré sur la figure 4.8, s'établit un flux, ou courant, de l'extensité conjuguée I_2 .

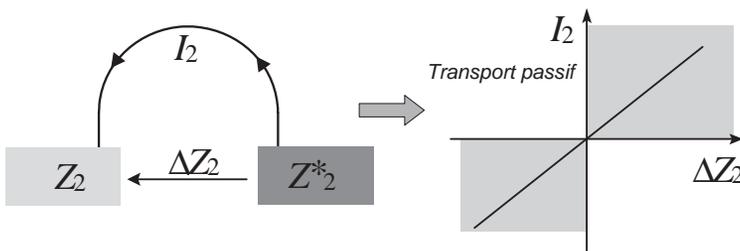


Fig. 4.8 Transport passif : un flux spontané d'extensité I_2 s'écoule suivant le gradient de son intensité conjuguée ΔZ_2 .

Sous une hypothèse de linéarité, ce flux est proportionnel à la force thermodynamique conjuguée ΔZ_2

$$\text{Transport passif} : I_2 = L_{22} \cdot \Delta Z_2 . \tag{4.50}$$

Ce type de flux est purement dissipatif, de nature spontanée, et il est une source d'entropie de valeur $\sigma_s = I_2 \Delta Z_2 \geq 0$. On dénomme ce régime *transport*

passif de la quantité extensive conjuguée à Z_2 ; il ne permet pas de construire un système de conversion de l'énergie.

La situation est radicalement différente si nous considérons deux flux couplés linéairement :

$$\text{Transport couplé : } \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta Z_1 \\ \Delta Z_2 \end{pmatrix}. \quad (4.51)$$

En effet, nous pouvons ainsi créer un régime de transport actif où le flux de l'extensité de type 2 est forcé contre le gradient de l'intensité Z_2 .

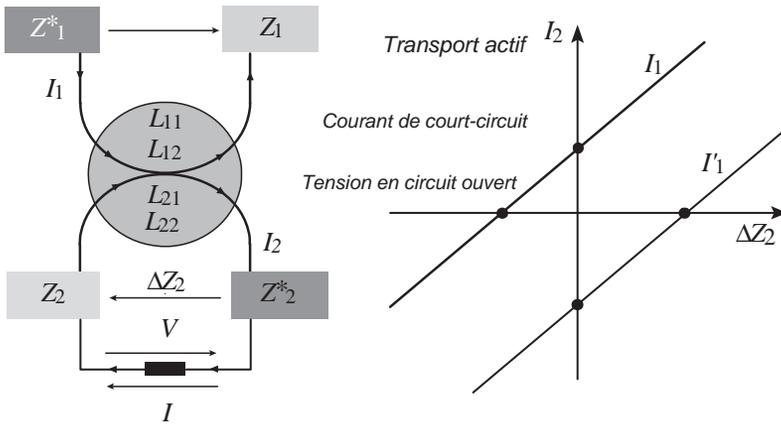


Fig. 4.9 Transport actif et conversion : un flux spontané I_1 entraîne un flux I_2 contre son gradient d'intensité conjuguée.

L'existence de flux de chaleur des basses températures vers les hautes températures, de flux de masse des basses pressions vers les hautes pressions, de flux de charges des bas potentiels vers les hauts potentiels... ne contredit pas le second principe de la thermodynamique malgré la destruction d'entropie que de tels mouvements induisent : $I_2 \Delta Z_2 \leq 0$; car, si la production d'entropie associée à la dynamique des deux flux couplés 1 et 2 produit suffisamment d'entropie pour assurer globalement $\sigma_s = I_1 \Delta Z_1 + I_2 \Delta Z_2 \geq 0$, le second principe est globalement satisfait.

Le principe de base des systèmes linéaires de conversion, illustré sur la figure 4.9, est donc de rejeter la production d'entropie σ_s sur un autre flux couplé pour entretenir un premier flux moteur *contre nature*. Les systèmes de conversion de l'énergie en régime linéaire font usage de cette possibilité. Ainsi, dans une machine thermique linéaire, le flux de chaleur de la source chaude vers la source froide permet d'entretenir un flux de fluide du réservoir basse pression vers le réservoir haute pression.

En régime stationnaire une turbine établit un deuxième flux du réservoir haute pression vers le réservoir basse pression pour extraire le flux d'énergie libre ainsi accessible. La somme de ces transformations produit une quantité

d'entropie positive dont l'origine est essentiellement le flux de chaleur sous des conditions idéales.

4.2.2 Machine linéaire ditherme

Sous l'hypothèse de linéarité de la relation flux/forces, la production d'entropie (4.27) devient une forme quadratique (bilinéaire symétrique) des forces. Le second principe implique un taux de production d'entropie nul ou positif, la matrice des coefficients cinétiques L_{ij} vérifie donc les propriétés classiques associées aux formes quadratiques définies positives. En particulier, pour un système simple décrit par deux flux et deux forces :

$$\sigma_s = \sum_{i,j} L_{ij} \nabla Z_i \cdot \nabla Z_j \geq 0 \rightarrow \underline{\underline{L_{11} > 0, L_{22} > 0, \sqrt{L_{11}L_{22}} > \frac{L_{12} + L_{21}}{2}}} . \quad (4.52)$$

En effet, soit un opérateur linéaire représenté par une matrice 2×2 symétrique et présentant deux valeurs propres λ_1 et λ_2 . Les valeurs propres sont les racines du polynôme caractéristique obtenu en annulant le déterminant caractéristique.

$$\left(\begin{array}{cc} A & B \\ D & C \end{array} \right) \rightarrow \left| \begin{array}{cc} A - \lambda & B \\ B & C - \lambda \end{array} \right| = (A - \lambda)(C - \lambda) - B^2 = 0 \quad (4.53)$$

La forme bilinéaire symétrique associée à cet opérateur est donnée par : $Ax^2 + 2Bxy + Cy^2$ où x et y sont les composantes d'un vecteur sur la base initiale où la matrice n'est pas diagonale. Sur la base des vecteurs propres la forme bilinéaire prend la forme simple : $\lambda_1 x^2 + \lambda_2 y^2$ et la relation $\lambda_1 x^2 + \lambda_2 y^2 > 0$ implique donc $\lambda_1 \lambda_2 > 0$ et $\lambda_1 + \lambda_2 > 0$ qui, au regard du polynôme caractéristique, se traduit par $A + C > 0$ et $AC - B^2 > 0$, c'est-à-dire, $A > 0$, $C > 0$ et $AC - B^2 > 0$. Considérons deux flux couplés (figure 4.9) et définissons : (i) le paramètre de couplage q , (ii) le facteur d'asymétrie L et (iii) le rapport de transfert δ

$$\text{Couplage} : q \equiv \frac{L_{12}}{\sqrt{L_{11}L_{22}}} < 1 , \quad (4.54)$$

$$\text{Asymétrie} : L \equiv \sqrt{\frac{L_{22}}{L_{11}}} , \quad (4.55)$$

$$\text{Transfert} : \delta \equiv \frac{\Delta Z_2}{\Delta Z_1} . \quad (4.56)$$

En régime de transport actif, le flux I_2 produit un travail $TI_2\Delta Z_2$ à l'extérieur du système. Dans le même mouvement, le flux moteur interne I_1 produit une dissipation de puissance $TI_1\Delta Z_1$,

$$\text{Transport couplé} : \left(\begin{array}{c} I_1 \\ I_2 \end{array} \right) = L_{11} \left(\begin{array}{cc} 1 & qL \\ qL & L^2 \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} 1 \\ \delta \end{array} \right) \Delta Z_1 , \quad (4.57)$$

ainsi, l'efficacité de conversion par flux couplés η^* , représentée sur la figure 4.10, est définie suivant :

$$\text{Efficacité: } \eta^* \equiv -\frac{I_2 \Delta Z_2}{I_1 \Delta Z_1} \rightarrow \eta^* = -L \delta \frac{L\delta + q}{qL\delta + 1}. \quad (4.58)$$

Son maximum,

$$\left. \frac{\partial \eta^*}{\partial \delta} \right|_{L,q} = 0 \rightarrow \delta^* = \frac{\sqrt{1-q^2}-1}{qL} \rightarrow \eta_{Max}^* \equiv \eta^*(\delta^*), \quad (4.59)$$

est une fonction universelle, $\eta_{Max}^*(q)$, ne dépendant que du paramètre de couplage q .

$$\eta_{Max}^* = \frac{q}{1 + \sqrt{1-q^2}} \quad (4.60)$$

Particularisons l'étude au cas d'une machine opérant entre deux réservoirs de chaleur et deux sources de potentiel électrique afin de convertir l'énergie libre d'un flux thermique ditherme I_s en écoulement de charge I_e contre une chute de potentiel $\Delta\phi$.

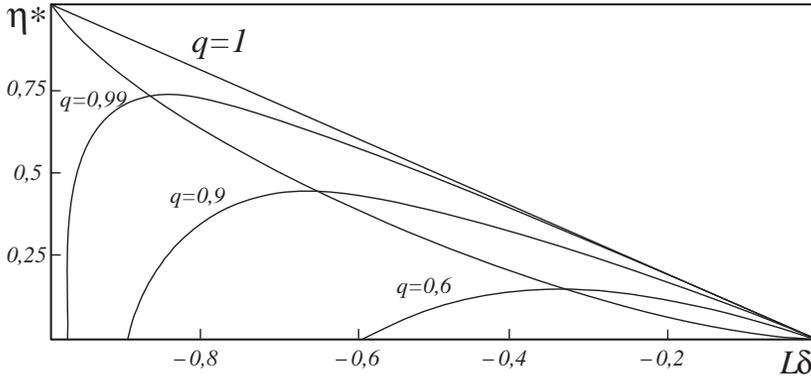


Fig. 4.10 Efficacité de conversion η^* pour deux flux couplés linéairement en fonction de $L\delta$ pour différents paramètres de couplage q .

La production d'entropie est donnée par l'expression : $T\sigma_s = -I_s\Delta T + I_e\Delta\phi$, le rendement thermodynamique par : $\eta \equiv -I_e\Delta\phi/T_1I_s$ et l'efficacité du rendement par flux couplés par : $\eta^* \equiv -I_e\Delta\phi/I_s\Delta T$, ainsi :

$$\eta = \eta^* \frac{\Delta T}{T} = \eta^* \eta_{Carnot}. \quad (4.61)$$

Les conditions optimales du couplage des flux (figure 4.10), $\eta^* = 1$, conduisent donc à une conversion présentant le rendement de Carnot, $\eta = \eta_{Carnot}$.

Ainsi, **les résultats des modèles markoviens (3.34) et thermodynamiques (4.61) convergent pour confirmer le caractère universel**

du rendement de Carnot comme limite supérieure de l'efficacité de conversion des machines thermiques, limite toujours atteinte à puissance nulle.

■ Références bibliographiques

La thermodynamique du non-équilibre peut être abordée des points de vue macroscopique et microscopique. On conseillera d'abord les quatre grands classiques de thermodynamique macroscopique du non-équilibre :

I. PRIGOGINE, *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*, Monographies Dunod, Paris, 1968.

R. HAASE, *Thermodynamics of irreversible processes*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1969.

A. MUNSTER, *Thermodynamique des processus irréversibles*, Presses Universitaires de France, Paris, 1966.

S.R. De GROOT, P. MAZUR, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1969.

Deux ouvrages plus récents, en langue française, qui incorporent les outils et résultats récents de la physique statistique :

M. Le BELLAC, F. MORTESSAGNE, *Thermodynamique statistique équilibre et hors équilibre*, Dunod, Paris, 2001.

N. POTTIER, *Physique statistique hors d'équilibre*, EDP Sciences, Les Ulis, 2007.

Les ouvrages suivants, en français et en anglais, offrent des point de vues intéressants orientés par des problématiques différentes :

C. VIDAL, G. DEWEL, P. BORCKMANS, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

P. CHARTIER, M. GROSS, K.S. SPIEGLER, *Applications de la thermodynamique du non-équilibre*, Hermann, Paris, 1975.

P. van RYSSELBERGHE, *Thermodynamics of irreversible processes*, Hermann, Paris, 1963.

G. LEBON, D. JOU, J. CASA-VAZQUEZ, *Understanding non-equilibrium thermodynamics*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2008.

S. KJELSTRUP, D. BEDEAUX, *Non-equilibrium thermodynamics of heterogeneous systems*, World Scientific, London, 2008.

On réservera une mention spéciale pour l'un des classiques de la biophysique : A. KATCHALSKY, P.F. CURRAN, *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard University Press, Cambridge, 1975, qui constitue une référence, non seulement pour les biophysiciens, mais aussi pour les physiciens.

Chapitre 5

Machines thermiques et chimiques

<<Salviati. - L'activité constante que vous autres vénitiens déployez dans votre célèbre arsenal est une source inépuisable d'interrogations et de recherches pour l'esprit curieux, spécialement les travaux impliquant la mécanique. Sagredo. - Tout à fait. Moi-même, curieux par nature, je visite souvent ce lieu pour le simple plaisir d'observer.>>

Discorsi e dimostrazioni matematiche..., G. Galilei.

<<Ainsi, les problèmes, y compris les problèmes pratiques, sont toujours théoriques.>>

Unended Quest, K. Popper.

L'énergie, à l'échelle macroscopique, se présente sous deux formes: (i) **cinétique** et (ii) **potentielle**. Cette dualité persiste à l'échelle microscopique où l'agitation thermique relève de la catégorie cinétique et les liaisons, chimiques et physiques, de la catégorie potentielle.

À la différence des systèmes à faible nombre de degrés de liberté, où les transferts et transformations d'énergies cinétique et potentielle peuvent être envisagés avec une efficacité égale à l'unité, les systèmes présentant un grand nombre de degrés de liberté ne permettent pas d'envisager des transferts et transformations efficaces. En effet, énergies cinétiques et potentielles sont **distribuées sur un très grand nombre de degrés de liberté microscopiques** et la collecte de cette énergie, cinétique ou potentielle, suivant un degré de liberté *unique et macroscopique*, c'est-à-dire la production de travail, est **limitée par le déficit d'information** inhérent à la multiplicité des configurations microscopiques en jeu, *pour agir efficacement il faut connaître précisément*, ce qui n'est pas le cas pour les systèmes thermodynamiques.

La mesure du degré d'excitation cinétique est donnée par la température, la mesure du degré d'engagement potentiel est donnée par le potentiel chimique.

Un dispositif convertissant de la chaleur en travail, par prélèvement sur le flux de chaleur d'une source chaude vers une source froide, s'appelle une

machine thermique et les limitations que nous venons de décrire trouvent leur expression quantitative dans la formule du rendement de Carnot.

Un dispositif produisant du travail, à partir d'un flux de particules d'un réservoir à haut potentiel chimique vers un réservoir à bas potentiel chimique, s'appelle une machine chimique et les limitations associées à cette conversion d'énergie potentielle microscopique sont décrites par la formule du rendement de Van't Hoff.

5.1 Machines de Carnot

5.1.1 Cycle de Carnot

L'efficacité des machines de conversion mécanique, (1.6) et (1.9), peut être établie sur la base des principes de conservations de l'énergie et de l'impulsion, ou du moment angulaire. Les efficacités des machines thermiques et chimiques peuvent aussi être étudiées sur la base du principe de conservation de l'énergie, complété par le principe de production d'entropie ; cette production étant supposée minimum pour atteindre le rendement optimal.

Le rendement optimal est associé à un **fonctionnement réversible**, c'est-à-dire extrêmement lent pour éliminer les dissipations par friction et viscosité ; aussi, il correspond de fait à une **puissance nulle**. Les conditions de fonctionnement optimal d'une machine thermique, ou chimique, sont donc incompatibles avec les exigences de la conversion effective d'énergie et l'optimisation est en général contrainte, de façon contradictoire, à la fois par le minimum de dissipation et par la production effective d'une puissance motrice non nulle.

Pour une masse donnée de gaz, le travail de compression pour un gaz froid est plus faible que pour un gaz chaud, toutes choses égales par ailleurs.

Ainsi, si nous comprimons un gaz froid à basse température et si, au contact d'une source de chaleur nous le réchauffons, puis si nous effectuons une détente, nous récupérons plus de travail que nous en avons fourni durant la compression. La phase finale consistant à un retour à l'état thermique et mécanique initial par évacuation de la chaleur prise à la source chaude et non convertie en travail au contact de la source froide. Nous venons de décrire le cycle de Carnot d'un gaz, mais l'utilisation d'un gradient de température entre une source chaude (T_1) et une source froide (T_2) n'est pas restreinte à l'emploi des propriétés thermoélastiques d'un gaz et l'on dénomme **machine de Carnot** toute implémentation d'un cycle d'états permettant la conversion d'énergie entre deux sources de chaleur à des températures différentes et par extension au sein d'un gradient de température. Le cycle ditherme de Carnot général, représenté sur la figure 5.1, est constitué par la suite d'étapes suivantes : un système fermé, au contact d'une source chaude de température T_1 , reçoit une quantité de chaleur Q_1 , il effectue un travail W_1 au sein de son environnement et est isolé thermiquement. Il est ensuite mis en contact avec une source froide de température T_2 et évacue une quantité de chaleur Q_2 vers cette source froide. Enfin, il reçoit un travail W_2 et est isolé afin de

le restituer dans son état initial et d'effectuer un nouveau cycle d'échange de chaleur et de travail.

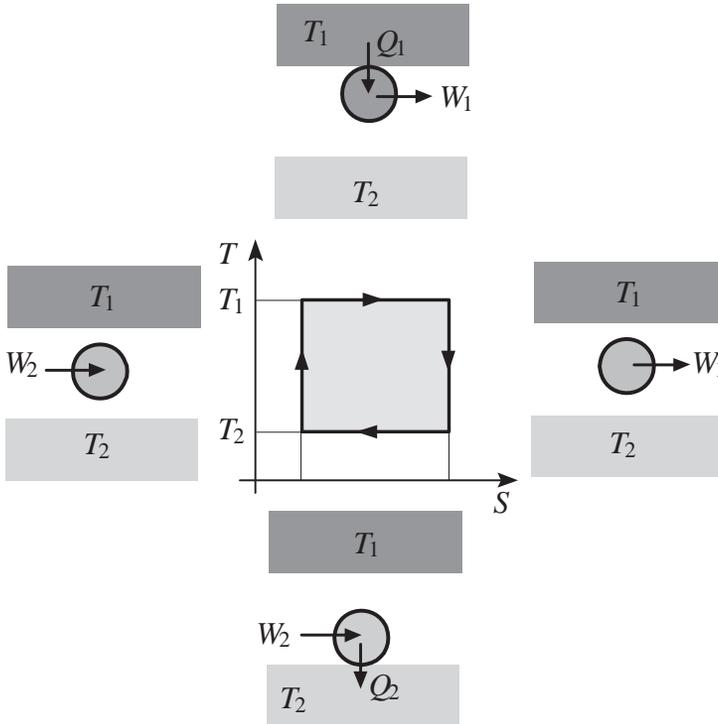


Fig. 5.1 Cycle de Carnot entre une source chaude T_1 et une source froide T_2 .

Sous l'hypothèse de réversibilité des différentes étapes décrites précédemment, le terme de production d'entropie est nul et les bilans d'énergie et d'entropie s'établissent comme suit :

$$\begin{aligned}
 1^{er} \text{ principe} & : \oint dU_i = 0, \quad \oint dU_e = W_2 - W_1 + Q_1 - Q_2 = 0, \\
 2^e \text{ principe} & : \oint dS_i = 0, \quad \oint dS_e = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.
 \end{aligned}$$

5.1.2 Rendement de Carnot

Sous une hypothèse de réversibilité du cycle, le rendement η_{Carnot} (5.1), défini comme le travail reçu par l'environnement du système que divise la chaleur extraite de la source chaude, est égal à :

$$\eta_{Carnot} \equiv \frac{W_1 - W_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.1)$$

Nous avons implicitement supposé le cas d'un moteur convertissant un flux thermique en travail.

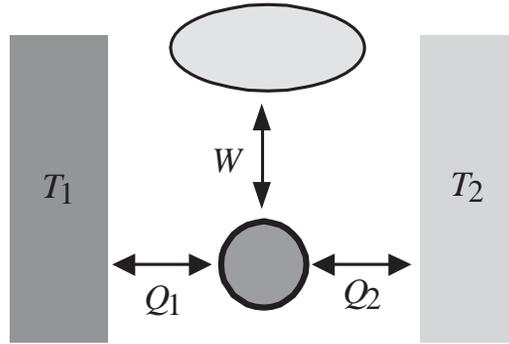


Fig. 5.2 Les trois machines de Carnot, voir tableau (5.2).

Mais, considérant la figure 5.2, le cycle de Carnot d'un système peut être utilisé suivant trois modes :

- les moteurs convertissant de la chaleur en travail;
- les pompes à chaleur convertissant du travail en un flux thermique d'une source froide vers une source chaude dans le but de réchauffer la source chaude;
- et enfin, les machines frigorifiques convertissant du travail en un flux de chaleur d'une source froide vers une source chaude dans le but de refroidir la source froide.

Les caractéristiques et efficacités de ces trois machines dithermes de Carnot sont rappelées dans le tableau (5.2).

	Moteur thermique	Machine frigorifique	Pompe à chaleur
Travail	$W < 0$	$W > 0$	$W > 0$
Chaleur	$Q_1 > 0$	$Q_2 > 0$	$Q_1 < 0$
Efficacité	$ W /Q_1$	Q_2/W	$ Q_1 /W$
η_{Carnot}	$1 - (T_2/T_1)$	$T_2/(T_1 - T_2)$	$T_1/(T_1 - T_2)$

(5.2)

Parmi les convertisseurs, les machines dithermes sont les plus courantes et leur efficacité est en général beaucoup plus faible que la limite de Carnot (5.1), nous analyserons les causes de ces inefficacités dans la suite.

Le diagramme de la figure 5.3 présente les performances de quelques dispositifs de conversion directe et indirecte, basés sur l'extraction d'énergie libre disponible au niveau d'un gradient thermique entre deux réservoirs aux températures T_1 et T_2 .

La source froide étant en général l'environnement, les convertisseurs magnétohydrodynamiques, à haute température, et thermoélectriques, à faible température, occupent des positions originales en termes de performances et seront étudiés dans les chapitres suivants.

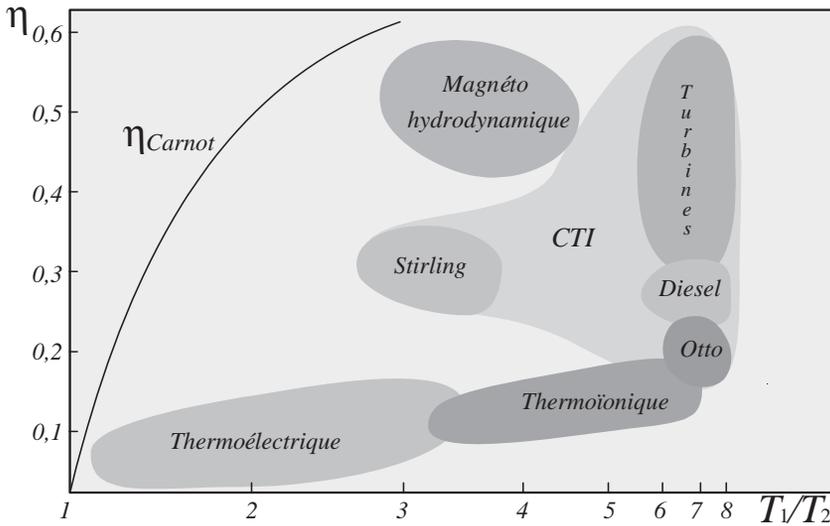


Fig. 5.3 Rendements des machines thermiques réelles, conversions thermiques indirectes (CTI) et directes.

Exercice : Les moteurs utilisant les propriétés thermoélastiques des gaz peuvent opérer suivant différents cycles rappelés par le tableau (5.3).

Cycle	W_{in}/W_{out}	Q_{in}	Q_{out}
<i>Carnot</i>	adiabatique/adiabatique	isotherme	isotherme
<i>Otto/Beau de Rochas</i>	adiabatique/adiabatique	isochore	isochore
<i>Joule/Brayton</i>	adiabatique/adiabatique	isobare	isobare
<i>Stirling</i>	isotherme/isotherme	isochore	isochore
<i>Ericsson</i>	isotherme/isotherme	isobare	isobare
<i>Diesel</i>	adiabatique/adiabatique	isobare	isochore

(5.3)

Pour les cycles de Otto/Beau de Rochas et de Joule/Brayton, représentés sur la figure 5.4, démontrer les formules classiques de l'efficacité :

$$\eta_{Otto} = 1 - \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\frac{C_P - C_V}{C_P}},$$

$$\eta_{Brayton} = 1 - \left(\frac{P_C}{P_B}\right)^{\frac{C_P - C_V}{C_P}}.$$

Expliquer pourquoi le rendement est inférieur au rendement de Carnot associé aux températures maximum et minimum atteintes au cours du cycle.

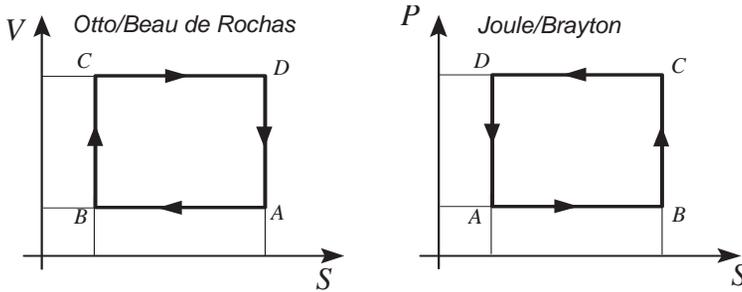


Fig. 5.4 Cycles Otto/Beau de Rochas et Joule/Brayton.

Exercice : Commenter et analyser la nature, les avantages et les limitations des cycles Diesel et Rankine, représentés sur la figure 5.5.

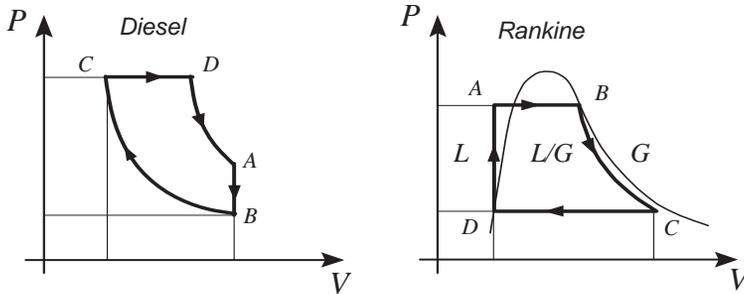


Fig. 5.5 Cycles Diesel et Rankine.

Le cycle Rankine est diphasique, quel avantage y a-t-il à travailler avec le mélange vapeur-liquide ?

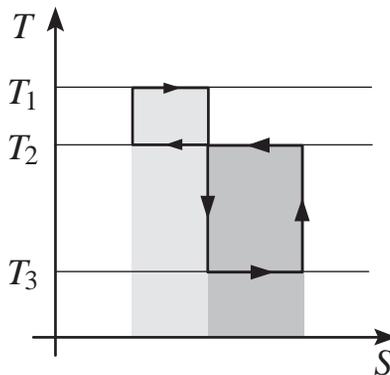


Fig. 5.6 Machine tritherme.

Exercice : Considérons une machine tritherme de Carnot opérant entre trois thermostats de températures respectives $T_1 > T_2 > T_3$. Décrire et analyser un cycle amplificateur de chaleur (figure 5.6) qui, à partir d'un flux de chaleur spontané entre T_1 et T_2 , utilise la fraction d'énergie libre de ce flux

pour induire un flux de chaleur de T_3 vers T_2 tel que la quantité de chaleur extraite de T_3 durant chaque cycle soit supérieure à la quantité de chaleur extraite de T_1 durant chaque cycle, aucun travail n'étant échangé globalement entre la machine tritherme et l'extérieur durant le cycle. Un tel dispositif amplificateur de chaleur est réalisable car, toutes choses égales par ailleurs, la chaleur haute température extraite de T_1 présente un contenu entropique plus faible que celle extraite de T_3 .

5.2 Machines de Van't Hoff

5.2.1 Cycle de Van't Hoff

Le deuxième type de machines classiques permettant la conversion d'énergie est constitué par les **machines de Van't Hoff** qui opèrent entre deux réservoirs de matière, (A, B) et (C, D) , présentant des potentiels chimiques différents.

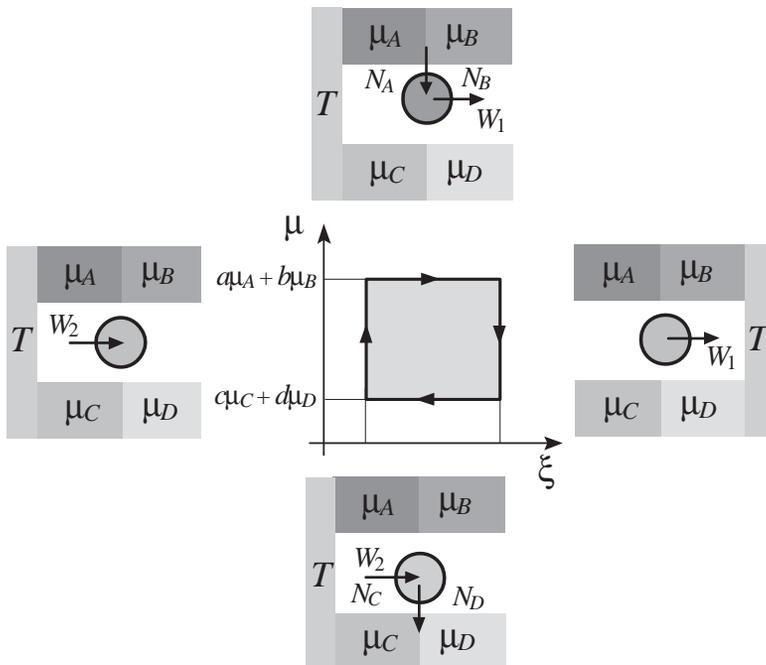


Fig. 5.7 Cycle de Van't Hoff entre réservoirs de particules réactives.

Le cycle extrait (N_A, N_B) à haut potentiel chimique et rejette (N_C, N_D) produits à bas potentiel chimique. Considérons l'équilibre chimique suivant :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \rightarrow \xi \equiv \frac{N_A}{a} = \frac{N_B}{b} = -\frac{N_C}{c} = -\frac{N_D}{d} , \quad (5.4)$$

où ξ est le degré d'avancement de la réaction. Le cycle de Van't Hoff, illustré sur la figure 5.7, associé à cette réaction est constitué par la suite des étapes suivantes : un système ouvert, au contact de réservoirs d'espèces A et B de potentiels chimiques respectifs μ_A et μ_B , reçoit un nombre de moles N_A et N_B , il effectue un travail W_1 au sein de son environnement en étant isolé chimiquement; il est ensuite mis en contact avec des réservoirs d'espèces C et D de potentiels chimiques respectifs μ_C et μ_D et évacue une quantité de moles N_C et N_D dans ce réservoir; enfin, il reçoit un travail W_2 en étant isolé chimiquement afin de le restituer dans son état initial et d'effectuer un nouveau cycle chimique.

Le travail mis en jeu peut être mécanique en phase gazeuse, résultant des différences de pressions partielles des réactifs et produits, ou il peut être électrique, si les espèces sont chargées et si l'affinité chimique ainsi utilisée amène des espèces positives vers des hauts potentiels électriques et des espèces négatives vers de bas potentiels électriques.

Sous l'hypothèse de réversibilité des différentes étapes décrites précédemment, le terme de production d'entropie est nul et les bilans d'énergie et d'entropie s'établissent comme suit :

$$\begin{aligned} 2^e \text{ principe} & : \oint dS_i = 0, \quad \oint dS_e = 0, \\ 1^er \text{ principe} & : \oint dU_i = 0, \quad \oint dU_e = \oint dW + T \oint dS_e + \oint \mu dN = 0. \end{aligned}$$

5.2.2 Rendement de Van't Hoff

Le travail échangé sur un cycle est donc égal à la variation d'enthalpie libre $\Delta G_{aA+bB \rightarrow cC+dD}$ de la réaction ramenée au nombre total de moles associé au cycle ξ (5.4).

$$W_1 - W_2 = \Delta G = \xi (a\mu_A + b\mu_B - c\mu_C - d\mu_D) \quad (5.5)$$

En effet, l'échange de travail est relatif à un couple de variables conjuguées Y et X (*pression/volume* ou *potentiel/charge...*) et l'identité d'Euler permet d'exprimer l'énergie interne : $U = YX + \mu N + TS$; ainsi, l'enthalpie $H = U - YX = \mu N + TS$, et l'enthalpie libre $G = H - TS = \mu N$.

Toutes choses égales par ailleurs, si la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$ était effectuée sans extraction de travail $Y\Delta X$, l'énergie produite le serait entièrement sous forme de chaleur $\Delta Q_{aA+bB \rightarrow cC+dD}$ et définirait la variation d'enthalpie de la réaction $\Delta H_{aA+bB \rightarrow cC+dD}$. L'usage est donc de définir le rendement d'un cycle chimique réversible, à température T constante, le *rendement de Van't Hoff*, par le rapport :

$$\theta_{Van'tHoff} \equiv \frac{W_1 - W_2}{\Delta Q_{aA+bB \rightarrow cC+dD}} = \frac{\Delta G_{aA+bB \rightarrow cC+dD}}{\Delta H_{aA+bB \rightarrow cC+dD}} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (5.6)$$

Pour chaque réaction, les quantités ΔS et ΔH sont données par les tables thermochimiques entropiques et enthalpiques.

La plus courante des machines de Van't Hoff est la pile à combustible, mais les cellules photovoltaïques relèvent aussi de cette catégorie car la génération d'électrons et de trous au niveau de la jonction PN ($e + h \rightleftharpoons \gamma$) constitue un mécanisme réactif d'entretien d'un gradient de potentiel chimique; les générateurs osmotiques sont aussi des machines fonctionnant sur le gradient de salinité, c'est-à-dire le gradient de potentiel chimique, relevant de l'analyse précédente.

Les gradients de potentiel chimique sont en général relaxés par combustion dans une chaudière pour entretenir un gradient de température et opérer une machine thermique, un tel dispositif est particulièrement inefficace quoique fort répandu.

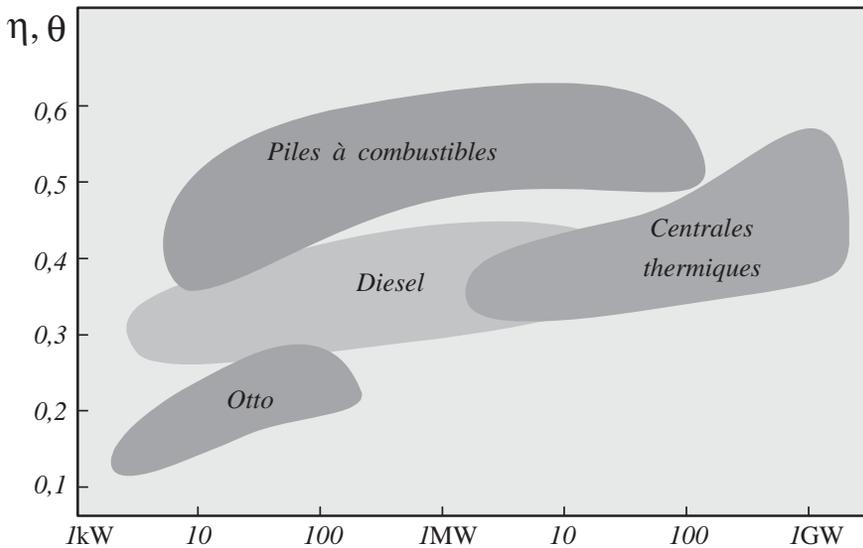


Fig. 5.8 Rendements de Carnot η et de Van't Hoff θ des machines chimiques et thermiques usuelles en fonction de la puissance.

La relaxation du gradient de potentiel chimique pour entretenir directement un gradient de potentiel électrique est nécessairement plus efficace comme le montre le diagramme de la figure 5.8 illustrant le rendement de machines, chimiques et thermiques, entretenues par réactions chimiques. La comparaison et les conditions d'équivalence entre machines thermiques et machines chimiques seront étudiées à la fin de ce chapitre où nous démontrerons la convergence de $\theta_{Van'tHoff}$ vers η_{Carnot} .

5.3 Machines endoréversibles

Les machines thermiques réelles présentent une efficacité inférieure au rendement de Carnot η_{Carnot} (5.1), et les machines chimiques réelles une efficacité inférieure au rendement de Van'tHoff $\theta_{Van'tHoff}$ (5.6). L'analyse des machines réelles, c'est-à-dire dont les rendements sont inférieurs aux rendements idéaux de Carnot et Van't Hoff, révèle un certain nombre de difficultés car peu de résultats généraux sont disponibles en présence de phénomènes irréversibles. Le travail, monotherme, maximum, extractible entre deux états i et f d'un système, est égal à la différence d'énergie libre,

$$W_{i \rightarrow f}|_{réversible} = F_i - F_f, \quad (5.7)$$

pour une transformation réversible entre i et f . Pour les transformations irréversibles, la relation de Jarzinsky (2.63) présente un caractère général mais ne permet pas d'identifier et d'analyser les sources d'irréversibilité :

$$k_B T \log \left\langle \exp -\frac{W_{i \rightarrow f}}{k_B T} \right\rangle \Big|_{irréversible} = F_f - F_i, \quad (5.8)$$

où $\langle \rangle$ indique une moyenne sur tous les chemins $i \rightarrow f$, réversibles et irréversibles. Notons que cette formule permet de définir de façon universelle le rendement associé à une extraction de travail monotherme $W_{i \rightarrow f}^* \in \{W_{i \rightarrow f}\}$:

$$\eta \equiv \frac{-W_{i \rightarrow f}^*}{k_B T \log \left\langle \exp -\frac{W_{i \rightarrow f}}{k_B T} \right\rangle_{\{W_{i \rightarrow f}\}}},$$

si l'ensemble des possibilités d'extraction $\{W_{i \rightarrow f}\}$ est connu.

La théorie des machines thermiques offre une classification phénoménologique des cycles réels opérant entre une source chaude T_1 et une source froide T_2 , cette classification est illustrée sur la figure 5.9.

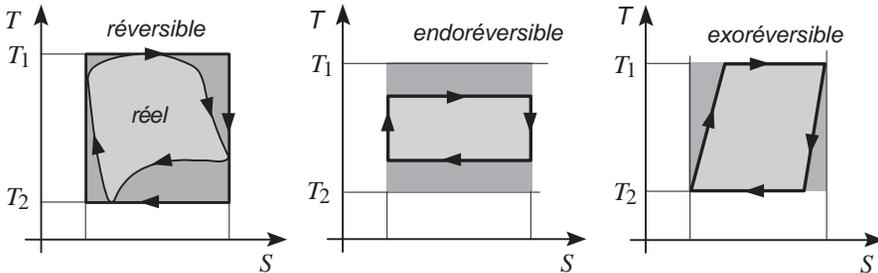


Fig. 5.9 Classification des cycles thermiques non idéaux.

Soit une source chaude de température T_1 , une source froide de température T_2 , et une machine thermique opérant entre ces deux sources. Considérons, sur les diagrammes de la figure 5.9, dans le plan température/entropie, le

cycle de Carnot de surface minimum recouvrant le cycle réel de cette machine ; il est possible de distinguer (i) les cycles endoréversibles où le déficit de travail par rapport à la machine de Carnot correspond aux différences hautes et basses entre les deux cycles et (ii) les cycles exoréversibles où cette différence est localisée à droite et à gauche des isentropiques du cycle de Carnot.

Pour les cycles **endoréversibles**, la source d'irréversibilité est à rechercher dans le fait que la chaleur extraite de la source chaude est utilisée par le moteur à une température inférieure à T_1 et la chaleur rejetée à la source froide à une température supérieure à T_2 . Un modèle de conduction thermique linéaire conduit alors à l'efficacité de Novikov-Curzon-Ahlborn.

Pour les cycles **exoréversibles**, c'est l'utilisation de chemins différents des isentropiques qui est la source d'inefficacité et nous verrons que l'utilisation d'**isodiabatiques** permet d'atteindre le rendement de Carnot par régénération, on parle alors de cycle à régénération.

La définition de ces deux classes formelles de cycles suppose que l'état de la machine peut être représenté à chaque instant par un point du plan température/entropie, ce qui n'est pas le cas en général, les classes endoréversibles et exoréversibles sont donc formelles, mais présentent néanmoins des vertus pratiques pour décrire le comportement des machines réelles.

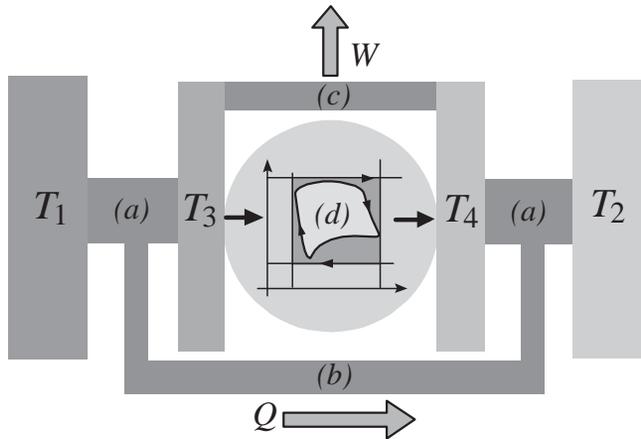


Fig. 5.10 Sources de production d'entropie au sein d'une machine ditherme.

Au-delà de ces deux classes formelles, plus spécifiquement, trois sources d'inefficacité, c'est-à-dire d'irréversibilité, sont à l'œuvre au sein d'une machine ditherme et sont illustrées sur le schéma de la figure 5.10 :

- (a) une partie de la chute de température, entre la source chaude et la source froide, n'est pas disponible car le transfert conductif de chaleur vers la machine nécessite un gradient et la source chaude effectivement couplée au dispositif de conversion présente une température inférieure à la source chaude utilisée ($T_3 < T_1$), le même problème est observable au niveau du rejet de chaleur vers la source froide ($T_4 > T_2$);

- (b) et (c) la masse de la structure du système offre un circuit d'écoulement de la chaleur de la source chaude vers la source froide sans conversion en travail; le transfert par rayonnement, dans une moindre mesure, est aussi responsable de ce court-circuit thermique;

- (d) la friction et la viscosité des parties mécaniques internes, ainsi que la résistivité des parties électriques du dispositif de conversion, sont une source de production d'entropie associée à la dissipation, c'est-à-dire à la dispersion de l'énergie dans les multiples degrés de liberté microscopiques du dispositif ne participant pas à la production de travail.

5.3.1 Machines thermiques endoréversibles

Nous allons évaluer la perte d'efficacité liée : (a) aux différences de températures des sources chaude et froide effectives, et (d) à la friction. Considérons une machine ditherme, suivant le diagramme de la figure 5.11, dont la température de la source chaude est T_1 et la température de la source froide T_2 .

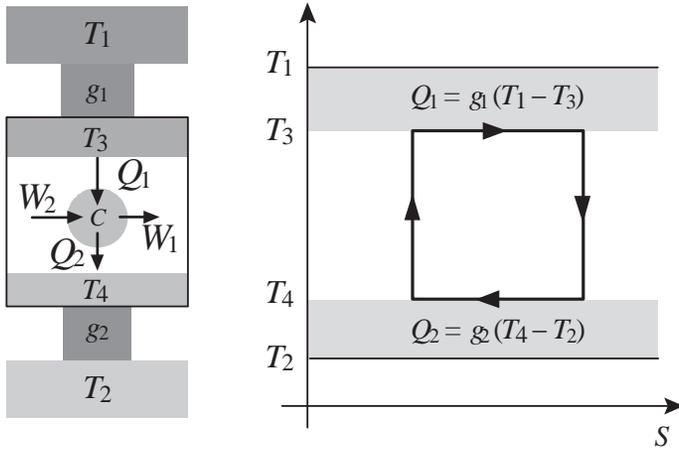


Fig. 5.11 Cycle thermique endoréversible.

Le transfert de chaleur vers la machine et hors de la machine est de nature diffusif et les quantités de chaleur reçue Q_1 , puis évacuée Q_2 , durant un cycle sont données respectivement par :

$$Q_1|_{cycle} = g_1 (T_1 - T_3) , \quad (5.9)$$

$$Q_2|_{cycle} = g_2 (T_4 - T_2) , \quad (5.10)$$

où g_1 et g_2 sont les conductances thermiques conformément à la loi de Newton. La machine opère donc entre une source chaude de température T_3 plus froide que la source chaude de référence et une source froide de température T_4 plus chaude que la source froide de référence.

Le rendement de Carnot réel η est donc inférieur au rendement de Carnot idéal η_{Carnot} de la machine opérant entre les deux températures extrêmes

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1} > \eta = 1 - \frac{T_4}{T_3} . \quad (5.11)$$

Le deuxième principe de la thermodynamique, sous une hypothèse de réversibilité de la machine ditherme effective (T_3, T_4) , permet d'exprimer une première relation entre les quatre températures,

$$\oint_{Carnot} dS_e = 0 \rightarrow g_1 \frac{(T_1 - T_3)}{T_3} = g_2 \frac{(T_4 - T_2)}{T_4} . \quad (5.12)$$

Une deuxième relation est donnée par la définition : $\eta \equiv 1 - T_4/T_3$.

L'élimination des deux températures intermédiaires (T_3, T_4) , $T_3 = g(T_1 + T_2/(1 - \eta))$ et $T_4 = g((1 - \eta)T_1 + T_2)$, entre ces deux équations conduit à l'expression de la quantité de chaleur extraite de la source chaude Q_1 en fonction du rendement réel η , de la conduction effective g : $1/g \equiv 1/g_1 + 1/g_2$ et des températures nominales des sources :

$$Q_1 = g \frac{T_1 - T_2 - \eta T_1}{1 - \eta} \rightarrow W_1 - W_2 = \eta g \frac{T_1 - T_2 - \eta T_1}{1 - \eta} . \quad (5.13)$$

Ces deux relations sont représentées sur la figure 5.12.

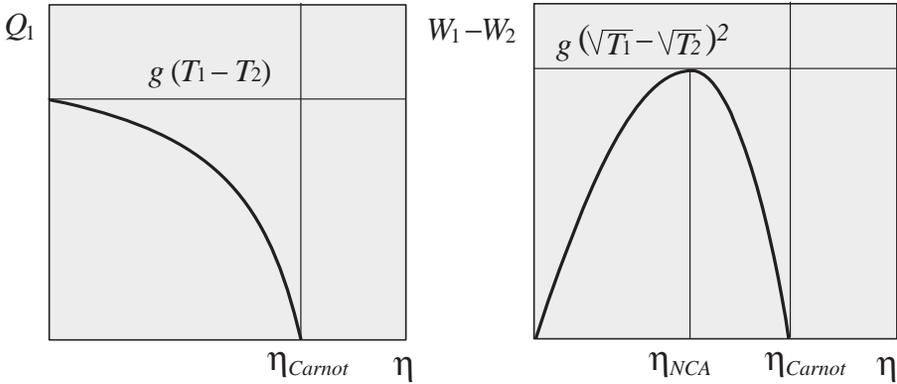


Fig. 5.12 Chaleur et travail en fonction du rendement pour un cycle endoréversible.

Le travail extrait par cycle, $W_1 - W_2$, présente donc un maximum $g(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$ pour une valeur de l'efficacité telle que :

$$\frac{d(W_1 - W_2)}{d\eta} = 0 \rightarrow T_1 \eta^2 - 2T_1 \eta + T_1 - T_2 = 0 . \quad (5.14)$$

Cette valeur est inférieure à l'efficacité de Carnot η_{Carnot} et est appelée efficacité de Novikov-Curzon-Ahlborn : $\eta_{NCA} = 1 - \sqrt{1 - \eta_{Carnot}} = \eta_{Carnot}/2$

+ $\eta_{Carnot}^2/8 + \dots$:

$$\eta_{NCA} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \approx \frac{\eta_{Carnot}}{2}. \quad (5.15)$$

L'efficacité de Novikov-Curzon-Ahlborn, représentée sur la figure 5.13, est le rendement de conversion de puissance maximum d'une machine ditherme dont la seule source d'irréversibilité est constituée par la conduction thermique des réservoirs vers les échangeurs de chaleur de la machine.

La production d'entropie par cycle associée à cette source d'irréversibilité est donnée par la relation :

$$\text{Production d'entropie: } g \frac{(T_1 - T_2 - \eta T_1)^2}{T_1 T_2 (1 - \eta)}, \quad (5.16)$$

et s'annule pour le rendement de Carnot mais ce rendement est atteint à puissance nulle lorsque le flux de chaleur s'annule.

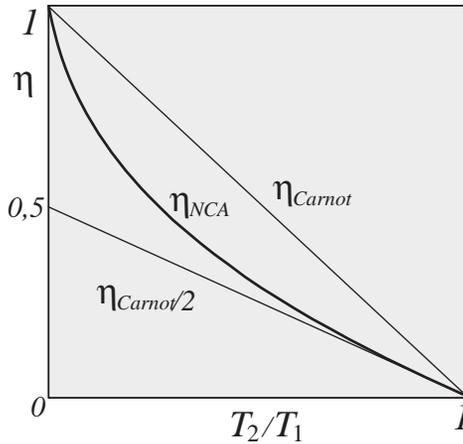


Fig. 5.13 Rendement de Novikov-Curzon-Ahlborn en fonction du rapport T_2/T_1 .

La friction des pièces mécaniques, au sein même de la machine, est une deuxième source d'inefficacité; considérons un dispositif mécanique imparfait dont les cycles dans le plan $[P, V]$ présentent un phénomène d'hystérésis, représenté sur la figure 5.14, associé à une force de friction interne $\mathbf{F} = -K\mathbf{v}$ proportionnelle à la vitesse du mouvement relatif des pièces mécaniques telle que le piston de surface A assurant la compression et la détente. L'existence d'une force de friction entraîne une différence entre la pression exercée par l'opérateur externe P_e et la pression interne P_i du gaz, cette différence de pression, c'est-à-dire de force, étant simplement la force de friction dont le signe est fonction du sens du déplacement: $P_e A = P_i A - f dx/dt$. La surface

de l'hystérésis mesure le travail ainsi dissipé. Le bilan d'énergie doit prendre en compte le travail de la force de friction $f dx/dt$:

$$dW = -PdV - f \frac{dx}{dt} dx \rightarrow W = \oint dW = Q_1 - Q_2 - f \oint \frac{dx}{dt} dx . \quad (5.17)$$

Si L/τ mesure la vitesse caractéristique du piston en mouvement, le travail échangé sur un cycle est donné par : $W = Q_1 - Q_2 - fL^2/\tau$, et la puissance moyenne par l'expression du bilan :

$$\frac{W}{\tau} = \frac{Q_1 - Q_2}{\tau} - f \frac{L^2}{\tau^2} \rightarrow \tau^* = \frac{2fL^2}{Q_1 - Q_2} . \quad (5.18)$$

Cette puissance présente un maximum pour une durée de cycle τ^* et le rendement maximum ainsi obtenu,

$$\eta_H = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} - f \frac{L^2}{\tau^* Q_1} = \frac{\eta_{Carnot}}{2} , \quad (5.19)$$

est égal à la moitié du rendement de Carnot, comme dans le cas limite endoréversible (5.15) précédent.

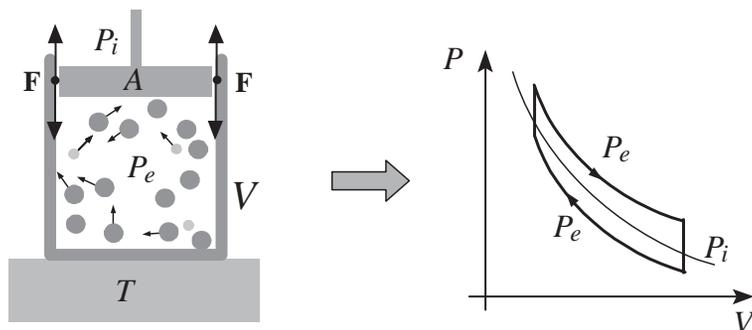


Fig. 5.14 Production d'entropie par friction, hystérésis pression/volume.

5.3.2 Cycle exoréversible à régénération

Le défaut majeur des cycles de Carnot à gaz chaud est essentiellement dû aux très grands taux de compression nécessaires pour obtenir une puissance significative. En effet, les pentes des isothermes et des isentropiques pour un gaz parfait :

$$\text{Isotherme} : \frac{dP}{P} = -\frac{dV}{V} , \quad (5.20)$$

$$\text{Isentropique} : \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} , \quad (5.21)$$

ne se distinguent que par un facteur γ voisin de l'unité, aussi l'aire délimitée par un cycle de deux isothermes (T_1, T_2) et deux isentropiques (S_1, S_2) est

extrêmement petite sur un diagramme de Clapeyron, représenté sur la figure 5.15, et cette aire est précisément le travail moteur pour un cycle.

Un moyen de lever cette difficulté est de fermer un cycle construit sur deux isothermes par deux courbes dites isodiabatiques et non par deux isentropiques. Par définition, *les isodiabatiques sont une famille de chemins dans le plan $[P, V]$ telle que, entre deux températures T_1 et T_2 données, la quantité de chaleur appelée ou rejetée suivant l'un de ces chemins est indépendante du chemin suivi.*

Ainsi peut-on concevoir des cycles de grandes surfaces composées de deux isothermes et de deux isodiabatiques et utiliser un système de stockage temporaire de la chaleur, évacuée suivant la première isodiabatique, permettant de la restituer pour parcourir la deuxième. L'efficacité de Carnot est alors accessible si aucune source de dissipation n'est à l'œuvre ; ce principe est celui de la **régénération de la chaleur** entre deux branches isodiabatiques du cycle.

Le dispositif associé est un régénérateur et ce type de cycle avec régénération est appelé cycle de Stirling. Considérons un gaz parfait dont les chaleurs spécifiques, C_V et C_P , sont constantes. L'expression générale de la chaleur dQ associée à des variations infinitésimales de pression et volume est donnée par : $dQ = \lambda dP + \mu dV$. Pour le gaz parfait à chaleur spécifique constante : $\lambda = TC_V/P$ et $\mu = TC_P/V$.

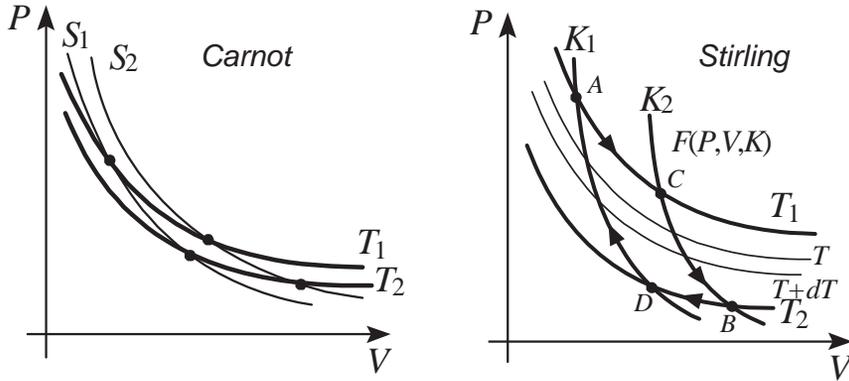


Fig. 5.15 Cycles pression-volume de Carnot et Stirling.

Ainsi, si nous considérons les expressions de la chaleur échangée suivant deux isodiabatiques, K_1 et K_2 sur la figure 5.15, entre deux températures T et $T + dT$, nous obtenons :

$$dQ_{T \rightarrow T+dT} = TC_V \frac{dP}{P} + TC_P \frac{dV}{V}, \quad (5.22)$$

$$dQ'_{T \rightarrow T+dT} = TC_V \frac{dP'}{P'} + TC_P \frac{dV'}{V'}, \quad (5.23)$$

et l'hypothèse d'isodiabaticité se traduit par la relation :

$$\text{Isodiabatique} : C_V \left(\frac{dP}{P} - \frac{dP'}{P'} \right) = C_P \left(\frac{dV'}{V'} - \frac{dV}{V} \right) . \quad (5.24)$$

Or, pour la même variation dT suivant les deux courbes K_1 et K_2 , l'équation d'état du gaz parfait implique

$$\text{Équation d'état} : \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dV'}{V'} + \frac{dP'}{P'} . \quad (5.25)$$

Les capacités calorifiques à volume constant et à pression constante étant différentes $C_V \neq C_P$:

$$\frac{dP}{P} = \frac{dP'}{P'} , \quad (5.26)$$

$$\frac{dV'}{V'} = \frac{dV}{V} , \quad (5.27)$$

l'intégration de ces deux relations différentielles conduit aux relations : $P = KP'$ et $KV = V'$. Si nous exprimons une courbe de référence d'une famille d'isodiabatiques par la relation $F(P, V) = 0$, l'équation des autres isodiabatiques est donc donnée par une relation du type :

$$\text{Isodiabatiques} : \overline{\overline{F \left(\frac{P}{K}, KV \right) = 0}} . \quad (5.28)$$

où K est une constante repérant l'isodiabatique au sein de cette famille ainsi identifiée et définie par son élément de référence $F(P, V) = 0$. En particulier, les isochores (Stirling) et les isobares (Ericsson) sont des isodiabatiques pour le gaz parfait et sont illustrées sur la figure 5.16.

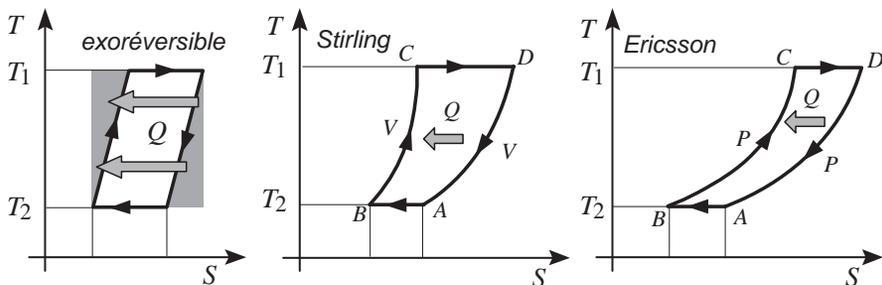


Fig. 5.16 Cycles température-entropie de Stirling et Ericsson.

L'existence des isodiabatiques étant prouvée, le principe des cycles régénérés est donc applicable ; mais, la mise au point d'un dispositif de régénération de faible inertie thermique et présentant une isolation thermique conséquente par rapport au reste du dispositif constitue l'une des difficultés majeures pour atteindre le rendement optimal de Carnot suivant cette voie.

5.3.3 Machines chimiques endoréversibles

La dynamique d'une machine chimique peut être représentée dans le plan potentiel chimique μ /degré d'avancement de la réaction ξ illustré sur la figure 5.17. Le cycle parfait de Van't Hoff correspond à un rectangle dans ce plan et les inefficacités peuvent aussi être classifiées suivant le schéma endoréversible/exoréversible.

Par exemple, pour une pile à combustible, la surtension de concentration correspond aux pertes endoréversibles de potentiel chimique et la surtension d'activation relève à la fois des catégories endoréversible et exoréversible.

Nous allons considérer le cas d'une surtension de concentration, c'est-à-dire l'inefficacité, de nature endoréversible, représentée sur la figure 5.18, liée au fait que les réactifs subissent une chute de potentiel chimique avant la réaction et les produits de réaction sont rejetés à un potentiel plus haut que celui des produits finaux, ces chutes de potentiel chimique étant associées au transport diffusif de matière vers la zone de réaction depuis les réservoirs de particules.

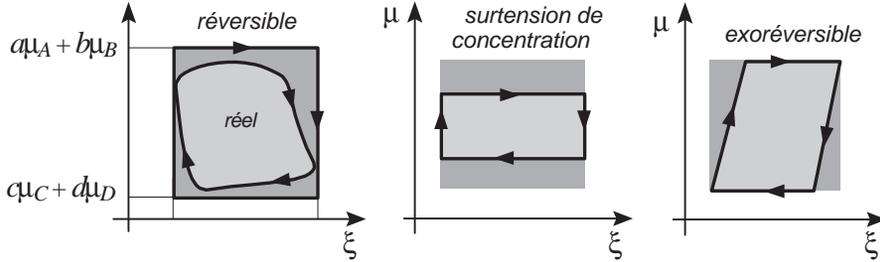


Fig. 5.17 Classification des cycles chimiques non idéaux.

Ainsi le rendement de conversion θ est inférieur au rendement de Van't Hoff $\theta_{Van'tHoff}$ (5.6)

$$\theta_{Van'tHoff} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\Delta H} > \theta = \frac{\mu_3 - \mu_4}{\Delta H} . \quad (5.29)$$

La conservation de la masse pour un cycle (figure 5.18) est éventuellement modifiée par une stœchiométrie complexe, nous simplifierons donc l'analyse comme suit.

Chaque prélèvement de $N_1 = N$ moles de réactifs pour un cycle est accompagné par un rejet de $N_2 = N$ moles de produits et ces flux de matière sont de nature diffusive c'est-à-dire proportionnels à la différence de potentiel chimique :

$$N_1|_{cycle} = D_1 (\mu_1 - \mu_3) = N_2|_{cycle} = D_2 (\mu_4 - \mu_2) . \quad (5.30)$$

Le travail ainsi extrait durant un cycle W est égal à :

$$W = N_1 \mu_3 - N_2 \mu_4 = N (\mu_3 - \mu_4) = N \left(\mu_1 - \frac{N}{D_1} - \mu_2 - \frac{N}{D_2} \right) . \quad (5.31)$$

Introduisons la diffusion effective D : $1/D \equiv 1/D_1 + 1/D_2$ telle que :

$$W = W_1 - W_2 = N \left(\mu_1 - \mu_2 - \frac{N}{D} \right). \quad (5.32)$$

Recherchons le flux N permettant d'obtenir un travail maximum :

$$\frac{dW}{dN} = 0 \rightarrow N^* = D \frac{\mu_1 - \mu_2}{2} \rightarrow W^* = D \frac{(\mu_1 - \mu_2)^2}{4}. \quad (5.33)$$

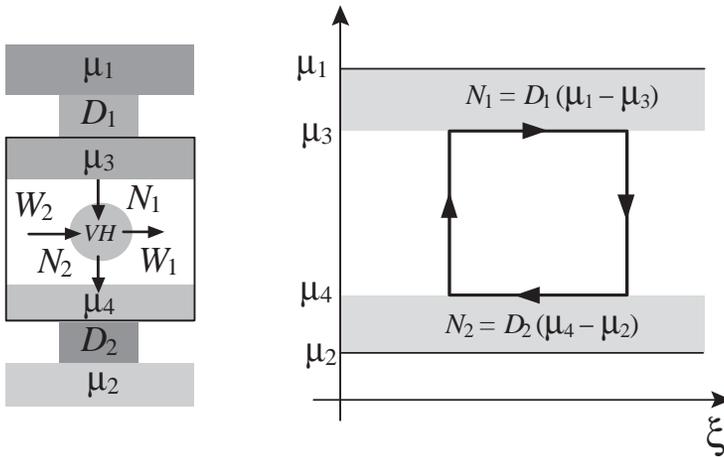


Fig. 5.18 Cycle chimique endoréversible.

Ainsi le rendement endoréversible optimum pour les machines chimiques est égal à la moitié du rendement de Van't Hoff.

$$\text{Rendement endoréversible chimique : } \theta_{opt} \equiv \frac{W^*}{N^* \Delta H} = \frac{\theta_{Van'tHoff}}{2}. \quad (5.34)$$

Sans établir de classe d'universalité, nous avons néanmoins identifié **un facteur un demi entre les rendements idéaux et les rendements optimaux** sous contraintes réelles. Cette règle se vérifie lors de l'analyse spécifique des systèmes réels, qu'ils soient thermiques ou chimiques.

5.4 Cycles chimique et thermique équivalents

Pour conclure ce chapitre, il est nécessaire d'établir une comparaison entre machines thermiques et machines chimiques. Une telle comparaison est possible suivant l'expérience suivante illustrée sur la figure 5.19.

Considérons des réactifs A et B présentant une réaction exothermique vers C et D : $A + B \rightarrow C + D + \Delta H$.

Deux possibilités peuvent alors être considérées pour construire un moteur :

- (i) une machine chimique de Van't Hoff (VH) à la température T , rejetant la quantité de chaleur Q_1 et fournissant le travail W_1 ;
- (ii) une machine thermique de Carnot (C) dont le cycle est entretenu entre une source chaude maintenue à la température T^* , constituée par une chaudière chauffée par la réaction exothermique $A + B \rightarrow C + D$, et une source froide à la température T .

À chaque cycle, la quantité de chaleur Q_2 est extraite de la source chaude et Q est rejetée vers la source froide permettant la fourniture d'un travail W_2 à l'environnement extérieur.

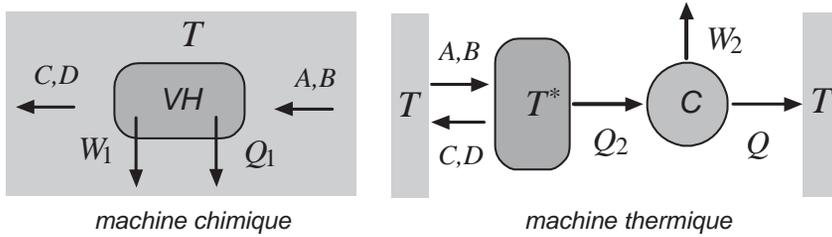


Fig. 5.19 Machines chimique et thermique équivalentes.

Pour la machine chimique de Van't Hoff, suivant les deux principes, nous avons les bilans suivants :

$$\Delta H|_{VH} = Q_1 + W_1, \quad (5.35)$$

$$\Delta S|_{VH} = \frac{Q_1}{T}. \quad (5.36)$$

Pour la machine thermique de Carnot, suivant les deux principes, nous avons les bilans suivants :

$$\Delta S|_C = \frac{Q_2}{T^*} + \frac{Q}{T} = 0, \quad (5.37)$$

$$\Delta U|_C = W_2 + Q + Q_2 = 0. \quad (5.38)$$

La chaudière à la température T^* est alimentée en combustible A et B à la température T et les cendres C et D en sont extraites aussi à T . Cette chaudière étant parfaite et les opérations réversibles, uniquement la chaleur Q_2 , sans aucun travail, est impliquée dans un cycle, ainsi la variation du potentiel de Massieu-Planck (2.30) $G^* = H(T) - T^*S(T)$ est nulle

$$\Delta G^* = 0 \rightarrow T^*(T) \equiv \frac{\Delta H(T)}{\Delta S(T)}. \quad (5.39)$$

Les rendements de Van't Hoff et Carnot sont définis par :

$$\theta_{Van'tHoff} \equiv \frac{W_1}{Q_1 + W_1} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}, \quad (5.40)$$

$$\eta_{Carnot} \equiv \frac{-W_2}{Q_2} = 1 - \frac{T}{T^*} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}, \quad (5.41)$$

et sont donc égaux.

$$\theta_{Van'tHoff}(T) = \eta_{Carnot}(T, T^*) \quad (5.42)$$

Dans un monde parfait, les deux méthodes pour relaxer un gradient de potentiel chimique, chimique et thermique, présentent donc des efficacités de conversion similaires. La chaleur étant plus difficile à transporter et à manipuler que les espèces chimiques, il n'est pas surprenant que les machines chimiques réelles présentent un meilleur rendement que les machines thermiques réelles pour des conditions d'entretien et d'environnement semblables (figure 5.8).

Machines chimiques et thermiques ne constituent pas des catégories absolues mais des points de vue opérationnels d'analyse.

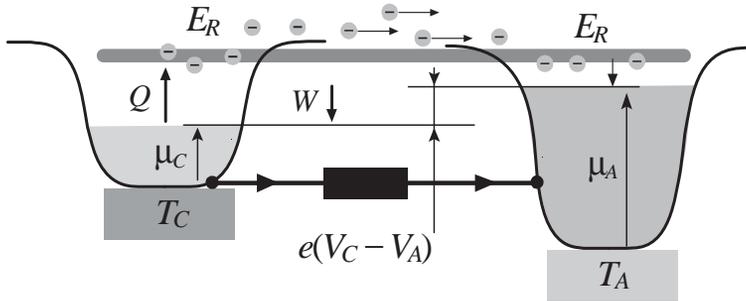


Fig. 5.20 Générateur thermochimique analysé comme machine chimique et comme machine thermique.

Considérons par exemple, sur la figure 5.20, une machine constituée de deux réservoirs de fermions chargés et neutralisés de potentiel chimique μ_A et μ_C , et de température T_A et T_C . L'extraction de travail étant associé à un échange de particules, de C vers A , sous différence de potentiel chimique, cette machine est donc chimique. Mais, une différence de température étant aussi présente entre les réservoirs, elle peut être catégorisée avec les machines thermiques. Analysons plus en détail son fonctionnement, afin d'assurer la réversibilité, supposons l'échange de particule isentropique, ce qui implique (3.19) de préserver les populations relatives, P_C et P_A (2.65), des réservoirs C et A et n'est possible que pour une énergie E_R telle que $P_C(E_R, T_C) = P_A(E_R, T_A)$:

$$\text{Isentropique : } \frac{1}{\exp\left(\frac{E_R - \mu_C}{k_B T_C}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_R - \mu_A}{k_B T_A}\right) + 1} . \quad (5.43)$$

Cette condition peut être rendue opérationnelle en construisant un filtre d'énergie sélectionnant les fermions d'énergie E_R tel que $(E_R - \mu_C) T_A = (E_R - \mu_A) T_C$.

En régime stationnaire, cette machine développe une différence de potentiel électrique $V_C - V_A$ dont le produit avec le courant de particules définit la puissance motrice. Les bilans de travail ΔG et chaleur ΔH associés à l'échange d'une particule $C \rightarrow A$, échange qui peut être aussi considéré comme une réaction, sont donnés par :

$$\text{Travail} \quad : \quad \Delta G = e(V_C - V_A) = \mu_A - \mu_C, \quad (5.44)$$

$$\text{Chaleur} \quad : \quad \Delta H = E_R - \mu_C. \quad (5.45)$$

Les rendements de Van't Hoff et Carnot sont égaux à :

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_A}{T_C}, \quad (5.46)$$

$$\theta_{\text{Van'tHoff}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\mu_A - \mu_C}{E_R - \mu_C}. \quad (5.47)$$

La condition d'isentropyie (5.43) de l'échange de fermions permet d'éliminer le potentiel chimique au profit de la température :

$$\frac{E_R - \mu_C}{E_R - \mu_A} = \frac{T_C}{T_A} \rightarrow \theta_{\text{Van'tHoff}} = \frac{(E_R - \mu_C) - (E_R - \mu_A)}{E_R - \mu_C} = \eta_{\text{Carnot}}, \quad (5.48)$$

et nous retrouvons ainsi le rendement de Carnot, comme dans le cas précédent.

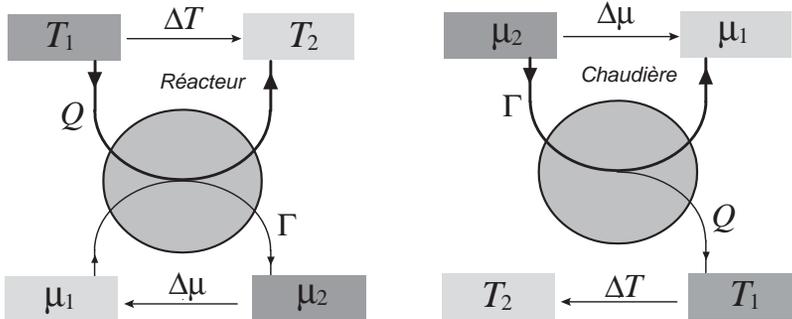


Fig. 5.21 Schémas de principes des réacteurs chimiques et chaudières.

La convergence entre les deux définitions de l'efficacité n'est pas fortuite et cette convergence, entre le modèle thermochimique et le modèle markovien d'échange entre deux niveaux, prouve que quelle que soit la nature du modèle, il n'y a qu'une efficacité idéale, le rapport du travail maximal sur la chaleur mise en jeu pour l'extraction de ce travail, que cette chaleur soit une chaleur de réaction, ou une chaleur sensible, ou une chaleur latente.

Notons, pour conclure, que la machine représentée sur la figure 5.20, n'est ni une machine de Carnot, ni une machine de Van't Hoff, mais un convertisseur thermochimique, un réacteur au sens du génie chimique, transformant

un gradient de température en un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire l'opposé d'une chaudière, ces deux types de machines intermédiaires sont illustrés sur la figure 5.21.

Dans le réacteur, illustré sur la figure 5.21, $T_1 > T_2$ et $\mu_1 < \mu_2$, un écoulement de chaleur, Q , suivant une chute de température ΔT , est utilisé pour produire de l'entropie (satisfaire le second principe) et entraîner et activer un flux d'espèces chimiques, Γ , contre une chute de potentiel chimique $\Delta\mu$; créant ainsi de l'ordre moléculaire, par changement de configurations moléculaires, s'il y a réaction, ou par simple concentration spatiale. Le premier cas correspond au terme $\mu_0(T)$ de la relation (2.82) et le deuxième au terme $k_B T \log N/V$ de la relation (2.82). Dans la chaudière, illustrée sur la figure 5.21, $T_1 > T_2$ et $\mu_1 < \mu_2$, une réaction, Γ , suivant une chute de potentiel chimique $\Delta\mu$, est utilisée pour entretenir un gradient de température entre l'environnement et la chaudière. La chaleur Q n'est pas puisée au sein de l'environnement à la température T_1 , mais résulte du confinement de la chaleur de réaction. Si nous considérons un flux de chaleur Q de T_2 vers T_1 , le dispositif schématisé n'est plus une chaudière, mais un réfrigérateur à adsorption.

■ Références bibliographiques

La théorie des machines thermiques est présentée du point de vue du physicien dans :

Y. ROCARD, *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1952.

G. BRUHAT, *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1967.

Les traités de thermochimie sont nombreux, on conseillera :

H. LEMARCHAND, F. GUYOT, L. JOUSSET, L. JULLIEN, *Thermodynamique de la Chimie*, Hermann, Paris, 1999.

De nombreux ouvrages sont consacrés à la thermodynamique des machines, mais ils présentent souvent un caractère technique, les trois monographies suivantes sont, relativement, orientées vers la physique :

R. VICHNIEVSKY, *Thermodynamique appliquée aux machines*, Masson, Paris, 1967.

I. MÜLLER, W.H. MÜLLER, *Fundamentals of thermodynamics and applications*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2009.

V. KIRILIN, V. SYTCHEV, A. SHEINDLIN, *Thermodynamique technique*, Mir, Moscou, 1976.

Chapitre 6

Conversion magnétohydrodynamique

<<Die mathematische Naturwissenschaft ist eine wundervolle Technik, um Induktionen von einer Leistungsfähigkeit, von einer Wahrscheinlichkeit, Genauigkeit, Berechenbarkeit zu machen, die früher nicht einmal geahnt werden konnten.>>

Die Krisis des Europäischen Menschentums und die Philosophie, E. Husserl. Susanna. - Ed hai coraggio di trattar scherzando un negozio si serio?

6.1 Conversion électrohydrodynamique

Les convertisseurs électro/magnéto-hydrodynamiques (EHD/MHD) permettent d'illustrer les principes mis en œuvre au sein d'un système de conversion directe d'énergie, en particulier l'utilisation de l'énergie libre pour la séparation et la collecte des charges.

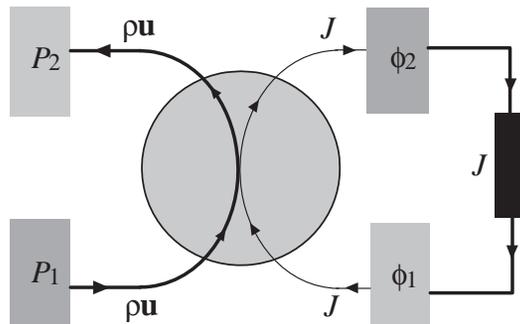


Fig. 6.1 Convertisseurs pression/potentiel électrique, MHD et EHD.

Au-delà de cet aspect pédagogique, les générateurs MHD offrent aussi un potentiel unique d'extraction d'enthalpie à haute température d'efficacité

élevée. Pour préparer leur étude, nous commencerons par décrire les générateurs EHD dont le potentiel technique est beaucoup plus limité, mais le fonctionnement plus simple.

Au sein d'un générateur EHD, représenté sur la figure 6.1, un écoulement gazeux neutre, de vitesse \mathbf{u} , entraîne une population ionique, par friction collisionnelle, contre une chute de potentiel $\phi_2 - \phi_1 > 0$; construisant ainsi un schéma de génération électrique simple: à l'intérieur du générateur, les charges remontent le potentiel par couplage à l'écoulement gazeux neutre et à l'extérieur le courant de charges J s'établit suivant la chute de potentiel au sein d'un récepteur de puissance.

Considérons deux réservoirs de pressions, de pressions respectives $P_1 > P_2$. La différence de pressions entre ces deux réservoirs peut être relaxée par un écoulement des hautes pressions vers les basses pressions, l'énergie cinétique d'un tel écoulement peut être convertie en énergie électrique à travers l'utilisation d'une turbine et d'une génératrice électrique; mais, un système, plus simple, de conversion électrohydrodynamique directe peut aussi être envisagé.

6.1.1 Modèle de Townsend des décharges

Considérons le schéma de la figure 6.2, dans ce générateur électrohydrodynamique, l'écoulement de vitesse \mathbf{u} , entre les réservoirs de pressions P_1 et P_2 , traverse une décharge électrique (D), c'est-à-dire un gaz faiblement ionisé. Les ions et électrons de la décharge sont continuellement produits à travers le mécanisme d'ionisation par impact électronique que nous étudierons dans la suite et sont continuellement entraînés vers une grille métallique G où les électrons sont immédiatement cédés au métal et l'écoulement devient ainsi un écoulement purement ionique de charge positive.

Le courant ionique entre la grille G et la cathode C , de nature convective, est moteur relativement au circuit électrique extérieur, ce circuit est fermé à l'extérieur du générateur sur une charge parcourue par un courant électronique récepteur de la puissance électrique ainsi produite. L'analyse d'un tel schéma de conversion nécessite, dans un premier temps: (i) l'évaluation des conditions de production d'une population ionique significative au sein de la décharge électrique amont (D), (ii) ainsi que la spécification de la tension maximale entre la grille G et la cathode C afin que l'espace inter-électrode ne soit pas sujet à un claquage, c'est-à-dire à une ionisation massive due au champ de charge d'espace ionique \mathbf{E} .

Ces deux problèmes n'en forment en fait qu'un: le problème de la tension critique d'amorçage d'une décharge électrique dans un gaz entre deux électrodes planes; ce problème, très général, peut être modélisé à l'aide des deux coefficients de Townsend, α et γ que nous définirons, et la loi de Paschen offre une réponse, simple et conforme à l'expérience, à cette question.

Notons l'existence d'une deuxième classe de générateurs opérant aussi suivant le principe de la génération de tension par entraînement mécanique de charges, les **générateurs électrocinétiques**; la séparation de charges est

ici obtenue à travers le phénomène de polarisation d'une solution électrolytique au voisinage d'une paroi et l'apparition d'une chute de potentiel dans la direction perpendiculaire à cette paroi. Un écoulement peut alors être généré par différence de pressions, puis une fraction de l'énergie libre ainsi disponible au sein de ce déséquilibre convertie en une tension électrique, la tension d'écoulement, en balayant la zone non neutre au voisinage de la paroi. Ce type de générateur est actuellement l'objet de recherches actives dans le domaine de la microfluidique.

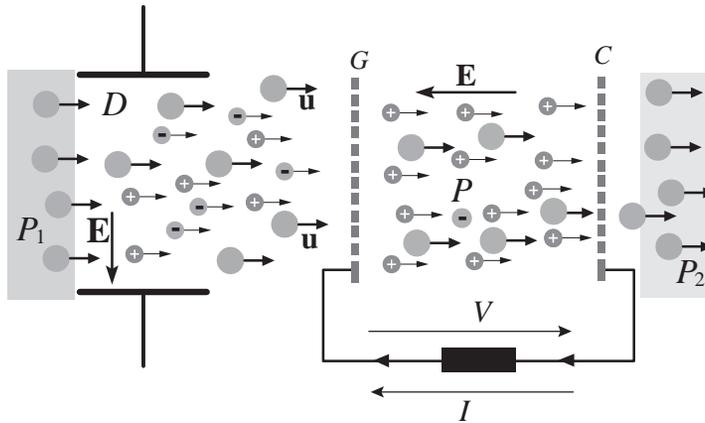


Fig. 6.2 Écoulement et chute de potentiel dans un convertisseur EHD.

Le phénomène d'ionisation non thermique, par impact électronique, est caractérisé par un coefficient : le premier coefficient de Townsend, $\alpha(E, P)$, défini comme *le nombre moyen de paires électron-ion créées, par unité de longueur, par un électron soumis au champ électrique E sous une pression de gaz neutre P .*

$$\text{Coef. de Townsend: } \alpha \equiv \frac{[\text{Nombre d'ionisations par unité de longueur}]}{[\text{Nombre d'électrons}]} \quad (6.1)$$

Le premier coefficient de Townsend décrit donc la génération d'une avalanche électronique élémentaire illustrée sur la figure 6.3 : 1 électron \rightarrow 2 électrons \rightarrow 4 électrons \rightarrow 8 électrons \rightarrow Un modèle de libre parcours moyen permet d'évaluer ce premier coefficient d'ionisation comme suit. Un électron pourra ioniser un atome si son énergie cinétique est supérieure à l'énergie d'ionisation I du gaz neutre de pression P . L'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-ion est fournie par l'accélération des électrons libres due au champ électrique car la température des particules neutres est de l'ordre de $1/40$ eV et I de l'ordre de 20 eV. Entre deux collisions, un électron, de charge e , parcourant une distance x , doit acquérir une énergie I , la condition d'ionisation est donc : $eEx > I$.

La dynamique de l'électron est constituée par une série de mouvements libres interrompus par des collisions : libre parcours/collision/libre parcours/

collision/libre parcours/... (figure 1.24). Introduisons une loi de probabilité décrivant la probabilité pour qu'un libre parcours ait une longueur x , appelons cette probabilité $p(x)$. Sur un parcours infinitésimal dx , la probabilité de collision est proportionnelle à dx et la probabilité de non-collision, correspondant à l'événement complémentaire, est donc donnée par 1 moins cette probabilité de collision; en effet, il n'y a que deux possibilités: collision ou libre parcours. Indépendamment de toute considération dynamique sur la nature exacte des collisions, $p(x)$ vérifie donc: $p(dx) = 1 - dx/\lambda$ où λ est le libre parcours moyen. La probabilité d'un libre parcours sans collision de longueur $dx_1 + dx_2 + dx_3$ est donnée par le produit $p(dx_1)p(dx_2)p(dx_3)$ car les différentes sections de ce libre parcours constituent des événements indépendants, c'est une hypothèse markovienne, $p(dx_1 + dx_2 + dx_3) = (1 - dx_1/\lambda)(1 - dx_2/\lambda)(1 - dx_3/\lambda)$. Considérons maintenant une distance finie x , décomposons la en une somme de S segments infinitésimaux de longueurs dx tels que $x = Sdx$.

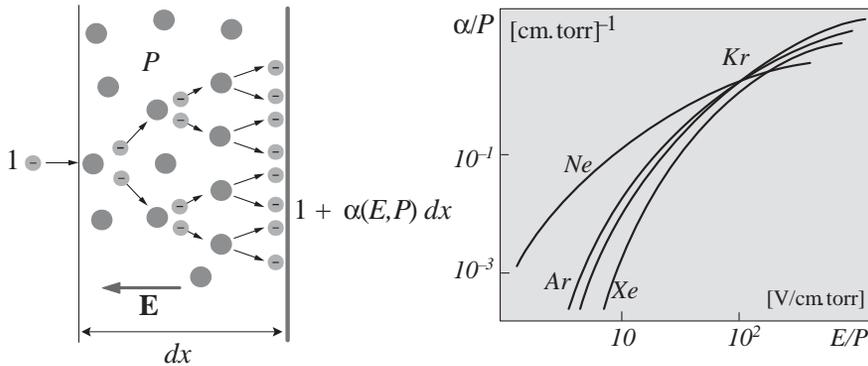


Fig. 6.3 Avalanche électronique et coefficient α pour les gaz rares

Les arguments précédents permettent alors d'établir la loi de probabilité des libres parcours,

$$p(x) = \left[1 - \frac{x}{S\lambda}\right]^S \xrightarrow{S \rightarrow +\infty} \exp\left[-\frac{x}{\lambda}\right]. \quad (6.2)$$

Le résultat final est donc une loi de décroissance exponentielle. Pour acquérir une énergie cinétique égale à I , et induire ainsi une réaction d'ionisation par impact électronique, un électron doit être accéléré par un champ électrique E sur une longueur $x = I/eE$. La probabilité, $d\mathcal{P}$, de réalisation d'un libre parcours de longueur $x = I/eE$, suivie d'une collision ionisante, est le produit de la probabilité d'un libre parcours d'accélération $x = I/eE$ que multiplie la probabilité d'une collision dans la section finale du parcours dx ; les deux événements étant indépendants,

$$d\mathcal{P} = \underbrace{\exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)\Big|_{x=I/eE}}_{\text{Probabilité de libre parcours } x=I/eE} \times \underbrace{\frac{dx}{\lambda}}_{\text{Probabilité de collision}}. \quad (6.3)$$

En toute rigueur, il serait nécessaire de distinguer le libre parcours pour le transfert d'impulsion et le libre parcours pour l'ionisation. Mais, ces deux quantités sont du même ordre de grandeur pour les électrons de quelques dizaines d'eV. Considérons maintenant N électrons entrant dans une tranche dx du plasma ; une fraction significative de ces électrons a été accélérée au-dessus du seuil d'ionisation I et va donc déclencher une avalanche électronique.

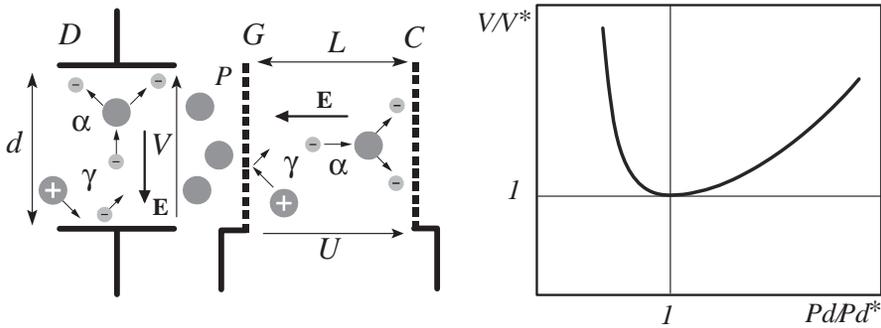


Fig. 6.4 Loi de Paschen (α et γ) au sein des générateurs EHD et courbe universelle de claquage : tension V en fonction du produit pression \times distance interélectrodes Pd .

À la sortie de la tranche dx , le nombre d'électrons sera $N + dN$ où $dN = Nd\mathcal{P}$. Le processus de multiplication électronique en présence d'un champ électrique est donc décrit par la relation :

$$\frac{dN}{dx} \equiv \alpha N = N \frac{d\mathcal{P}}{dx} \rightarrow \alpha = \frac{\exp\left(-\frac{I}{\lambda e E}\right)}{\lambda}, \quad (6.4)$$

définissant ainsi le premier coefficient de Townsend. L'usage est d'exprimer le libre parcours moyen en fonction de la pression P car $\lambda \sim 1/P$, et de définir les constantes A et B telles que :

$$\text{Premier coefficient de Townsend: } \frac{\alpha}{P} = A \exp\left(-\frac{B}{E/P}\right). \quad (6.5)$$

Malgré la simplicité du modèle construit ici pour élaborer cette formule, ce type de dépendance fonctionnelle est effectivement observé expérimentalement ; la figure 6.3 présente un ensemble de données pour les gaz rares conforme à la formule précédente.

Le premier coefficient de Townsend permet de quantifier le phénomène d'amplification de l'ionisation induite par un champ électrique ; c'est-à-dire d'avalanche résultant d'un électron, mais il ne permet pas d'expliquer l'existence de décharges stationnaires autonomes en régime continu. En plus d'un phénomène d'amplification, un phénomène de régénération est nécessaire à l'entretien d'une décharge dans un volume fini car les charges sont ultimement

collectées à l'anode et à la cathode. Ce phénomène de régénération existe et est décrit par le deuxième coefficient de Townsend γ . Considérons une décharge entre une cathode et une anode, illustrée sur la figure 6.4. Lorsqu'un ion arrive sur la cathode, il peut expulser un électron secondaire par conversion de ses énergies cinétique et potentielle, le nombre d'électrons secondaires pour un ion incident définit le coefficient γ .

$$\text{Deuxième coefficient de Townsend: } \gamma \equiv \frac{[\text{Nombre d'électrons secondaires}]}{[\text{Nombre d'ions incidents}]} \quad (6.6)$$

Les deux coefficients d'ionisation de Townsend, α et γ , permettent d'établir les conditions d'entretien d'une décharge comme suit. Chaque électron quittant la cathode induit une avalanche décrite par $N(x)$, le nombre d'électrons à une distance x de la cathode $N(x) = \exp \alpha x$. Au niveau de l'anode arrivent donc $\exp \alpha d$ électrons. Chaque électron quittant la cathode, et terminant son transit sur l'anode, génère ainsi $\exp \alpha d - 1$ électrons et ions. Les $\exp \alpha d - 1$ ions ainsi générés arrivent sur la cathode et en extraient $\gamma (\exp \alpha d - 1)$ électrons secondaires. Cette deuxième génération d'électrons issus de la cathode va développer un processus d'avalanche. L'électron unique initialement issu de la cathode est donc la source d'une multiplicité de générations :

$$1 \rightarrow \underbrace{\exp \alpha d - 1}_{\text{Première génération}} \rightarrow \underbrace{\gamma (\exp \alpha d - 1) \exp \alpha d}_{\text{Deuxième génération}} \rightarrow \underbrace{\gamma^2 (\exp \alpha d - 1)^2 \exp \alpha d}_{\text{Troisième génération}} \rightarrow \dots \quad (6.7)$$

Cette série géométrique décrivant la filiation d'un électron unique issu de la cathode peut être sommée ($1 + u + u^2 + u^3 + \dots = 1/1 - u$ où $u = \gamma(\exp \alpha d - 1)$) et le résultat final donne le coefficient d'amplification de la décharge compte tenu des processus primaires α et secondaires γ ,

$$1 \rightarrow \frac{\exp \alpha d}{1 - \gamma (\exp \alpha d - 1)} \quad (6.8)$$

Lorsque le dénominateur devient nul, nous sommes en présence d'un phénomène de claquage c'est-à-dire de transition entre une phase faiblement conductrice vers un gaz ionisé bon conducteur ($1 \text{ électron} \rightarrow +\infty \text{ électrons}$). Le courant dans la décharge n'est limité que par la résistance extérieure et aucun apport de charges extérieures n'est nécessaire à l'entretien de la décharge. La condition d'auto-entretien de la décharge, ou *condition de Townsend*, s'écrit donc: $\alpha(E, P) d = \log(1 + 1/\gamma)$. Attachons-nous, maintenant, à l'étude des dépendances paramétriques du critère de Townsend. En effet, nous avons obtenu l'expression du coefficient α en fonction de la pression du gaz neutre P et du champ électrique V/d . Sur la base de cette expression du premier coefficient de Townsend, il est possible d'exprimer la tension de claquage en fonction du produit Pd ,

$$\alpha(V/d, P) d = \log\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \rightarrow APd \exp\left(-\frac{BPd}{V}\right) = \log\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right). \quad (6.9)$$

L'usage est d'introduire le potentiel minimum de claquage V^* et le produit pression \times longueur critique Pd^* : $V^* \equiv B \exp(1) \log(1 + 1/\gamma) / A$ et $Pd^* \equiv \exp(1) \log(1 + 1/\gamma) / A$, afin d'exprimer la tension de claquage sous une forme universelle.

$$\text{Loi de Paschen : } \frac{V}{V^*} = \frac{\frac{Pd}{Pd^*}}{1 + \log \frac{Pd}{Pd^*}} \quad (6.10)$$

La représentation graphique de cette loi, dite de Paschen, est appelée *courbe de Paschen*. La courbe de Paschen universelle est représentée sur la figure 6.4 et les valeurs spécifiques des deux coefficients V^* et Pd^* pour l'air sont 327 V et 0,56 torr \times cm. L'existence d'un minimum s'interprète aisément en remarquant qu'à distance interélectrodes et tension données, à basse pression, le libre parcours des électrons est très long et les probabilités de collisions ionisantes donc très faibles. Par contre, à haute pression, les électrons ne peuvent acquérir l'énergie d'ionisation entre deux collisions ; entre ces deux extrêmes, également défavorables au développement de l'ionisation, il est possible de trouver un compromis optimal assurant le claquage. Sur le schéma de la figure 6.4, pour la partie D , Pd et V sont sur la courbe de Paschen, et pour la partie GC , PL et U sous la courbe de Paschen (figure 6.4).

6.1.2 Générateurs électrohydrodynamiques

Considérons l'étage actif d'un convertisseur électrohydrodynamique schématisé sur la figure 6.5. Un écoulement de particules neutres, de vitesse u suivant l'axe des x et de densité volumique de masse nm , entraîne une population ionique de densité n_i et de vitesse v_i , engendrant ainsi un courant électrique de nature convective entre une grille G et une cathode C où ces ions sont neutralisés par un courant de nature électronique au niveau de la surface du métal constituant la cathode C . Ce courant électronique est égal au courant ionique et permet d'assurer un régime stationnaire d'écoulement dans un circuit extérieur ainsi alimenté en puissance par le générateur électrohydrodynamique.

Entre les deux électrodes G et C , un champ électrique E , dû à la charge d'espace ionique, inhibe le courant ionique de vitesse v_i et de densité n_i ; en retour ce champ électrique ralentit l'écoulement du gaz neutre couplé à l'écoulement ionique par la friction collisionnelle.

Introduisons les fréquences de collisions, ν_{mi} et ν_{im} (1.42), le taux de transfert d'impulsion, par unité de volume et unité de temps, de la population ionique vers la population neutre est donné par : $-\nu_{im} n_i m (v_i - u)$. Le taux de transfert d'impulsion, par unité de volume et unité de temps, de la population neutre vers la population ionique est donné par : $-\nu_{mi} nm(u$

$-v_i$); la conservation globale de l'impulsion implique: $\nu_{mi}nm(u - v_i) + \nu_{im}n_i m(v_i - u) = 0$.

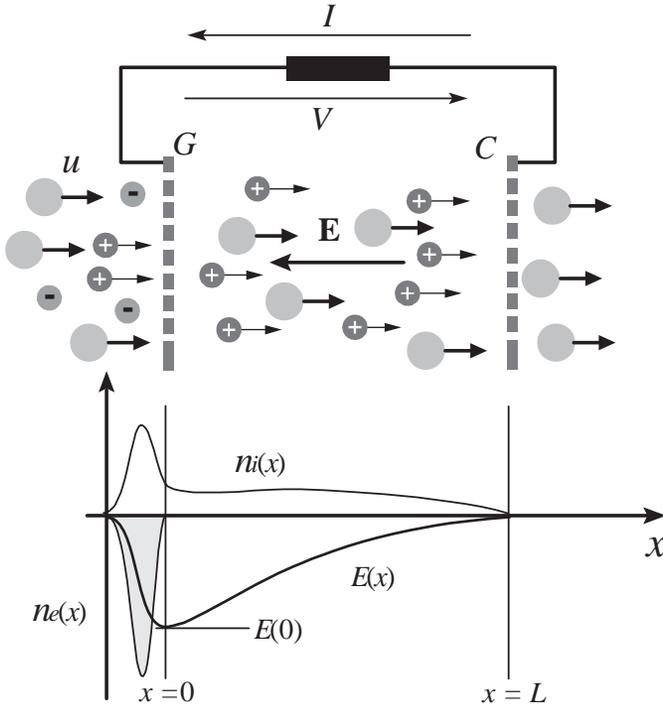


Fig. 6.5 Champ et densités électronique et ionique au sein de la section génératrice.

Les équations de conservation de la charge des ions et de la masse des neutres sont données par :

$$\text{Conservation de la masse} : \frac{dn u}{dx} = 0 , \quad (6.11)$$

$$\text{Conservation de la charge} : \frac{dn_i v_i}{dx} = 0 . \quad (6.12)$$

La conservation de l'impulsion est décrite par les équations d'Euler relatives aux vitesses ionique et neutre, complétées par les termes de friction traduisant le transfert d'impulsion entre les deux espèces, friction résultant des collisions au niveau macroscopique. Le terme de force de Coulomb pour les ions traduit le couplage champ électrique/charges,

$$\text{Impulsion des neutres} : nm u \frac{du}{dx} + \frac{dP}{dx} = -\nu_{mi} n m (u - v_i) ,$$

$$\text{Impulsion des charges} : n_i m v_i \frac{dv_i}{dx} + \frac{dP_i}{dx} = n_i q E - \nu_{im} n_i m (v_i - u) ,$$

où P et P_i sont les pressions de neutres et d'ions. Le couplage au champ électrique est aussi un couplage (non local) entre ions car le champ est d'origine ionique et satisfait l'équation de Poisson :

$$\text{Équation de Poisson} : \frac{dE}{dx} = \frac{q}{\varepsilon_0} n_i . \quad (6.13)$$

où la densité volumique de charge est égale à qn_i . La pression ionique P_i est beaucoup plus faible que la pression neutre P et l'écoulement est stationnaire et de section constante, $du/dx \sim 0$. Ainsi, les termes inertiels participent peu à la conversion d'énergie et la dynamique peut être approchée par un modèle quasistatique,

$$\text{Impulsion des neutres} : \frac{dP}{dx} \approx -\nu_{mi} n m (u - v_i) , \quad (6.14)$$

$$\text{Impulsion des charges} : n_i q E \approx \nu_{im} n_i m (v_i - u) . \quad (6.15)$$

L'élimination de la friction entre les deux équations d'Euler ainsi simplifiées conduit à un bilan de forces où la pression cinétique neutre égale la pression électrique, la conversion électrohydrodynamique est donc un processus de transfert de pression du fluide neutre vers le champ :

$$\frac{dP}{dx} = n_i q E \rightarrow \frac{dP}{dx} = \frac{\varepsilon_0}{2} \frac{dE^2}{dx} \rightarrow P(x) - P(0) = \frac{\varepsilon_0}{2} E^2(x) - \frac{\varepsilon_0}{2} E^2(0) . \quad (6.16)$$

6.1.3 Efficacité de conversion EHD

La puissance mécanique (ramenée à l'unité surface perpendiculaire à l'axe des x) prélevée sur l'écoulement neutre par le couplage ionique/électrique, W_{in} , est essentiellement due à la chute de pression au sein du système,

$$W_{in} \equiv \int_0^L -\frac{dP}{dx} u dx = [P(0) - P(L)] u . \quad (6.17)$$

La chute de pression cinétique étant égale à la variation de pression électrique : $W_{in} = \varepsilon_0 [E^2(0) - E^2(L)] u / 2$.

Le bilan de puissance du convertisseur nécessite l'évaluation du champ électrique entre la grille en $x = 0$ et la cathode en $x = L$. L'intégration de l'équation décrivant la conservation de la charge implique la constance de la densité de courant électrique J .

Ainsi, l'introduction de la mobilité ionique $\mu = q/m\nu_{im}$ permet d'exprimer la vitesse ionique comme la somme de la vitesse d'entraînement par les neutres plus l'entraînement par le champ :

$$\text{Conservation de la charge} : J = q n_i v_i , \quad (6.18)$$

$$\text{Conservation de l'impulsion} : v_i = u + \mu E , \quad (6.19)$$

$$\text{Équation de Poisson} : \frac{dE}{dx} = \frac{q}{\varepsilon_0} n_i . \quad (6.20)$$

Nous obtenons un système de trois équations à trois inconnues, éliminons la vitesse ionique et la densité ionique puis exprimons le champ en fonction du courant et de la position :

$$J = \varepsilon_0 \frac{dE}{dx} (u + \mu E) \rightarrow \frac{Jx}{\varepsilon_0} = u [E(x) - E(0)] + \frac{\mu}{2} [E^2(x) - E^2(0)] . \tag{6.21}$$

Introduisons γ le *paramètre de glissement ionique*, défini comme le rapport de la vitesse d'entraînement par le champ sur le double de la vitesse d'entraînement par les neutres.

$$\text{Glissement ionique : } \gamma \equiv -\frac{\mu E(0)}{2u} \tag{6.22}$$

Le champ normalisé à son amplitude à l'entrée du convertisseur, $\varepsilon(x) \equiv E(x)/E(0)$, prend des valeurs comprises entre 0 et 1,

$$\frac{Jx}{\varepsilon_0 u E(0)} = [\varepsilon(x) - 1] - \gamma [\varepsilon^2(x) - 1] , \tag{6.23}$$

et peut être exprimé en fonction de la variable x/L et du paramètre $\varepsilon(L)$

$$\frac{x}{L} = \frac{1 - \varepsilon(x)}{1 - \varepsilon(L)} \frac{1 - \gamma [1 + \varepsilon(x)]}{1 - \gamma [1 + \varepsilon(L)]} . \tag{6.24}$$

La figure 6.6 donne l'allure typique des courbes $\varepsilon(x)$ pour différents paramètres γ et $\varepsilon(L)$.

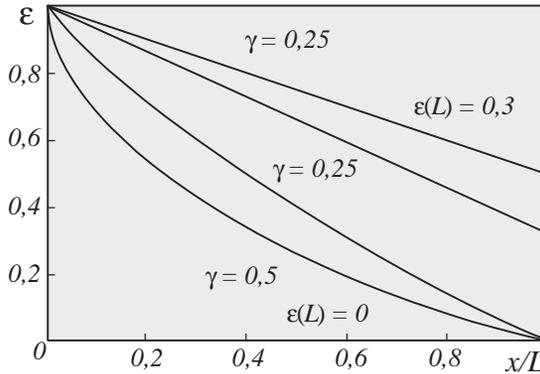


Fig. 6.6 Champ électrique normalisé ε dans la section génératrice.

La tension V à l'intérieur du convertisseur est égale à la circulation du champ et cette intégrale peut être paramétrée par ε :

$$\begin{aligned} V &\equiv E(0) \int_0^L \varepsilon(x) dx = \frac{\varepsilon_0 u E^2(0)}{J} \int_1^{\varepsilon(L)} \varepsilon d\varepsilon - \gamma \varepsilon d\varepsilon^2 \\ &= \frac{\varepsilon_0 u E^2(0)}{J} \left[\frac{\varepsilon^2(L) - 1}{2} - 2\gamma \frac{\varepsilon^3(L) - 1}{3} \right] . \end{aligned} \tag{6.25}$$

Ainsi, la puissance délivrée au circuit extérieur W_{out} n'est fonction que des valeurs du champ en $x = 0$ et $x = L$ pour un glissement ionique γ et une vitesse d'écoulement des neutres u donnés,

$$W_{out} \equiv -JV = \frac{\varepsilon_0 \mu E^3(0)}{2} \left[\frac{\varepsilon^2(L) - 1}{2\gamma} - 2 \frac{\varepsilon^3(L) - 1}{3} \right]. \quad (6.26)$$

Un optimum est atteint pour un champ de sortie nul :

$$\varepsilon(L) = 0 \rightarrow W_{out} = \varepsilon_0 \mu \frac{E^3(0)}{2} \left[\frac{2}{3} - \frac{1}{2\gamma} \right]. \quad (6.27)$$

et pour un glissement ionique $\gamma = 0,5$ qui correspond à une population ionique au repos maximisant le transfert d'impulsion par friction. La limite de claquage pour l'écoulement neutre peut être étudiée sur la base de la loi de Paschen (6.10),

$$\frac{V}{V^*} = \frac{\frac{PL}{Pd^*}}{1 + \log \frac{PL}{Pd^*}} \rightarrow \frac{V}{PL} \sim \frac{V^*}{Pd^*}. \quad (6.28)$$

La mobilité étant une fonction décroissante avec la densité, le produit μP est une constante et, pour $\gamma = 0,5$, la loi d'échelle décrivant la limite de claquage au sein du convertisseur, entre G et C , est donc simplement :

$$W^* = \varepsilon_0 \mu \frac{E^3(0)}{6} \sim \varepsilon_0 \mu P \frac{V^3}{6P^3 L^3} P^2 \sim \varepsilon_0 P^2 (\mu P) \left(\frac{V^*}{Pd^*} \right)^3. \quad (6.29)$$

Les valeur de $(V^*/Pd^*)^3$ pour l'air permettent donc d'envisager des densités de puissance de l'ordre du MW/m³, le claquage dû au champ de charge d'espace ionique n'est donc pas le processus limitant des générateurs EHD. La puissance hydrodynamique entrante dans le système (6.17), divisée par la puissance électrique transmise au circuit (6.27), définit l'efficacité η du dispositif :

$$\eta[\varepsilon(L), \gamma] \equiv \frac{W_{out}}{W_{in}} = \gamma \frac{4 \frac{\varepsilon^3(L)-1}{3} - \frac{\varepsilon^2(L)-1}{\gamma}}{1 - \varepsilon^2(L)} \rightarrow \eta^* = \frac{1}{3}. \quad (6.30)$$

La valeur maximum de l'efficacité, obtenue pour un champ nul en sortie de canal et $\gamma = 0,5$, vaut donc : $\eta^* = 1 - 4\gamma/3 = 1/3$. De nombreuses réalisations de générateurs électrohydrodynamiques ont été étudiées en laboratoire, des rendements de l'ordre de la dizaine de pourcent ont été obtenus. Mais, malgré ces performances encourageantes, l'attention s'est portée ces derniers temps sur les générateurs électrocinétiques qui opèrent en phase liquide et ne nécessitent pas un étage d'ionisation amont, la séparation de charges étant spontanée au niveau de la paroi confinant l'électrolyte et non induite.

La source d'énergie libre mise en jeu au sein d'un générateur magnétohydrodynamique est de nature similaire à celle opérant dans les générateurs électrohydrodynamiques, il s'agit d'un gradient de pression, $P_1 > P_2$, relaxé à

travers un écoulement en régime stationnaire de vitesse \mathbf{u} . Le couplage entre l'écoulement du gaz neutre de vitesse \mathbf{u} et un courant électrique \mathbf{J} est aussi semblable au cas électrohydrodynamique. Ce sont les collisions, modélisées par un terme de friction, qui assurent le transfert d'impulsion du gaz neutre vers les électrons et les ions. Les similarités s'arrêtent ici.

D'une part, dans un générateur MHD, la composante non neutre est un plasma où électrons et ions sont en proportions égales; ainsi les problèmes de la limite de charge d'espace et de claquage sont absents. La séparation de charges n'est pas une conséquence de l'affinité chimique des électrons pour les métaux à l'entrée du canal, mais est le résultat de la force de Laplace générée par le champ magnétique appliqué \mathbf{B} au sein du canal.

D'autre part, dans un générateur MHD, le gaz est à haute température et l'ionisation est de nature thermique, ainsi, le problème de la production d'espèces chargées se réduit au problème de la production de hautes températures. Ce dernier point peut sembler une source potentielle de désavantages, il n'en est rien, car la formule du rendement de Carnot (5.1) conduit vers l'usage de gaz hautes températures pour l'obtention de rendements de conversion importants.

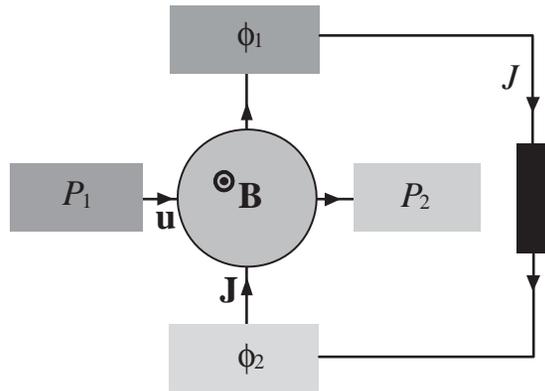


Fig. 6.7 Couplage MHD vitesse d'écoulement \mathbf{u} /courant électrique \mathbf{J} .

Enfin, conséquence de l'utilisation de la force de Laplace, les orientations relatives de la vitesse de l'écoulement \mathbf{u} et du courant électrique \mathbf{J} sont différentes dans les générateurs MHD, illustrés sur la figure 6.7, et EHD, illustrés sur la figure 6.1 :

$$MHD : \mathbf{J} \cdot \mathbf{u} \sim 0, \quad EHD : \mathbf{J} \times \mathbf{u} \sim 0.$$

Cette différence d'orientation permet de s'affranchir du système de grilles interceptant l'écoulement et la collecte de charges s'effectue par un système de deux électrodes tangentes à l'écoulement du gaz haute température.

6.2 Modèle d'Alfven-Saha des plasmas

6.2.1 Hautes températures

L'analyse de la formule exprimant le rendement de Carnot (5.1) en fonction de la température de la source froide T_2 et de la température de la source chaude T_1 , démontre clairement la nécessité de travailler à haute température pour obtenir une conversion efficace de la chaleur en travail. En effet, la source froide étant en général l'atmosphère constituant l'environnement du système de conversion, c'est-à-dire un milieu à une température de l'ordre de 300 K, des rendements théoriques de l'ordre de 90 % sont alors possibles pour des sources chaudes au-delà de 3 000 K.

Ce comportement du rendement de conversion, pointant vers les hautes températures, est conforme au fait que pour une quantité donnée d'énergie, δU , prise sous les trois formes suivantes : (i) travail ($\delta W = \delta U$), (ii) chaleur haute température et (iii) chaleur basse température ($\delta Q = \delta U$), la première forme présente un contenu entropique nul, et est ainsi qualifiée de noble au regard de la chaleur dont le contenu entropique est comparativement beaucoup plus faible à haute température qu'à basse température ($\delta S = \delta Q/T = \delta U/T$). **La chaleur haute température est donc une forme d'énergie intermédiaire entre la forme la plus noble, le travail, et la forme la plus dégradée, la chaleur basse température.** Ainsi, la recherche d'une conversion efficace de chaleur en travail passe par l'identification et l'étude de mécanismes de production et d'utilisation de hautes températures.

Les flammes assurant la combustion des différents composés organiques inflammables permettent d'envisager des températures supérieures à 2 500 °K; par exemple, dans le contexte des études sur les propulseurs de fusées, une combustion partant de l'oxygène liquide sous 20 atmosphères permet d'atteindre les températures suivantes : méthane, 3 000°; éthanol, 3 100°; hydrogène, 3 200°; et kérosène, 3 300°. L'utilisation de composés spécifiques, présentés dans le tableau (6.31), permet d'atteindre 5 000°.

Mélange	Température °C
Acétylène + oxygène	3 200
Hydrogène + fluor	3 650
Cyanogène + oxygène	4 550
Butynedinitrile (C ₄ N ₂) + oxygène	5 000
Butynedinitrile (C ₄ N ₂) + ozone	5 200

(6.31)

L'adaptation et l'industrialisation de tels dispositifs dédiés à la propulsion n'est pas envisageable dans le contexte de centrales électrogènes et, dans ce contexte, la combustion du méthane ou d'anthracite pulvérisée dans de l'air préalablement préchauffé, permet d'atteindre les mêmes niveaux de température. Le diagramme de la figure 6.8, représentant en abscisse la température de préchauffe de l'air et en ordonnée la température de combustion, illustre cette possibilité. Des températures de l'ordre de 2 500 °K à 3 000 °K rele-

vant de l'ordre du possible, deux questions se posent. (i) Est-il intéressant de pousser plus avant la recherche de hautes températures et de considérer des niveaux de températures supérieures à 4 000 °K? (ii) Quels principes physiques doivent être mis en œuvre pour utiliser le plus judicieusement possible la détente d'un gaz chaud à 3 000 °K?

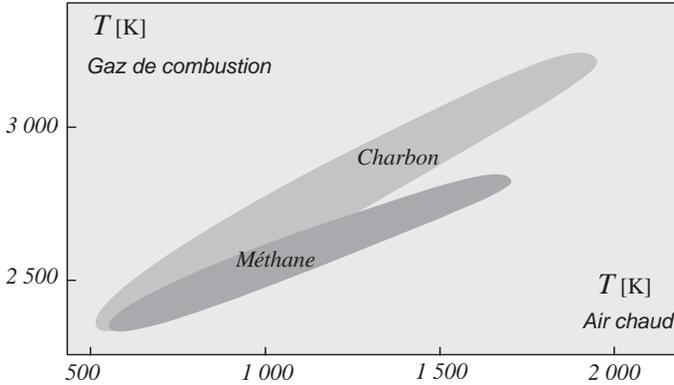


Fig. 6.8 Combustion haute température du méthane et du charbon pulvérisé dans l'air préchauffé.

L'obtention de températures au-delà de 3 000 K peut être envisagée à travers l'usage de gaz rares ne présentant aucune réactivité chimique et l'ionisation thermique est alors la règle au-delà de plusieurs milliers de Kelvin ; mais l'utilisation en cycle ouvert est restreinte à l'air et les gaz rares ne peuvent être utilisés qu'en cycle fermé. Les études portant sur la dynamique de l'air surchauffé dans des conditions extrêmes, telles que les explosions nucléaires, les vols hypersoniques et les rentrées atmosphériques des engins spatiaux, ont permis la compréhension des différents mécanismes apparaissant à haute température. Plusieurs réactions sont en compétition, en particulier la dissociation et la formation de monoxyde d'azote à basse température, $N_2 + O_2 + 42,8 \text{ kcal/mol} \rightleftharpoons 2NO$, puis, à haute température, la formation d'azote ionisé. Le tableau (6.32) présente le rapport du nombre de particules d'une espèce au nombre initial de particules pour les réactions d'ionisation thermique de l'air à pression atmosphérique.

T [°K]	N_2	N	N^+	O_2	O	O^+	NO
5000	0,75	0,02	0,00	0,05	0,25	0,00	0,03
10000	0,22	1,12	0,00	0,00	0,40	0,00	0,01
12000	0,05	1,46	0,02	0,00	0,41	0,0034	0,00

(6.32)

La figure 6.9 présente le diagramme de stabilité pression/température du mélange azote/oxygène tel que l'air. Ainsi, une fraction significative de la chaleur est utilisée pour la dissociation ou la formation d'oxyde d'azote et les espèces ainsi obtenues présentent une réactivité chimique notable qui,

d'un point de vue théorique, complique l'analyse et donc l'optimisation d'un système de conversion, et d'un point de vue pratique, engendre une corrosion haute température qui constitue en général le point faible de tous les systèmes utilisant un gaz moléculaire et fonctionnant à haute température.

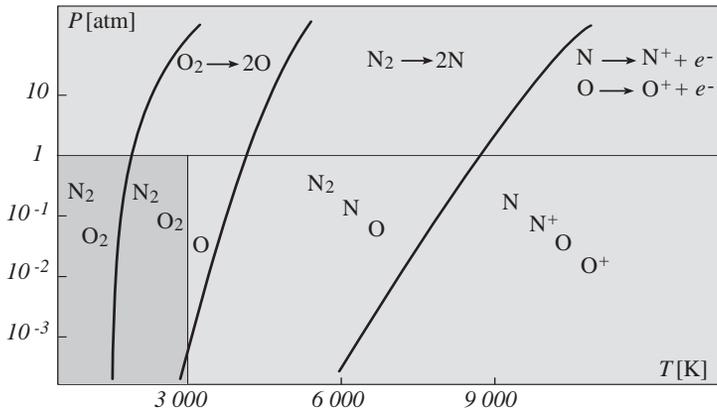


Fig. 6.9 Diagramme de stabilité, dissociations et ionisations thermiques, de l'air chaud.

Une température de l'ordre de 3 000 K constitue donc un niveau de référence dont le dépassement présente peu d'intérêt pour ce qui concerne l'utilisation de l'air. Cette température est aussi caractéristique de la fusion des matériaux réfractaires hautes températures tels que les carbures, table (6.33), indiquant donc l'impossibilité d'envisager des dispositifs au-delà de ce seuil.

Carbure	Température de fusion °C
MoC	2 690
TiC	3 180
ZrC	3 530
TaC	3 880

(6.33)

Cette brève analyse de l'air surchauffé nous offre aussi la réponse à la deuxième question posée précédemment sur la nature des principes à mettre en œuvre pour extraire l'enthalpie d'un gaz haute température. En effet, nous avons identifié l'ionisation thermique comme un processus universel au-delà de quelques milliers de Kelvin. Un gaz chaud est donc aussi un milieu conducteur où la conduction électrique est assurée par les électrons libres issus de l'ionisation, nous pouvons donc appliquer une densité volumique de force de Laplace à un tel milieu pour le ralentir, le refroidir et le détendre ; la pondération entre l'extraction d'énergie cinétique et l'extraction d'enthalpie étant contrôlée par la configuration du système d'écoulement et de magnétisation.

La conversion d'énergie est donc possible sans recours à une machine tournante, minimisant ainsi l'interaction entre le gaz chaud et les systèmes solides de confinement et d'extraction.

La séparation de charges au sein du gaz permet de développer un système directement générateur de tension ou de courant suivant la charge extérieure. Malheureusement, le niveau d'ionisation thermique obtenu dans l'air chaud, ou au sein des gaz rares, n'est pas suffisant pour assurer une conductivité significative minimisant les pertes internes par effet Joule. Heureusement, les alcalins et alcalino-terreux remplissant les deux premières colonnes de la classification périodique présentent un seuil d'ionisation de quelques électrons-volts et l'air chaud ensemencé, à un niveau de l'ordre du %, en césium, potassium ou sodium présente un taux d'ionisation et une densité d'électrons offrant une conductivité suffisante pour envisager la conversion de l'enthalpie d'un gaz chaud en puissance électrique à travers l'interaction contrôlée avec un champ magnétique.

6.2.2 Loi de Saha

Les vapeurs aisément ionisables occupent une place bien définie dans la classification périodique des éléments, au croisement des périodes 2 à 6 et des colonnes *I* à *II*. Afin de développer la théorie de l'ionisation thermique dans un gaz haute température, commençons par calculer la fonction de partition d'un gaz parfait constitué de particules de masse M , occupant un volume V^3 à l'intérieur d'un cube dont les faces sont les plans $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$, $x = V^{1/3}$, $y = V^{1/3}$, $z = V^{1/3}$ illustrés sur la figure 6.10. La fonction de partition Z (2.41) est obtenue conformément aux règles établies en physique statistique comme la somme sur tout l'espace des états accessibles du facteur de Boltzmann (2.40), sous une hypothèse de non-dégénérescence : $\hbar^2/MV^{2/3} \ll k_B T$. Pour un gaz présentant une multiplicité d'états internes d'énergie ε_{int} , la somme doit prendre en compte ces états internes et s'exprime suivant :

$$\sum_{int} \sum_l \sum_m \sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_{lmn} + \varepsilon_{int}}{k_B T}\right) \approx \mathcal{Z}_{int}(T) Z(T, V) , \quad (6.34)$$

où la fonction de partition interne $\mathcal{Z}_{int}(T)$ est alors définie par une somme discrète sur les quelques états internes susceptibles de présenter un peuplement significatif à la température considérée :

$$\mathcal{Z}_{int}(T) \equiv \sum_{int} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{int}}{k_B T}\right) . \quad (6.35)$$

Le potentiel chimique μ d'un gaz suffisamment chaud pour que certains degrés de liberté internes soient excités est donc donné par la relation (2.82) complétée par $\mathcal{Z}_{int}(T)$:

$$\mu(T, V, N) = k_B T \log\left(\frac{N}{V}\right) + \frac{3}{2} k_B T \log\left(\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T}\right) - k_B T \log \mathcal{Z}_{int}(T) . \quad (6.36)$$

Sur la base de cette formule, considérons l'équilibre d'ionisation thermique d'une espèce atomique A : $A \rightleftharpoons A^+ + e$. L'égalité des potentiels chimiques,

$\mu_A = \mu_{A^+} + \mu_e$, traduisant l'équilibre des échanges de matière entre les phases neutre et ionisée, conduit à la relation :

$$\log \left(\frac{n_e n_{A^+}}{n_A} \right) + \log \left(\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T} \right)^{\frac{3}{2}} + \log \frac{\mathcal{Z}_A(T)}{\mathcal{Z}_e(T) \mathcal{Z}_{A^+}(T)} = 0, \quad (6.37)$$

c'est-à-dire :

$$\frac{n_e n_{A^+}}{n_A} = \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\mathcal{Z}_e(T) \mathcal{Z}_{A^+}(T)}{\mathcal{Z}_A(T)}. \quad (6.38)$$

L'évaluation du rapport des fonctions de partitions internes est aisée pour la réaction $A \rightleftharpoons A^+ + e$ car nous sommes simplement en présence de deux états séparés par une différence d'énergie égale à l'énergie d'ionisation I .

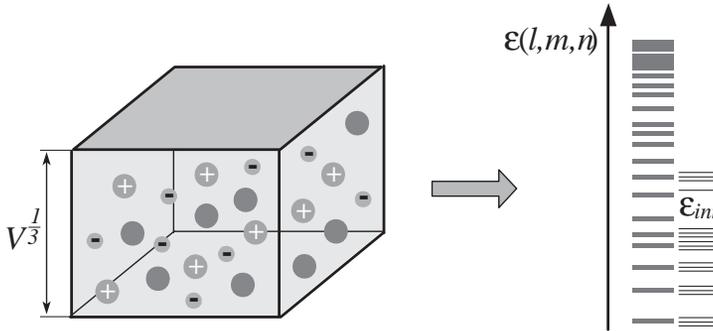


Fig. 6.10 Équilibre d'ionisation thermique : fonctions de partitions volumique et interne.

L'usage est d'introduire les facteurs de dégénérescence g traduisant la multiplicité des états neutres fondamentaux et ionisés fondamentaux, le facteur de dégénérescence d'un électron libre étant égal à 2 compte tenu de son spin,

$$\frac{\mathcal{Z}_e(T) \mathcal{Z}_{A^+}(T)}{\mathcal{Z}_A(T)} = 2 \frac{g_{A^+}}{g_A} \exp - \frac{I}{k_B T}. \quad (6.39)$$

Les facteurs de dégénérescence des principaux gaz utilisés dans les générateurs MHD sont rappelés dans le tableau (6.40).

Éléments	I	g_{A^+}	g_A
Li	5,39	1	2
K	4,34	1	2
Cs	3,89	1	2
N ₂	15,6	2	1
O ₂	12,05	4	3

(6.40)

L'ensemble de ces considérations sur la multiplicité des états d'énergie associés aux mouvements de translation et aux processus d'ionisation permet donc

d'établir la loi, dite **de Saha**, décrivant l'équilibre d'ionisation thermique d'un gaz porté à haute température.

$$\text{Relation de Saha : } \frac{n_e n_{A^+}}{n_A} = \left(\frac{M k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} 2 \frac{g_{A^+}}{g_A} \exp - \frac{I}{k_B T} \quad (6.41)$$

Cette relation indique clairement tout l'intérêt que présente l'utilisation d'un gaz de faible énergie d'ionisation I , tel qu'une vapeur alcaline ou alcalino-terreuse. En fait, il n'est pas nécessaire d'utiliser de telles vapeurs pures et l'ensemencement d'un gaz moléculaire ordinaire par de tels éléments alcalins ou alcalino-terreux offre un fluide adapté aux contraintes mécaniques, thermiques, chimiques et électriques d'un générateur MHD. Le taux d'ionisation (6.41) est donné par la formule numérique :

$$\log \frac{n_e [\text{m}^{-3}] n_{A^+} [\text{m}^{-3}]}{n_A [\text{m}^{-3}]} = 26,93 + \log 2 \frac{g_{A^+}}{g_A} - \frac{5,040}{T [\text{K}]} E_I [\text{eV}] - 1,5 \log \frac{5,040}{T [\text{K}]},$$

dont l'application au cas du mélange air/césium, représenté sur le diagramme de la figure 6.11, démontre qu'un taux d'ionisation significatif peut être obtenu par ensemencement.

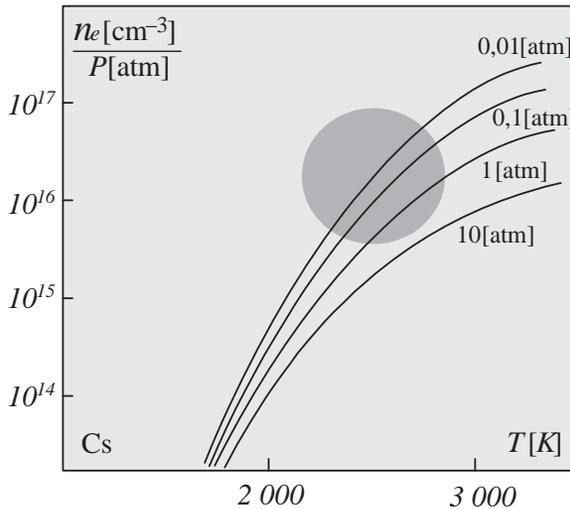


Fig. 6.11 Densité électronique n_e d'une vapeur thermique de césium en fonction de la température T et de la pression P de l'air chaud.

La zone opérationnelle pour la génération MHD est identifiée par le cercle gris.

6.2.3 Diffusion magnétique

L'identification et l'étude d'un gaz chaud et conducteur présentant les qualités requises pour servir de fluide moteur dans un générateur MHD étant achevées,

il est nécessaire d'établir sous quelles conditions le mouvement de ce fluide moteur va modifier le champ magnétique appliqué. Pour étudier ce phénomène, considérons le modèle d'un écoulement fluide conducteur de vitesse \mathbf{v} où la loi d'Ohm, de conductivité σ , est modifiée pour prendre en compte le fait qu'elle s'applique dans le repère au repos du fluide,

$$\text{Équations de Maxwell-Faraday} : \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (6.42)$$

$$\text{Équations de Maxwell-Ampère} : \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}, \quad (6.43)$$

$$\text{Loi d'Ohm} : \quad \mathbf{J} = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (6.44)$$

Éliminons le courant et le champ électrique entre ces trois équations pour obtenir l'équation de convection-diffusion du champ magnétique :

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \sigma} \Delta \mathbf{B} + \nabla \times (\mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (6.45)$$

Le transport du champ par le fluide apparaît comme la combinaison d'un terme convectif $\nabla \times (\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ et d'un terme de diffusion magnétique $\Delta \mathbf{B} / \mu_0 \sigma$. L'ordre de grandeur du rapport du terme de convection magnétique sur le terme de diffusion magnétique définit le *nombre de Reynolds magnétique* \mathcal{R} ,

$$\text{Reynolds magnétique} : \quad \mathcal{R} \equiv \frac{[\text{Convection du champ}]}{[\text{Diffusion du champ}]}. \quad (6.46)$$

Normalisons les vitesses à une vitesse caractéristique v et les longueurs à une longueur caractéristique L : $\mathbf{V} = \mathbf{v}/v$ et $\mathbf{X} = \mathbf{x}/L$.

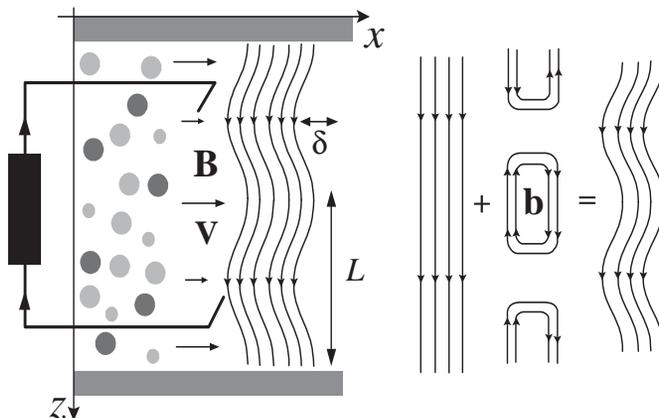


Fig. 6.12 Convection et diffusion magnétique au sein d'un générateur MHD.

L'équation de transport magnétique en régime stationnaire (6.45) se réécrit sous forme normalisée : $\Delta \mathbf{B} + \mathcal{R} \nabla \times (\mathbf{V} \times \mathbf{B}) = \mathbf{0}$, où le nombre de Reynolds magnétique, $\mathcal{R} \approx \mu_0 \sigma v L$, apparaît ainsi comme l'unique paramètre de contrôle de l'équation (6.45). Dans le contexte de l'étude des générateurs MHD, pour

un paramètre de charge (défini au prochain paragraphe) typique K de l'ordre de 0,5 :

$$\mathcal{R} \underset{K=0,5}{\approx} \frac{[\text{Travail mécanique}]}{[\dot{\text{E}}\text{nergie magnétique}]} \approx \frac{jBL}{B^2/2\mu_0} < 1. \quad (6.47)$$

Deux régimes d'interaction *fluide conducteur/champ* doivent être distingués selon les valeurs de \mathcal{R} : (i) si $\mathcal{R} \rightarrow +\infty$ ($\sigma \rightarrow +\infty$), le mélange diffusif champ-plasma est extrêmement lent, le terme de convection est alors dominant et la dynamique du fluide MHD est dite idéale, le fluide entraîne le champ et le déforme; (ii) si $\mathcal{R} \rightarrow 0$, la dynamique du plasma est contrôlée par sa résistivité, la diffusion devient dominante et le champ \mathbf{B} est peu perturbé par le fluide de vitesse \mathbf{v} . Pour valider ces conclusions qualitatives, considérons le modèle suivant illustré sur la figure 6.12 : soit, en régime stationnaire, un écoulement de vitesse $\mathbf{v} = v \cos(z/L) \mathbf{u}_x$ interagissant avec un champ magnétique $\mathbf{B} = b(z)\mathbf{u}_x + B\mathbf{u}_z$. Le champ obéit à l'équation du transport magnétique : $\Delta\mathbf{B} + \mu_0\sigma \nabla \times (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) = \mathbf{0}$. L'équation des lignes de champ, $x(z)$, est donnée par $dx/dz \equiv b(z)/B$:

$$\frac{d^2b}{dz^2} = \mathcal{R} \frac{B}{L^2} \sin\left(\frac{z}{L}\right) \rightarrow \frac{dx}{dz} = -\mathcal{R} \sin\frac{z}{L}. \quad (6.48)$$

où $\mathcal{R} = \mu_0\sigma vL$. L'amplitude de la déformation des lignes de champ définit la longueur de pénétration δ , illustrée sur la figure 6.12,

$$x(z) = L\mathcal{R} \cos\left(\frac{z}{L}\right) \rightarrow \delta = \mathcal{R} L. \quad (6.49)$$

Deux ordering sont possibles : (i) $\mathcal{R} \gg 1$, c'est-à-dire pour les faibles dissipations et les grandes vitesses, l'écoulement enfonce le champ mais ne diffuse pas à l'intérieur de la zone magnétisée; (ii) $\mathcal{R} \ll 1$, il n'y a pas de déformation des lignes de champ et le champ diffuse dans la zone magnétisée, c'est le régime dans lequel opèrent les convertisseurs MHD.

6.3 Couplage magnétohydrodynamique

6.3.1 Dérive d'entraînement

Le mécanisme de conversion de l'énergie cinétique d'un écoulement neutre de vitesse \mathbf{u} en courant I et tension V dans une charge externe (figure 6.13), lors de l'interaction avec un champ magnétique statique \mathbf{B} au sein d'un gaz chaud ionisé, peut être analysé au niveau microscopique en considérant la configuration de champs illustrée sur la figure 6.14.

Soit un champ de force homogène : $\mathbf{F}_\perp = F_x\mathbf{e}_x + F_y\mathbf{e}_y$ complété par un champ magnétique homogène et stationnaire : $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$; $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ est une base cartésienne orthonormée directe et x et y constituent un système de coordonnées cartésiennes dans le plan perpendiculaire au champ magnétique.

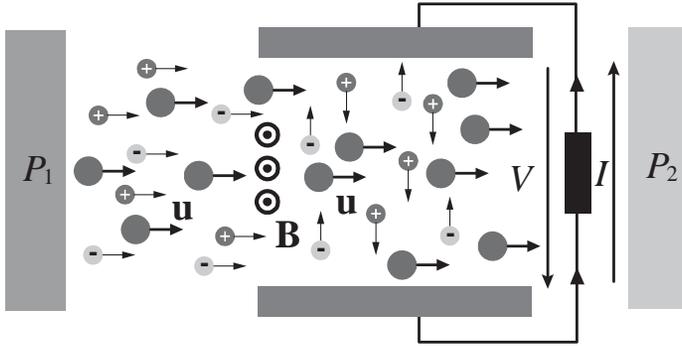


Fig. 6.13 Structure d'un générateur MHD, conversion d'une chute de pression $P_1 - P_2$ en chute de potentiel V .

Une telle configuration de champs est appelée configuration de champs croisés. L'équation du mouvement d'une particule chargée de masse m et de charge q est donnée par la prise en compte au sein du bilan de forces de la force de Laplace et de la force \mathbf{F}_\perp ,

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_\perp + q\mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (6.50)$$

où \mathbf{v} est la vitesse de la particule. Afin d'étudier l'orbite, introduisons les deux variables complexes \mathcal{Z} et \mathcal{F} : $v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y \rightarrow \mathcal{Z} = v_x + jv_y$, $F_x \mathbf{e}_x + F_y \mathbf{e}_y \rightarrow m\mathcal{F} = F_x + jF_y$. Ce changement de variables conduit à l'équation:

$$\frac{d\mathcal{Z}(t)}{dt} + j\omega_c \mathcal{Z}(t) = \mathcal{F}, \quad (6.51)$$

où $\omega_c = qB/m$ est la fréquence cyclotron de la particule. La solution de cette équation peut être exprimée comme la somme d'une solution de l'équation sans second membre et d'une solution particulière de l'équation avec second membre \mathcal{F} :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(t) &= \mathcal{Z}(t_0) \exp[-j\omega_c(t-t_0)] + \frac{\mathcal{F}}{j\omega_c} \rightarrow \\ \mathbf{v}(t) &= v_c \cos \omega_c(t-t_0) \mathbf{e}_x - v_c \sin \omega_c(t-t_0) \mathbf{e}_y + \frac{\mathbf{F}_\perp \times \mathbf{B}}{qB^2}. \end{aligned}$$

Cette solution décrit le mouvement de rotation cyclotronique autour des lignes de champ magnétique combiné à l'effet du champ \mathbf{F}_\perp : dans le plan perpendiculaire au champ magnétique, la force \mathbf{F}_\perp n'induit pas une accélération mais une vitesse de dérive $\mathbf{F}_\perp \times \mathbf{B}/qB^2$ qui se superpose au mouvement de rotation cyclotronique. Cette dérive, illustrée sur la figure 6.14, est dite polarisante car elle est fonction du signe de la charge et sépare donc électrons et ions. Nous venons ainsi d'identifier le principe de base de la conversion magnétohydrodynamique: la séparation des charges au sein d'un gaz ionisé et magnétisé

par l'application d'une force perpendiculaire au champ magnétique. La force assurant la séparation des charges n'étant autre que la friction

$$\mathbf{F}_\perp = m_e \nu (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_n) \rightarrow \frac{\mathbf{F}_\perp \times \mathbf{B}}{qB^2} = \frac{\nu}{\omega_c} (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_n) \times \mathbf{e}_z, \quad (6.52)$$

exercée par les collisions avec le gaz neutre chaud s'écoulant dans la tuyère MHD et entraînant les charges issues de l'ionisation thermique.

Les éléments et le principe de la conversion MHD sont donc ainsi précisés : un gaz haute température ($< 3\,000\text{ K}$), faiblement ensemençé par une vapeur de métal alcalin dont l'ionisation est aisée, se détendant dans une tuyère où son enthalpie est convertie en énergie cinétique, cette énergie cinétique engendrant un écoulement de vitesse \mathbf{u} , cet écoulement entraînant la vapeur alcaline ionisée à la vitesse \mathbf{v} , les charges ainsi soumises à une friction perpendiculaire au champ magnétique \mathbf{B} générant un courant \mathbf{j} et ce courant étant collecté pour constituer un générateur électrique. La séparation de charges ainsi obtenue sera aussi la source d'un champ électrique \mathbf{E} et nous devons donc analyser la configuration de champs illustrée sur la figure 6.14.

L'extraction d'enthalpie étant assurée par la force $\mathbf{j} \times \mathbf{B}$ qui, à travers la friction sur le gaz neutre, ralentit l'écoulement, le refroidit ou le détend selon la configuration de la tuyère.

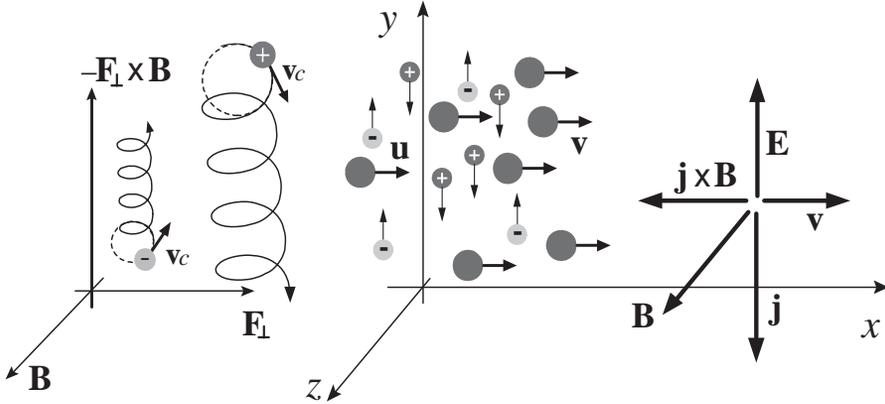


Fig. 6.14 Dérives $\mathbf{F}_\perp \times \mathbf{B}$, écoulement neutre \mathbf{u} et entraînement des charges, champs \mathbf{E} , \mathbf{B} et courant \mathbf{j} au sein d'une veine MHD.

Partant de ce schéma d'interaction, considérons les couplages *champs/charges* et *écoulement/courants* électriques suivants : (i) la loi d'Ohm pour les conducteurs en mouvement et (ii) l'équation d'Euler en l'absence d'effets inertiels, c'est-à-dire en régime quasistatique,

$$\text{Loi d'Ohm} : \quad \mathbf{j} = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (6.53)$$

$$\text{Équation d'Euler} : \quad \mathbf{0} = -\nabla P + \mathbf{j} \times \mathbf{B}. \quad (6.54)$$

La chute de pression, résultant de la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique, peut être exprimée en fonction du courant et le courant en fonction de la vitesse de l'écoulement. Ainsi, le rapport de la puissance mécanique extraite entre le niveau aval du canal MHD et son niveau amont, W_{in} , sur la puissance électrique débitée dans le circuit électrique extérieur, W_{out} , ramené à l'unité de volume, est une fonction du paramètre de charge K défini suivant la relation :

$$MHD \rightarrow \text{Paramètre de charge} : K \equiv \frac{E}{vB}, \quad (6.55)$$

$$EHD \rightarrow \text{Glissement ionique} : \gamma \equiv -\frac{\mu E}{2v}. \quad (6.56)$$

Le paramètre de charge K est donc le paramètre de contrôle principal de l'efficacité de conversion et joue en MHD un rôle similaire au glissement ionique en EHD.

$$\text{Puissance électrique} : W_{out} \left[\frac{W}{m^3} \right] \equiv -\mathbf{E} \cdot \mathbf{j} = \sigma v^2 B^2 K (1 - K),$$

$$\text{Puissance mécanique} : W_{in} \left[\frac{W}{m^3} \right] \equiv -\mathbf{v} \cdot \mathbf{j} \times \mathbf{B} = \sigma v^2 B^2 (1 - K).$$

Pour le calcul de la puissance électrique dans le circuit extérieur, nous avons pris en compte le fait que la chute de potentiel dans le générateur est égale en valeur absolue et opposée en signe à la chute de potentiel dans le circuit extérieur : $\nabla \times \mathbf{E} = 0 \rightarrow \oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = 0$; le courant étant semblable à l'intérieur et à l'extérieur : $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \rightarrow \iint \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s} = C^{te}$ par continuité et stationnarité.

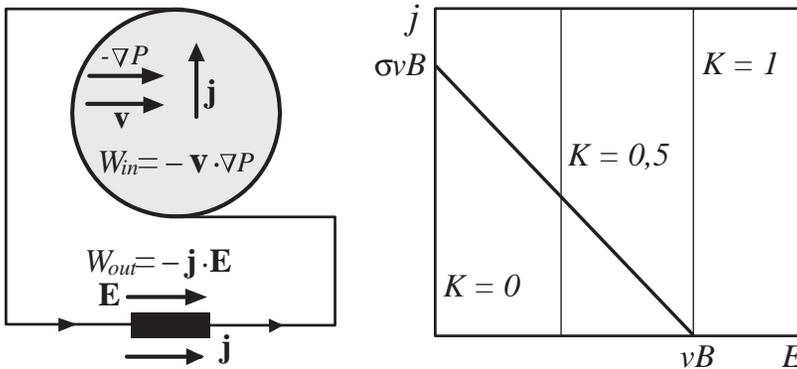


Fig. 6.15 Puissances électrique et mécanique, caractéristique courant/tension.

Ce bilan simple, illustré sur la figure 6.15, conduit donc à une efficacité fonction uniquement du paramètre de charge,

$$\eta \equiv \frac{W_{out}}{W_{in}} = \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}}{\mathbf{v} \cdot \mathbf{j} \times \mathbf{B}} = -\frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}}{\mathbf{j} \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{B}} = K. \quad (6.57)$$

L'efficacité approche l'unité lorsque la puissance s'annule et l'extraction optimale de puissance est obtenue pour $K = 0,5$. Nous allons, dans les paragraphes suivants, élaborer ce modèle simple pour offrir une analyse plus fine des différents régimes de fonctionnement d'un générateur MHD.

6.3.2 Magnétohydrodynamique

Pour les forces de nature électrique, comme les accélérations sont dans le rapport des masses, les ions restent immobiles comparés aux électrons, bien que la même force soit appliquée aux deux espèces. L'entraînement de la population ionisée par le fluide neutre est dû à l'échange d'impulsion et peut être décrit par une décélération subie par la population rapide et une accélération subie par la population lente. Deux types d'interactions participent à l'entraînement des électrons, la friction sur la population neutre et la friction sur la population ionique :

$$\text{Friction neutre} \quad : \quad \mathbf{F} = m_e \nu_{en} (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_n) , \quad (6.58)$$

$$\text{Friction ionique} \quad : \quad \mathbf{F} = m_e \nu_{ei} (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_i) , \quad (6.59)$$

où \mathbf{v} désigne les vitesses et ν les fréquences de collisions (1.42). Pour un mélange césium-air, l'ordering des deux processus, e/ion et $e/neutre$ est indiqué sur le diagramme de la figure 6.16.

La magnétohydrodynamique des générateurs MHD est construite en premier lieu à partir de l'hypothèse de quasi-neutralité qui n'autorise pas le développement de champ électrique à caractère potentiel : $n_e - n_i \ll n_e + n_i$, où n désigne les densités de particules.

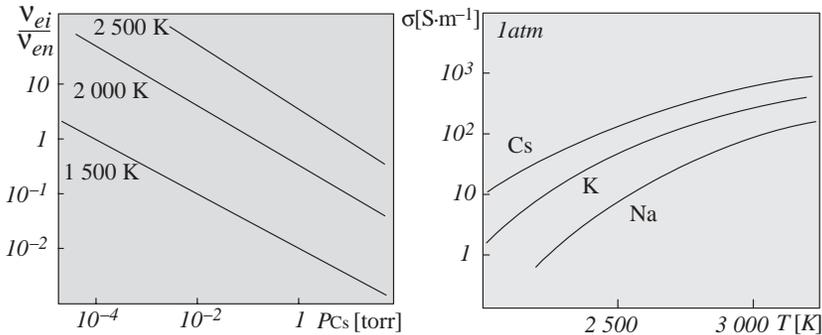


Fig. 6.16 Fréquences de collisions et conductivités typiques des générateurs MHD à vapeurs de césium et potassium.

Considérons un plasma de césium faiblement ionisé tel que $Z = 1$, les fréquences cyclotroniques seront prises égales à leurs valeurs absolues : $\omega_{ce,ci} = |\omega_{ce,ci}|$. La première étape de la construction du modèle MHD consiste à définir un jeu de variables réduites ; en premier lieu la densité volumique de masse du fluide MHD, $\rho = n_a m_a + n_e m_e + n_i m_i \approx n_a m_a$, où n_i , n_a et n_e sont les densités ionique, neutre et électronique, et m_i , m_a et m_e les

masses ionique, neutre et électronique. Compte tenu des rapports de masses et densités, cette densité volumique de masse est dominée par l'inertie des neutres : $\rho \approx n_a m_a$. De même, la vitesse moyenne du fluide MHD, \mathbf{v} , est approximativement égale à la vitesse de l'écoulement neutre,

$$\mathbf{v} \equiv \frac{n_e m_e \mathbf{v}_e + n_i m_i \mathbf{v}_i + n_a m_a \mathbf{v}_a}{n_e m_e + n_i m_i + n_a m_a} \approx \mathbf{v}_a . \quad (6.60)$$

Pour achever la description MHD, le système de deux variables, ρ et \mathbf{v} , doit être complété par une variable thermodynamique, la pression totale $P = P_a + P_e + P_i$, et une variable électrodynamique, la densité de courant $\mathbf{j} = n_i e \mathbf{v}_i - n_e e \mathbf{v}_e$. Ce jeu de 8 variables MHD, $[P, \rho, \mathbf{v}, \mathbf{j}]$, doit satisfaire un système de 8 équations. Ces équations sont obtenues à partir des équations des trois fluides eulériens,

$$n_e m_e \frac{d\mathbf{v}_e}{dt} = -\nabla P_e - n_e e (\mathbf{E} + \mathbf{v}_e \times \mathbf{B}) \quad (6.61)$$

$$-n_e m_e \nu (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_i) - n_e m_e \nu_e (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_a) ,$$

$$n_i m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -\nabla P_i + n_i e (\mathbf{E} + \mathbf{v}_i \times \mathbf{B}) \quad (6.62)$$

$$-n_e m_e \nu (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_e) - n_i m_i \nu_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_a) ,$$

$$n_a m_a \frac{d\mathbf{v}_a}{dt} = -\nabla P_a - n_e m_e \nu_e (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_e) - n_i m_i \nu_i (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_i) . \quad (6.63)$$

6.3.3 Loi d'Ohm

Effectuons la somme des trois équations précédentes. Compte tenu de la quasi-neutralité, $n_e = n_i$, et de l'identité des transferts d'impulsion ions-électrons, charges neutres et électrons-ions, $n_e m_e \nu (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_i) + n_e m_e \nu_e (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_a) + n_e m_e \nu (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_e) + n_i m_i \nu_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_a) + n_i m_i \nu_i (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_i) = \mathbf{0}$, nous obtenons une équation du mouvement où le fluide MHD apparaît uniquement soumis aux forces de pression et de Laplace :

$$\text{Équation d'Euler: } \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla P + \mathbf{j} \times \mathbf{B} . \quad (6.64)$$

Effectuons la différence des deux équations d'Euler relatives aux charges pour obtenir la relation :

$$\mathbf{j} \times \mathbf{B} = -n_e m_e \nu_e (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_e) - n_i m_i \nu_i (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_i) , \quad (6.65)$$

$$\approx -n_i m_i \nu_i (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_e) + \frac{m_i \nu_i}{e} \mathbf{j} , \quad (6.66)$$

où nous avons utilisé $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_e + \mathbf{j}/n_e e$ et négligé les termes inertiels et de pression ionique et électronique et pris en compte l'ordering de masse :

$$\frac{m_i \nu_i}{m_e \nu_e} \sim \frac{\sigma_{ia}}{\sigma_{ea}} \sqrt{\frac{m_i T_i}{m_e T_e}} \sim \sqrt{\frac{m_i}{m_e}} .$$

La vitesse électronique est donc une fonction linéaire de la vitesse neutre $\mathbf{v}_a \approx \mathbf{v}$ et du courant \mathbf{j} :

$$\mathbf{v}_e \approx \mathbf{v}_a + \frac{1}{n_i m_i \nu_i} \mathbf{j} \times \mathbf{B} - \frac{1}{n_e e} \mathbf{j} . \quad (6.67)$$

Il est possible d'exprimer la friction électrons-ions, $\nu(\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_i)$, en fonction de la densité volumique de courant \mathbf{j} : $\nu(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_e) = \nu \mathbf{j} / en_e$; puis, de réécrire le bilan des forces sur la population électronique :

$$-\frac{e}{m_e} (\mathbf{E} + \mathbf{v}_e \times \mathbf{B}) + \frac{\nu}{n_e e} \mathbf{j} - \nu_e (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_a) = \mathbf{0} . \quad (6.68)$$

La substitution de l'expression de la vitesse électronique obtenue précédemment conduit à la relation générale :

$$-\frac{e}{m_e} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{e}{n_i m_i m_e \nu_i} (\mathbf{j} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} + \frac{1}{n_e m_e} \mathbf{j} \times \mathbf{B} + \frac{\nu + \nu_e}{n_e e} \mathbf{j} = \mathbf{0} . \quad (6.69)$$

Cette relation linéaire entre courant, vitesse et champ peut être simplifiée en introduisant la conductivité parallèle $\sigma_{\parallel} = n_e e^2 \tau_e / m_e$, les pulsations cyclotroniques, $\omega_e = eB/m_e$ et $\omega_i = eB/m_i$, et les temps de collision, $\tau_i = 1/\nu_i$ et $\tau_e = 1/(\nu + \nu_e)$. La relation entre courant champ et vitesse s'écrit alors,

$$-\sigma_{\parallel} \mathbf{E} - \sigma_{\parallel} \mathbf{v} \times \mathbf{B} - \frac{\omega_i \omega_e}{\nu_i (\nu + \nu_e)} (\mathbf{j} \times \mathbf{b}) \times \mathbf{b} + \frac{\omega_e}{\nu + \nu_e} \mathbf{j} \times \mathbf{b} + \mathbf{j} = \mathbf{0} , \quad (6.70)$$

c'est-à-dire :

$$\mathbf{j} - \frac{\omega_i \tau_i \omega_e \tau_e}{1 + \omega_i \tau_i \omega_e \tau_e} (\mathbf{j} \cdot \mathbf{b}) \mathbf{b} + \frac{\omega_e \tau_e}{1 + \omega_i \tau_i \omega_e \tau_e} \mathbf{j} \times \mathbf{b} = \frac{\sigma_{\parallel}}{1 + \omega_i \tau_i \omega_e \tau_e} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) . \quad (6.71)$$

Le long des lignes de champ magnétique, la conductivité n'est pas altérée par la force de Laplace et $\mathbf{j} \cdot \mathbf{b} = \sigma_{\parallel} \mathbf{E} \cdot \mathbf{b}$, nous pouvons donc exprimer la relation décrivant la conductivité du fluide ionisé :

$$\mathbf{j} + \frac{\omega_e \tau_e}{1 + \omega_i \tau_i \omega_e \tau_e} \mathbf{j} \times \mathbf{b} = \frac{\sigma_{\parallel}}{1 + \omega_i \tau_i \omega_e \tau_e} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) + \sigma_{\parallel} \frac{\omega_i \tau_i \omega_e \tau_e}{1 + \omega_i \tau_i \omega_e \tau_e} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{b}) \mathbf{b} . \quad (6.72)$$

Ce type d'équation linéaire peut être résolu en exprimant le courant suivant :

$$\mathbf{j} + \Omega \mathbf{j} \times \mathbf{b} = \Sigma \mathbf{E} \rightarrow \mathbf{j} = \Sigma \mathbf{E}_{\parallel} + \frac{\Sigma}{1 + \Omega^2} \mathbf{E}_{\perp} + \frac{\Sigma \Omega}{1 + \Omega^2} \mathbf{b} \times \mathbf{E}_{\perp} , \quad (6.73)$$

où nous avons projeté le champ électrique le long et perpendiculairement au champ magnétique : $\mathbf{E}_{\parallel} \equiv (\mathbf{E} \cdot \mathbf{b}) \mathbf{b}$, $\mathbf{E}_{\perp} \equiv \mathbf{b} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{b})$. Ainsi, la loi d'Ohm généralisée, décrivant l'*effet Hall* et le *glissement ionique* peut être analysée et le résultat final établi.

$$\text{Loi d'Ohm : } \underline{\underline{\underline{\underline{\mathbf{j}}(\mathbf{v}, \mathbf{E}, \mathbf{B}) = \sigma_{\parallel} \mathbf{E}_{\parallel} + \sigma_{\perp} (\mathbf{E}_{\perp} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) + \sigma_{\times} \mathbf{b} \times (\mathbf{E}_{\perp} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})}}}}}} \quad (6.74)$$

L'anisotropie induite par le champ magnétique se manifeste donc à travers le caractère tensoriel de la conductivité. Le terme de **Spitzer** σ_{\parallel} (1.64) doit être complété par σ_{\perp} , parfois appelé conductivité de **Pedersen**, et σ_{\times} la conductivité de **Hall**,

$$\text{Spitzer} \quad : \quad \sigma_{\parallel} = \frac{n_e e^2 \tau_e}{m_e}, \quad (6.75)$$

$$\text{Pedersen} \quad : \quad \sigma_{\perp} = \sigma_{\parallel} \frac{1 + \omega_i \tau_i \omega_e \tau_e}{(1 + \omega_i \tau_i \omega_e \tau_e)^2 + (\omega_e \tau_e)^2}, \quad (6.76)$$

$$\text{Hall} \quad : \quad \sigma_{\times} = \sigma_{\parallel} \frac{\omega_e \tau_e}{(1 + \omega_i \tau_i \omega_e \tau_e)^2 + (\omega_e \tau_e)^2}. \quad (6.77)$$

Le facteur $\omega_i \tau_i \omega_e \tau_e$ décrit le glissement ionique entre le fluide neutre et la population ionique et il sera négligé dans la suite de l'étude bien qu'il donne parfois lieu à des corrections significatives,

$$\sigma_{\parallel} = \frac{n_e e^2 \tau_e}{m_e}, \quad (6.78)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{\sigma_{\parallel}}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2}, \quad (6.79)$$

$$\sigma_{\times} = \sigma_{\parallel} \frac{\omega_e \tau_e}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2}. \quad (6.80)$$

L'ordre de grandeur de la conductivité de l'air ensemencé en césium, potassium ou sodium est illustré sur le diagramme figure 6.16. Sur la base de la loi d'Ohm pour un fluide magnétisé en mouvement (6.74), nous pouvons réévaluer les puissances mécanique et électrique mises en jeu dans le générateur,

$$\text{Puissance électrique} \quad : \quad W_{out} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^3} \right] \equiv -\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}, \quad (6.81)$$

$$\text{Puissance mécanique} \quad : \quad W_{in} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^3} \right] \equiv -\mathbf{v} \cdot \nabla P = -\mathbf{v} \cdot \mathbf{j} \times \mathbf{B}. \quad (6.82)$$

En particulier, la puissance dissipée, c'est-à-dire la production d'entropie à un facteur de température près, s'exprime uniquement avec le coefficient σ_{\parallel} ,

$$\text{Puissance dissipée} : W_{in} - W_{out} = \mathbf{j} \cdot (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) = \frac{j_{\parallel}^2}{\sigma_{\parallel}} + \frac{j_{\perp}^2}{\sigma_{\parallel}}. \quad (6.83)$$

Ce résultat n'est pas surprenant car, un champ magnétique ne travaillant pas, il ne peut dissiper de la puissance, donc participer à la production d'entropie, qui ne peut donc être une fonction des pulsations cyclotroniques qui interviennent dans les expressions de σ_{\perp} et σ_{\times} .

6.4 Convertisseurs Hall et Faraday

6.4.1 Courants Hall et Faraday

L'ensemble des générateurs MHD opère dans le régime résistif et l'écoulement fluide modifie peu le champ appliqué. Concentrons notre analyse sur l'aspect électromagnétique de ce système de conversion. La loi d'Ohm,

$$\frac{\mathbf{j}}{\sigma_{\parallel}} = \mathbf{E}_{\parallel} + \frac{\mathbf{E}_{\perp} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} + \omega_e \tau_e \frac{\mathbf{b} \times (\mathbf{E}_{\perp} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2}, \quad (6.84)$$

où nous avons négligé le glissement ionique, peut être projetée sur une base cartésienne orthonormée directe où le champ magnétique est dirigé suivant l'axe des z et la vitesse du fluide suivant les x , le champ électrique présentant, en général, deux composantes suivant les axes x et y (figure 6.17).

$$\frac{\mathbf{j}}{\sigma_{\parallel}} = \frac{1}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} [E_x \mathbf{u}_x + (E_y - vB) \mathbf{u}_y] + \frac{\omega_e \tau_e}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} [E_x \mathbf{u}_y - (E_y - vB) \mathbf{u}_x]$$

Il est d'usage de considérer trois types de configurations d'électrodes collectrices de charges : (i) des électrodes continues dans deux plans (x, z) parallèles (figure 6.17), (ii) des électrodes segmentées suivant la direction x (figures 6.17, 6.18) et (iii) un système d'électrodes en anneau dans le plan (y, z) (figure 6.18).

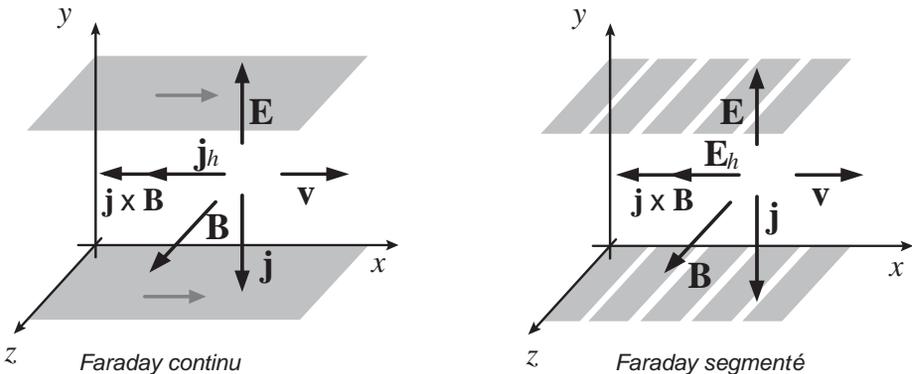


Fig. 6.17 Configurations Faraday segmenté et continu : \mathbf{j}_h courant de Hall, \mathbf{E}_h champ de Hall.

- Le premier type de configuration est dénommé **Faraday continu** et, de par sa géométrie de conducteurs, il court-circuite les courants suivant la direction des x , ainsi aucun champ ne peut se développer suivant cette direction : $E_x = 0$.

- Le deuxième type est dénommé **Faraday segmenté** et inhibe les courants surfaciques suivant l'axe des x , les courants ne pouvant écouler les charges suivant cette direction : $j_x = 0$.

- Le troisième type d'électrodes est appelé **Hall** car il privilégie les courants de Hall, court-circuitant les courants suivant la direction des y , ainsi les charges s'écoulent librement suivant cette direction et : $E_y = 0$.

Pour la configuration d'électrodes de type Faraday continu, $E_x = 0$, le courant présente deux composantes perpendiculairement au champ magnétique,

$$E_x = 0 \rightarrow \frac{\mathbf{j}}{\sigma_{\parallel}} = \frac{1}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} (E_y - vB) \mathbf{u}_y - \frac{\omega_e \tau_e}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} (E_y - vB) \mathbf{u}_x . \quad (6.85)$$

Les deux courants assurant la génération de puissance électrique sont donc donnés par :

$$\text{Courant de Faraday} : j_y = \frac{\sigma_{\parallel}}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} (E_y - vB) , \quad (6.86)$$

$$\text{Courant de Hall} : j_x = -\frac{\omega_e \tau_e \sigma_{\parallel}}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} (E_y - vB) . \quad (6.87)$$

Le paramètre de charge $K \equiv E_y/vB$ permet d'exprimer la puissance électrique qui n'est fonction que du courant suivant y ,

$$W_{out} = -\mathbf{j} \cdot \mathbf{E} = -j_y E_y = \frac{\sigma_{\parallel}}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} v^2 B^2 K (1 - K) . \quad (6.88)$$

Pour les conditions usuelles de la génération MHD en régime Faraday : $\omega_{ce} \tau_e \ll 1$ et $W_{out} = \sigma_{\parallel} v^2 B^2 K (1 - K)$.

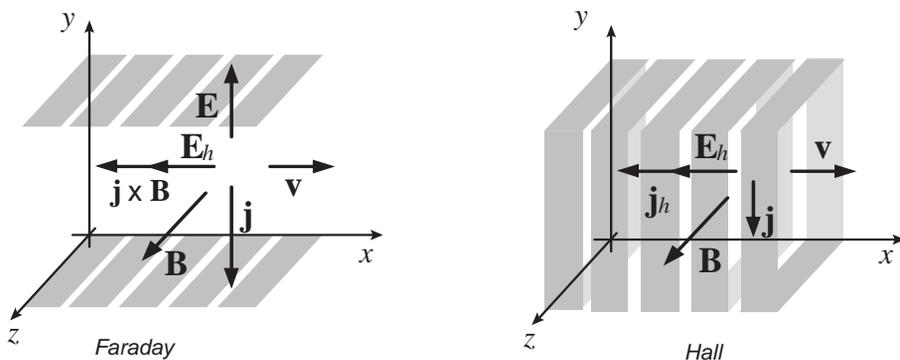


Fig. 6.18 Configurations Faraday et Hall de collecte du courant : \mathbf{E}_h champ de Hall.

La segmentation des électrodes a pour conséquence l'impossibilité d'écouler les charges suivant la direction de l'écoulement fluide et se traduit donc

par la condition $j_x = 0$:

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} E_x - \frac{\sigma_{\parallel} \omega_e \tau_e}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} (E_y - vB) = 0 . \quad (6.89)$$

Ainsi le champ de Hall peut se développer et le courant de Faraday :

$$\text{Champ de Hall} : E_x = \omega_e \tau_e (E_y - vB) , \quad (6.90)$$

$$\text{Courant de Faraday} : j_y = \sigma_{\parallel} (E_y - vB) , \quad (6.91)$$

assure la génération de puissance $W_{out} = -\mathbf{j} \cdot \mathbf{E} = -j_y E_y = \sigma_{\parallel} v^2 B^2 K (1 - K)$ même en régime $1 < \omega_{ce} \tau_e < 10$. Enfin, la fermeture des électrodes suivant la direction des y conduit à la contrainte $E_y = 0$,

$$\frac{\mathbf{j}}{\sigma_{\parallel}} = \frac{1}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} [E_x \mathbf{u}_x - vB \mathbf{u}_y] + \frac{\omega_e \tau_e}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} [E_x \mathbf{u}_y + vB \mathbf{u}_x] . \quad (6.92)$$

L'expression des courants est différente du cas Faraday,

$$\text{Courant de Hall} : j_x = \frac{\sigma_{\parallel}}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} (E_x + \omega_e \tau_e vB) , \quad (6.93)$$

$$\text{Courant de Faraday} : j_y = \frac{\sigma_{\parallel}}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} (\omega_e \tau_e E_x - vB) . \quad (6.94)$$

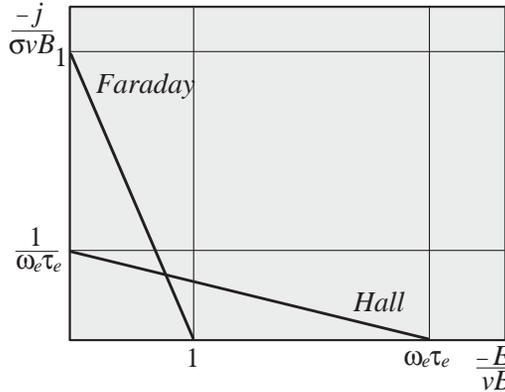


Fig. 6.19 Caractéristiques courant/tension des générateurs MHD en régimes Hall et Faraday.

Mais, si nous définissons le paramètre de charge par la relation : $K_h \equiv -E_x / \omega_{ce} \tau_e v B$, la puissance électrique :

$$W_{out} = -\mathbf{j} \cdot \mathbf{E} = -j_x E_x = \frac{\sigma_{\parallel}}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} \omega_e^2 \tau_e^2 v^2 B^2 K_h (1 - K_h) , \quad (6.95)$$

suit une relation similaire aux cas précédents : $\omega_{ce} \tau_e > 3 \rightarrow W_{out} = -\mathbf{j} \cdot \mathbf{E} = -j_x E_x = \sigma_{\parallel} v^2 B^2 K_h (1 - K_h)$.

En configuration Faraday, un générateur MHD se comporte plutôt comme un générateur de tension et en configuration Hall comme un générateur de courant.

Pour une charge identique donnée, ces deux tendances sont illustrées sur le diagramme de la figure 6.19.

$$\text{Hall} : -\frac{j_x}{\sigma_{\parallel} v B} = -\frac{E_x/vB}{\omega_e^2 \tau_e^2} + \frac{1}{|\omega_e \tau_e|}, \quad (6.96)$$

$$\text{Faraday} : -\frac{j_y}{\sigma_{\parallel} v B} = -\frac{E_y}{vB} + 1. \quad (6.97)$$

Un quatrième type de configuration d'électrodes peut être envisagé pour optimiser l'extraction de puissance d'un couplage MHD, la configuration d'électrodes dites de **Montardy**. Partant d'une configuration de Hall, les électrodes annulaires sont inclinées d'un angle θ ; ainsi la condition de court-circuit dans la direction des électrodes se traduit par la relation : $(E_x \mathbf{u}_x + E_y \mathbf{u}_y) \cdot (\cos \theta \mathbf{u}_x + \sin \theta \mathbf{u}_y) = 0$,

$$\text{Faraday} : E_x = 0, \text{ Hall} : E_y = 0 \rightarrow \text{de Montardy} : \frac{E_x}{E_y} = -\tan \theta. \quad (6.98)$$

Le paramètre de charge étant défini par $K \equiv E_y/vB$, le court-circuit du courant de Hall $j_x = 0$ est obtenu pour une inclinaison :

$$E_x = \omega_e \tau_e (E_y - vB) \rightarrow -\frac{E_x}{E_y} = \omega_e \tau_e \frac{1 - K}{K}, \quad (6.99)$$

qui correspond à un angle : $K \tan \theta = \omega_e \tau_e (1 - K)$. Les avantages et les inconvénients de ces quatre modes d'extraction MHD de l'enthalpie d'un écoulement haute température doivent être discutés au regard de la charge extérieure, c'est-à-dire du paramètre de charge et de la valeur du paramètre $\omega_e \tau_e$.

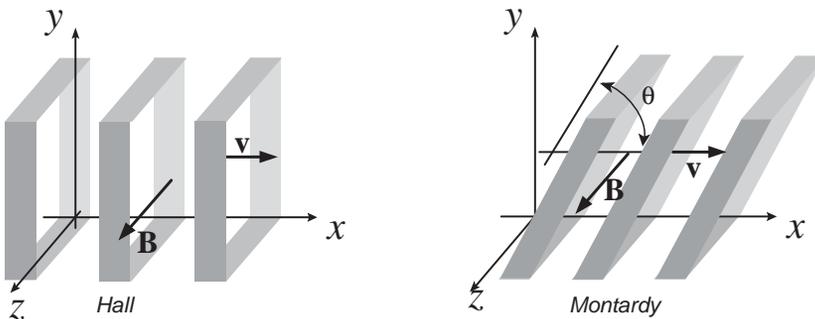


Fig. 6.20 Configurations Hall et Montardy.

Nous n'analyserons pas ces avantages et ces inconvénients mais nous allons poursuivre l'analyse en tournant notre attention vers l'aspect hydrodynamique de l'extraction MHD après avoir étudié l'aspect électromagnétique.

6.4.2 Extraction MHD d'enthalpie

Le canal d'un générateur MHD est en général optimisé pour obtenir une extraction d'enthalpie maximum et nécessite donc le calcul d'une tuyère de détente du gaz chaud. D'un point de vue électromagnétique trois types de tuyères peuvent être analysés, nous restreindrons l'étude au cas des tuyères de type Faraday continu. Le système d'équations décrivant la dynamique d'un fluide, équation de continuité et équation du mouvement, est constitué par quatre équations scalaires décrivant cinq variables hydrodynamiques, la densité de particules, $n(\mathbf{r}, t)$, la vitesse eulérienne, $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ et la pression $P(\mathbf{r}, t)$:

$$\begin{aligned} \text{Conservation de la masse} & : \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 , \\ \text{Conservation de l'impulsion} & : \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla P + \mathbf{j} \times \mathbf{B} . \end{aligned}$$

Une équation supplémentaire, soit d'état thermodynamique, soit de transport d'énergie, doit être ajoutée pour assurer la complétude du système et l'unicité de la solution.

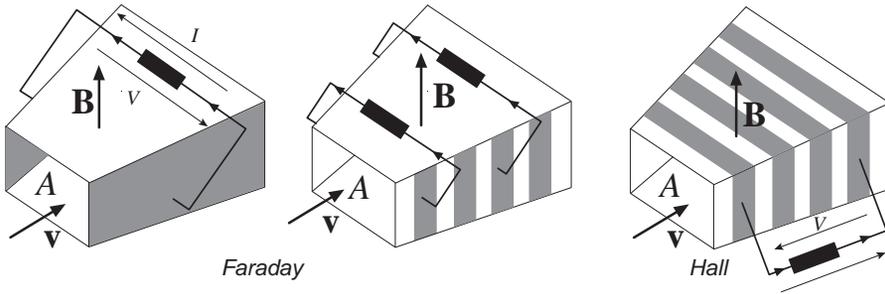


Fig. 6.21 Tuyères MHD, les variations de la section A et du champ \mathbf{B} constituent les deux paramètres de contrôle.

Pour les gaz parfaits, sans degré de liberté interne, les densités massiques (spécifiques) d'énergie interne \mathcal{U} et d'enthalpie \mathcal{H} peuvent être exprimées en fonction du rapport des capacités calorifiques $\gamma = C_P/C_V$.

$$\text{Énergie interne spécifique} : \mathcal{U} = C_V T = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{k_B T}{m} \quad (6.100)$$

$$\text{Enthalpie spécifique} : \mathcal{H} = C_P T = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{k_B T}{m} \quad (6.101)$$

Considérons l'équation d'Euler traduisant le bilan d'impulsion dans un fluide chargé, le terme de convection inertielle peut être développé suivant la relation : $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \frac{1}{2} \nabla v^2 + (\nabla \times \mathbf{v}) \times \mathbf{v}$, ainsi, l'équation d'Euler prend la forme :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \frac{1}{2} \nabla v^2 + \rho (\nabla \times \mathbf{v}) \times \mathbf{v} = -\nabla P + \rho \frac{q}{m} \mathbf{E} + \rho \frac{q}{m} \mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (6.102)$$

Le produit scalaire de cette équation avec le vecteur vitesse se traduit par l'identité scalaire :

$$\frac{\rho}{2} \frac{\partial v^2}{\partial t} + \frac{\rho}{2} \mathbf{v} \cdot \nabla v^2 = -\mathbf{v} \cdot \nabla P + \rho \frac{q}{m} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}, \quad (6.103)$$

et l'équation de conservation du nombre de particules $\partial \rho / \partial t + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0$ permet de simplifier cette équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho}{2} v^2 \right) + \mathbf{v} \cdot \left(\frac{\rho}{2} v^2 \mathbf{v} \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla P = \rho \frac{q}{m} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}. \quad (6.104)$$

Les deux premiers termes sont de natures inertielle et convective, le troisième décrit le travail des forces de pression et le second membre les travaux des autres forces. En régime adiabatique, l'équation d'état peut s'écrire $P/\rho^\gamma = C^{te}$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P}{\rho^\gamma} \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla \left(\frac{P}{\rho^\gamma} \right) = 0 \rightarrow \frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla P + \gamma P \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (6.105)$$

où l'équation de conservation du nombre de particules a été mise à profit pour éliminer la densité ρ . La somme des deux équations précédentes conduit à l'identité :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho}{2} v^2 + \frac{1}{\gamma-1} P \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\rho}{2} v^2 + \frac{\gamma}{\gamma-1} P \right) \mathbf{v} = \rho \frac{q}{m} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}. \quad (6.106)$$

L'interprétation physique de cette équation de bilan est donc la suivante : la densité volumique d'énergie interne est transportée par le flux d'enthalpie,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\frac{v^2}{2} + \mathcal{U} \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \mathbf{v} \left(\frac{v^2}{2} + \mathcal{H} \right) \right] = \rho \frac{q}{m} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}. \quad (6.107)$$

Si l'état thermodynamique ne suit pas une évolution adiabatique, c'est-à-dire si un apport de chaleur par unité de volume est présent au sein du fluide, alors il doit être ajouté au deuxième membre qui décrit le travail des forces internes $\rho q \mathbf{v} \cdot \mathbf{E} / m$ pour obtenir une relation conforme au premier principe de la thermodynamique.

Si nous considérons la dissipation ohmique comme un tel apport de chaleur au sein d'un fluide conducteur, le transport de l'énergie dans un générateur MHD est décrit par la relation :

$$\text{Conservation de l'énergie : } \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\frac{v^2}{2} + \mathcal{U} \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \mathbf{v} \left(\frac{v^2}{2} + \mathcal{H} \right) \right] = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}. \quad (6.108)$$

Nous disposons ainsi d'un système complet présentant autant d'équations que d'inconnues.

Considérons le problème unidimensionnel, suivant x , d'une tuyère MHD de surface de section variable $A(x)$ illustrée sur la figure 6.22. Les équations régissant l'extraction d'enthalpie par génération de courant I et tension V sont :

$$\begin{aligned}
 \text{Conservation de la masse} & : \frac{d\rho v A}{dx} = 0 , \\
 \text{Conservation de l'impulsion} & : \rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dP}{dx} = jB , \\
 \text{Conservation de l'énergie} & : \frac{d}{dx} \rho v (\mathcal{H} + v^2/2) = jE , \\
 \text{Équation d'état thermoélastique} & : P = \rho \frac{k_B T}{m} , \\
 \text{Équation d'état enthalpique} & : \mathcal{H} = C_p T = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{k_B T}{m} .
 \end{aligned}$$

La variation de la section de la tuyère $A(x)$ et la possibilité de contrôler le niveau d'extraction d'énergie, à travers la charge du circuit, permettent d'envisager différents scénarios de couplage mécanique/électrique pour l'extraction d'enthalpie.

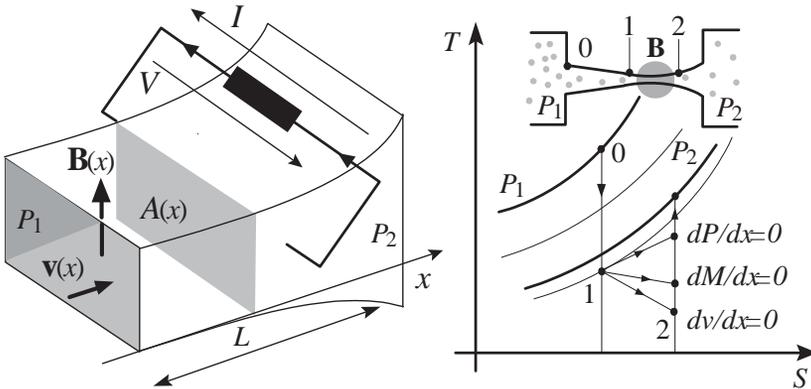


Fig. 6.22 Tuyère d'extraction d'enthalpie et différents régimes d'extraction d'enthalpie, la section $A(x)$ et le champ $\mathbf{B}(x)$ constituent les deux paramètres de contrôle pour établir un régime.

Par exemple l'extraction d'enthalpie à vitesse constante conduit à une relation entre pression et température le long de la tuyère :

$$v \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{P}{T} \frac{dT}{dx} = JE / \frac{dP}{dx} = JB \rightarrow \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{P}{T} \frac{dT}{dP} = \frac{E}{vB} = K , \quad (6.109)$$

qui peut être intégrée pour obtenir la chute de température associée à la chute de pression.

$$\text{Vitesse constante : } \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{\gamma}{(\gamma-1)K}} \quad (6.110)$$

Un tel régime peut être intéressant lorsque les générateurs MHD sont envisagés pour fournir l'étage haute température d'un système de conversion thermique classique. La longueur d'interaction nécessaire pour une extraction significative est obtenue par intégration :

$$\text{Longueur d'interaction : } L \equiv \int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{(1-K)\sigma v B^2} = \frac{P_1 - P_2}{(1-K)\sigma v B^2} \quad (6.111)$$

Exercice : Discuter l'ensemble des régimes d'extraction d'enthalpie possibles, $M = C^{te} \dots$, illustrés sur la figure 6.22, et les paramètres de contrôle effectifs pour assurer les contraintes propres à chaque régime.

La réalisation de la canalisation pour assurer l'écoulement d'un gaz chaud dont la température est de l'ordre de 2 000°K à 3 000°K pose un grand nombre de problèmes de tenue de matériaux et composants et pointe vers la nécessité de vastes programmes de recherche et de développement similaires à ceux entrepris dans le cadre des programmes spatiaux et thermonucléaires. En particulier, l'érosion, la tenue aux chocs thermiques ainsi que l'oxydation limiteront nécessairement la durée de vie des composants les plus exposés tels que les électrodes. Les matériaux en contact avec le gaz seront conducteurs aux niveaux des électrodes et isolants dans les zones interélectrodes. À hautes températures, le choix des isolants est restreint aux : (i) oxydes réfractaires (ThO₂, ZrO₂, MgO), (ii) carbures réfractaires (ZnC, TaC, HfC) et (iii) nitrures (NB). Au-delà de la tenue haute température, se pose le problème de l'augmentation de la conductivité des isolants avec la température et de la baisse de conductivité des conducteurs avec la température illustrée sur la figure 1.6.

La conversion MHD, après avoir suscité de nombreux espoirs, ne constitue plus actuellement un sujet de recherche actif, mais l'utilisation des énergies fossiles ne pourra être améliorée que par le passage à la combustion haute température et les générateurs MHD sont les seuls dispositifs aptes à extraire l'enthalpie d'un gaz chaud entre deux et trois mille degrés.

■ Références bibliographiques

Les monographies consacrées à la conversion directe offrent une introduction à la conversion MHD :

S.S.L. CHANG, *Conversion de l'énergie*, Dunod, Paris, 1966.

G.W. SUTTON, *Direct energy conversion*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1966.

R. BONNEFILLE, J. ROBERT, *Principes généraux des convertisseurs directs d'énergie*, Dunod, Paris, 1971.

Le problème de la conductivité d'un plasma chaud est étudié dans :

J-M RAX, *Physique des plasmas*, Dunod, Paris, 2005.

J-M RAX, *Physique des tokamaks*, Editions de l'Ecole Polytechnique, Paris, 2011.

On conseillera les deux monographies avancées consacrées aux écoulements MHD :

L.E. KALIKHMAN, *Elements of magnetogas dynamics*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1967.

A.G.KUIKOVSKIY, G.A. LYUBIMOV, *Magnetohydrodynamics*, Addison-Wesley Publishing Company, London, 1962.

Les deux références classiques dédiées spécifiquement aux générateurs MHD sont :

G.W. SUTTON, A.SHERMAN, *Engineering magnetohydrodynamics*, Dover Publication Inc, New York, 1965.

R.J. ROSA, *Magnetohydrodynamics energy conversion*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1968.

Chapitre 7

Conversion thermoïonique

<<Le résultat le plus immédiat de cette spécialisation non compensée est qu'aujourd'hui, alors que le nombre d'hommes de science est plus grand que jamais, il y a beaucoup moins d'hommes cultivés que vers 1750 par exemple. Mais si le spécialiste méconnaît la physiologie interne de la science qu'il cultive, il ignore encore plus radicalement les conditions historiques de sa pérennité...>>

La Rebelión de las Masas, J. Ortega y Gasset.

<<Parmi l'un des transferts les plus néfastes effectués du domaine de la planification économique à celui de la théorie - que l'on ne distingue plus du tout des fondements de l'ensemble - il y a l'idée que l'on peut administrer le travail intellectuel suivant les critères décidant de la nécessité ou du bien-fondé d'une activité.>>

Minima Moralia, T.W. Adorno.

Bien qu'identifiée dès le milieu du dix-neuvième siècle par Edmond Becquerel qui observa que l'air devenait plus conducteur au voisinage d'un métal porté au rouge, il est d'usage de dater la découverte de l'émission thermoïonique en 1883, lorsque Edison remarqua l'existence d'une lueur bleue et d'un courant de court-circuit à la base des filaments à l'intérieur des ampoules qu'il venait d'inventer. Cet effet fut étudié dès 1885 par Preece et l'identification de l'effet thermoïonique comme un courant d'électrons et l'explication de la lueur bleue comme un effet secondaire d'excitation du gaz résiduel sont dus à J.J. Thomson en 1899.

En 1903, Wehnelt découvrit qu'un dépôt d'oxyde de baryum résultait en un courant thermoïonique plusieurs ordres de grandeurs plus intense que celui obtenu à partir d'une surface métallique simple. En 1913, Langmuir et Rogers observèrent le même type d'augmentation du courant thermoïonique en utilisant des cathodes en tungstène thorié. Les propriétés remarquables de ces types de cathodes à base d'oxyde alcalino-terreux ou en tungstène thorié s'interprètent en termes d'abaissement du travail d'extraction résultant de la création d'une couche dipolaire engendrant un champ dépolarisant écrantant le champ ionique confinant.

Durant la même période, la découverte et l'étude de l'effet photoélectrique confirmait la validité de la théorie électronique des métaux. La découverte de l'émission photoélectrique remonte à 1887 lorsque Hertz remarqua qu'une étincelle jaillit plus facilement entre deux électrodes polarisées si la cathode est illuminée par un rayonnement ultraviolet, alors obtenu à l'aide d'une autre étincelle. Dès 1888, Hallwachs attribua ce phénomène à l'émission de charges négatives, puis, en 1892, Elster et Geitel démontrèrent la proportionnalité entre le courant photoélectrique et le flux lumineux incident ; enfin, en 1900, Lenard identifia ces charges comme étant des électrons. L'existence d'un seuil en longueur d'onde, incompatible avec l'électrodynamique classique, fut interprétée en 1905 par Einstein en termes d'interaction électron-photon. Les principaux matériaux photoémissifs ne sont pas les métaux purs mais des composés tels que Ag-O-Cs , SbCs_3 et SbNa_2KC .

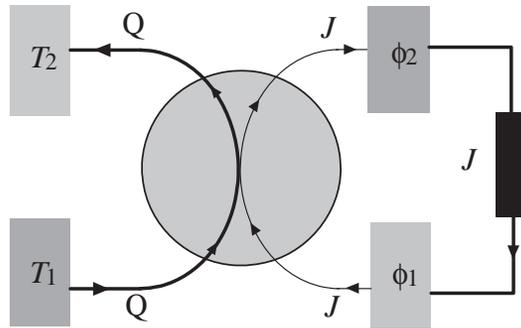


Fig. 7.1 Schéma de principe des convertisseurs thermoïonique et thermoélectrique.

Il est d'usage de regrouper sous le vocable d'émission électronique l'ensemble des processus d'émission d'électrons lorsque la surface d'un métal est soumise à un agent énergétique tel qu'un rayonnement, un impact électronique ou ionique, un échauffement ou un champ intense. Ces processus d'émission *thermoïonique*, *photoélectrique*, *de champ* et *secondaire* peuvent s'interpréter dans le cadre d'un modèle métallique relativement simple, le modèle de Sommerfeld, dont l'ingrédient de base est le concept de travail de sortie associé au saut de potentiel entre le métal et le vide.

Avec les systèmes thermoélectriques, les systèmes de conversions thermoïoniques appartiennent à la classe des systèmes de conversion directe au sein desquels un flux de chaleur spontanée Q , d'une source chaude T_1 vers une source froide T_2 , induit un flux de charge J contre une chute de potentiel, générant ainsi une puissance électrique en régime stationnaire (figure 7.1).

La production d'entropie est assurée par le flux de chaleur et la conversion de l'énergie libre en puissance électrique par le flux de charge ; ces deux flux sont couplés et indissociables car portés par une même population, les électrons (et les trous dans le cas thermoélectrique).

Les systèmes thermoïoniques et thermoélectriques sont complémentaires au regard des températures de fonctionnement, les premiers opèrent essentiel-

lement à haute température (1 500-2 000 °K) et les seconds, quoique extrapolables à haute température, présentent un optimum de performance pour des températures plus faibles (500-1 000 °K).

Toutes choses égales par ailleurs (sources, taille, masse...), l'efficacité de conversion des systèmes thermoïonique et thermoélectrique est comparable à celle des petits systèmes thermiques utilisant le cycle moteur d'un fluide thermoélastique et une génératrice électrique, mais, la simplicité des principes mis en œuvre les rend beaucoup plus fiables et compacts que ces derniers ; aussi les applications dans le domaine spatial ont-elles initié leur développement à la fin des années cinquante.

Un convertisseur thermoïonique est constitué par une cathode, portée à haute température T_1 , et une anode froide de température $T_2 \ll T_1$, le potentiel électrique de la cathode est supérieur à celui de l'anode et l'émission d'électrons énergétiques par activation thermique au niveau de la cathode permet d'entretenir, en régime stationnaire, un flux de chaleur de la cathode vers l'anode, mais aussi, un flux de charges négatives des hauts potentiels vers les bas potentiels, constituant ainsi un générateur de puissance électrique. Les charges s'écoulent ensuite dans un circuit extérieur récepteur, sous une tension V égale à la différence de potentiel entre anode et cathode. Le processus d'émission électronique peut être assimilé à une évaporation dont la chaleur latente équivalente est égale au travail d'extraction du métal W ; ainsi, la population électronique constitue-t-elle un fluide moteur dont les transformations relèvent d'une analyse en termes de cycle thermodynamique, mais, conformément à l'usage, nous n'utiliserons pas cette méthode d'analyse de l'efficacité du processus de conversion et l'étude qui va suivre s'attachera plus à identifier les principes et à étudier les limitations inhérentes à la mise en œuvre pratique de ces principes. Comme la plupart des convertisseurs, les générateurs thermoïoniques peuvent opérer suivant différents modes, en l'occurrence le mode de *Langmuir* pour une diode à vide, et le mode de *Schottky* pour une diode à plasma.

L'étude des principes physiques des générateurs thermoïoniques nécessite la compréhension des mécanismes de confinement et d'émission des électrons d'un métal. Les modèles de Drude, Lorentz et Sommerfeld, réévalués dans le cadre de la statistique de Fermi-Dirac, offrent les outils adéquats pour construire une théorie de l'émission électronique et une modélisation du fonctionnement des générateurs thermoïoniques.

7.1 Modèles de Lorentz-Sommerfeld des métaux

7.1.1 Surfaces des métaux

Les métaux usuels se présentent principalement sous formes polycristalline ou monocristalline, cette dernière forme, en apparence parfaite, est en fait toujours obtenue avec une densité conséquente de défauts ponctuels et de dislocations. Néanmoins, le modèle cristallin des métaux permet d'interpréter

l'essentiel des propriétés macroscopiques thermiques, mécaniques, optiques et électriques de ces éléments et de comprendre la nature des principaux processus d'émission. Dans le cadre de ce modèle, deux populations doivent être considérées : (i) les ions positifs, occupant les nœuds du réseau cristallin, et (ii) les électrons libres.

Le potentiel à l'intérieur du métal est inhomogène et prend des valeurs fortement positives au voisinage immédiat des ions ; compte tenu de l'agitation électronique, ce potentiel est aussi instationnaire. Ces détails microscopiques, et ces variations rapides du potentiel, peuvent être négligés lorsque l'on s'intéresse à la description de processus de surface tels que l'émission électronique. Il est dès lors possible de considérer l'effet moyen, dans le temps et l'espace, des interactions électrons-ions et électrons-électrons comme résultant en un potentiel positif constant au sein duquel chaque électron peut se déplacer librement. Ce potentiel électrostatique positif est donc perçu par les électrons comme une cuvette d'énergie potentielle et le confinement de cette population est assuré par le champ électrique confinant intense apparaissant à la surface du métal.

L'ensemble de ces hypothèses constitue le *modèle de Lorentz-Sommerfeld* ou *Drude-Sommerfeld*. Sous ces hypothèses, le champ à l'intérieur d'un métal est nul, c'est-à-dire le potentiel constant. Le temps de dissipation des charges en volume et de leurs réorganisations, conduisant à l'homogénéité du potentiel, est donné par la formule du **temps de Maxwell**.

Considérons un échantillon métallique de conductivité η présentant une densité volumique de charges $\rho(\mathbf{r}, t = 0) \neq 0$ à un instant initial $t = 0$ tel que $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\mathbf{r}, t = 0) d^3\mathbf{r} = 0$. Cette densité volumique de charges crée un champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et ce champ électrique met en mouvement les charges générant ainsi une densité volumique de courant $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$. Nous avons ainsi trois inconnues ρ , \mathbf{E} , \mathbf{J} décrivant la dynamique de la relaxation des charges libres. La loi d'Ohm et l'équation de Maxwell-Gauss, complétées par le principe de conservation de la charge, constituent un système de trois équations auxquelles obéissent ces trois inconnues.

Ce problème de relaxation des charges est donc parfaitement déterminé :

$$\text{Équation de Maxwell-Gauss} \quad : \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (7.1)$$

$$\text{Conservation de la charge} \quad : \quad \nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (7.2)$$

$$\text{Loi d'Ohm} \quad : \quad \mathbf{J} = \eta \mathbf{E}. \quad (7.3)$$

Le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et le vecteur densité de courant $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ peuvent être éliminés pour obtenir une équation décrivant la dynamique de la densité volumique de charges,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\eta}{\varepsilon_0} \rho = 0 \rightarrow \rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t = 0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right). \quad (7.4)$$

La relaxation des charges libres dans un métal s'effectue donc suivant une loi exponentielle dont le temps caractéristique est donné par l'échelle de temps :

$$\text{Temps de Maxwell: } \tau_M \equiv \frac{\varepsilon}{\eta} . \tag{7.5}$$

Le tableau (7.6) donne quelques ordres de grandeurs du temps de Maxwell pour les matériaux conducteurs et isolants. On considérera donc que pour les métaux la relaxation est instantanée.

Élément	τ_M [ns]	Liquide	τ_M [s]	Solide	τ_M [jours]
Cu	$1,4 \times 10^{-10}$	Eau de mer	2×10^{-10}	Mica	0,5
C	3×10^{-7}	Eau distillée	1×10^{-6}	Quartz	50

(7.6)

L'équilibre électrostatique constitue la phase finale de cette relaxation et le volume du métal devient un volume équipotentiel. S'il existait un champ résiduel au sein de l'échantillon, ce champ mettrait en mouvement les électrons et l'équilibre ne serait pas atteint. Démontrons à présent qu'un échantillon métallique s'autopolarise par rapport à son environnement à travers une réorganisation des charges libres au niveau de la surface de l'échantillon.

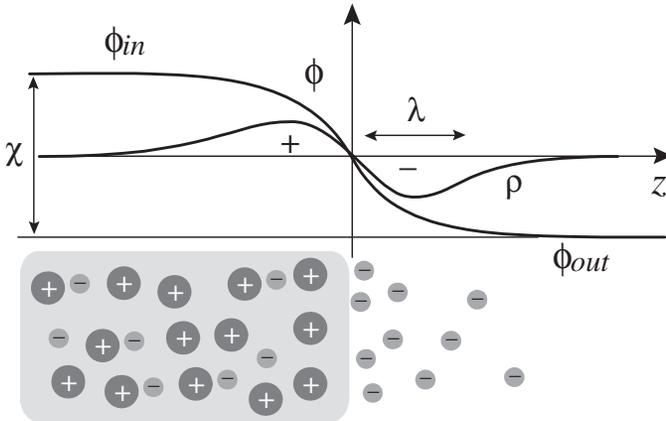


Fig. 7.2 Double couche d'équilibre au voisinage de la surface d'un métal.

Considérons un métal occupant le demi-espace des z négatifs, représenté sur la figure 7.2, tel que la densité volumique de charge soit différente de zéro au voisinage de l'interface avec le vide $z = 0$, la charge totale étant nulle : $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(z) dz = 0$, et le premier moment non nul : $\int_{-\infty}^{+\infty} z\rho(z) dz \neq 0$. Le champ électrique s'annule à l'intérieur du métal et loin à l'extérieur de celui-ci, : $d\phi/dz|_{z=-\infty} = 0$, $d\phi/dz|_{z=+\infty} = 0$. Ainsi, le potentiel électrostatique $\phi(z)$ n'est pas homogène au voisinage de l'interface $z = 0$. Afin d'évaluer le saut de potentiel à la traversée de l'interface métal-vide, $\phi_{out} - \phi_{in}$ où $\phi_{in} \equiv \phi(z = -\infty)$ et $\phi_{out} \equiv \phi(z = +\infty)$, considérons l'équation de Poisson,

multiplions la par la variable de position z et intégrons par parties la relation ainsi obtenue :

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon_0} \rightarrow \int_{-\infty}^z x \frac{d^2\phi}{dx^2} dx = - \int_{-\infty}^z x \frac{\rho(x)}{\varepsilon_0} dx = z \frac{d\phi}{dz} - \int_{-\infty}^z \frac{d\phi}{dx} dx , \quad (7.7)$$

puis, exprimons le potentiel en fonction du champ et de la densité volumique de charge :

$$\phi(z) - \phi(-\infty) = z \frac{d\phi}{dz} + \int_{-\infty}^z x \frac{\rho(x)}{\varepsilon_0} dx . \quad (7.8)$$

Le champ pouvant s'exprimer en fonction des charges suivant : $d\phi/dz = -\int_{-\infty}^z dx \rho(x)/\varepsilon_0$, la chute de potentiel vérifie donc la relation générale : $\phi(z) - \phi(-\infty) = \int_{-\infty}^z x \rho dx / \varepsilon_0 - z \int_{-\infty}^z \rho dx / \varepsilon_0$. Le saut de potentiel électrostatique, aussi appelé potentiel de surface χ , est donc fonction du premier moment de la distribution de charge σ au voisinage de l'interface métal-vide,

$$\text{Potentiel de surface : } \chi \equiv \phi_{out} - \phi_{in} = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} z \rho(z) dz \sim \frac{\lambda \sigma}{\varepsilon_0} . \quad (7.9)$$

L'interprétation physique de cette relation est illustrée sur le schéma de la figure 7.3.

La possibilité de localiser une chute de potentiel par une *double couche* de charges étant identifiée, la question est alors de comprendre l'origine de cette double couche et de la longueur caractéristique λ .

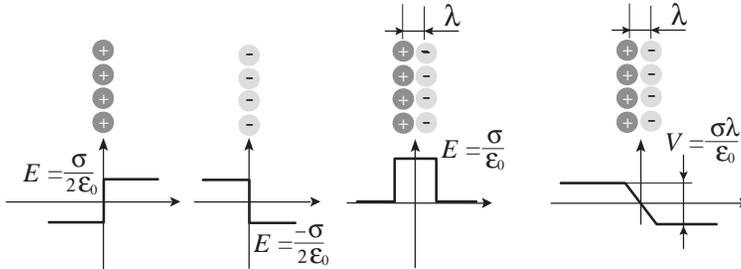


Fig. 7.3 Potentiel de double couche statique.

Soit un échantillon métallique semi-infini, occupant la région de l'espace $z \leq 0$, et décrit par une densité d'électrons libres $n(z)$ et une densité d'ions n_i . A l'intérieur du métal, $n = n_i = N$. Les ions sont au repos aux nœuds du réseau cristallin et les électrons présentent une vitesse non nulle V suivant l'axe des z en sortie du métal. Cette vitesse permet aux électrons de s'éloigner de l'interface métal-vide $z = 0$. Mais, ce faisant, les ions et les électrons ne se neutralisent plus mutuellement et créent par séparation de charges un champ électrique qui induit une force de rappel sur la population électronique. Les électrons rebroussement donc chemin au bout d'une distance λ , cette structure

de double couche de nature inertielle est illustrée sur la figure 7.4. Soit $v(z)$ la vitesse d'un électron à une distance z de l'interface $z = 0$: $v(z = \lambda) = 0$ et on pose $v(z = 0) = \pm V$. La densité d'électrons $n(z)$ à une distance z de l'interface $z = 0$ vérifie $n(z \geq \lambda) = 0$ et $n(z \leq 0) = N$. On note $\phi(z)$ le potentiel électrostatique à une distance z de l'interface $z = 0$.

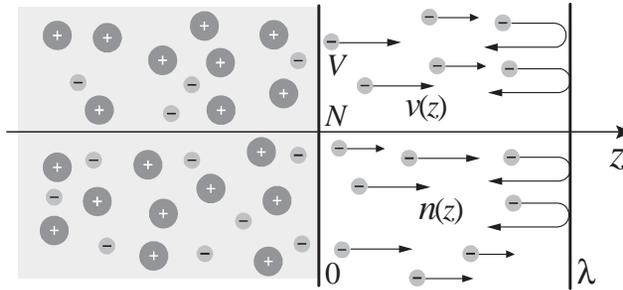


Fig. 7.4 Double couche inertielle de Debye.

Pour $z > \lambda$, le champ électrique est nul en vertu du théorème de Gauss car la somme totale des charges est nulle pour $z < \lambda$. Le potentiel électrostatique ϕ vérifie donc les conditions aux limites $\phi(z = 0) = 0$ et $d\phi/dz|_{z=\lambda} = 0$. La longueur λ est donc la longueur caractéristique d'extention du potentiel de surface χ . La valeur de λ s'obtient en considérant les conservations de la charge et de l'impulsion ainsi que la relation de Poisson. Les trois inconnues de ce problème, $n(z)$, $v(z)$ et $\phi(z)$, vérifient donc un système de trois équations :

$$\text{Conservation de l'énergie} : v^2(z) - \frac{2e}{m}\phi(z) = V^2, \quad (7.10)$$

$$\text{Conservation de la charge} : n(z)v(z) = NV, \quad (7.11)$$

$$\text{Équation de Poisson} : \frac{d^2\phi}{dz^2} = \frac{e}{\varepsilon_0}n(z), \quad (7.12)$$

où $-e$ est la charge de l'électron et m sa masse. Le théorème de conservation de l'énergie mécanique permet d'exprimer $v(z)$ en fonction de $\phi(z)$. La densité électronique peut ensuite être exprimée en fonction du potentiel électrostatique $\phi(z)$ par élimination de la vitesse dans l'équation de conservation de la charge : $n(z)/N = 1/\sqrt{1 + 2e\phi/mV^2}$. Introduisons les variables normalisées de potentiel Φ et de position Z : $\phi(z) \rightarrow \Phi(Z)$ où $Z = z\sqrt{2Ne^2/\varepsilon_0mV^2}$ et $\Phi = 2e\phi/mV^2$. Ces variables permettent de simplifier l'écriture de la relation de Poisson reliant potentiel et charges qui est semblable à l'équation décrivant un mouvement unidimensionnel dans un potentiel statique et admet donc une intégrale première: $d^2\Phi/dZ^2 = 1/\sqrt{1 + \Phi} \rightarrow d\Phi/dZ = \pm 2(1 + \Phi)^{\frac{1}{4}} \rightarrow \Phi = (1 - 3Z/2)^{\frac{4}{3}} - 1$, le choix du signe étant dicté par la contrainte de croissance ou de décroissance à partir de $X = 0$. La longueur caractéristique d'extention

du potentiel de surface est ainsi donnée par :

$$v(z = \lambda) = 0 \rightarrow \lambda = \frac{V}{3} \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 m}{Ne^2}} \sim \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T}{Ne^2}}, \quad (7.13)$$

où l'évaluation de droite correspond à une population thermique de température T . La longueur λ ainsi identifiée n'est autre que la longueur dite de Debye et il est aisé de vérifier que la zone de charge d'espace ainsi créée assure l'existence d'un potentiel de surface χ ,

$$\chi = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho}{\varepsilon_0} z dz \rightarrow \chi \sim \lambda^2 \frac{Ne}{\varepsilon_0} \sim \frac{k_B T}{e}, \quad (7.14)$$

permettant le confinement des électrons. Mais, le potentiel χ ne mesure ni la profondeur de la cuvette de potentiel, ni le travail d'extraction, c'est un terme de surface classique qui ne répond que très partiellement au problème de l'émission thermoïonique, χ est en fait une faible autopolarisation due aux électrons à la surface de la distribution de Fermi.

7.1.2 Potentiels de Galvani et Volta

Ces considérations doivent être élaborées pour construire le modèle de Sommerfeld dans le cadre duquel un échantillon métallique peut être traité comme un potentiel ionique confinant un ensemble d'électrons libres, l'excursion maximum à l'extérieur du métal étant de l'ordre de λ , et le saut de potentiel à la traversée de l'interface métal vide de l'ordre de χ , ce modèle est illustré sur la figure 7.5. Bien que la longueur d'onde de de Broglie (2.80) des électrons au sein d'un échantillon macroscopique soit plus petite que les dimensions de l'échantillon, une image classique n'est pas totalement recevable. En effet, les électrons de conduction ainsi confinés possèdent un spin 1/2 et obéissent donc à la statistique quantique de Fermi-Dirac.

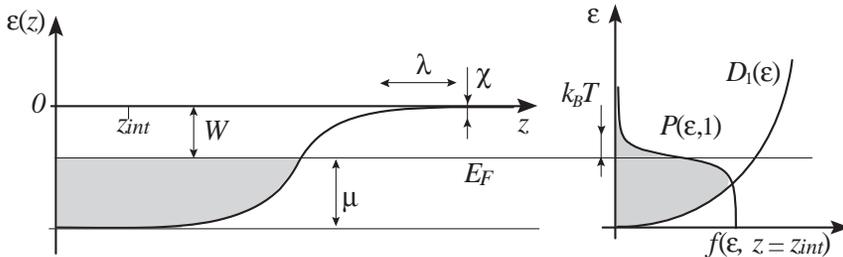


Fig. 7.5 Distribution électronique en énergie et position.

La densité d'états $D_1(\varepsilon)$, en fonction de l'énergie ε , est donnée par (2.74) : $D_1(\varepsilon) = (2M/\hbar^2)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} / 2\pi^2$, et la probabilité d'occupation du niveau d'énergie ε , par (2.65 et Fig. 2.19) : $P(\varepsilon, 1) = \overline{N}(\varepsilon) = (1 - \tanh(\varepsilon - \mu) / 2k_B T) / 2$, où μ est le **potentiel chimique interne**. La distribution électronique $f(\varepsilon)$

est obtenue en multipliant cette probabilité d'occupation $P(\varepsilon, 1)$ par la densité d'états $D_1(\varepsilon)$: $f(\varepsilon) = D_1(\varepsilon) P_1(\varepsilon, 1)$. Ce résultat complète la construction du modèle de Sommerfeld, un échantillon métallique peut être considéré comme une cuvette de potentiel de profondeur $W + \mu$, représenté sur la figure 7.5, les électrons sont distribués au sein d'un ensemble d'états d'énergie cinétique non nulle depuis le fond de la cuvette, suivant la loi $f(\varepsilon)$, jusqu'au niveau de Fermi, où leur présence décroît exponentiellement. La distance entre le niveau de Fermi, où la probabilité d'occupation est $1/2$, et le haut de la cuvette de potentiel définit le **travail d'extraction** W qui est égal à l'énergie qui doit être fournie à un électron libre énergétique ($\varepsilon = E_F$) pour l'extraire du métal. Le tableau (7.15) présente quelques valeurs typiques du potentiel chimique μ et du travail d'extraction W pour des alcalins, alcalino-terreux et métaux de transition.

Métal	W [eV]	μ [eV]	Métal	W [eV]	μ [eV]
Li	2,4	4,7	Sn	4,3	4,1
Be	3,9	9,1	W	4,5	5,8
Na	2,3	3,1	Pt	5,4	6,0
K	2,2	2,0	Cs	1,9	1,5

(7.15)

Pour les métaux usuels, le rapport du volume typique r_s^3 occupé par un électron libre sur le volume de la première orbite de Bohr de l'atome d'hydrogène a_B^3 est tel que $r_s/a_B \sim 3-4$, ainsi :

$$\mu \equiv \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}{2m} = 50 \text{ [eV]} \times \left(\frac{a_B}{r_s} \right)^2, \quad (7.16)$$

c'est-à-dire μ est de l'ordre de 5 à 10 eV. Cette estimation est conforme aux données du tableau précédent. Un paramètre supplémentaire doit être introduit pour corriger le modèle des électrons libres que nous venons de développer : la masse effective m^* des électrons, qui prend en compte la nature périodique du potentiel ionique et les effets d'interactions. La différence de recouvrement des orbitales internes entre les métaux simples et des métaux de transition est à l'origine de la plus grande masse effective des électrons de conduction pour ces derniers alors que pour les métaux simples m^* est de l'ordre de grandeur de la masse des électrons libres m_e .

Masse effective m^* , potentiel chimique μ , température T et travail d'extraction W constituent les paramètres de base du modèle métallique, les électrons sont distribués en énergie cinétique suivant la distribution de Fermi-Dirac :

$$\text{Distribution de Fermi-Dirac : } f(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (7.17)$$

au sein d'une cuvette de potentiel de profondeur $W + \mu$. Le modèle ainsi décrit n'est pas totalement opérationnel car l'énergie est définie à une constante près

et la référence d'énergie doit être commune à différents systèmes pour étudier les transferts d'énergie entre ces systèmes. Or, le potentiel chimique μ que nous avons défini et étudié ici est un potentiel chimique interne, mesuré à partir du fond de la cuvette de potentiel (figure 7.5), et les échanges s'effectuent vers l'extérieur.

Le niveau de référence permettant de comparer les différents métaux doit donc être pris à l'extérieur, c'est le niveau zéro du vide, commun à tous les systèmes. Nous allons donc préciser ce point et définir différentes quantités, représentées sur la figure 7.6, certaines étant directement accessibles à la mesure depuis l'extérieur, d'autres devant être évaluées indirectement.

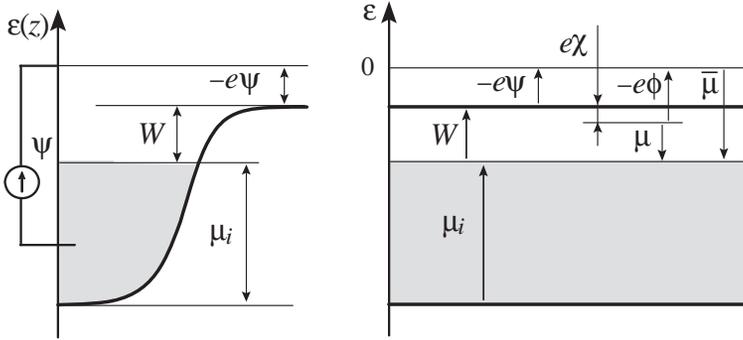


Fig. 7.6 Énergétique du modèle de Lorentz-Sommerfeld : travail de sortie W , potentiels chimiques, tensions de Galvani ϕ et Volta χ .

Il est aisé de définir et de mesurer la différence de potentiel électrostatique entre deux points dans le vide. En effet, la différence de potentiel mesure simplement le travail mis en œuvre pour déplacer une charge unité d'un point vers un autre ; il est, par contre, plus délicat de définir la différence de potentiel électrostatique entre deux points au sein de deux milieux conducteurs. Ce deuxième cas peut être ramené au problème de la différence de potentiel entre un point dans le vide et un point au sein d'un milieu conducteur. Dans ce cas, il est pertinent de définir deux potentiels électrostatiques :

- le *potentiel de Volta*, ψ , qui mesure le travail pour amener une charge du vide à proximité de la surface extérieure du conducteur, à une distance de l'ordre de λ ;
- le *potentiel de Galvani*, ϕ , qui mesure le travail pour amener une charge du vide à l'intérieur du conducteur.

Ainsi, compte tenu des résultats précédents sur le potentiel de surface :

$$\text{Potentiels de Galvani et Volta : } \phi = \chi + \psi . \quad (7.18)$$

Malheureusement, cette distinction entre potentiel de Volta et potentiel de Galvani n'est pas totalement opérationnelle car le travail pour déplacer une particule chargée au sein d'un milieu conducteur doit aussi prendre en compte les interactions à courte portée entre le milieu et la particule chargée. L'effet de l'ensemble de ces interactions est décrit par le potentiel chimique externe,

μ ; seules sont accessibles à l'expérience les différences de potentiel de Volta ψ et les différences de la somme du potentiel chimique plus le potentiel de Galvani entre deux milieux, la différence des potentiels électrochimiques $\bar{\mu}$:

$$\text{Potentiel électrochimique: } \bar{\mu} = \mu + e\phi, \quad (7.19)$$

qui mesure le travail total de transfert, depuis le vide au sein d'un milieu conducteur, d'une charge unité. On notera le changement de notation: nous venons d'introduire le potentiel chimique externe μ , représenté sur la figure 7.6, qui mesure la position du niveau de Fermi, comme le potentiel chimique interne μ_i , mais depuis le niveau du vide pris comme référence et non à partir du fond de la cuvette de potentiel ionique comme c'est le cas sur la figure 7.5.

Sur la base de cet ensemble de définitions, le travail de sortie, ou travail d'extraction, W , d'un conducteur, qui mesure, pour un potentiel de Volta nul $\psi = 0$, le travail nécessaire pour amener du métal dans le vide une charge unité depuis son plus haut niveau d'énergie cinétique, est donc égal à la somme du potentiel électrochimique μ et du potentiel de surface χ .

$$\text{Potentiel de sortie: } W = \mu + e\chi. \quad (7.20)$$

Les deux quantités opérationnelles directement mesurables sont donc le potentiel de Volta ψ , dont les différences entre conducteurs constituent les tensions électriques mesurées couramment en électronique, et le travail d'extraction W , dont les principales valeurs sont données dans le tableau (7.21).

Métal	W [eV]	Métal	W [eV]	Métal	W [eV]
Li	2,4	Mg	3,6	Hg	4,5
Na	2,3	Ca	2,8	In	3,8
K	2,2	Sr	2,3	Ga	4,0
Cs	1,9	Ba	2,5	Ti	3,7
Cu	4,4	Fe	4,3	Sn	4,3
Ag	4,3	Mn	3,8	Pb	4,0
Au	4,3	Zn	4,2	W	4,5

(7.21)

Ce sont ces deux quantités que nous utiliserons pour développer la théorie des générateurs thermoïoniques.

Rapprochons, puis mettons en contact, deux conducteurs métalliques. Le diagramme énergétique des électrons est illustré par la figure 7.7; le signe de la charge électronique étant négatif, rappelons que les diagrammes de potentiels sont inversés par rapport aux diagrammes d'énergie.

Les gaz de Fermi électroniques de ces deux conducteurs sont caractérisés par: (i) les potentiels chimiques internes μ_1 et μ_2 , mesurés depuis le bas de la bande de conduction, (ii) les travaux de sortie W_1 et W_2 , mesurés depuis le niveau du vide extérieur, et (iii) les potentiels de surface χ_1 et χ_2 . À partir d'une distance de l'ordre de quelques Angström, un échange d'électrons entre les deux échantillons est possible, cet échange permet d'assurer l'équilibre thermodynamique du système ainsi assemblé; les températures étant

supposées égales, il s'agit donc d'un échange assurant l'équilibre chimique, c'est-à-dire l'égalité des potentiels chimiques repérés à partir d'un même niveau de référence, en l'occurrence, pour des métaux, l'ajustement des niveaux de Fermi. Cet ajustement est obtenu à travers une phase transitoire précédant l'établissement de l'équilibre thermodynamique ; durant cette phase des électrons du métal 1, présentant le travail d'extraction le plus petit, passent dans le métal 2, présentant le travail d'extraction le plus grand. Ainsi, le métal 2 devient électronégatif, son potentiel électrostatique est abaissé par rapport au métal 1, et l'énergie des électrons est augmentée.

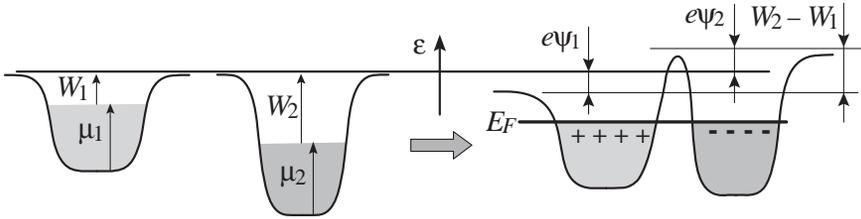


Fig. 7.7 Tension de contact voltaïque entre deux métaux résultant de l'échange d'électrons assurant l'ajustement des potentiels électrochimiques.

Cette différence de potentiel permet l'ajustement des niveaux de Fermi à travers la création d'une double couche chargée interfaciale associée à une différence de potentiel, appelée *tension de Volta de contact* :

$$\text{Tension de Volta : } \psi_1 - \psi_2 = \frac{W_2 - W_1}{e} . \quad (7.22)$$

Nous arrivons à la même conclusion si nous considérons directement l'égalité des potentiels électrochimiques ; en effet, les potentiels électrochimiques repèrent le même niveau de Fermi mais depuis le niveau du vide extérieur : $\bar{\mu} = \mu + e\phi = \mu + e\chi + e\psi = W + e\psi$. Ainsi l'égalité $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$ conduit à la relation $e\psi_1 - e\psi_2 = W_2 - W_1$.

Évaluons le nombre d'électrons passant d'un métal vers un autre pour établir une *tension de Volta* $\psi_1 - \psi_2$. Entre les métaux en contact, il existe un jeu d'épaisseur d et les charges sont localisées à la surface des métaux. Compte tenu de cette géométrie présentant deux plans conducteurs en regard, la valeur de la charge échangée Q ainsi répartie peut être évaluée suivant un modèle capacitif : $Q = CV$, où la capacité du contact C est donnée par la formule classique, $C = \epsilon_0 S/d$, ainsi $Q = \epsilon_0 SV/d$. La distance d est de l'ordre de grandeur de la taille des atomes, $d \sim 3 \text{ \AA}$, et la tension de Volta de l'ordre du volt, la densité surfacique de charges est donc de l'ordre de $Q/S \sim 3 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ ce qui correspond à 2×10^{17} électrons/m². Or, 1 m² de couche monoatomique d'un métal contient $\sim 5 \times 10^{18}$ atomes. En supposant que chaque atome de l'interface cède au gaz de Fermi des électrons de la bande de conduction un électron, seulement 4 % des électrons de la couche atomique interfaciale sont impliqués dans le transfert assurant l'équilibre chimique et la génération du potentiel de contact de Volta. Nous pouvons donc considérer que la jonction

métal-métal ne perturbe pas la structure du niveau de Fermi suivant le schéma ci-dessous. La situation est radicalement différente pour les jonctions métal-semiconducteurs, illustrées sur la figure 7.8, que nous rencontrerons dans le cadre de l'étude des dispositifs thermoélectriques. De tels contact sont usuellement dénommés contact ou *barrière Schottky*.

Considérons le cas d'un métal M en contact avec un semiconducteur intrinsèque de type N. Pour les semiconducteurs, la différence d'énergie entre le dernier niveau occupé et le niveau du vide est appelée l'affinité, et le potentiel d'extraction mesure la différence d'énergie entre le niveau de Fermi, qui est inoccupé, et le niveau du vide extérieur. Si le travail d'extraction du métal est supérieur au travail d'extraction du semiconducteur, des électrons de ce dernier passent au sein du métal.

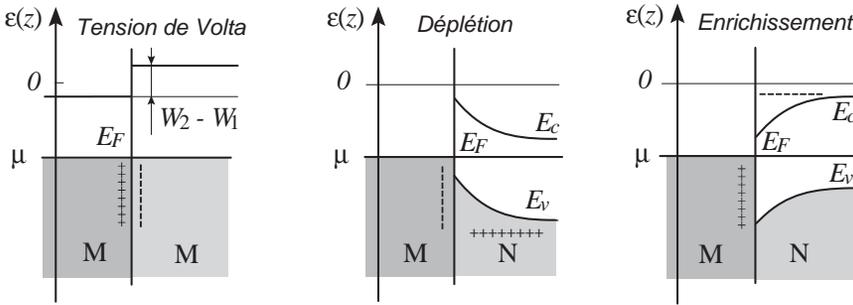


Fig. 7.8 : Différences entre les contacts métal-métal M/M et métal semiconducteur M/N : enrichissement et déplétion.

Ainsi le métal devient électronégatif (figure 7.8, on consultera les figures 8.3 et 8.5 pour les notations relatives aux semiconducteurs), son potentiel électrostatique est abaissé par rapport au semiconducteur, cette différence de potentiel permet l'ajustement des niveaux de Fermi. Le nombre d'électrons ainsi transférés pour assurer l'équilibre chimique au voisinage de la jonction est du même ordre de grandeur que dans le cas du contact de deux métaux car la différence de potentiel de Volta nécessaire à l'ajustement des niveaux de Fermi est aussi de l'ordre du Volt. La distance interatomique du réseau cristallin du semiconducteur est de l'ordre de 5 \AA et la concentration du gaz électronique peut être prise égale à 2×10^{21} électrons/m³, ainsi l'unité de surface de la couche monoatomique associée à l'interface côté semiconducteur contient 2×10^{14} électrons/m². Le passage de 2×10^{17} électrons vers le métal implique donc la déplétion de 10^3 couches atomiques du semiconducteur, l'épaisseur de la zone perturbée par le contact est donc significative au niveau du semiconducteur et l'apparition d'une couche épaisse appauvrie en électrons, une zone dite de *déplétion*, se traduit par une modification des niveaux hauts et bas des bandes de valence et de conduction, modification qui peut être étudiée en résolvant l'équation de Poisson qui détermine le potentiel dans cette zone de charge d'espace. L'analyse du cas du contact entre un métal et un semiconducteur tel que le travail de sortie du métal soit inférieur à celui

du semiconducteur conduit à des conclusions semblables mais ici la zone perturbée au sein du semiconducteur est *enrichie* en électrons, ces deux cas sont résumés sur la figure 7.8.

La structure de la cuvette de potentiel issue du modèle de Sommerfeld doit être complétée par la prise en compte de l'effet Schottky. En 1914, Schottky prédit un abaissement du travail de sortie W en présence d'un champ électrique. Le modèle de Schottky est construit autour de l'analyse des forces subies par un électron quittant une interface métal vide.

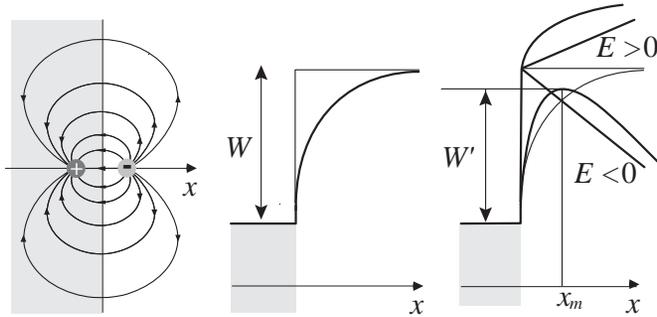


Fig. 7.9 Image électrique et effet Schottky.

Au voisinage de quelques Å de cette interface, ce sont les forces de natures électrique et chimique (c'est-à-dire électriques complétées par le principe d'antisymétrie des fonctions d'onde) qui dominent la dynamique et qui sont modélisées par la cuvette de potentiel associée au modèle de Sommerfeld.

Au-delà de ce voisinage proche de l'interface, une particule chargée crée au sein d'un métal une image électrique telle que l'interface soit une surface équipotentielle. Cette image électrique est responsable d'une force d'attraction F_s qui est fonction de la distance x à l'interface suivant la relation :

$$\text{Potentiel d'image : } F_s = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x^2} \rightarrow \phi_s = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x}. \quad (7.23)$$

Si un champ électrique accélérateur E est appliqué à la surface du métal, le potentiel vu par un électron présente alors un maximum à une distance x_m de l'interface :

$$eE - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x^2} = 0 \rightarrow x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0 E}}. \quad (7.24)$$

On dénomme *effet Schottky* l'abaissement du travail d'extraction $W - W'$ ainsi identifié.

$$\text{Effet Schottky : } W - W' = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x_m} - Ex_m = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{eE}{\pi\epsilon_0}} \quad (7.25)$$

L'effet Schottky, illustré sur la figure 7.9, n'est pas dominant pour l'analyse des générateurs thermoïoniques.

7.2 Relation de Richardson-Dushman

7.2.1 Modèle d'équilibre

Nous allons établir l'expression de la densité volumique de courant thermoïonique en fonction du potentiel de sortie et de la température $J(W, T)$, dite *relation de Richardson-Dushman*, à travers deux approches différentes : (i) dans le contexte du premier modèle, nous considérerons l'émission électronique comme un processus d'évaporation que nous traiterons dans le cadre de la thermodynamique de l'équilibre ; (ii) dans le deuxième modèle, nous calculerons directement le courant porté par la fraction énergétique des électrons qui ne sont pas confinés par le potentiel ionique. Ces deux approches conduisent au même résultat.

Soit un échantillon métallique chaud, de température T , représenté par la cuvette de potentiel M sur la figure 7.10, en équilibre avec un gaz d'électrons libres G de même température T . Les deux phases électroniques, la phase gazeuse et la phase métallique condensée, sont en équilibre, $M \rightleftharpoons e + M^+$, au regard des échanges de matière et de chaleur, leurs potentiels chimiques sont donc égaux : $\mu_G(T, V, N) - \mu_M(T, V, N) = C^{te}$, où la constante C^{te} est prise égale à zéro si et seulement si les deux potentiels chimiques sont mesurés à partir d'un même niveau de référence.

Pour la phase gazeuse, le potentiel chimique est donné par la relation classique (2.82) :

$$\mu_G(T, V, N) = k_B T \log \lambda_{BT}^3(T) + k_B T \log \left(\frac{N}{V} \right). \quad (7.26)$$

Pour la phase condensée, les électrons libres au sein du métal M , le potentiel chimique (2.86) mesuré depuis le fond de la cuvette de potentiel ionique est égal à l'énergie de Fermi à une correction thermique près qui reste négligeable dans les conditions de la génération thermoïonique,

$$\mu_M(T, V, N) = E_F \left[1 - \frac{(\pi k_B T)^2}{12 E_F^2} + \dots \right]. \quad (7.27)$$

Le potentiel chimique du gaz $\mu_G(T, V, N)$ est mesuré à partir du vide, si nous choisissons ce niveau comme référence pour les électrons au sein du métal, alors leur potentiel chimique est égal au travail d'extraction W ; on néglige donc dans le cadre de ce modèle le potentiel de surface χ car il n'est plus relevant en présence d'un équilibre entre phases électroniques libre et confinée. Ainsi, l'équilibre des phases se traduit par la relation :

$$\mu_M(T, V, N) = \mu_G(T, V, N) \rightarrow \frac{W}{k_B T} = -\log \left[\frac{n_e}{2} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m_e k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (7.28)$$

Un métal chaud en équilibre thermodynamique baigne donc dans une atmos-

phère électronique gazeuse dont la densité n_e est donnée par :

$$n_e(W, T) = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{W}{k_B T} \right). \quad (7.29)$$

Le raisonnement que nous venons de développer ici est en tout point semblable à celui décrivant la théorie de l'évaporation des phases condensées : W tient le rôle de la chaleur latente de vaporisation et la formule précédente est similaire à la *relation de Clapeyron* pour un gaz parfait.

Nous avons établi l'expression du flux dirigé pour une distribution maxwellienne des vitesses au sein d'un gaz de densité donnée, la relation (1.17), ainsi il est aisé de calculer le flux électronique quittant le métal $\Gamma_{M \rightarrow G}$ qui est égal, à l'équilibre, au flux incident du gaz sur le métal $\Gamma_{G \rightarrow M}$,

$$\Gamma_{M \rightarrow G} = \Gamma_{G \rightarrow M} = n_e(W, T) \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_e}} = 4\pi \frac{m_e k_B^2 T^2}{h^3} \exp -\frac{W}{k_B T}. \quad (7.30)$$

Le courant thermoïonique est donc donné par la formule :

$$\text{Relation de Richardson-Dushman : } \underline{\underline{J(W, T) = AT^2 \exp -\frac{W}{k_B T}}}, \quad (7.31)$$

dite relation de *Richardson-Dushman*.

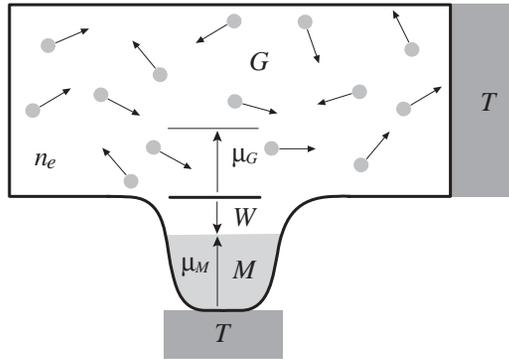


Fig. 7.10 Modèle d'équilibre de la relation de Richardson-Dushman.

La constante A , indépendante du métal, est appelée constante de Sommerfeld :

$$\text{Constante de Sommerfeld : } \underline{\underline{A = 4\pi \frac{em_e k_B^2}{h^3} = 120.4 \left[\frac{A}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2} \right]}}. \quad (7.32)$$

Les mesures expérimentales du courant d'émission thermoïonique, présentées dans la table (7.33), confirment l'ordre de grandeur de cette valeur et la dépendance fonctionnelle qui vient d'être établie ; les écarts sont imputables à la

simplicité du modèle qui est néanmoins pertinent pour analyser les principes et limitations des générateurs thermoïoniques.

Métal	A	$\frac{A}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2}$	W [eV]	Matériaux	A	$\frac{A}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2}$	W [eV]
Mo	55		4,20	Cs	50		1,89
Pt	170		5,40	Ni	30		4,61
Th	60,2		3,89	W-Ba	1,5		1,6
W	46		4,54	W-Th	4		2,7
Ta	55		4,19	ThO ₂	5,7		3,69

(7.33)

Considérons, à présent, une approche cinétique de ce problème.

7.2.2 Modèle cinétique

La fonction de distribution des énergies cinétiques ε (7.17), égale au produit $P(\varepsilon, 1) D_1(\varepsilon)$ représentée sur la figure 7.11, présente une queue d'électrons rapides, entre les énergies $\varepsilon = \mu + W$ et $\varepsilon = +\infty$, qui ne sont pas confinées par la cuvette de potentiel ionique de profondeur $W + \mu$.

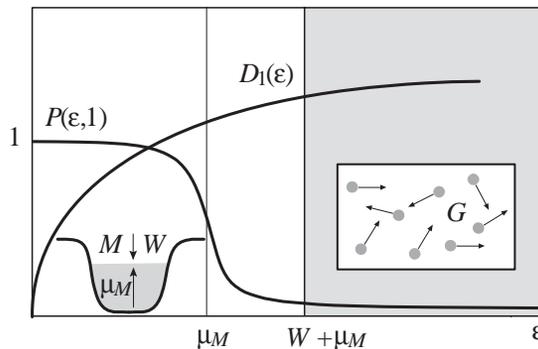


Fig. 7.11 Modèle cinétique de la relation de Richardson-Dushman.

Le courant thermoïonique n'est autre que le flux associé à cette population haute énergie non confinée. Le calcul de ce flux peut être effectué en considérant les trois composantes de la vitesse u , v , et w , repérées sur une base cartésienne, l'élément de volume dans l'espace des vitesses est égal à: $\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = (m_e/2)^{3/2} dudvdw/2\pi$. Ainsi, le courant $J(W, T)$ s'obtient directement par sommation :

$$J(W, T) = -\frac{e}{2\pi} \left(\frac{m_e}{2}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{\mu+W}^{+\infty} dw w f(\varepsilon) . \quad (7.34)$$

La partie haute énergie de la distribution de Fermi-Dirac peut être approchée par une simple distribution classique de Maxwell :

$$J(W, T) = -\frac{e}{8\pi^3} \frac{m_e^3}{\hbar^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_{-\infty}^{+\infty} du \quad (7.35)$$

$$\times \int_{\frac{\mu+W}{m_e/2}}^{+\infty} dw^2 \exp\left(\frac{\mu - \frac{m_e}{2}(u^2 + v^2 + w^2)}{k_B T}\right).$$

Les sommes sur u et v sont de nature gaussienne :

$$J(W, T) = -\frac{e}{2\pi^3} \frac{m_e}{\hbar^3} k_B T \int_{\frac{\mu+W}{m_e/2}}^{+\infty} dw^2 \exp\left(\frac{\mu - \frac{m_e}{2}w^2}{k_B T}\right), \quad (7.36)$$

et le résultat final confirme la formule obtenue dans le contexte d'une description thermodynamique de l'équilibre entre deux phases,

$$\begin{aligned} J(W, T) &= -\frac{e}{2\pi^2} \frac{m_e k_B T}{\hbar^3} \int_W^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{x}{k_B T}\right) \\ &= 4\pi e \frac{m_e k_B^2 T^2}{h^3} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (7.37)$$

Ce flux de charge est associé à un flux de chaleur de valeur :

$$\begin{aligned} Q &= \frac{m_e^4}{8\pi^3 \hbar^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{\frac{\mu+W}{m_e/2}}^{+\infty} \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} \\ &\quad \times \exp\left(\frac{\mu - \frac{m_e}{2}(u^2 + v^2 + w^2)}{k_B T}\right) dw^2. \end{aligned} \quad (7.38)$$

La relation (1.18) permet de conclure directement $Q(W, T) = -J(W + 2k_B T)$, c'est ce terme de flux de chaleur, complété par le flux radiatif, qui doit être pris en compte pour évaluer l'efficacité du convertisseur thermoïonique.

7.2.3 Doubles couches

Considérons la relation de Richardson-Dushman (7.31), la valeur du courant d'émission thermoïonique croît exponentiellement avec la température, il est donc pertinent de choisir un mode de fonctionnement à haute température ; qui plus est, le rendement de Carnot est aussi une fonction croissante avec la température de la source chaude, pour une source froide de référence à température ordinaire. Les conditions d'un courant important, et d'une efficacité conséquente, sont donc réunies à haute température. Mais, un tel régime implique une évaporation significative du matériau constituant la cathode, donc une diminution notable de la durée de vie du dispositif de conversion. Ces conclusions indiquent la nécessité d'utiliser des matériaux présentant une température de fusion élevée tels que les métaux réfractaires : *rhénium*, *tungstène*, *tantale* et *molybdène*.

Les **métaux réfractaires**, dont les cases sont grisées sur la figure 7.12, occupent une place bien définie dans la classification périodique des éléments, au croisement des périodes 5 à 6 et des colonnes associées aux métaux de transition.

Les caractéristiques d'un ensemble typique de couples cathode/anode ainsi traités sont présentées dans le tableau (7.40).

Soit une enceinte, dont deux des parois opposées constituent l'anode et la cathode d'une diode thermoïonique, contenant de la vapeur de césium sous une pression P et à une température T_0 .

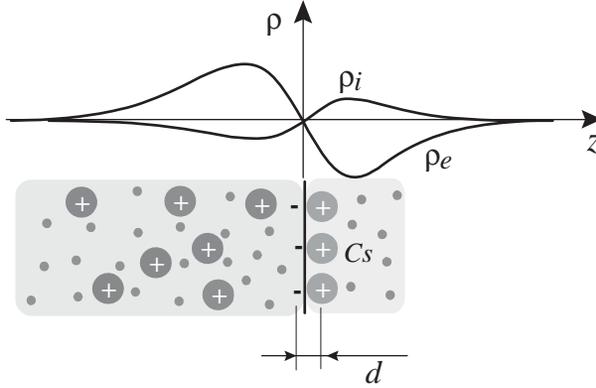


Fig. 7.13 Double couche alcaline à la surface d'un métal.

Le processus d'interaction césium-électrode doit être modélisé comme une adsorption suivie par une désorption de l'atome par la paroi ; entre ces deux phases, la particule neutre reste adsorbée au niveau des premières couches atomiques de l'électrode.

Si l'énergie de liaison associée à cet état d'adsorption, E_a , est inférieure à une fraction d'eV, le processus relève de la théorie des liaisons faibles et correspond au régime de la *physisorption*, si E_a est supérieure à une fraction d'eV, son ordre de grandeur est caractéristique des énergies mises en jeu dans les réactions chimiques, et le processus correspond au régime de la *chimisorption*, l'interaction peut aussi donner lieu au phénomène d'ionisation par contact.

Le temps de résidence de la particule neutre, τ , c'est-à-dire la durée de vie de l'état adsorbé césium-surface, est une fonction croissante de l'énergie de liaison E_a , en effet le processus de désorption nécessite une excitation à un niveau énergétique de l'ordre de E_a .

Introduisons le taux de recouvrement des électrodes, Θ , défini comme le rapport de la densité surfacique d'atomes de césium n_a que divise la densité surfacique maximum correspondant à une couche monoatomique uniforme et continue : $\Theta \equiv n_a/n = 1 \rightarrow n_a = n \sim 10^{14} - 10^{15} [\text{cm}^{-2}]$. Le flux d'atomes de gaz sur l'électrode est donné par la formule classique (1.18),

$$\text{Flux atomique : } \Gamma = n \frac{\bar{v}}{4} = \frac{P}{\sqrt{2\pi M k_B T_0}}, \quad (7.41)$$

où M est la masse atomique du césium, P et T_0 la pression et la température de la vapeur emplissant l'enceinte.

La vitesse d'adsorption est proportionnelle au produit de ce flux par la fraction de sites surfaciques susceptibles d'accueillir un atome adsorbé. La vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites surfaciques occupés par des atomes de césium que multiplie un facteur d'activation décrivant la probabilité d'excitation thermique, (3.64), au-dessus du niveau énergétique de la liaison faible assurant l'adsorption ; ainsi, ce modèle simple conduit aux relations (7.42) et (7.43),

$$\text{Vitesse d'adsorption} \quad : \quad (1 - \Theta) \frac{P}{\sqrt{2\pi M k_B T_0}}, \quad (7.42)$$

$$\text{Vitesse de désorption} \quad : \quad \Theta C \exp -\frac{E_a}{k_B T_0}, \quad (7.43)$$

où C est une constante spécifique au couple atome/surface.

À l'issue d'une période transitoire, un état d'équilibre entre désorption et adsorption s'établit à travers l'égalité des vitesses d'adsorption et de désorption et le taux de recouvrement des électrodes à l'équilibre est donc une fonction de la pression et de la température,

$$\text{Équilibre} : \Theta(P, T_0) = \frac{1}{1 + \frac{C\sqrt{2\pi M k_B T_0}}{P} \exp -\frac{E_a}{k_B T_0}}. \quad (7.44)$$

Considérons à présent l'expérience suivante : introduisons dans l'espace interélectrode d'une diode thermoïonique une goutte de césium métallique, il se crée alors une atmosphère de vapeur saturante de césium associée à l'équilibre chimique entre la phase dense et la phase vapeur.

Soit T_0 la température de la goutte, l'intégration de *formule de Clapeyron*, $L = T_0(u_v - u_l) dP/dT_0$, permet d'évaluer la pression de vapeur saturante $P(T_0)$: $\log_{10} P [\text{torr}] = 11,05 - 1,35 \log_{10} T_0 [\text{K}] - 4040/T_0 [\text{K}]$.

La formation d'une pellicule adsorbée de césium offre un moyen de contrôler la valeur du travail de sortie des électrons à travers l'abaissement du potentiel de surface mais le taux de recouvrement est fonction de la pression de vapeur P et de la température des électrodes. Le courant thermoïonique est donné par la formule de Richardson-Dushman et la combinaison des différentes dépendances paramétriques résulte en un comportement non monotone du courant en fonction de la température des électrodes T pour une pression de vapeur P donnée ; ce comportement est illustré sur la figure 7.14.

La figure 7.14 présente les variations du logarithme du courant thermoïonique en fonction de l'inverse de la température pour un système thermoïonique W-Cs, pour différentes valeurs de la température des vapeurs de césium T_0 . Chacune de ces courbes présente trois parties distinctes ; à droite, c'est-à-dire dans le domaine des basses températures, le taux de recouvrement (7.44) est voisin de l'unité et le travail d'extraction W est abaissé à une valeur de l'ordre de 1,7 eV, ainsi la relation de Richardson-Dushman implique une décroissance linéaire du logarithme du courant en fonction de l'inverse de la température et cette loi linéaire est bien vérifiée asymptotiquement.

A haute température, les branches asymptotiques gauches vérifient la loi de Richardson-Duschmann avec un travail de sortie égal à celui du tungstène, ce comportement s'explique par le fait qu'à de telles températures le taux de recouvrement est très faible, voir nul.

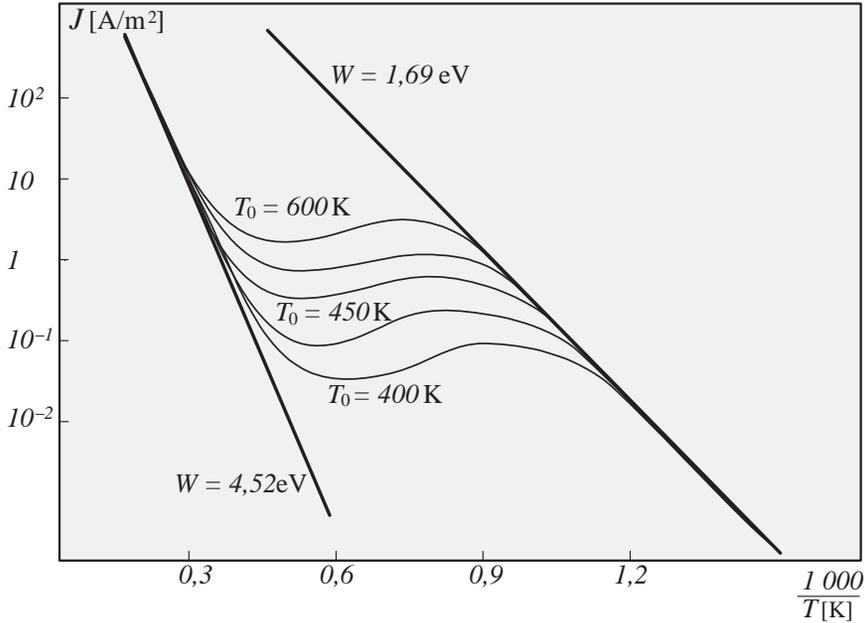


Fig. 7.14 Influence de l'adsorption du césium sur le travail de sortie W : courant en fonction des températures de la cathode et du gaz.

Entre ces deux comportements, $\Theta \sim 1$ et $\Theta \sim 0$, l'augmentation de la désorption de césium masque puis domine l'impact de l'augmentation de température sur la loi de Richardson Duschmann, ainsi on observe cette transition de la droite vers la gauche, qui peut être non monotone.

7.2.4 Caractéristiques thermoïoniques

Une distribution de vitesses maxwellienne ne porte aucun courant de par sa symétrie par rapport à l'origine des vitesses.

Deux types de distributions portant un courant non nul, illustrées sur la figure 7.15, apparaissent dans le contexte de l'étude des générateurs thermoïoniques :

- les distributions maxwelliennes tronquées à partir d'une vitesse u , c'est ce type de distribution que nous avons considéré pour établir la formule de Richardson-Duschman;
- les distributions maxwelliennes déplacées et centrées sur une vitesse non nulle u , c'est ce type de distribution que nous considérerons pour l'étude du régime collisionnel de Schottky.

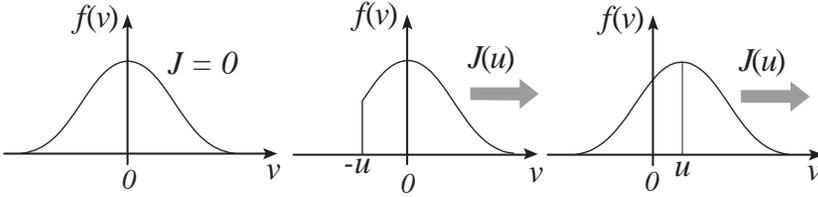


Fig. 7.15 Générations de courant par coupure et entraînement.

Considérons le cas des distributions tronquées, en particulier établissons la relation exprimant le courant $J(J_S, V, T)$ résultant du franchissement d'une barrière de potentiel, de hauteur V , par un courant porté par une demi-maxwellienne tronquée en $v = 0$, J_S est le courant porté par la demi-maxwellienne de température T illustré sur la figure 7.16.

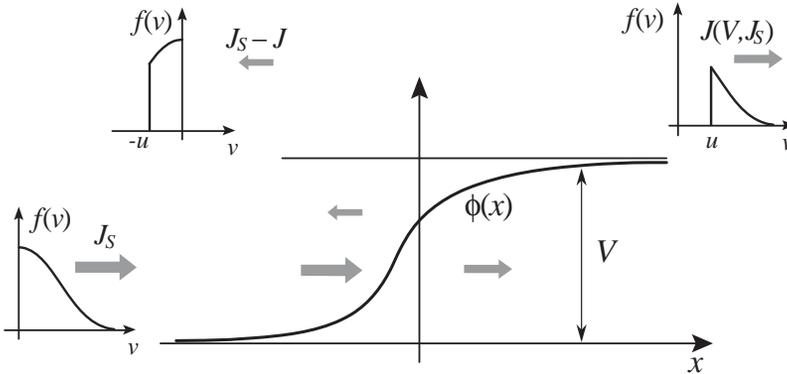


Fig. 7.16 Barrière de potentiel et transmission d'un courant thermique.

Seuls les électrons de vitesse v supérieure à $u = \sqrt{2eV/m}$ franchiront cette barrière de potentiel et les autres seront réfléchis. Ainsi, le courant transmis $J(V, T)$ rapporté au courant incident J_S est égal à :

$$\frac{J(V, T)}{J_S} \equiv \frac{\int_{\sqrt{2eV/m}}^{+\infty} \exp -\frac{mv^2}{2k_B T} v dv}{\int_0^{+\infty} \exp -\frac{mv^2}{2k_B T} v dv} . \tag{7.45}$$

Le coefficient de transmission d'une barrière de potentiel dépend donc exponentiellement de sa hauteur pour un courant incident porté par une maxwellienne tronquée, ce qui est le cas pour les diodes thermoïoniques polarisées,

$$\underline{\underline{J(J_S, V, T) = J_S \exp -\frac{eV}{k_B T} .}} \tag{7.46}$$

À partir de cet ensemble de résultats sur l'émission, l'adsorption, l'ionisation par contact, la décomposition et la transmission des courants, nous allons développer plusieurs modèles permettant de comprendre le fonctionnement des diodes thermoïoniques et d'appréhender l'origine de leurs limitations.

Soit une diode thermoïonique, représentée sur les figures 7.17 et 7.18, composée d'une cathode, présentant un potentiel de sortie W_C et portée à la température T_C , et d'une anode, présentant un potentiel de sortie W_A et portée à la température T_A .

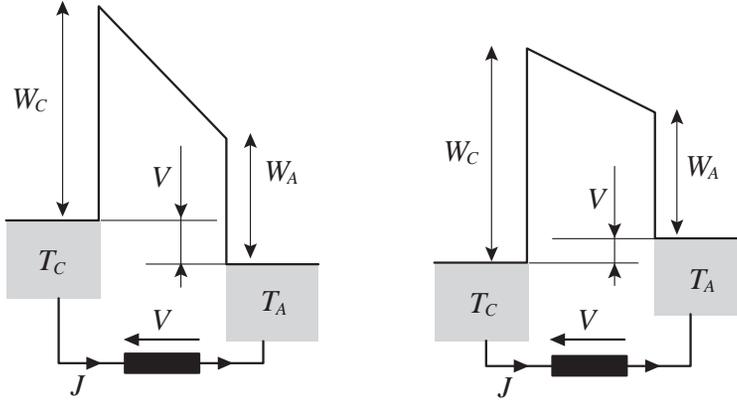


Fig. 7.17 Profils de potentiels dans la zone 2 de la caractéristique Fig. 7.19.

Si $T_C > T_A$ et si une différence de potentiel $|V| < W_C - W_A$ polarise le système anode-cathode (figure 7.17), la densité volumique de courant total circulant dans l'espace interélectrodes sera égale à la différence entre le courant thermoïonique cathodique et le courant thermoïonique anodique corrigé du facteur de transmission associé à la barrière de potentiel de hauteur $W_C - W_A + eV$.

En effet, le courant émis par la cathode est intégralement transmis à l'anode et celui émis par l'anode doit remonter cette barrière de potentiel,

$$\begin{aligned} J &= AT_C^2 \exp\left(-\frac{W_C}{k_B T_C}\right) - AT_A^2 \exp\left(-\frac{W_C - eV}{k_B T_A}\right) \\ &\approx J_{RD} = AT_C^2 \exp\left(-\frac{W_C}{k_B T_C}\right). \end{aligned} \quad (7.47)$$

Compte tenu de l'ordering fort entre les températures et de la dépendance exponentielle de la relation de Richardson-Dushman, le courant sera, en première approximation, égal au courant de Richardson-Dushman associé aux caractéristiques T_C et W_C de la cathode, indépendamment du potentiel de polarisation V .

Si $T_C > T_A$ et si une différence de potentiel $V \geq W_C - W_A$ polarise le système anode-cathode (figure 7.18), la densité volumique de courant total circulant dans l'espace interélectrodes sera égale à la différence entre le courant thermoïonique cathodique, corrigé du facteur de transmission associé à la barrière de potentiel de hauteur $W_A + eV - W_C$, et le courant thermoïonique anodique. En effet, le courant émis par la cathode doit remonter la barrière de potentiel et celui émis par l'anode est intégralement transmis vers la cathode.

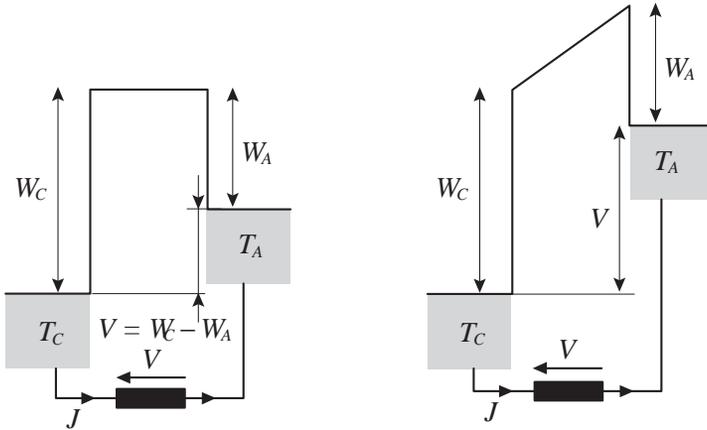


Fig. 7.18 Profils de potentiels dans les zones 3 et 4 de la caractéristique Fig. 7.19.

Cette deuxième partie de la caractéristique courant-tension présente donc une décroissance associée au facteur de Boltzmann,

$$\begin{aligned}
 J &= AT_C^2 \exp\left(-\frac{W_A + eV}{k_B T_C}\right) - AT_A^2 \exp\left(-\frac{W_A}{k_B T_A}\right) \\
 &\approx AT_C^2 \exp\left(-\frac{W_A + eV}{k_B T_C}\right). \tag{7.48}
 \end{aligned}$$

La caractéristique d'une diode thermoïonique présente donc deux branches, *Richardson-Dushman* (2) à basse tension, et *Boltzmann* (4) à bas courant, représentées sur la figure 7.19.

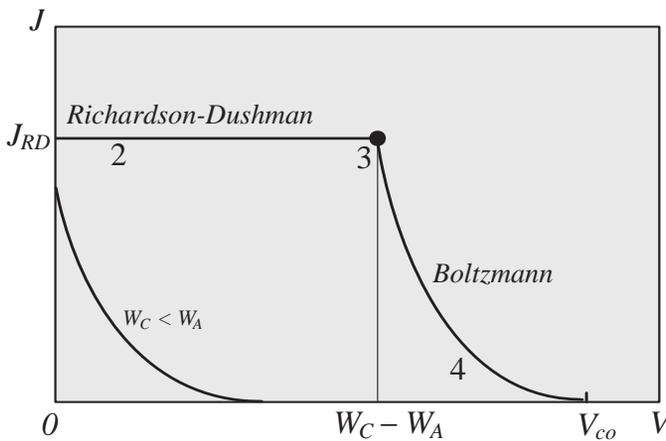


Fig. 7.19 Caractéristique courant/tension des générateurs thermoïoniques.

Le courant de court-circuit est égal au courant de Richardson-Dushman $J_{RD}(W_C, T_C)$ de la cathode, et la tension en circuit ouvert V_{co} est obtenue en

égalant le courant anodique au courant cathodique, $T_C^2 \exp -(eV+W_A)/k_B T_C = T_A^2 \exp -W_A/k_B T_A$, relation conduisant à l'expression :

$$eV_{co} = \left(\frac{T_C}{T_A} - 1 \right) W_A + 2k_B T_C \log \frac{T_C}{T_A}. \quad (7.49)$$

L'extraction de puissance sera optimale au voisinage du point de fonctionnement 3 sur la figure 7.19 correspondant à la condition $V = W_C - W_A$; rappelons que nous avons considéré le cas $W_C > W_A$, le cas inverse ne permettant pas une extraction de puissance optimale.

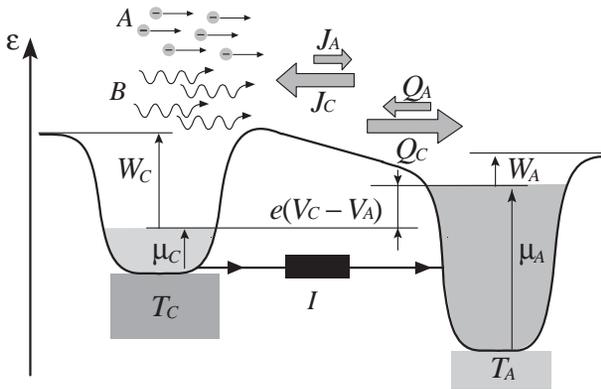


Fig. 7.20 Sources d'irréversibilité des générateurs thermoïoniques : flux de charges et flux de chaleur couplés.

La question de l'efficacité, c'est-à-dire de la fraction de puissance thermique convertie en puissance électrique, nécessite de prendre en compte le transfert de chaleur de la cathode vers l'anode. Ce transfert de chaleur provient pour partie à l'échange d'électrons énergétiques, mais aussi, et de façon dominante, à l'échange de photons résultant du rayonnement thermique (9.2) d'une plaque chaude vers une plaque froide. La formule de Stefan (9.10) $Q [\text{W}/\text{cm}^2] = BT^4$, décrivant le rayonnement thermique, nécessite l'introduction de la constante de Stefan-Boltzmann B .

$$C^{te} \text{ de Sommerfeld} : A \equiv 4\pi \frac{em_e k_B^2}{h^3} = 120,4 \left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2} \right]$$

$$C^{te} \text{ de Stefan} : B \equiv \pi^2 \frac{k_B^4}{60h^3 c^2} = 5,67 \times 10^{-12} \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4} \right]$$

Le bilan de courant thermoïonique J sous une tension donnée $V_C - V_A$ et le bilan des pertes thermiques Q par rayonnement et convection sont illustrés sur la figure 7.20 et peuvent être établis quantitativement. Mais il est plus pertinent, au regard de la comparaison avec les systèmes thermoélectriques,

d'étudier le régime de fonctionnement linéaire et de considérer les approximations linéaires des lois de Richardson-Duschman et Stefan,

$$f(T, W) \equiv AT^2 \exp -\frac{W}{k_B T} \rightarrow J = f(T_C, W_C) - f [T_A, W_C - e (V_C - V_A)]$$

$$g(T) \equiv BT^4 \rightarrow Q = B (T_C^4 - T_A^4) + f(T_C, W_C) (W_C + 2k_B T_C) + \dots$$

La linéarisation de ces flux de charges J et de chaleur Q conduit aux relations :

$$J \left[\frac{A}{m^2} \right] = \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{T_C, W_C} (T_C - T_A) + e \left. \frac{\partial f}{\partial W} \right|_{T_C, W_C} (V_C - V_A) , \quad (7.50)$$

$$Q \left[\frac{W}{m^2} \right] \approx \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_{T_C} (T_C - T_A) + \dots , \quad (7.51)$$

qui sont similaires aux relations associées aux générateurs thermoélectriques, étudiés dans le prochain chapitre, (8.40) et (8.41) :

$$J \left[\frac{A}{m^2} \right] = -\frac{\sigma}{d} (S\Delta T - \Delta V) , \quad Q \left[\frac{W}{m^2} \right] = -\frac{\kappa}{d} \Delta T + TSJ . \quad (7.52)$$

Le facteur de mérite Z (voir la définition 8.58), introduit dans le contexte de l'analyse des générateurs thermoélectriques au chapitre suivant, peut être étendu formellement aux générateurs thermoïoniques.

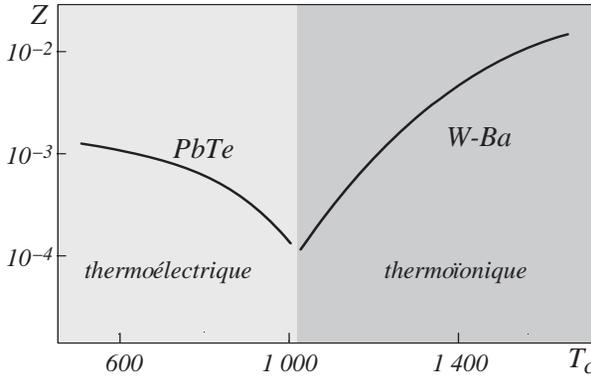


Fig. 7.21 Comparaison des effets thermoïonique et thermoélectrique à travers le facteur Z .

Il apparaît alors un à deux ordres de grandeur fois plus grand dans le cas thermoïonique que dans le cas thermoélectrique,

$$Z_{thermoïonique} \equiv \frac{\frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial f}{\partial T}}{e \frac{\partial f}{\partial W} \frac{\partial g}{\partial T}} \sim \frac{k_B f}{e g} .$$

Les calculs menant à la relation d'ordre $Z_{thermoélectrique} < Z_{thermoïonique}$ ne sont pas présentés ici, seul le résultat, pour une cathode W-Ba, est illustré sur la figure 7.21; cette courbe met en lumière la qualité des performances théoriques des diodes thermoïoniques et leur complémentarité avec les couples thermoélectriques haute température tels que PbTe.

7.3 Diodes de Langmuir et Schottky

7.3.1 Régime de Langmuir

Les diodes thermoïoniques opèrent suivant deux modes distincts : (i) à vide (Langmuir), (ii) en présence d'une vapeur de césium ionisé (Schottky) permettant de neutraliser partiellement la charge d'espace du faisceau électronique et dont l'adsorption abaisse le travail de sortie. En régime Langmuir, l'espace interélectrodes (gap) est le siège d'un écoulement électronique, il est chargé négativement et le potentiel électrostatique ne varie donc pas linéairement mais présente une concavité orientée vers le haut conformément à l'équation de Poisson : $d^2\phi/dx^2 = -\rho/\varepsilon_0 < 0$. Il existe donc au sein du gap, entre la cathode et l'anode, une barrière de potentiel supplémentaire due à la charge d'espace négative, de part et d'autre d'un maximum de potentiel en un point d'abscisse x_M .

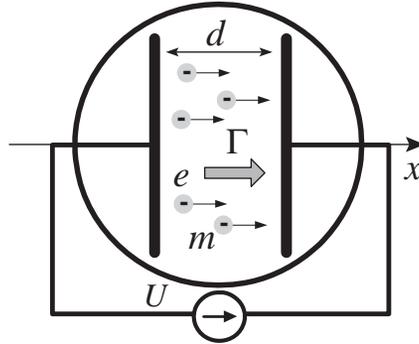


Fig. 7.22 Écoulement de Child-Langmuir : courant Γ limité par charge d'espace sous une tension U .

Pour étudier les limitations introduites par la réflexion du courant thermoïonique cathodique sur cette barrière de potentiel associée à la charge d'espace électronique, nous allons analyser les conditions d'écoulement d'un flux de charges en régime de charge d'espace.

Considérons, en régime stationnaire, une densité de courant électronique $J = -e\Gamma$, unidimensionnelle suivant l'axe des x , entre le plan $x = 0$ et le plan $x = d$ (figure 7.22). La population de particules de charge $-e$ et de masse m est décrite par la densité $n(x)$ et par la vitesse $v(x)$ telle que $v(x = 0) = 0$. La différence de potentiel entre les deux électrodes est égale à U : $\phi(x = 0) = 0$, $\phi(x = d) = U$. En régime stationnaire, la vitesse $v(x)$ et la densité $n(x)$ obéissent à l'équation de continuité et à l'équation du mouvement ; une troisième équation, l'équation de Poisson, complète ce système,

$$\text{Conservation de la charge} \quad : \quad nv = \Gamma, \quad (7.53)$$

$$\text{Conservation de l'énergie} \quad : \quad \frac{m}{2}v^2 = e\phi, \quad (7.54)$$

$$\text{Équation de Poisson} \quad : \quad \frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon_0}n. \quad (7.55)$$

Par élimination de la vitesse et de la densité, le problème de l'écoulement électronique entre la cathode et l'anode se ramène à l'analyse de l'équation de Poisson nonlinéaire :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{\Gamma}{\varepsilon_0} \sqrt{\frac{em}{2}} \phi^{-\frac{1}{2}}, \quad (7.56)$$

compte tenu des deux conditions aux limites, $\phi(x=0) = 0$ et $\phi(x=d) = U$. Introduisons une mesure du champ électrique au niveau de la cathode : le paramètre sans dimension K tel que : $d\phi/dx|_{x=0} \equiv KU/d$. Ce paramètre offre la possibilité d'étudier les caractéristiques du flux limité par charge d'espace en fonction du champ en $x=0$; en particulier, il permet d'identifier pour quelle valeur optimale du champ $d\phi/dx|_{x=0}$ le flux est maximum : $\partial\Gamma(K, U, d)/\partial K = 0 \rightarrow K = K_M \rightarrow \Gamma_M(K_M, U, d)$. Le flux maximum ainsi identifié, Γ_M , n'est autre que le courant limite de Child-Langmuir : $\Gamma_M(K_M, U, d) = \Gamma_C(U, d)$ défini par :

$$\text{Courant de Child : } \Gamma_C \equiv \frac{4}{9} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{2}{me}} \frac{U^{\frac{3}{2}}}{d^2} \rightarrow \left[\frac{e\Gamma_C}{\text{A/cm}^2} \right] = 2,3 \times 10^{-6} \frac{\left[\frac{U}{\text{V}} \right]^{\frac{3}{2}}}{\left[\frac{d}{\text{cm}} \right]^2}. \quad (7.57)$$

Introduisons les variables normalisées X et Φ : $\phi(x) \rightarrow \Phi(X)$ et le paramètre de contrôle R , tels que, $X = x/d$, $\Phi = \phi/U$ et $R = \Gamma/\Gamma_C$. L'ordre de l'équation de Poisson ainsi normalisée peut être abaissé en multipliant de part et d'autre du signe égal par la dérivée de Φ .

$$\frac{d^2\Phi}{dX^2} = \frac{4}{9} \frac{R}{\sqrt{\Phi}} \rightarrow \frac{d\Phi}{dX} = \sqrt{K^2 + \frac{16}{9} R \sqrt{\Phi}} \quad (7.58)$$

Définissons $S \equiv 3K/4\sqrt{R}$, ainsi, $d\Phi/dX = K\sqrt{1 + \sqrt{\Phi}/S^4}$ et, après intégration, la relation implicite entre potentiel Φ et position X s'exprime suivant l'identité : $\sqrt{R}X = 2S^3 + (\sqrt{\Phi} - 2S^2) \sqrt{\sqrt{\Phi} + S^2}$. Compte tenu de la condition aux limites en $X = 1 \rightarrow \Phi(1) = 1$, la densité de courant $\Gamma = R\Gamma_C$ est donc une fonction du champ électrique normalisé en $X = 0$: $\sqrt{R} = 2S^3 + (\sqrt{\Phi} - 2S^2) \sqrt{\sqrt{\Phi} + S^2}$ où $S = 3K/4\sqrt{R}$. La fonction implicite $R(K)$ ainsi définie par cette relation est monotone décroissante entre ($R = 1, K = 0$) et ($R = 0, K = 1$). Le premier point correspond à l'optimum de courant pouvant être écoulé entre la cathode et l'anode : le flux de Child-Langmuir Γ_C , le deuxième point correspond à un courant nul, la chute de tension s'effectuant dans le vide, linéairement entre les deux électrodes,

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{nul}/\text{champ max.}} & : \quad R = 0, K = 1 \rightarrow \frac{\phi(x)}{U} = \frac{x}{d} \rightarrow \Gamma = 0, \\ \Gamma_{\text{max.}/\text{champ nul}} & : \quad R = 1, K = 0 \rightarrow \frac{\phi(x)}{U} = \left(\frac{x}{d}\right)^{\frac{4}{3}} \rightarrow \Gamma = \Gamma_C. \end{aligned}$$

Le courant décroît avec la distance interélectrodes d et croît avec la différence de potentiel U , ces deux tendances sont conformes à l'intuition mais l'analyse quantitative de cette formule révèle qu'une diode thermoïonique débitera son courant optimal, le courant de Richardson-Dushman, si et seulement si le gap d entre la cathode et l'anode est très petit, de l'ordre de quelques dizaines de microns à quelques microns. **Le fonctionnement à haute température est difficilement compatible avec cette contrainte mécanique.**

Introduisons le paramètre H permettant d'étudier l'impact de la charge d'espace sur le fonctionnement d'une diode thermoïonique ; H est défini par le rapport du courant de Richardson-Dushman sur le courant de Child-Langmuir pour une vitesse thermique :

$$H(d, T) \equiv \frac{[\text{Richardson-Dushman}]}{[\text{Child-Langmuir}]} = \frac{J_{RD}(T)}{e\Gamma_C (eU = k_B T, d)}. \quad (7.59)$$

Ce paramètre $H = 8,4 \times 10^{11} J_{RD} [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}] d^2 [\text{cm}^2] T^{-\frac{3}{2}} [\text{K}^{\frac{3}{2}}]$ doit rester voisin de l'unité pour permettre un fonctionnement optimal, ce qui limite dramatiquement la densité de puissance surfacique.

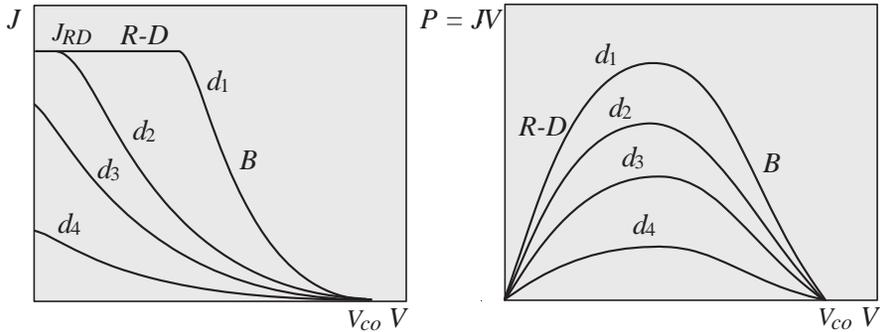


Fig. 7.23 Influence de la charge d'espace sur le courant et la puissance thermoïoniques en fonction de la tension.

Les diagrammes de la figure 7.23 présentent l'évolution des caractéristiques courant-tension ($J - V$), expérimentales, et puissance-tension ($P - V$), expérimentales, lorsque H augmente, toutes choses égales par ailleurs, les conditions physiques de l'expérience étant données par : $J_{RD} = 2 \text{ A/cm}^2$, $V_{co} = 1 \text{ V}$, $P \sim 0,5 \text{ W/cm}^2$ et $d_1 = 5\mu > d_2 = 10\mu > d_3 = 20\mu > d_4 = 25\mu$.

La théorie des convertisseurs thermoïoniques en régime de charge d'espace ($H > 1$) a été établie par Langmuir et les prédictions ainsi développées sont conformes, qualitativement et quantitativement, à l'effondrement observé des caractéristiques de la figure 7.23. Nous allons maintenant présenter cette théorie.

Considérons l'équation cinétique régissant l'évolution de la fonction de distribution $f(x, v)$ dans l'espace des positions x et vitesses v ; en l'absence de collisions, les termes de diffusion sont nuls, $\langle \delta x^2 \rangle / \delta t = \langle \delta v^2 \rangle / \delta t = 0$, et

l'équation de Fokker-Planck stationnaire (1.53) se réduit à la prise en compte de deux termes de friction : $\langle \delta x \rangle / \delta t = v$ et $m \langle \delta v \rangle / \delta t = ed\phi/dx$:

$$\frac{\langle \delta x \rangle}{\delta t} \frac{\partial f(x, v)}{\partial x} + \frac{\langle \delta v \rangle}{\delta t} \frac{\partial f(x, v)}{\partial v} = 0 . \quad (7.60)$$

La solution de Langmuir est construite à partir d'un ensemble de solutions de cette équation dite *de Vlasov*. Toute fonction de la somme de l'énergie cinétique plus l'énergie potentielle électrostatique vérifie l'équation de Vlasov (7.60),

$$f(x, v) = F \left[\frac{m}{2} v^2 - e\phi(x) \right] \rightarrow v \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{e}{m} \frac{d\phi}{dx} \frac{\partial f}{\partial v} = 0 . \quad (7.61)$$

ainsi que la fonction de Heaviside d'argument $v - u(x)$ où $u(x)$ est défini suivant la relation :

$$\frac{m}{2} u^2(x) \equiv e[\phi(x) - V_M] \rightarrow \theta[v - u(x)] . \quad (7.62)$$

Il est aisé de vérifier que $v \partial \theta[v - u(x)] / \partial x + ed\phi/m dx \partial \theta[v - u(x)] / \partial v = -u \delta[v - u] du/dx + ed\phi/m dx \delta[v - u] = 0$.

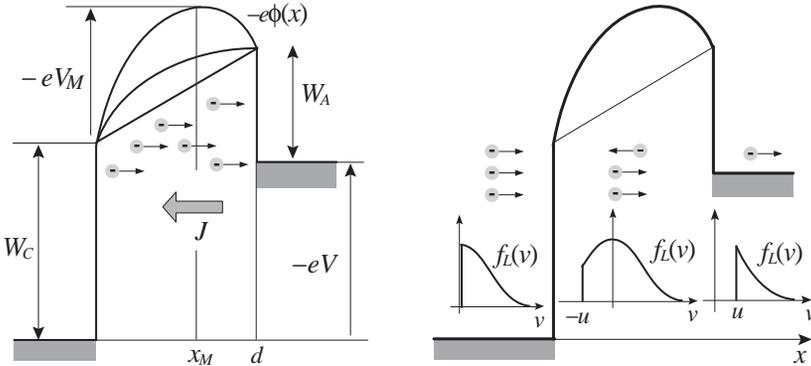


Fig. 7.24 Potentiel de charge d'espace entre la cathode et l'anode et franchissement de la barrière de potentiel.

Sur la base de ces propriétés, il est alors possible de modéliser la fonction de distribution dans l'espace interélectrodes, en régime de charge d'espace, $f(x, v)$. Dans cet espace interélectrodes il existe un minimum de potentiel électrostatique, c'est-à-dire un maximum d'énergie potentielle, de hauteur V_M , illustré sur la figure 7.24, et seuls les électrons d'énergie cinétique supérieure à cette barrière de potentiel pourront transiter de la cathode vers l'anode et participer au courant moteur. Nous supposons donc l'existence d'un point d'abscisse x_M (figure 7.24) tel que le potentiel $\phi(x = x_m) = V_M$ et $d\phi/dx|_{x_M} = 0$.

Entre la cathode ($x = 0$) et ce point ($x = x_M$), les électrons sont supposés distribués suivant une distribution maxwellienne des vitesses (*i*) pour les vitesses positives ($v > 0$) autorisant le transit $x = 0 \rightarrow x = x_M$, et (*ii*) pour les

vitesse négatives ($v < 0$), qui ne sont pas émises par la cathode. La distribution est néanmoins partiellement maxwellienne entre $v = -\sqrt{2e(\phi - V_M)/m}$ et $v = 0$, elle sera supposée vide pour $v < -u$. Le choix de cette distribution résulte de la prise en compte des électrons réfléchis par la barrière de potentiel qui reviennent dans la zone $0 < x < x_M$ (figure 7.24).

Au-delà du point x_M , les électrons présentent une énergie cinétique supérieure au potentiel V_M et seront aussi supposés distribués suivant une maxwellienne. La solution de Langmuir $f_L(x, v)$ décrivant ce modèle physique est donc donnée par l'expression :

$$f_L(x, v) \equiv 2n_M \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_C}} \theta[v - u] \exp -\frac{m}{2k_B T_C} (v^2 + u^2) , \quad (7.63)$$

où θ est la distribution de Heaviside, T_C est la température de la cathode, n_M la densité électronique au niveau du maximum (minimum) de potentiel et u est égale à la détermination positive ou négative de $\sqrt{u^2}$ suivant la prescription : $x \leq x_M \rightarrow u = \mp \sqrt{2e(\phi - V_M)/m}$. La densité au niveau du maximum $n(x = x_m)$ est bien égale à n_M : $n(x = x_m) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_L(x_M, v) dv = n_M$ et :

$$n(x \leq x_M) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_L(x, v) dv = n_M \exp \frac{e(\phi - V_M)}{k_B T_C} \left(1 \pm \operatorname{erf} \sqrt{\frac{e(\phi - V_M)}{k_B T_C}} \right)$$

où nous avons introduit la fonction erreur $\operatorname{erf}(x) = 2 \int_0^x \exp -y^2 dy / \sqrt{\pi}$. L'expression du courant J , qui est une constante en régime stationnaire, est donnée par :

$$J(x \leq x_M) = -e \int_{-\infty}^{+\infty} v f_L(x, v) dv = -en_M \sqrt{\frac{2k_B T_C}{\pi m}} . \quad (7.64)$$

Le courant thermoionique maximum émis au niveau de la cathode, c'est-à-dire le courant de Richardson-Dushman, J_S , est porté par une demi-maxwellienne :

$$J_S = -e \int_0^{+\infty} v f_L(x = 0, v) dv = -en_M \sqrt{\frac{2k_B T_C}{\pi m}} \exp -\frac{eV_M}{k_B T_C} . \quad (7.65)$$

Ainsi, la densité et le potentiel au niveau du point x_M peuvent être exprimés en fonction du courant J :

$$n_M(J) = -\frac{J}{e} \sqrt{\frac{\pi m}{2k_B T_C}} , \quad (7.66)$$

$$V_M(J) = -\frac{k_B T_C}{e} \log \left(\frac{J_S}{J} \right) . \quad (7.67)$$

Les développements précédents nous ont amenés à construire et paramétriser une fonction de distribution conforme à l'image physique d'une population thermique franchissant une barrière de potentiel, nous devons à présent

boucler le modèle et exprimer le couplage entre le potentiel et la fonction de distribution ; ce bouclage du modèle est achevé à travers l'équation de Poisson exprimant la relation entre potentiel électrostatique et densité électronique.

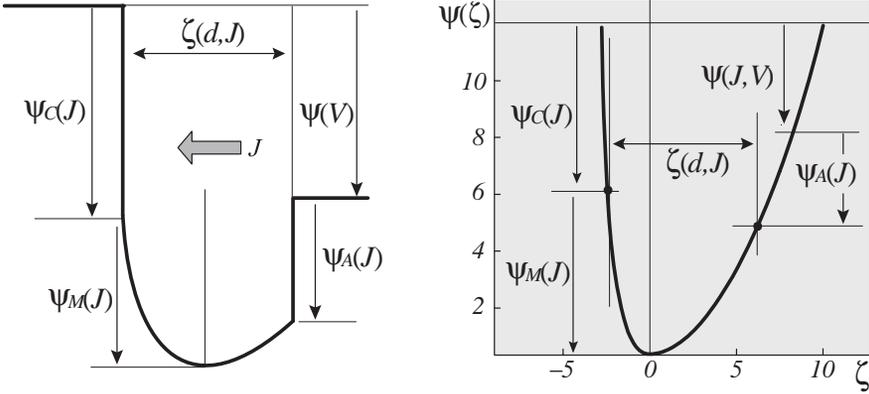


Fig. 7.25 Construction de la solution de Langmuir.

L'écriture de l'équation de Poisson peut être simplifiée par l'introduction des variables: $\psi \equiv e(\phi - V_M)/k_B T_C$ et $\zeta \equiv \sqrt{2e^2 n_M / \varepsilon_0 k_B T_C} (x - x_M)$:

$$\text{Équation de Poisson: } \frac{d^2 \psi}{d\zeta^2} = \frac{\exp \psi}{2} \left(1 \pm \operatorname{erf} \sqrt{\psi} \right) \Big|_{\zeta \leq 0}. \quad (7.68)$$

La multiplication de part et d'autre de cette identité par le facteur $d\psi/d\zeta$ permet d'abaisser d'un degré l'ordre de l'équation différentielle: $(d\psi/d\zeta)^2 = \exp \psi - 1 \pm \exp \psi \operatorname{erf} \sqrt{\psi} \pm 2\sqrt{\psi/\pi}$ et la relation finale présente une structure à variables séparables qui est aisément intégrée suivant la quadrature:

$$\text{Solution de Langmuir: } \zeta(\psi) = \int_0^\psi \frac{dy}{\sqrt{\exp y - 1 \pm \exp y \operatorname{erf} \sqrt{y} \pm 2\sqrt{y/\pi}}}. \quad (7.69)$$

Le graphe de la fonction de Langmuir $\zeta(\psi)/\psi(\zeta)$ est présenté sur le diagramme de la figure 7.25.

$$\psi_C(J) = \frac{V_M}{k_B T_C} \quad (7.69)$$

$$\zeta_d(J) \equiv \sqrt{\frac{2n_M}{\varepsilon_0 k_B T_C}} d \quad (7.70)$$

$$\psi_A(J) = \frac{V_M + W_C - W_A - V}{k_B T_C} \rightarrow V(J) \quad (7.71)$$

Pour une température T_C et un courant J donnés, la densité $n_M(J)$ et le potentiel $V_M(J)$ peuvent être calculés, la distance normalisée interélectrodes $\zeta(d, J) = \sqrt{2e^2 n_M / \varepsilon_0 k_B T_C} d$ est ensuite reportée sur ce diagramme et est

ajustée à une position unique telle que les travaux d'extraction normalisés ψ_C et ψ_A , au niveau de la cathode et de l'anode, soient dans le rapport associé à leurs compositions respectives. La différence de potentiel normalisée $\psi(J, V)$ est ensuite évaluée suivant le schéma énergétique initial et la caractéristique $V(I)$ construite point par point suivant ce procédé graphique.

Les caractéristiques expérimentales typiques des convertisseurs thermoïoniques en régime de Langmuir sont conformes à la courbe ainsi obtenue, les ordres de grandeurs typiques sont les suivants : une température T_C de l'ordre de 1 200 à 1 400 °K et une distance interélectrode d entre quelques microns et 10 μ . Les meilleures performances des prototypes expérimentaux sont de l'ordre de 1 watt par cm^2 pour une efficacité de l'ordre de 5 % pour un temps de vie de l'ordre de la dizaine d'heures. D'un point de vue théorique le convertisseur en régime de Langmuir est bien compris mais la faiblesse de ses performances a amené à lui substituer les convertisseurs dits à plasma ou en régime de Schottky où une vapeur de césium est introduite dans l'espace interélectrode dans le but de modifier le travail de sortie et de diminuer l'effet de la charge d'espace.

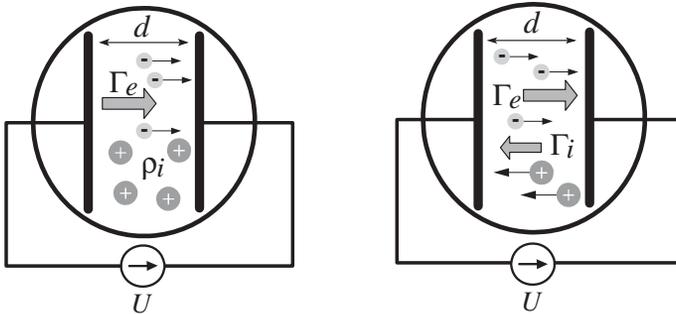


Fig. 7.26 Neutralisation partielle de la charge d'espace par des charges fixes de densité ρ_i et par un courant Γ_i .

Reprenons l'analyse de l'écoulement électronique entre la cathode et l'anode et étudions les possibilités d'augmenter la limite associée au courant de Child (7.57). Nous considérerons deux procédés : (i) la neutralisation partielle par un fond ionique statique, puis (ii) la neutralisation par un flux d'ions illustrés sur la figure 7.26. Considérons le problème de Child-Langmuir pour un écoulement électronique de flux Γ en présence d'une population d'ions au repos présentant une densité volumique de charges ρ_i . Ce problème peut être modélisé par le choix de trois inconnues, vitesse v , densité électronique n et potentiel électrostatique ϕ . Ces trois variables sont régies par trois équations :

$$\text{Conservation de la charge} : nv = \Gamma , \quad (7.72)$$

$$\text{Conservation de l'énergie} : \frac{m}{2}v^2 - e\phi = 0 , \quad (7.73)$$

$$\text{Équation de Poisson} : \frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{ne}{\varepsilon_0} - \frac{\rho_i}{\varepsilon_0} . \quad (7.74)$$

Introduisons les variables normalisées X et Φ , permettant le changement de description $\phi(x) \rightarrow \Phi(X)$, et le paramètre de contrôle γ : $X = x/d$, $\Phi = \phi/U$ et $\gamma = 9\rho_i d^2/4U\varepsilon_0$. Le degré de l'équation de Poisson nonlinéaire ainsi obtenue peut être abaissé,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{\Gamma}{\varepsilon_0} \sqrt{\frac{em}{2\phi}} - \frac{\rho_i}{\varepsilon_0} \rightarrow \frac{d^2\Phi}{dX^2} = \frac{4}{9} \frac{\Gamma}{\Gamma_C} \Phi^{-\frac{1}{2}} - \frac{4}{9} \gamma, \quad (7.75)$$

et la relation résultante intégrée par quadrature après séparation des variables,

$$\sqrt{2\gamma}X = \frac{3}{\gamma} \frac{\Gamma}{\Gamma_C} \left[\frac{\pi}{2} - \arcsin \left(1 - \gamma \frac{\Gamma_C}{\Gamma} \sqrt{\Phi} \right) \right] - \sqrt{\frac{2}{\gamma} \frac{\Gamma}{\Gamma_C} \sqrt{\Phi} - \Phi}. \quad (7.76)$$

La condition aux limites $\Phi(X=1) = 1$ permet ensuite d'établir la relation entre courant Γ et tension U :

$$\sqrt{2\gamma} = \frac{3}{\gamma} \frac{\Gamma}{\Gamma_C} \left[\frac{\pi}{2} - \arcsin \left(1 - \gamma \frac{\Gamma_C}{\Gamma} \right) \right] - \sqrt{\frac{2}{\gamma} \frac{\Gamma}{\Gamma_C} - 1}. \quad (7.77)$$

Le flux Γ est maximum pour une valeur du paramètre de contrôle $\gamma = 0,5$ et le courant débité sous cette condition d'optimum est 5,55 fois plus important que le courant limite de Child,

$$\text{Flux maximum: } \frac{\Gamma}{\Gamma_C} = \frac{\gamma}{2} \rightarrow \sqrt{2\gamma} = \frac{3\pi}{2} \rightarrow \Gamma = \left(\frac{3\pi}{4} \right)^2 \Gamma_C. \quad (7.78)$$

Exercice: Expliquer pourquoi il est impossible de compenser complètement les effets de charge d'espace électronique avec un fond ionique neutralisant uniforme ρ_i .

Le gain en courant est sensible mais reste en deçà de l'ordre de grandeur et n'offre aucune rupture quantitative de la limitation par charge d'espace. Explorons la possibilité de compenser la charge d'espace électronique, non pas par un fond ionique statique, mais sur la base d'un écoulement ionique Γ_i de l'anode vers la cathode. La structure du système d'équations est semblable au cas précédent:

$$\begin{aligned} \text{Conservation de la charge} & : n_e v_e = \Gamma_e, \quad n_i v_i = \Gamma_i, \\ \text{Conservation de l'énergie} & : \frac{m_e}{2} v_e^2 - e\phi = 0, \quad \frac{m_i}{2} v_i^2 + e\phi = eU, \\ \text{Équation de Poisson} & : \frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon_0} (n_e - n_i). \end{aligned}$$

L'équation de Poisson nonlinéaire présente deux paramètres de contrôle Γ_e et Γ_i :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{\sqrt{e}}{\varepsilon_0} \left(\Gamma_e \sqrt{\frac{m_e}{2\phi}} - \Gamma_i \sqrt{\frac{m_i}{2U - 2\phi}} \right). \quad (7.79)$$

Nous étudierons les conditions optimum d'écoulement sous la condition de Langmuir : $\Gamma_i \sqrt{m_i} = \Gamma_e \sqrt{m_e}$ qui est réalisé au sein des diodes thermoïoniques, l'écoulement associé étant dénommé écoulement de double couche (*double layer*) de Langmuir :

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{\sqrt{\epsilon m_e}}{\epsilon_0} \Gamma_e \left(\frac{1}{\sqrt{2\phi}} - \frac{1}{\sqrt{2U - 2\phi}} \right) . \quad (7.80)$$

Introduisons les variables normalisées X et Φ ($\phi(x) \rightarrow \Phi(X)$) : $X = x/d$, $\Phi = \phi/U$, l'équation de Poisson est alors donnée par : $d^2 \Phi / dX^2 = 4\Gamma_e / (\sqrt{\Phi} - 1/\sqrt{1-\Phi}) / 9\Gamma_C$ et s'intègre suivant : $\int_0^\Phi du / \sqrt{\sqrt{u} - 1 + \sqrt{1-u}} = 4\sqrt{\Gamma_e/\Gamma_C} X/3$. La condition aux limites $\Phi(X=1) = 1$ permet ensuite d'établir la relation entre courant Γ et tension U ,

$$\text{Flux maximum} : \sqrt{\frac{\Gamma}{\Gamma_C}} = \frac{3}{4} \int_0^1 (\sqrt{u} - 1 + \sqrt{1-u})^{-\frac{1}{2}} du . \quad (7.81)$$

La quadrature numérique de ce dernier résultat révèle une augmentation modeste du courant limite. Les trois résultats précédents sont résumés dans le tableau (7.82).

Flux limité par charge d'espace	$\Gamma = \Gamma_C$	
Neutralisation par charge ionique statique	$\Gamma = 5,55 \times \Gamma_C$	(7.82)
Neutralisation par charge ionique dynamique	$\Gamma = 1,86 \times \Gamma_C$	

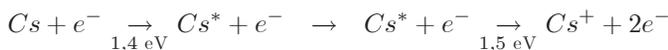
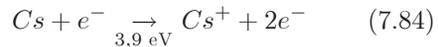
La condition de Langmuir, décrivant une structure dite de double couche, constitue le régime d'écoulement pour un plasma où électrons et ions sont thermalisés,

$$n_e = \frac{J_e}{ev_e} \sim n_i = \frac{J_i}{ev_i} \rightarrow \frac{J_i}{J_e} \sim \frac{v_i}{v_e} \sim \sqrt{\frac{m_e}{m_i}} \sim 2.10^{-3} , \quad (7.83)$$

et pour un tel plasma cette structure de double couche s'organise spontanément au voisinage de la cathode. Le contournement de la limite de charge d'espace est donc difficile en régime Langmuir.

7.3.2 Régime de Schottky

Il est possible d'envisager un générateur thermoïonique où les contraintes de distance interélectrodes sont relaxées et où une fraction significative de cet espace est occupée par un plasma composé d'électrons et d'ions. En effet, la vapeur de césium utilisée pour abaisser le travail de sortie électronique W offre aussi la possibilité de créer un tel plasma. Le potentiel d'ionisation du césium est faible et un état intermédiaire excité permet d'envisager l'ionisation par étape, chaque étape nécessitant de l'ordre de 1 eV en énergie.



Bien que petite au regard des énergies d'ionisation usuelles, quelques dizaines d'eV, cette énergie correspond à une température de 11 000 K. Cette dernière conclusion pointe vers la nécessité d'identifier un mécanisme d'ionisation à plus basse température. L'**ionisation de contact du césium** sur les surfaces des métaux réfractaires chauds offre une telle possibilité.

L'adsorption d'une couche dipolaire abaissant le travail de sortie W ne constitue pas l'unique effet lié à l'introduction de césium dans l'espace inter-électrode d'une diode thermoionique; l'ionisation de contact décrite par la réaction d'échange d'électrons, $Cs + M \rightleftharpoons Cs^+ + M^-$, est aussi présente et peut être mise à profit pour opérer le système dans un régime où l'espace interélectrode est rempli d'un plasma de césium, de vapeur de césium neutre et d'un faisceau électronique assurant la génération de puissance électrique.

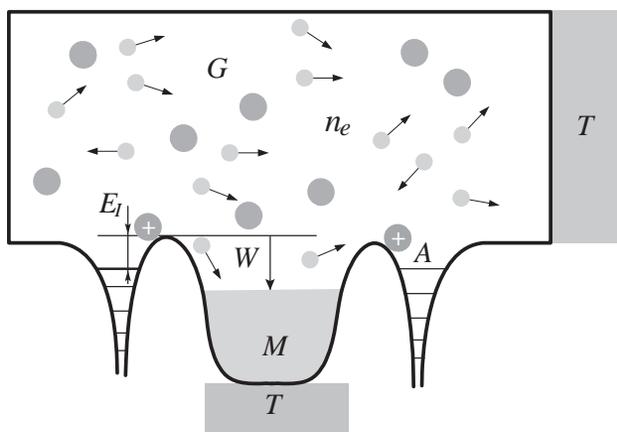


Fig. 7.27 Modèle d'équilibre de l'ionisation d'une vapeur alcaline ou alcalino-terreuse par contact avec un métal.

Nous allons établir la formule déterminant la probabilité qu'un atome adsorbé au niveau du métal soit désorbé sous forme ionisée: la probabilité d'ionisation par contact $\beta(T)$. Considérons, sur la figure 7.27, une enceinte de température T remplie d'une vapeur G d'un élément alcalin ou alcalino-terreux A et un échantillon métallique M interagissant avec cette vapeur. Nous avons démontré qu'une couche d'adsorption se forme au niveau de la surface du métal, la distance entre les atomes adsorbés A et le métal permet l'échange d'électrons et si l'énergie de liaison E_I d'un électron des couches externes de l'atome A est plus petite que le travail de sortie du métal W , alors l'ionisation par contact est énergiquement possible car elle correspond à un abaissement de l'énergie potentielle de l'électron considéré.

Cette conclusion doit être réévaluée à la lumière du deuxième principe car ce ne sont pas les minimums d'énergie qui déterminent les évolutions dynamiques, à température et pression constantes, mais les minimums d'enthalpie libre, aussi il est nécessaire de considérer les deux équilibres d'ionisation, $A \rightleftharpoons A^+ + e \rightarrow \mu_A = \mu_{A^+} + \mu_e$ et d'émission, $M \rightleftharpoons M^+ + e \rightarrow \mu_M$

$= \mu_e$, dans le contexte d'une description thermodynamique où les potentiels chimiques doivent s'égaliser à l'équilibre. Lors de l'étude de l'équilibre d'ionisation de Saha (6.41) et de l'équilibre d'émission thermoïonique (7.31), nous avons établi et discuté l'égalité des potentiels chimiques correspondants :

$$\mu_A = \mu_{A^+} + \mu_e \rightarrow \frac{n_e n_{A^+}}{n_A} = \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} 2 \frac{g_{A^+}}{g_A} \exp - \frac{E_I}{k_B T}, \quad (7.85)$$

$$\mu_M = \mu_e \rightarrow n_e = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp - \frac{W}{k_B T}. \quad (7.86)$$

Ces deux relations ne sont autres que les deux lois d'action de masse associées aux deux équilibres d'ionisation de A et d'émission par M . La densité électronique n_e en phase gazeuse déterminée par la relation de Richardson-Dushman peut être substituée dans la relation d'équilibre décrivant l'ionisation de l'espèce atomique A , permettant ainsi d'exprimer le rapport de la densité d'espèces ionisées A^+ sur la densité d'espèces neutres A . Cette relation constitue la **loi de Saha-Langmuir**.

$$\text{Relation de Saha-Langmuir : } \frac{n_{A^+}}{n_A} = \frac{g_{A^+}}{g_A} \exp - \frac{E_I - W}{k_B T} \quad (7.87)$$

Les facteurs de dégénérescence des principaux éléments utilisés dans les générateurs thermoïoniques sont rappelés dans le tableau (7.88).

Éléments	E_I	g_{A^+}	g_A
Li	5,39	1	2
K	4,34	1	2
Cs	3,89	1	2

(7.88)

La probabilité d'ionisation par contact est définie comme le rapport du flux d'ion A^+ quittant la surface métallique $\Gamma_{A^+\rightarrow}$, que divise le flux incident d'espèce A sous formes neutre ou ionisée $\Gamma_{A^+\leftarrow} + \Gamma_{A\leftarrow}$: $\beta \equiv \Gamma_{A^+\rightarrow} / \Gamma_{A^+\leftarrow} + \Gamma_{A\leftarrow} = n_{A^+} / n_{A^+} + n_A$. Ainsi nous obtenons la formule classique :

$$\text{Probabilité d'ionisation par contact : } \beta(T) = \frac{1}{1 + 2 \exp \frac{E_I - W}{k_B T}}, \quad (7.89)$$

qui permet de construire les modèles de diodes thermoïoniques dites diodes à plasma ou diodes en régime de Schottky.

Considérons un générateur thermoïonique constitué par deux électrodes planes séparées par une distance de l'ordre d'une fraction de millimètre. La cathode thermoémissive est confectionnée dans un métal réfractaire, tel que le tungstène ou le molybdène, et est portée à une température comprise entre 1 500 °K et 2 000 °K ; l'anode, constituée du même métal, est maintenue à une température comprise entre 600 °K et 800 °K. Un système annexe

maintient une pression de vapeur de césium de l'ordre d'une fraction de Torr à quelques Torr. Pour ces pressions de vapeur de césium, le libre parcours moyen des électrons est beaucoup plus petit que la distance entre électrodes, le générateur opère ainsi en régime de Schottky, ou régime collisionnel, dans le contexte des générateurs thermoïoniques.

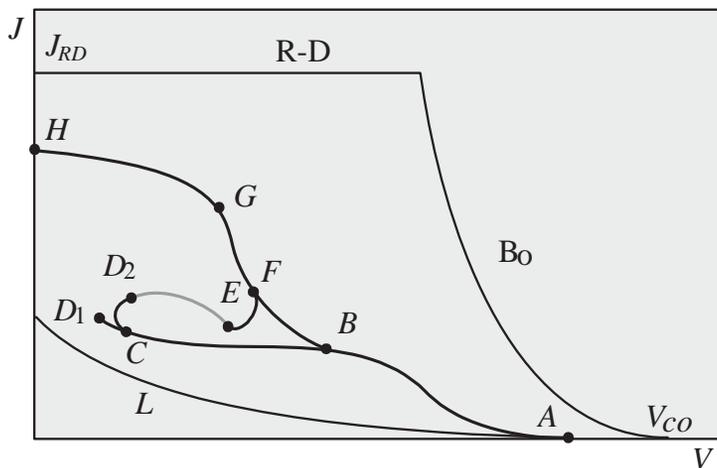


Fig. 7.28 Caractéristique typique, courant J -tension V , d'une diode à vapeur de césium, R-D et Bo caractéristique idéale.

La caractéristique courant tension de ce générateur en régime Schottky, illustrée sur la figure 7.28, présente plusieurs bifurcations dont les branchements peuvent être classifiés au regard de l'aspect visuel de la décharge.

L'aspect visuel de la décharge et la distribution de potentiel pour les différentes branches sont présentés sur les figures 7.29 et 7.30 où les zones grisées figurent les zones lumineuses.

L'espace interélectrode est totalement sombre suivant la branche ABC ; ce mode de décharge est dénommé éteint (*extinguished mode*). Suivant cette branche, les espèces chargées, électrons et ions, sont produites aux niveaux des surfaces des électrodes, et non en volume, par émission thermoïonique et ionisation de surface cathodique principalement. Au niveau de la cathode, le rapport des densités de courant électronique et ionique est dans le rapport des densités que multiplient les vitesses d'agitation thermique ; sous les hypothèses (i) de neutralisation et (ii) de thermalisation, ce rapport est donc le rapport de la racine carrée des masses, c'est-à-dire $1/492$ pour le césium. Ainsi les conditions d'une double couche de Langmuir, $\Gamma = 1,86 \times \Gamma_C$, sont réunies et le potentiel électrostatique présente une concavité orientée vers le haut ou vers le bas si l'écart à la neutralité stricte conduit à un excès électronique (*electron rich mode*) ou à un excès ionique (*ion rich mode*).

Le cas de la neutralité stricte conduit à une distribution de potentiel présentant un point d'inflexion. La hauteur des barrières de potentiel est de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique. Suivant les branches $CD1$ et $CD2$,

figure 7.29, l'ionisation en volume entre en jeu. L'apparition d'une mince couche lumineuse jaune au niveau de la cathode constitue la signature de ce régime (*anode glow mode*), ainsi que l'augmentation du courant. Au-delà de cette couche anodique, l'espace interélectrode est occupé par un plasma sombre. Les électrons d'origine thermoïonique issus de la cathode pénètrent dans ce plasma et rencontrent un potentiel retardateur de l'ordre de quelques volts et le flux électronique vers l'anode est ensuite conduit par le gradient de densité en conjonction avec le gradient de potentiel. Au niveau de l'entrée de la couche anodique, les électrons sont accélérés. Ainsi, ils excitent et ionisent les atomes de césium. Les ions générés s'échappent vers le plasma sombre pour entretenir la quasi-neutralité de ce plasma.

Dans ce régime, le courant ionique issu de la couche anodique vers le plasma est beaucoup plus faible que le courant électronique incident, mais l'augmentation du courant (tension) conduit vers un régime d'augmentation de la fraction du courant ionique pouvant aboutir à la formation d'une double couche de Langmuir entre le plasma cathodique et la couche anodique.

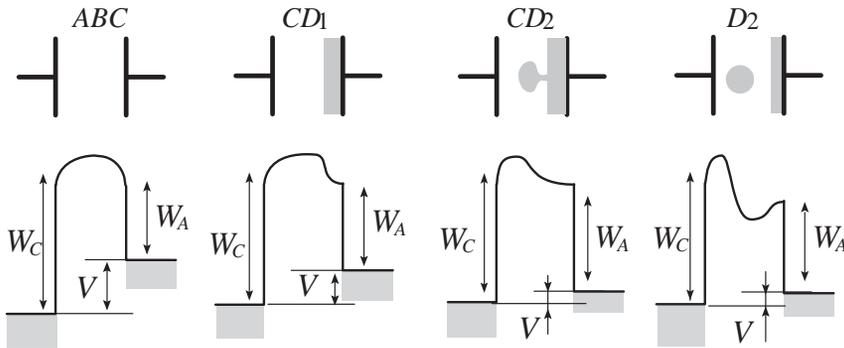


Fig. 7.29 Profils de potentiel entre les électrodes sur la branche $A-D2$ de la caractéristique Fig. 7.28.

L'augmentation de courant induit une augmentation de l'ionisation et de l'excitation et amène la création d'une structure dissipative nonlinéaire sous la forme d'une lueur anodique sphérique, située à quelques libres parcours moyens de l'anode ; cette structure sphérique oscille entre plusieurs positions. Pour les conditions du point $D2$, une faible luminescence sphérique de couleur rose violette apparaît. Cette structure n'est pas statique et est aussi oscillante, la tension associée à ce point $D2$ définit la tension dite de l'amorçage de l'arc basse pression. En effet, la transition vers le point E s'accompagne d'une chute de tension anodique caractéristique du passage à l'arc.

La lumière anodique disparaît au niveau du point E et la structure sphérique rose violette augmente de volume et vient s'ancrer au niveau de la cathode dont elle est séparée par un mince espace sombre, figure 7.30. Ce régime a reçu le nom de boule de feu (*ball of fire*). La couche sombre entre la boule de feu et la cathode présente les caractéristiques d'une double couche de Langmuir. Une fraction significative des électrons d'origine thermoïonique émis par

la cathode possède une énergie cinétique suffisante pour franchir la barrière de potentiel associée à la charge d'espace négative et est ensuite accélérée par la chute de potentiel ionique de la double couche ; ces électrons ainsi accélérés entretiennent l'excitation et l'ionisation au sein de la boule de feu.

Le courant constitue un paramètre de contrôle de l'expansion latérale de la boule de feu et son augmentation ($E \rightarrow F$ sur la figure 7.28) conduit à un recouvrement de l'ensemble de la surface de la cathode par le plasma luminescent. L'espace sombre cathodique est alors réduit à quelques libres parcours moyens.

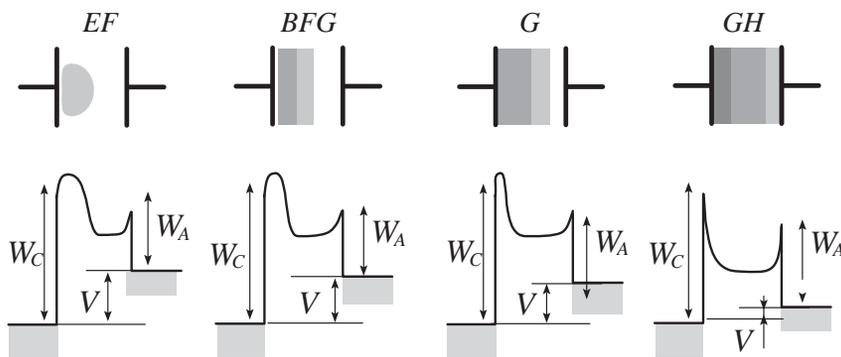


Fig. 7.30 Profils de potentiel entre les électrodes sur la branche $E-H$ de la caractéristique Fig. 7.28.

L'augmentation du courant permet d'atteindre un régime stable dans la continuité du régime AB bas courant. L'espace sombre cathodique disparaît au niveau du point G , néanmoins une zone de charge d'espace négative est toujours présente au niveau de la cathode et elle est simplement occupée par des atomes excités diffusant depuis le plasma. Cette charge d'espace négative limite le courant à une valeur bien en dessous du courant thermoionique et ce régime a reçu le nom de décharge entravée (*obstructed mode*).

Bien que le point G , figures 7.28 et 7.30, ne corresponde pas au point de courant maximum, il définit néanmoins le point de fonctionnement à puissance maximum car il offre le point de tangence optimum avec la famille des hyperboles $V \cdot J = C^{te}$.

Suivant la branche GH l'intensité du rayonnement lumineux augmente, le violet devient dominant par rapport au rose, indiquant en cela une transition vers des excitations d'énergie plus haute. La barrière de potentiel face à la cathode est inversée et l'intégralité du courant thermoionique est débitée dans le plasma interélectrode (*saturation mode*), le courant est ainsi essentiellement contrôlé par la température (*temperature limited mode*).

Dans ce dernier régime, l'épaisseur de la couche cathodique ionique au niveau de la cathode est de l'ordre de la longueur de Debye, c'est-à-dire pour une décharge typique de densité 10^{14} électrons et ions par cm^3 et de température $2\,000\text{ K}$, une fraction de micron, c'est-à-dire bien en deçà des longueurs

d'ajustage mécanique d'une diode à vide qui sont de l'ordre de quelques microns.

Face à cette diversité de comportement, il est difficile de construire un modèle unique simple ; nous nous contenterons de donner les outils de base pour la modélisation de ce régime. En particulier, les conditions aux limites des équations de transport doivent prendre en compte le coefficient β (7.89) et une décomposition des courants permettant d'identifier les différentes composantes. Démontrons qu'un courant J peut être décomposé comme la superposition de deux courants de sens différents, J_+ et J_- , eux-mêmes décomposables en une partie maxwellienne et une partie dirigée. Soit une distribution d'équilibre déplacée telle que celle représentée sur la figure 7.15 :

$$f(v) = n \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp - \frac{m(v-u)^2}{2k_B T}, \quad (7.90)$$

la vitesse moyenne u est en général beaucoup plus petite que la vitesse d'agitation thermique, $u < \sqrt{k_B T/m}$. Aussi, est-il légitime de restreindre l'étude aux premiers termes du développement de Taylor :

$$f(v) = n \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp \left(- \frac{mv^2}{2k_B T} \right) \left[1 + \frac{mv}{k_B T} + \dots \right]. \quad (7.91)$$

Définissons deux courants, orientés vers la droite et vers la gauche, dont la somme constitue le courant total : $J_{\pm} \equiv e \int_0^{\pm\infty} v f(v) dv \rightarrow J = J_+ - J_-$; chacun de ces courants est constitué de deux composantes associées respectivement à la distribution maxwellienne et au premier terme du développement de Taylor décrivant l'entraînement à la vitesse u :

$$\begin{aligned} n \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^{\pm\infty} v \exp - \frac{mv^2}{2k_B T} dv &= \pm n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \pm \frac{n \bar{v}}{4}, \\ n \frac{mu}{k_B T} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^{\pm\infty} v^2 \exp - \frac{mv^2}{2k_B T} dv &= n \frac{u}{2} = \frac{J}{2e}. \end{aligned}$$

Le résultat final est donc donné par les relations de décomposition $J = J_+ - J_-$ où $J_+ = J/2 + ne \bar{v}/4$ et $J_- = -J/2 + ne \bar{v}/4$. Pour mener à bien l'étude du régime Schottky, les flux d'espèces chargées sont décomposées suivant leurs différentes composantes physiques et le plasma en trois zones : le plasma quasi neutre au centre de la décharge : $\delta_C < x < d - \delta_A$ où $n_e = n_i$ et les couches cathodique δ_C et anodique δ_A au voisinage des électrodes, les conditions aux limites étant données par les lois de Richardson-Dushman et Saha-Langmuir (7.31), (7.89). C'est sur la base de cette décomposition que la diode Schottky peut être analysée, mais nous ne développerons pas cette analyse ici.

Les convertisseurs thermoïoniques en régime de Schottky peuvent être classifiés suivant deux modes : (*i*) les diodes basse pression et (*ii*) les diodes

haute pression. Dans ce deuxième régime, la couche adsorbée au niveau de l'anode assure un abaissement du travail d'extraction et induit une diminution de libre parcours moyen des électrons ; la pression de transition entre ces deux modes plasma est de l'ordre du Torr. En régime basse pression, les conditions expérimentales typiques sont les suivantes : température de l'ordre de 2 300 °K, puissance de l'ordre de 10 watts par cm^2 pour une distance interélectrode de l'ordre du millimètre.

L'efficacité mesurée expérimentalement pour les conditions optimales du régime de Schottky basse pression est de l'ordre de 10 %. Le régime haute pression permet d'atteindre des densités surfaciques de puissances plus élevées, de l'ordre de 20 watts par cm^2 pour une distance interélectrode de l'ordre de la centaine de microns. L'efficacité peut alors atteindre 20 % (G) mais l'analyse et la modélisation de la dynamique du plasma collisionnel sont alors extrêmement complexes dans ce *mode allumé haute pression*. C'est sur ce dernier mode que l'essentiel des recherches actuelles est concentré.

■ Références bibliographiques

La théorie des électrons dans les métaux est exposée dans les trois classiques de physique du solide :

J. M. ZIMAN, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1972.

N.W. ASHCROFT, N.D. MERMIN, *Solid State Physics*, Holt-Saunders International, New York, 1976.

C. KITTEL, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 2007.

Mais aussi, dans une monographie originale dédiée aux métaux :

A.A. ABRIKOSOV, *Introduction to the theory of normal metals*, Academic Press, London, 1972.

Les ouvrages consacrés à la conversion directe offrent une introduction à la conversion thermoïonique :

M. ALTMAN, *Elements of solid-state energy conversion*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1969.

G.W. SUTTON, *Direct energy conversion*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1966.

DECHER, *Direct energy conversion fundamentals of electric power production*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

S.S.L. CHANG, *Conversion de l'énergie*, Dunod, Paris, 1966.

Un ouvrage d'introduction en français, traduit du russe, permettra d'aborder les deux traités avancés consacrés à la conversion thermoïonique :

N.D. MORGULIS, *Le convertisseur thermoélectronique ou convertisseur à plasma*, Gauthier-Villars, Paris, 1965.

F.G. BALSHT, G.A. DYUZHEV, A.M. MARTSINOVSKIY, B.Ya MOYZHES, E.B. SONIN, V.G. YUR'YEV, *Thermoionic converters and low-temperature plasma*, Technical Information Center, US-DoE, Washington, 1978.

HATSOPOULOS, E.P. GYFTOPOULOS, *Thermoionic energy conversion*, MIT Press, Cambridge, 1973.

Chapitre 8

Conversion thermoélectrique

<<Lucien aimait avec passion les hautes mathématiques. Il passa désormais des soirées entières à discuter avec Gauthier, ou les idées de Fourier sur la chaleur de la terre, ou la réalité des découvertes d'Ampère...>>

Lucien Leuwen, Stendhal.

<<Mais il faut que nous cessions de prendre de simples combinaisons conceptuelles pour la réalité; ...>>

L'Évolution pédagogique en France, E. Durkheim.

En 1823, Seebeck décrivit une expérience, similaire à l'expérience de Ørsted, où le passage d'un courant déviait l'aiguille d'une boussole; la boucle de courant n'étant pas alimentée par une pile de Volta mais par la double jonction de deux conducteurs différents, l'une des jonctions étant chauffée par la flamme d'une bougie. L'interprétation qu'il donna à l'époque considérait ce phénomène comme étant de nature magnétique et associé au magnétisme terrestre qui dans ce cadre conceptuel était relié à la différence de température entre l'équateur et les pôles. Il est heureux pour la constitution de l'électromagnétisme que l'expérience historique de Ørsted, trois années plus tôt, où la déflexion de l'aiguille de boussole était obtenue lorsque des jonctions cuivre / solution saline / zinc / solution saline / cuivre... étaient assemblées en *pile*, n'ait point été interprétée en terme de différence de salinité entre le pôle et l'équateur et qu'Ampère ait, dès 1821, offert un cadre conceptuel adéquat à l'explication des phénomènes électrodynamiques.

Malheureusement, les phénomènes thermoélectriques éveillèrent peu l'intérêt des théoriciens durant la première moitié du dix-neuvième siècle et il fallut attendre la deuxième moitié du dix-neuvième siècle pour que Kelvin et Rayleigh construisent une synthèse pertinente de ces phénomènes.

En 1835, Peltier observa que la température s'abaissait ou s'élevait au voisinage de jonctions de métaux de natures différentes lorsque le circuit auquel

elles appartenait était parcouru par un courant. Lenz offrit une description et une systématisation de l'effet Peltier quelques années plus tard en 1838. Il faut attendre 1851 pour que Thomson (lord Kelvin) présente la première unification des effets Seebeck et Peltier et prédise, dans ce contexte, un troisième effet thermoélectrique, l'effet Thomson.

Durant la première moitié du vingtième siècle, le développement des études sur les propriétés électriques des semiconducteurs permit de comprendre l'origine de leurs pouvoirs thermoélectriques largement supérieurs à ceux des métaux ; ainsi, dès les années cinquante, Ioffe, à Leningrad, développa la théorie moderne de la thermoélectricité et relança l'intérêt pour les applications des ces propriétés à la conversion directe d'énergie.

8.1 Modèle classique des semiconducteurs

8.1.1 Semiconducteurs intrinsèques

Les semiconducteurs constituent une classe de matériaux présentant trois propriétés électriques caractéristiques :

- leur résistivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\mu\Omega/\text{cm}$) et celle des isolants ($\text{T}\Omega/\text{cm}$);
- il est possible de moduler de façon importante cette résistivité (sur ~ 8 ordres de grandeurs typiquement) à travers des perturbations extérieures de natures différentes : atomes d'impuretés, flux lumineux, variations de température...;
- en particulier, les variations de conductivité associées aux variations de température sont beaucoup plus importantes que pour les métaux et, contrairement aux métaux, la conductivité augmente avec la température.

Les matériaux semiconducteurs occupent une place bien définie dans la classification périodique des éléments, illustrée sur la figure 8.1, au croisement des périodes 2 à 6 et des colonnes *II* à *VI* ; la colonne *IV* contient les deux principaux semiconducteurs, le silicium et le germanium, Si et Ge, ainsi que les composés binaires du type $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$.

L'assemblage d'atomes des colonnes *III* et *V* offre la possibilité de construire des composés semiconducteurs binaires *III - V* (GaAs, l'arséniure de gallium, InP, GaP...), ternaires *III - V* ($\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) et quaternaires *III - V* ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$). Enfin, en assemblant des atomes des colonnes *II* et *VI* en proportions égales : CdS, le sulfure de cadmium, CdTe, le tellure de cadmium, CdSe, le sélénure de cadmium, ZnS, le sulfure de zinc, ZnO, ZnSe, HgSe, HgTe... on obtient des composés semiconducteurs dits *II - VI*.

Trois types de semiconducteurs doivent être distingués : (*i*) les semiconducteurs intrinsèques et les semiconducteurs dopés (*ii*) N ou (*iii*) P. Pour les dispositifs de conversion thermoélectrique, ce sont ces deux dernières catégories qui sont utilisées.

Nous avons développé, dans le chapitre consacré à l'effet thermoïonique, un modèle simple de la structure électronique des métaux. Dans le cas des semiconducteurs, ce modèle doit être réévalué car la structure en bandes du spectre des énergies électroniques, conséquence de la périodicité du réseau cristallin, doit être explicitement prise en compte. Le modèle de Sommerfeld cède donc la place au modèle de Bloch-Brillouin, qui, dans sa version simplifiée, s'attache uniquement à la description de la structure et de la dynamique des bandes de valence et de conduction.

IA																				VIII B															
1	H																					2	He												
1.01																						4.00													
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne										
6.94		9.01												10.81		12.01		14.00		15.99		18.99		20.18											
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
22.99		24.31												26.98		28.08		30.97		32.06		35.45		39.95											
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
39.10		40.08		44.95		47.90		50.94		51.99		54.94		55.85		58.93		58.70		63.55		65.38		69.72		72.59		74.92		78.96		79.90		83.80	
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
85.47		87.62		88.91		91.22		92.91		95.94		96.91		101.07		102.91		106.40		107.87		112.41		114.82		118.69		121.75		127.60		126.90		131.30	
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu		
132.91		137.34		138.9		140.12		140.91		144.24		144.91		150.40		151.96		157.25		158.93		162.50		164.93		167.26		168.93		173.04		174.97			
87	Fr	88	Ra	89	Ac																														
223.02		226.03		227.03																															

Fig. 8.1 Positions des éléments semiconducteurs au sein de la classification périodique.

Nous avons donné une définition phénoménologique des semiconducteurs, résistivité intermédiaire et modulabilité de la résistivité, donnons en à présent une définition structurelle : un semiconducteur est un élément tel que la bande de conduction, associée aux états électroniques quasi-libres, et la bande de valence, associée aux états électroniques localisés au voisinage des nœuds du réseau, soient séparées par un intervalle d'énergie E_g , la bande interdite, aussi appelée gap, de l'ordre de la fraction d'eV à l'eV. Le niveau de Fermi, associé à la distribution de Fermi-Dirac et repérant l'énergie médiane séparant les états occupés des états exponentiellement dépeuplés, étant situé à l'intérieur de ce gap. Les énergies de gap, E_g , des semiconducteurs d'intérêts photovoltaïque et thermoélectrique sont données dans la table (8.1).

	E_g [eV]		E_g [eV]		E_g [eV]
Si	1,11	PbSe	0,27	Bi ₂ Te ₃	0,17
Ge	0,67	PbTe	0,29	TeO ₂	1,5
InSb	0,17	CdS	2,42	ZnGeP ₂	2,2
InAs	0,36	CdSe	1,74	ZnSnP ₂	2,1
InP	1,27	CdTe	1,44	ZnIn ₂ Se	2,6
GaAs	1,43	SnTe	0,18	CdIn ₂ Te ₄	0,9
AlSb	1,6	PbS	0,5	HgIn ₂ Se ₄	0,6

La fonction de distribution de Fermi-Dirac ainsi positionnée, à température ordinaire, autorise :

- le peuplement du bas de la bande de conduction au voisinage supérieur de l'énergie E_c ;
- la déplétion du haut de la bande de valence au voisinage inférieur de l'énergie E_v .

La densité de porteurs libres ainsi disponibles pour la conduction est faible au regard des densités électroniques métalliques (10^{10} cm^{-3} pour Si). Les états non peuplés du haut de la bande de valence peuvent être assimilés à des quasi-particules, les *trous*, qui, au même titre que les électrons du bas de la bande de conduction, peuvent se mouvoir au sein du réseau cristallin et participent donc aux processus de conduction et diffusion illustrés sur la figure 8.2.

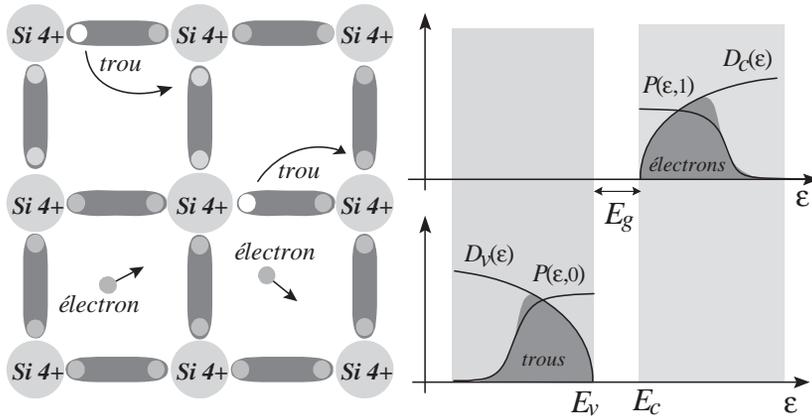


Fig. 8.2 Électrons et trous dans le silicium, espace réel et espace des énergies.

Intéressons-nous, dans un premier temps, à la statistique d'un semiconducteur intrinsèque et à la position du niveau de Fermi entre le haut de la bande de valence E_v , et le bas de celle de conduction E_c , qui, nous le verrons dans la suite, détermine l'effet Peltier.

Sous l'hypothèse de bandes de conduction et de valence présentant des dispersions quadratiques, c'est-à-dire des énergies cinétiques proportionnelles au carré de la vitesse, le résultat classique (2.74) sur la densité d'état dans une boîte est applicable :

$$\text{Densité d'états de trous} : D_v(\varepsilon) = \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{E_v - \varepsilon}}{2\pi^2}, \quad (8.2)$$

$$\text{Densité d'états d'électrons} : D_c(\varepsilon) = \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\varepsilon - E_c}}{2\pi^2}. \quad (8.3)$$

Les masses effectives m^* reflètent les relations de dispersion énergie/impulsion qui sont parfois complexes compte tenu de la périodicité du réseau. Les masses

effectives de quelques semiconducteurs sont données dans le tableau (8.4).

Semiconducteur	m^*/m_e	Semiconducteur	m^*/m_e
Si	1,1	GaAsNa	0,07
Ge	1,57	InSb	0,013

(8.4)

La densité d'électrons libres dans la bande de conduction, n_e , est obtenue en sommant le produit de la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie ε : $P_e(\varepsilon, 1)$ (2.65), par le nombre d'états associés à ce niveau ε : $D_c(\varepsilon) d\varepsilon$ (2.74) (figure 8.2); la borne supérieure d'intégration peut être étendue à l'infini, ainsi :

$$n_e = \int_{E_c}^{+\infty} D_c P_e d\varepsilon = \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T}\right)}{2\pi^2} \int_{E_c}^{+\infty} \sqrt{\varepsilon - E_c} \exp\left(\frac{E_c - \varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon .$$

L'intégrale gaussienne: $\int_0^{+\infty} \sqrt{x} \exp(-x) dx = \sqrt{\pi}/2$ permet d'expliciter la relation entre la densité d'équilibre n_e , le potentiel chimique μ et l'énergie du bas de la bande de conduction E_c .

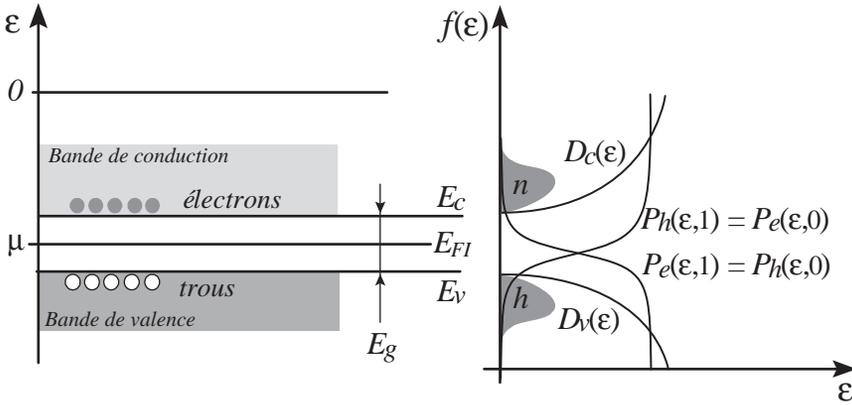


Fig. 8.3 Distribution en énergies des électrons et trous pour un semiconducteur intrinsèque.

Pour ce faire, introduisons la *densité effective d'états dans la bande de conduction* n_{ce} :

$$n_{ce} \equiv 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \rightarrow n_{ce} \sim \frac{10^{20}}{4} [\text{cm}^{-3}] \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T [\text{K}]}{300} \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (8.5)$$

La densité intrinsèque d'électrons libres s'exprime alors par la relation :

$$\text{Densité intrinsèque d'électrons libres: } n_e = n_{ce} \exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T}\right) . \quad (8.6)$$

Les trous créés par excitation thermique d'électrons, de la bande de valence vers la bande de conduction, obéissent aussi à la statistique de Fermi-Dirac, mais, il nous faut considérer la probabilité de vacance $P_e(\varepsilon, 0)$ et non la probabilité d'occupation $P_e(\varepsilon, 1)$ (2.65), puis multiplier cette probabilité d'occupation par un trou par la densité d'états de trous que nous prendrons conformément au spectre quantique d'une boîte $D_v(\varepsilon)$ (2.74); la figure 8.3 résume cet ensemble de considérations et de définitions.

Le calcul est similaire au calcul conduisant à l'évaluation de la densité d'électrons de conduction; introduisons la *densité effective d'états dans la bande de valence* n_{ch} :

$$n_{ch} \equiv 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \rightarrow n_{ch} \sim \frac{10^{20}}{4} [\text{cm}^{-3}] \left(\frac{m_h^*}{m_e} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T [\text{K}]}{300} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8.7)$$

Le résultat final est obtenu sous les mêmes hypothèses que l'évaluation de la densité d'électrons libres et présente la même forme fonctionnelle:

$$\text{Densité intrinsèque de trous libres: } n_h = n_{ch} \exp \left(\frac{E_v - \mu}{k_B T} \right). \quad (8.8)$$

Pour un matériau intrinsèque pur, la neutralité globale est assurée par l'égalité du nombre de porteurs de charges libres positives et négatives car il n'y a pas d'impureté ionisée et à chaque électron correspond un trou. Cette identité entre n_e et n_h :

$$n_{ce} \exp \left(\frac{\mu - E_c}{k_B T} \right) = n_{ch} \exp \left(\frac{E_v - \mu}{k_B T} \right), \quad (8.9)$$

permet de définir le niveau de Fermi d'un semiconducteur intrinsèque suivant la relation $\mu = E_F$. Éliminons les facteurs communs aux densités effectives, n_{ce} et n_{ch} (8.6) et (8.8), seul le rapport des masses effectives subsiste et le niveau de Fermi peut alors être exprimé en fonction des données structurales du matériau,

$$E_{FI} = E_c - \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_B T \log \frac{m_h^*}{m_e^*} = E_v + \frac{1}{2}E_g - \frac{3}{4}k_B T \log \frac{m_h^*}{m_e^*}, \quad (8.10)$$

où nous avons noté le niveau de Fermi E_{FI} pour le distinguer du cas extrinsèque des matériaux dopés. Pour le silicium à 300 K, le terme $k_B T \log m_h^*/m_e^*$ est égal à 17 meV, le niveau de Fermi est donc situé au milieu du gap (figure 8.3). Indépendamment du caractère *intrinsèque* ($n_h = n_e$) qui détermine la position du niveau de Fermi, l'équilibre entre la recombinaison et la génération des paires électron-trou,

$$\text{électron de valence} + \text{phonons} \rightleftharpoons \text{électron de conduction} + \text{trou libre},$$

peut être considéré du point de vue de la théorie des équilibres chimiques et la loi d'action de masse indique que le produit $n_h n_e$ est uniquement fonction

de la température T ; c'est effectivement le cas et cette constante peut être obtenue en multipliant les deux expressions des densités d'équilibre d'électrons et de trous libres (8.6) et (8.8).

$$\text{Loi d'action de masse : } n_h n_e = n_{ce} n_{ch} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (8.11)$$

Notons que ce résultat peut aussi être établi en partant d'un équilibre dynamique entre un processus de génération, dont la fréquence est notée $g(T)$, tempéré par un processus de recombinaison, dont le taux est nécessairement proportionnel à la densité des populations n_e et n_c , ainsi la cinétique est du type :

$$\frac{dn_e}{dt} = \frac{dn_h}{dt} = \underbrace{g(T)}_{\text{génération}} - \underbrace{r(T)}_{\text{recombinaison}} \times n_e n_h \rightarrow n_e n_h|_{\text{équilibre}} = \frac{g(T)}{r(T)}.$$

Nous retrouvons la relation du bilan détaillé dans sa déclinaison chimique (3.68). À l'équilibre thermodynamique à une température de 300 K, le silicium pur présente une densité de 10^{10} cm^{-3} électrons libres et 10^{10} cm^{-3} trous libres, la densité d'atomes étant quant à elle égale à $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ une paire électron-trou est créée pour 5×10^{12} atomes de silicium. Cette densité de porteurs de charges libres peut être massivement augmentée par un processus de dopage.

8.1.2 Semiconducteurs dopés

L'introduction d'impuretés pentavalentes (par exemple As), ou trivalentes (par exemple B), au sein d'un réseau semiconducteur tétravalent, tel que Si ou Ge, modifie radicalement les propriétés électriques d'un semiconducteur intrinsèque.

De telles impuretés, en proportions faibles, doivent céder un électron à la bande de conduction, ou créer un trou supplémentaire au sein de la bande de valence, pour s'insérer au sein du réseau tétravalent (figure 8.4).

L'apport de porteurs de charges supplémentaires associés à ces impuretés, dites donneuses ou accepteuses, permet de contrôler la position du niveau de Fermi, la nature de la conduction et la valeur de la conductivité.

Ces impuretés, dites donneuses N ou accepteuses P, peuplent la bande de conduction en électrons ou la bande de valence en trous, séparant ainsi les deux populations en une population majoritaire et une population minoritaire.

Ce processus de modification des propriétés par dopage est rendu possible par la faible énergie d'ionisation E_d ou d'attachement E_a d'un électron à l'impureté au sein du cristal intrinsèque. En effet, la formule classique exprimant l'énergie de liaison d'un électron au sein de la première orbite de Bohr pour l'atome d'hydrogène donne une valeur $E_I = m e^4 / 2 (4\pi\epsilon_0 \hbar)^2 = 13,6 \text{ eV}$; mais, au sein d'un cristal semiconducteur, l'énergie de liaison d'un électron avec une impureté pentavalente est beaucoup plus faible car nous devons prendre en

compte (i) l'augmentation de la distance entre le noyau et l'électron pour un atome hydrogénoïde, (ii) la permittivité diélectrique relative du semiconducteur qui se situe entre 10 et 20 et (iii) la masse effective m^* en lieu et place de la masse classique de l'électron m_e .

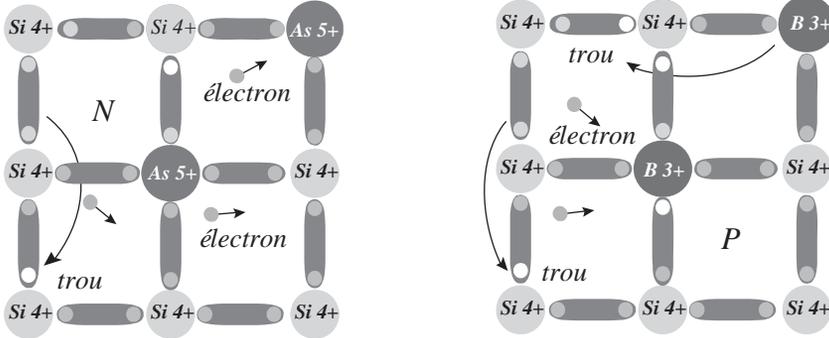


Fig. 8.4 Dopage N et dopage P du silicium.

La conjonction de ces trois facteurs abaisse considérablement la valeur de l'énergie d'ionisation E_d d'une impureté pentavalente : $E_I \gg E_d$, et l'énergie typique nécessaire à la création d'un électron libre par dopage N , ou d'un trou libre par dopage P , est de l'ordre de quelques dizaines de meV.

Les valeurs caractéristiques sont présentées dans le tableau (8.12).

E_d [meV]	ds	E_d [meV]	ds	E_a [meV]	ds	E_a [meV]	ds
P 45		P 12		B-45		B 10,4	
As 49		As 12,7		Ga-65		Ga 10,8	
Sb 39		Sb 9,6		In-16		In- 11,2	

(8.12)

Le dopage d'un milieu intrinsèque ajoute donc des niveaux supplémentaires E_d et E_a dont le peuplement modifie l'équilibre des populations décrit précédemment. Le schéma de la figure 8.5 illustre l'énergétique des bandes de conduction et de valence pour un semiconducteur dopé et défini, par analogie avec les métaux (figure 7.6), les différentes caractéristiques de la structure valence/gap/conduction.

On notera que le travail d'extraction W est défini par analogie, et ne correspond pas au travail mis en jeu dans un processus d'émission électronique, c'est l'affinité χ qui mesure le travail de sortie des électrons de conduction.

Ainsi, la température ordinaire 300 K correspondant à une énergie de 25 meV, la majorité des impuretés est ionisée et si nous notons n_D la densité d'atomes pentavalents donneurs, la relation traduisant la neutralité du milieu est donnée par : $n_h + n_D = n_e$ où nous avons supposé que toutes les impuretés étaient ionisées.

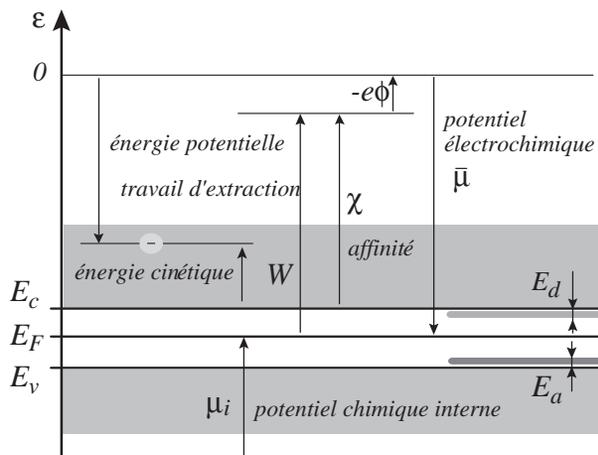


Fig. 8.5 Nomenclature des énergies au sein d'un semiconducteur.

La loi d'action de masse traduisant l'équilibre associé à la réaction : *électron lié* \rightleftharpoons *électron libre* + *trou libre* est toujours pertinente, les électrons étant liés soit dans la bande de valence soit sur l'impureté,

$$\text{Loi d'action de masse : } n_h n_e = n_{ce} n_{ch} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) . \quad (8.13)$$

Nous avons un système de deux équations à deux inconnues n_e et n_h .

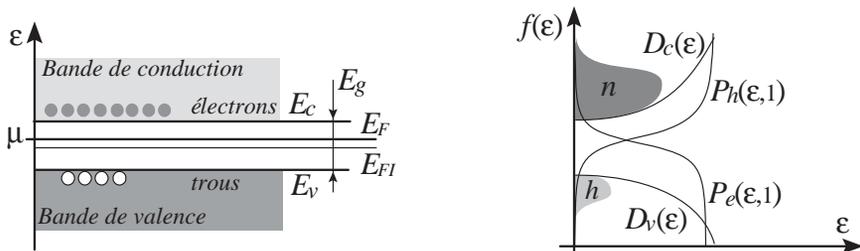


Fig. 8.6 Distribution des porteurs de charges pour un semiconducteur N.

Éliminons la densité de trous n_h pour obtenir l'équation relative à la densité d'électrons dans un milieu dopé N : $n_e^2 = n_D n_e + n_{ce} n_{ch} \exp -E_g / k_B T$, dont la solution physique est :

$$2n_e = n_D + \sqrt{n_D^2 + 4n_{ce} n_{ch} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)} \sim 2n_D , \quad (8.14)$$

où nous avons utilisé le fait que le niveau de dopage est ajusté pour modifier *significativement* la densité d'électrons et de trous dans le milieu : $n_D \gg \sqrt{n_{ce} n_{ch}}$.

Il est légitime de considérer que la densité électronique est égale à la densité d'impuretés donneuses dans un milieu dopé N, et que la densité de trous est

égale à la densité d'impuretés accepteuses dans un milieu dopé P . Ces deux densités, électrons et trous, étant toujours décrites par une statistique de Fermi-Dirac au sein des bandes de conduction et de valence.

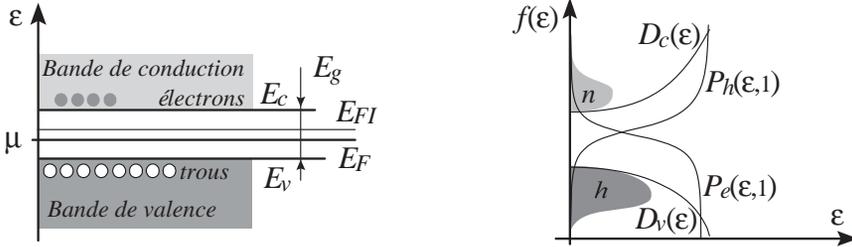


Fig. 8.7 Distribution des porteurs de charges pour un semiconducteur P .

Les figures 8.6 et 8.7 et le tableau (8.15) résument la nature des populations majoritaires et minoritaires au sein des semiconducteurs dopés.

Dopage	Majoritaires	Minoritaires	
N	$n_e = n_D = n_{ce} \exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T}\right)$	$n_h = \frac{n_{ce} n_{ch}}{n_D} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)$	(8.15)
P	$n_h = n_A = n_{ch} \exp\left(\frac{E_v - \mu}{k_B T}\right)$	$n_e = \frac{n_{ce} n_{ch}}{n_A} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)$	

Le potentiel chimique μ d'un semiconducteur, N ou P , que nous nommerons dans la suite niveau de Fermi E_F par commodité, malgré l'abus de langage ainsi opéré, est donc fonction du taux de dopage :

$$N : E_F = E_c - k_B T \log \frac{n_{ce}}{n_D}, \quad P : E_F = E_v + k_B T \log \frac{n_{ch}}{n_A}. \quad (8.16)$$

Le dopage constitue donc un procédé chimique de contrôle (*i*) du potentiel chimique E_F des porteurs de charges et (*ii*) de la nature des porteurs de charges.

8.2 Effets thermoélectriques

8.2.1 Effets Peltier et Seebeck

Nous avons identifié, dans le chapitre consacré aux processus dissipatifs, les trois principaux flux dissipatifs : (*i*) le flux de chaleur résultant des gradients de température, décrits par la loi de Fourier (4.3) ; (*ii*) le flux de charges résultant des gradients de potentiel, décrits par la loi d'Ohm (4.1) ; et (*iii*) le flux de masses, ou d'espèces, résultant des gradients de potentiel chimique, décrits par la loi de Fick (4.2). Au sein des matériaux composites, denses et inhomogènes, les gradients de potentiel chimique sont localisés au voisinage des interfaces entre composés différents et ne se déploient pas spatialement comme dans le cas des milieux dilués.

L'usage est d'exprimer le flux de particules en fonction du gradient de densité, la forme générale du potentiel chimique (2.82) permet de retrouver cette forme d'usage, en effet : $d\mu = k_B T dn/n - s dT$. Ces flux, dits diagonaux, doivent être complétés par des flux couplés (4.32), un gradient de potentiel est la source d'un flux de chaleur et un gradient de température d'un flux de charges.

Au sein d'un matériau thermoélectrique les flux d'énergie \mathbf{W} , de chaleur \mathbf{Q} et de charges \mathbf{J} s'expriment suivant les lois :

$$\begin{aligned} \text{Flux d'énergie} & : \quad \mathbf{W} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] = -\kappa \nabla T + \Pi \mathbf{J} = \mathbf{Q} + \left(\frac{\mu}{q} + \phi \right) \mathbf{J} , \\ \text{Flux de chaleur} & : \quad \mathbf{Q} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] = -\kappa \nabla T + \pi \mathbf{J} = \mathbf{W} - \left(\frac{\mu}{q} + \phi \right) \mathbf{J} , \\ \text{Flux de charges} & : \quad \mathbf{J} \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right] = -\sigma \nabla \left(\phi + \frac{\mu}{q} \right) - \sigma S \nabla T , \end{aligned}$$

définissant la conductivité électrique σ et la conductivité thermique κ , (1.64) et (1.50), ainsi que les coefficients de Peltier et Seebeck :

$$\text{Peltier} : \quad \Pi \left[\frac{\text{W}}{\text{A}} \right] \equiv \frac{W}{J} \Big|_{\nabla T=0} , \quad \pi \left[\frac{\text{W}}{\text{A}} \right] \equiv \frac{Q}{J} \Big|_{\nabla T=0} , \quad (8.17)$$

$$\text{Seebeck} : \quad S \left[\frac{\text{V}}{\text{K}} \right] \equiv - \frac{\nabla \left(\phi + \frac{\mu}{q} \right)}{\nabla T} \Big|_{J=0} = - \frac{d \left(\phi + \frac{\mu}{q} \right)}{dT} \Big|_{J=0} . \quad (8.18)$$

π caractérise le flux d'énergie cinétique, Π caractérise le flux d'énergie totale, cinétique, chimique et électrique, et S mesure le pouvoir thermoélectrique, c'est-à-dire la chute de potentiel par unité de variation de la température le long d'un conducteur métallique ou d'un semiconducteur (figure 8.8). Considérons un semiconducteur homogène maintenu à température constante T , et soumis à un champ électrique $E = -d\phi/dx$ entraînant, en circuit fermé, le développement d'un courant de conduction de densité volumique : $J = \sigma E = ne^2 E/m^* \nu$ (1.64). Calculons l'énergie moyenne des porteurs de charges distribués suivant une statistique de Fermi-Dirac non dégénérée : $\langle \varepsilon \rangle = 3k_B T/2$. Le flux de chaleur Q est simplement égal à l'énergie moyenne par porteur que multiplie le flux de porteur : $Q = -\langle \varepsilon \rangle J/e$. Pour un circuit ouvert et un échantillon soumis à un gradient de température, situation illustrée sur la figure 8.8, le courant $J = 0$ et un champ thermoélectrique E polarise l'échantillon, $E = -\nabla \phi = S \nabla T$. Le coefficient de Seebeck S peut ainsi être mesuré en circuit fermé suivant la relation :

$$S = \frac{J}{\nabla T} \Big|_{\nabla \phi=0} \frac{\nabla \phi}{J} \Big|_{\nabla T=0} \sim \frac{k_B}{e} , \quad (8.19)$$

où nous avons utilisé les résultats de la théorie cinétique des électrons libres (4.3) et (1.64). Dans le cadre de ce modèle simple, dit de Lorentz, les coef-

coefficients de Peltier et Seebeck pour des porteurs de type électrons libres sont donc égaux à :

$$\text{Lorentz: } \pi \sim \frac{k_B T}{e} \sim -25 \left[\frac{\text{mJ}}{\text{C}} \right], \quad S \sim \frac{k_B}{e} \sim -86 \left[\frac{\mu\text{V}}{\text{K}} \right]. \quad (8.20)$$

Notons que le coefficient de Seebeck présente un caractère absolu car il est défini comme le rapport de deux variations, alors que le coefficient de Peltier nécessite la définition d'un flux d'énergie et cette dernière quantité est définie à une constante près compte tenu de l'impossibilité à identifier une référence d'énergie; problème de référence qui en électrochimie débouchera sur le choix de l'électrode à hydrogène. Cette ambiguïté n'affecte pas les prédictions physiques car les effets thermoélectriques d'une chaîne de conducteurs font intervenir les différences des coefficients de Peltier, le niveau de référence non absolu s'éliminant ainsi dans la différence ($|\pi_N - \pi_M|$ sur la figure 8.8).

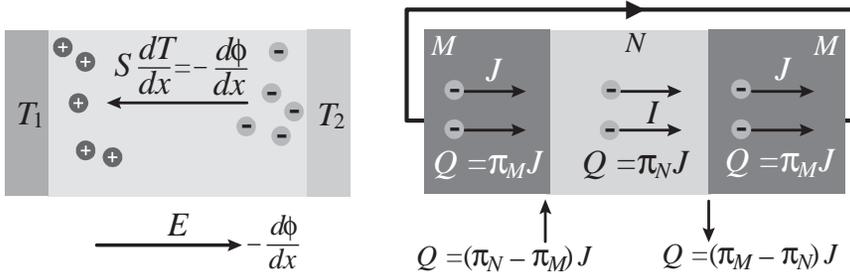


Fig. 8.8 Illustration des effets Seebeck et Peltier, un gradient de température engendre un gradient de potentiel et un flux de charges engendre un flux de chaleur.

Les mesures expérimentales du pouvoir thermoélectrique S ne confirment pas la validité du modèle de Lorentz, pour les métaux, S est beaucoup plus petit que k_B/e , et pour les semiconducteurs beaucoup plus grand. Le tableau (8.21) présente quelques valeurs expérimentales en désaccord avec le modèle simple d'électrons libres (8.20).

Métal	S	$\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$	Métal	S	$\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$	Semiconducteur	S	$\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$
Al	-0,2		Pt	-5,2		Ge	+375	
Fe	+13,6		Cu	+3,5		Si	-455	

(8.21)

Pour les métaux, ce désaccord s'explique par un effet de dégénérescence, en effet, tous les électrons libres sont porteurs de charge et d'énergie cinétique mais seule la fraction $k_B T/E_F$, au voisinage du niveau de Fermi, participe aux échanges d'énergie de part et d'autre du niveau de Fermi. Ainsi un ordre de grandeur plus conforme à l'expérience pour les coefficients thermoélectriques des métaux est donné par $S \sim k_B^2 T/eE_F$.

8.2.2 Modèle cinétique

Pour les semiconducteurs, nous devons explorer plus en détail les effets liés à la structure en bande du spectre des énergies électroniques. Pour ce faire, construisons l'équation cinétique (1.53) décrivant l'évolution des fonctions de distribution $f(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ des vitesses \mathbf{v} et positions \mathbf{x} des électrons, ou des trous, au sein d'un semiconducteur. Restreignons le problème à une dimension d'espace x conjuguée à une dimension de vitesse v . Introduisons $\tau(v)$ le temps entre deux collisions (1.40), qui est fonction de la vitesse, et considérons le voisinage de l'équilibre thermodynamique où un simple modèle Fokker-Planck de relaxation devient pertinent :

$$\frac{\langle \delta x \rangle}{\delta t} \frac{\partial f(x, v)}{\partial x} + \frac{\langle \delta v \rangle}{\delta t} \frac{\partial f(x, v)}{\partial v} = -\frac{f(x, v) - f_0(x, v)}{\tau(v)}, \quad (8.22)$$

$$v \frac{\partial f(x, v)}{\partial x} + \frac{e}{m^*} \frac{d\phi}{dx} \frac{\partial f(x, v)}{\partial v} = -\frac{f(x, v) - f_0(x, v)}{\tau(v)}. \quad (8.23)$$

Le développement classique, associé à la hiérarchie de Bogolioubov entre les échelles cinétique et hydrodynamique : $f(x, v) = f_0(x, v) + f_1(x, v) + \dots$, permet de réduire la recherche de l'écart à l'équilibre $f_1(x, v)$ à une équation algébrique :

$$f_1(x, v) = -\tau(v) v \frac{\partial f_0}{\partial x} - \frac{e}{m^*} \tau(v) \frac{d\phi}{dx} \frac{\partial f_0}{\partial v}. \quad (8.24)$$

Considérons trois types de gradients : (i) les gradients de potentiel chimique $d\mu/dx$, (ii) les gradients de potentiel électrostatique $d\phi/dx$ et (iii) les gradients de température dT/dx . Une distribution de Boltzmann locale (2.44), $f_0(x, v)$, conduit alors aux relations :

$$\begin{aligned} f_0(x, v) &\sim \exp \frac{\mu(x) - \varepsilon}{k_B T} \rightarrow \frac{\partial \log f_0}{\partial x} = \frac{1}{k_B T} \frac{d\mu}{dx}, \\ f_0(x, v) &\sim \exp \frac{\mu - \varepsilon(v)}{k_B T} \rightarrow \frac{d\phi}{dx} \frac{\partial \log f_0}{\partial v} = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \frac{d\phi}{dx}, \\ f_0(x, v) &\sim \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T(x)} \rightarrow \frac{\partial \log f_0}{\partial x} = \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T^2} \frac{dT}{dx}. \end{aligned}$$

Ces distributions décrivent les populations de porteurs de charges dans la bande de conduction, et la bande de valence, car la limite classique est recevable. Attachons-nous à mesurer l'énergie à partir d'un niveau de référence non ambiguë commun à toutes les situations, puis évaluons les flux des charges ainsi mis en mouvement par ces trois gradients :

$$\begin{aligned} J &= \frac{d\mu}{dx} \frac{e}{k_B T} \int_{E_c}^{+\infty} \tau(\varepsilon) v^2(\varepsilon) D_1(\varepsilon) \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} d\varepsilon, \\ J &= -\frac{d\phi}{dx} \frac{e^2}{m^* k_B T} \int_{E_c}^{+\infty} v(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} D_1(\varepsilon) \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} d\varepsilon, \end{aligned}$$

$$J = \frac{dT}{dx} \frac{e}{k_B T^2} \int_{E_c}^{+\infty} v^2(\varepsilon) \tau(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) D_1(\varepsilon) \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} d\varepsilon .$$

Le flux de charges J peut être défini de façon absolue, mais il n'en est pas de même pour le flux d'énergie W . En effet, l'énergie d'une particule est repérée par rapport à un niveau de référence qui doit être clairement défini et argumenté. Dans le cadre de l'étude de l'émission thermoïonique des métaux, ce niveau était pris égal au niveau associé à un électron au repos à l'infini, le niveau du vide. Dans le contexte des effets d'interface dans les semiconducteurs, il est judicieux de considérer le potentiel électrochimique comme un niveau de référence. En effet, de part et d'autre d'une jonction, entre deux matériaux en équilibre, il est continu, il constitue ainsi un niveau de référence commun et pertinent, ainsi :

$$W = -\frac{d\mu}{dx} \frac{1}{k_B T} \int_{E_c}^{+\infty} v^2(\varepsilon) \tau(\varepsilon) (\varepsilon - e\phi) D_1(\varepsilon) \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} d\varepsilon ,$$

$$W = \frac{d\phi}{dx} \frac{e}{m^* k_B T} \int_{E_c}^{+\infty} v(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} (\varepsilon - e\phi) D_1(\varepsilon) \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} d\varepsilon ,$$

$$W = -\frac{dT}{dx} \frac{1}{k_B T^2} \int_{E_c}^{+\infty} v^2(\varepsilon) \tau(\varepsilon) (\varepsilon - e\phi) (\varepsilon - \mu) D_1(\varepsilon) \exp \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T(x)} d\varepsilon .$$

La densité d'états $D_1(\varepsilon)$ pour les électrons de conduction est évaluée dans le cadre du modèle de la boîte quantique dans la limite du spectre continu (2.74), et le temps de relaxation $\tau(\varepsilon)$ est modélisé par une loi de puissance de la vitesse électronique $\tau_e(v) \sim \tau_0(T) v^{2r} \sim \tau_0(T) \varepsilon^r$. Trois types d'interactions déterminent la dynamique électronique au sein d'un semiconducteur :

- l'interaction électrons/phonons à des températures T supérieures à la température de Debye : $r = -1/2$ et $\tau_0 \sim T^{-3/2}$;
- l'interaction électrons/impuretés ionisées : $r = 3/2$ et $\tau_0 \sim T^{3/2}$;
- l'interaction électrons/impuretés neutres : $r = 0$ et $\tau_0 \sim T^0$, ainsi nous considérerons :

$$\tau_e(\varepsilon) = \tau_0(T) \left(\frac{\varepsilon - E_c}{k_B T} \right)^r , \quad (8.25)$$

et la relation (2.74) : $2\pi^2 D_1(\varepsilon) = n (2m_e^*/\hbar^2)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon - E_c}$. Les flux d'énergie et de charges résultant de la réponse des électrons de conduction à un gradient de potentiel chimique, un gradient de potentiel électrostatique, et un gradient de température, sont donc donnés par les sommations depuis le bas de la bande de conduction. Les quadratures exponentielles du type $\int x^p \exp(-x) dx$ étant sommables : $\int dx x^p \exp(-x) = p \int dx x^{p-1} \exp(-x) \dots$, le résultat final s'exprime simplement :

$$\Pi \equiv \frac{W}{J} \Big|_{dT=0} = - \left(r + \frac{5}{2} \right) \frac{k_B T}{e} - \frac{E_c}{e} + \phi , \quad (8.26)$$

$$S \equiv \frac{J}{\frac{dT}{dx}} \bigg|_{dT=0} \frac{d\phi}{J} \bigg|_{d\phi=0} = - \left(r + \frac{5}{2} \right) \frac{k_B}{e} - \frac{E_c - \mu}{eT}. \quad (8.27)$$

Nous retrouvons ainsi l'ordre de grandeur des pouvoirs thermoélectriques S expérimentaux (8.21). La structure du coefficient de Peltier $e\Pi + \mu = e\pi + e\phi \rightarrow e\pi = -k_B T (r + 5/2) - (E_c - \mu)$ peut être analysée comme la somme de deux contributions : $(r + 5/2) k_B T$ étant une énergie cinétique corrigée des effets de variation de la collisionnalité en fonction de la vitesse, et $(E_c - \mu)$ une énergie potentielle effective des porteurs de charge dans la bande de conduction.

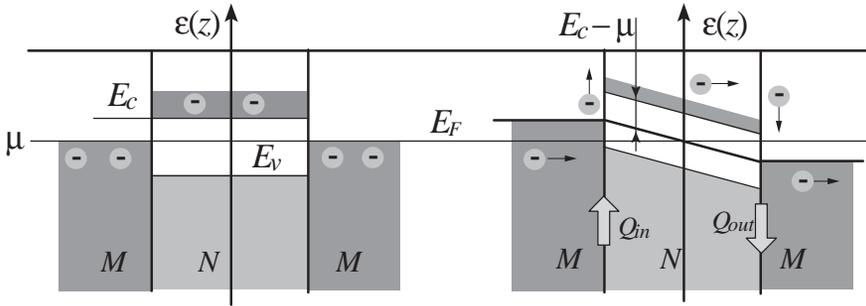


Fig. 8.9 Flux de charges et de chaleur associés au franchissement d'une double jonction $M \rightarrow N \rightarrow M$, chaleurs d'activation Q_{in} et de relaxation Q_{out} .

Indépendamment de la nature dynamique des collisions et de la structure du matériau, ce modèle cinétique offre une relation simple entre les deux coefficients thermoélectriques, la deuxième relation de Kelvin,

$$\text{Deuxième relation de Kelvin : } \overline{\overline{\pi}} = \overline{\overline{TS}}, \quad (8.28)$$

qui n'est autre que la relation d'Onsager (4.49) relative aux flux de chaleur et de charge. Le coefficient de Seebeck que multiplie la charge élémentaire peut alors être interprété comme une entropie spécifique par particule :

$$\text{Entropie/particule : } \mathbf{Q} = -\kappa \nabla T - Ts \frac{\mathbf{J}}{e} \rightarrow s = -\frac{e\pi}{T} \rightarrow s = -eS. \quad (8.29)$$

On appelle *contact neutre*, entre un métal M et un semiconducteur, la jonction de deux matériaux présentant le même travail d'extraction. Des contacts neutres peuvent être aisément réalisés en ajustant le niveau de Fermi du semiconducteur à travers un dopage approprié. Considérons une chaîne de trois conducteurs, deux métaux identiques, M , de part et d'autre d'un semiconducteur de type N , les deux contacts ainsi réalisés étant supposés neutres, les phénomènes de déplétion et d'enrichissement (figure 7.8) sont donc absents et les bandes d'énergie ne sont pas incurvées. À l'équilibre thermique et chimique, les jonctions sont isothermes et le niveau du potentiel chimique μ est commun aux trois conducteurs, cette structure est illustrée sur la figure 8.9.

Nous allons interpréter physiquement la relation (8.26). Appliquons à cette structure M - N - M une différence de potentiel extérieure, le métal étant un bien meilleur conducteur que le semiconducteur, l'essentiel de la chute de potentiel s'effectue dans ce dernier. La conduction engendrée par cette chute de potentiel est de nature ohmique au sein des métaux et au sein du semiconducteur. Au niveau des jonctions, un électron doit franchir une barrière de potentiel de valeur $E_c - \mu$ (figures 8.9 et 8.10), qui plus est, les électrons impliqués dans le processus de conduction ne constituent pas un échantillon thermique de la population car la fréquence de collisions dépend de la vitesse. Aussi, suivant la nature de cette loi de dépendance, des électrons rapides ou lents assurent préférentiellement la conduction. L'énergie moyenne associée au transport de charges n'est ainsi pas égale à $3k_B T/2$ mais à $(r + 5/2) k_B T$. On reconnaîtra ici le phénomène de chaleur de transport identifié dans le contexte des écoulements en régime de Knudsen (1.18). En régime stationnaire, le franchissement de la barrière nécessite donc une excitation du porteur de charges et la seule énergie disponible est de nature thermique, ainsi un refroidissement de la jonction 1 (Q_{in} figure 8.9) et un réchauffement de la jonction 2 (Q_{out} figure 8.9) sont observés.

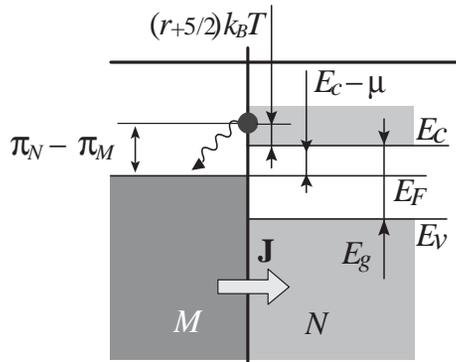


Fig. 8.10 Flux de charges $M \leftarrow N$ et de chaleur pour une jonction M - N .

Pour chaque électron transitant de 1 vers 2 les chaleurs, ainsi empruntée et restituée à l'environnement, sont donc : $Q_1 = \mu - E_c$ et $Q_2 = E_c - \mu$ et la chaleur transportée $(r + 5/2) k_B T$. Le résultat (8.26) de l'analyse cinétique précédente :

$$\begin{aligned}
 N & : \quad \pi = - \left(r + \frac{5}{2} \right) \frac{k_B T}{e} - \frac{E_c - \mu}{e} = - \frac{k_B T}{e} \left(r + \frac{5}{2} + \log \frac{n_{ce}}{n_D} \right) \\
 P & : \quad \pi = \left(r + \frac{5}{2} \right) \frac{k_B T}{e} + \frac{\mu - E_v}{e} = \frac{k_B T}{e} \left(r + \frac{5}{2} + \log \frac{n_{ch}}{n_A} \right)
 \end{aligned}$$

trouve ainsi une explication simple.

Le contact neutre entre un métal et un semiconducteur de type P est plus délicat à analyser car les porteurs de charges libres majoritaires sont des trous.

Envisageons une réaction électron/trou excités thermiquement ; le passage d'un courant J déplaçant l'équilibre chimique et thermique au voisinage de la jonction : $e_c + h \rightleftharpoons e_v + E_g$.

Pour analyser le phénomène en détail, il nous faut distinguer deux cas, illustrés sur la figure 8.11, suivant le sens du courant \mathbf{J} . Dans le premier cas, le courant traverse la jonction de M vers P et dans le deuxième de P vers M . Pour assurer la continuité du flux d'électrons au voisinage de la jonction, la bande de conduction du semiconducteur se dépeuple et les électrons de conduction passent dans le métal, l'équilibre entre électrons de conduction et trous de valence est donc rompu et pour le rétablir un mécanisme de création spontanée de paires électron/trou se met en place, l'énergie nécessaire étant puisée dans l'environnement (réseau) de la jonction sous forme de chaleur (phonons).

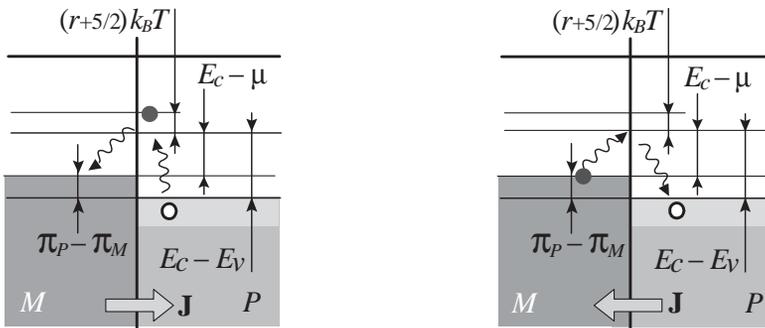


Fig. 8.11 Flux de charges et de chaleur pour une jonction M - P .

Le coût énergétique d'une création de paire est de l'ordre de $E_g = E_c - E_v$, et le passage d'un électron du bas de la bande de conduction de P vers le niveau de Fermi du métal est de l'ordre de $(r + 5/2)k_B T + E_c - \mu$. Le bilan énergétique global du transit de charges à travers la jonction est globalement négatif et nécessite donc un apport d'énergie de l'ordre de $\mu - E_v - (r + 5/2)k_B T$, la jonction se refroidit donc pour assurer le passage d'un courant. Les trous ainsi créés assurent la conduction du courant au sein de P . Dans le deuxième cas, figure 8.11, les électrons arrivant du métal passent dans la bande de conduction du semiconducteur ; un déséquilibre est ainsi créé et il en résulte une recombinaison électron/trou permettant d'assurer un retour vers l'équilibre. Le courant de trous dans P permet de repeupler la bande de valence au voisinage de la jonction et un régime stationnaire est possible. L'analyse du bilan énergétique est similaire au cas précédent, au signe près car dans ce cas la jonction se réchauffe.

Interprétons physiquement la forme fonctionnelle (8.27) du coefficient de Seebeck des semiconducteurs. Pour ce faire, considérons le modèle classique de la mobilité et de la diffusion des porteurs de charges sous l'hypothèse d'un exposant de collision $r = 0$:

$$J = e \frac{k_B T}{m\nu} \frac{dn}{dx} - ne \frac{e}{m\nu} \frac{d\phi}{dx} . \quad (8.30)$$

Dans le contexte des effets thermoélectriques, au sein des semiconducteurs, la densité de porteurs de charges et la température ne sont pas des variables indépendantes (8.15), alors que pour un métal température et densité électronique sont indépendantes :

$$J = e \frac{k_B T}{m\nu} \frac{dn}{dT} \frac{dT}{dx} - ne \frac{e}{m\nu} \frac{d\phi}{dx} = 0. \quad (8.31)$$

Ainsi, le pouvoir thermoélectrique $eS = e d\phi/dT|_{J=0} \sim -k_B T d \log n/dT$ et le logarithme de la densité de porteurs de charges étant fonction de la structure du semiconducteur (8.15),

$$E_F - E_c = k_B T \log \frac{n}{n_c} \rightarrow S \sim -\frac{k_B T}{e} \frac{d}{dT} \left(\log n_c + \frac{\mu - E_c}{k_B T} \right), \quad (8.32)$$

nous retrouvons la forme (8.27) déduite de l'analyse cinétique précédente,

$$n_c = 2 \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \rightarrow S \sim -\frac{3}{2} \frac{k_B}{e} - \frac{E_c - \mu}{eT}. \quad (8.33)$$

L'origine des valeurs élevées des coefficients de Seebeck et Peltier présentées par les semiconducteurs trouve son explication dans la structure des bandes de conduction et de valence et dans la dynamique des électrons et des trous. Cette structure, ainsi que les propriétés du réseau qui déterminent la conduction thermique à travers la dynamique des phonons, peuvent être optimisées sur la base des modèles précédents ; par exemple, parmi les matériaux les plus performants, le tellure de bismuth, Bi_2Te_3 , le tellure d'antimoine Sb_2Te_3 et le sélénure de bismuth Bi_2Se_3 , ou les composés ternaires $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ et $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, présentent des coefficients de conduction thermique κ et électrique σ et un pouvoir thermoélectrique S de l'ordre de : $S \sim \pm 200 \mu \text{ V/K}$, $\sigma \sim 10^5 \text{ S/m}$ et $\kappa \sim 1\text{-}2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

8.2.3 Effet Thomson

L'effet **Peltier** et l'effet **Seebeck**, c'est-à-dire le **transport de chaleur associé à un transport de charges** et le **transport de charge associé à un gradient de température**, doivent être complétés par un troisième effet thermoélectrique prédit par Kelvin, l'effet **Thomson**. Considérons les flux au sein d'un semiconducteur homogène :

$$\text{Flux d'énergie} \quad : \quad \mathbf{W} = -\kappa \nabla T + \left(\pi + \frac{\mu}{q} + \phi \right) \mathbf{J}, \quad (8.34)$$

$$\text{Flux de charges} \quad : \quad \mathbf{J} + \sigma \frac{\pi}{T} \nabla T = -\sigma \nabla \left(\phi + \frac{\mu}{q} \right). \quad (8.35)$$

La puissance par unité de volume, $dQ/dV dt$, reçue par l'échantillon, en régime stationnaire, est égale à la divergence du flux de puissance.

$$\frac{dQ}{dV dt} = -\nabla \cdot \mathbf{W} = -\nabla \cdot \left[-\kappa \nabla T + \left(\pi + \frac{\mu}{q} + \phi \right) \mathbf{J} \right] \quad (8.36)$$

En régime stationnaire, le courant étant permanent, $\nabla \cdot \mathbf{J} = \mathbf{0}$, les différentes contributions au bilan de puissance sont obtenues à partir de l'expression du flux d'énergie comme suit :

$$\frac{dQ}{dVdt} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) - \mathbf{J} \cdot \nabla \left(\pi + \frac{\mu}{q} + \phi \right) . \quad (8.37)$$

L'expression du flux de charge permet d'exprimer le terme de divergence $\nabla(\pi + \mu/q + \phi)$: $\sigma^{-1} \mathbf{J} + \pi \nabla \log T - \nabla \pi = -\nabla(\phi + \mu/q + \pi)$, ainsi la puissance par unité de volume peut être décomposée en trois composantes : (i) la dissipation associée à la conduction thermique, (ii) la dissipation associée à la conduction ohmique, et (iii) un terme dont le signe peut être positif ou négatif, associé à l'effet Thomson.

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dVdt} &= \left. \frac{dQ}{dVdt} \right|_{\text{Fourier}} + \left. \frac{dQ}{dVdt} \right|_{\text{Ohm}} + \left. \frac{dQ}{dVdt} \right|_{\text{Thomson}} \\ &= \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \sigma^{-1} \mathbf{J}^2 - \left(\frac{d\pi}{dT} - \frac{\pi}{T} \right) \mathbf{J} \cdot \nabla T \end{aligned}$$

Un conducteur homogène présentant un gradient de température et parcouru par un courant est le siège d'un effet thermoélectrique croisé, dit effet Thomson : **un dégagement de chaleur ou une absorption de chaleur proportionnelle au produit du courant par le gradient de température $\mathbf{J} \cdot \nabla T$.**

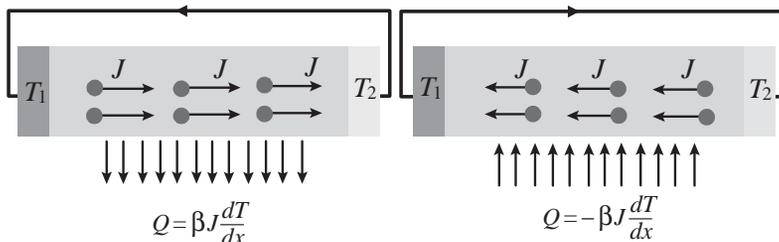


Fig. 8.12 Effet Thomson associé à un gradient de température.

Introduisons le coefficient de Thomson mesurant la proportionnalité entre la cause et l'effet :

$$\text{Coefficient de Thomson : } \left. \frac{dQ}{dVdt} \right|_{\text{Thomson}} \equiv -\beta \mathbf{J} \cdot \nabla T . \quad (8.38)$$

L'analyse du bilan de puissance permet de dériver une relation entre le coefficient de Seebeck et le coefficient de Thomson, dite première relation de Kelvin :

$$\text{Première relation de Kelvin : } \beta = T \frac{dS}{dT} . \quad (8.39)$$

La figure 8.12 illustre l'effet Thomson, un gradient de température appliqué le long d'un matériau parcouru par un courant J engendre une absorption ou

une production de chaleur Q suivant le sens relatif du courant électrique et du gradient de température dT/dx entre les thermostats T_1 et T_2 .

Considérons à présent les effets thermoélectriques dans le cadre de la théorie des processus irréversibles linéaires (4.32), et démontrons que la deuxième relation de Kelvin (8.28) n'est autre que la relation d'Onsager relative à deux flux couplés. La formulation phénoménologique du couplage des flux de charges et de chaleur :

$$\text{Flux de chaleur} : Q \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] = -\kappa \nabla T + \pi J, \quad (8.40)$$

$$\text{Flux de charges} : J \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right] = -\sigma \nabla \left(\phi + \frac{\mu}{q} \right) - \sigma S \nabla T, \quad (8.41)$$

peut être réarrangée pour identifier les trois coefficients cinétiques linéaires associés à une représentation canonique en termes de flux et forces thermodynamiques conjugués (4.32) :

$$\begin{aligned} \text{Flux de chaleur} : Q \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] &= -L_{21} \frac{\nabla(\mu + q\phi)}{T} + L_{22} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \\ \text{Flux de particules} : J \left[\frac{1}{\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2} \right] &= -L_{11} \frac{\nabla(\mu + q\phi)}{T} + L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T} \right). \end{aligned}$$

Ainsi, la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck s'expriment suivant les relations : $\sigma = qL_{11}$, $qTS = L_{12}/L_{11}$. Le cas du coefficient de conduction thermique est plus subtil car il doit être défini en l'absence d'un flux de charges :

$$J = 0 \rightarrow \frac{\nabla(\mu + q\phi)}{T} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{\nabla T}{T^2} \rightarrow \kappa = \frac{1}{T^2} \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}}.$$

Enfin, l'effet Peltier peut être isolé au niveau d'une jonction isotherme entre deux éléments :

$$\text{Jonction isotherme} : \Delta J \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right] = 0 \rightarrow \Delta Q \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] = \Delta \pi J, \quad (8.42)$$

et la comparaison avec la forme canonique conduit à l'identification $\pi = L_{21}/qL_{11}$, ainsi $\pi = TS$.

8.3 Machines thermoélectriques

Nous allons développer la théorie des *générateurs Seebeck* et *réfrigérateurs Peltier* où nous raisonnerons sur deux bras semiconducteurs N et P , les dispositifs commerciaux étant constitués de plusieurs bras assemblés en général en plusieurs étages (figures 8.13).

8.3.1 Générateur Seebeck

Les dispositifs thermoélectriques utilisant les semiconducteurs P et N peuvent être utilisés :

- soit en mode Peltier, pour le transfert de chaleur d'une source froide vers une source chaude, la **réfrigération Peltier** illustrée sur la figure 8.13;
- soit en mode Seebeck, pour la génération de puissance électrique associée au transfert de chaleur d'une source chaude vers une source froide entraînant un flux de charges, la **génération Seebeck** illustrée sur la figure 8.13.

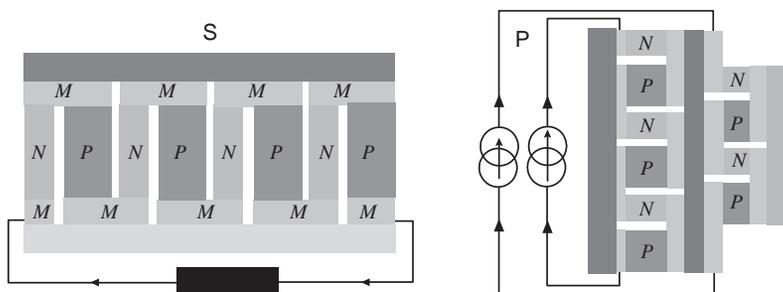


Fig. 8.13 Convertisseur Seebeck S et réfrigérateur Peltier P.

Les configurations des deux modes de fonctionnement sont globalement semblables mais les différences de températures, d'utilisations et de fonctionnalités conduisent à des constructions spécifiques. Les réfrigérateurs thermoélectriques emploient principalement du tellure de bismuth pour des applications basses températures, alors que les générateurs thermoélectriques sont fabriqués avec des matériaux haute température tels que le tellure de plomb qui présente un optimum de performances au voisinage de plusieurs centaines de degrés.

Considérons l'assemblage de deux matériaux, P et N , entre une source chaude de température T_1 et une source froide de température T_2 , suivant le schéma de la figure 8.14. Intégrons le flux de chaleur, $Q = -\kappa \nabla T + \pi J$, sur les surfaces de section A_p et A_n des barreaux P et N de longueurs respectives L_p et L_n (figure 8.14).

Définissons le courant électrique, $I = JA$, commun aux deux branches en circuit fermé sur une charge R_L .

Les puissances thermiques, Q_p et Q_n ($Q_p + Q_n = Q_{in}$), extraites au niveau de la source chaude et transportées dans les barreaux semiconducteurs P et N sont donc données par les relations :

$$\text{Puissance thermique } P \quad : \quad Q_p = TS_p I - \kappa_p A_p \frac{dT}{dx}, \quad (8.43)$$

$$\text{Puissance thermique } N \quad : \quad Q_n = -TS_n I - \kappa_n A_n \frac{dT}{dx}, \quad (8.44)$$

où nous avons considéré que les coefficients thermoélectriques des pièces métalliques M assurant les contacts électriques et thermiques sont nuls, supposé que $S_p > 0$ et $S_n < 0$, et introduit les conductivités thermiques κ_p et κ_n .

Exercice : Pourquoi la branche P du générateur représenté sur le schéma présente-t-elle une surface de section plus importante que la branche N ?

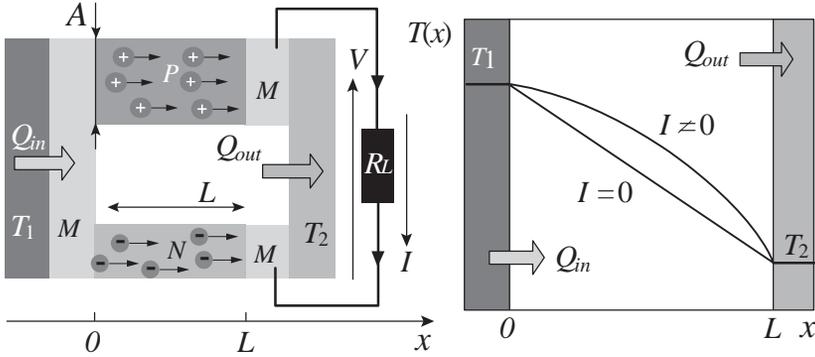


Fig. 8.14 Distribution de température dans un générateur Seebeck.

Comme toute variable intensive, la température peut être fixée aux frontières d'un système mais ne peut pas être imposée en volume directement. Ce sont les processus internes qui déterminent son profil suivant x . Ici, en l'occurrence, les barreaux semiconducteurs sont le siège d'une dissipation par effet Joule qui constitue une source de chaleur interne, et la divergence des flux thermique est donc égale à ces sources,

$$\frac{dQ_p}{dx} = -\kappa_p A_p \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{I^2}{\sigma_p A_p}, \quad (8.45)$$

$$\frac{dQ_n}{dx} = -\kappa_n A_n \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{I^2}{\sigma_n A_n}, \quad (8.46)$$

où nous avons considéré que les coefficients Seebeck sont indépendants de la température, c'est-à-dire où nous avons négligé l'effet Thomson.

Nous pouvons donc établir l'expression du gradient de température en fonction des conditions aux limites et du terme source interne :

$$\begin{aligned} \kappa_p A_p \frac{dT}{dx} &= -\frac{I^2}{\sigma_p A_p} \left(x - \frac{L_p}{2} \right) + \kappa_p A_p \frac{T_2 - T_1}{L_p}, \\ \kappa_n A_n \frac{dT}{dx} &= -\frac{I^2}{\sigma_n A_n} \left(x - \frac{L_n}{2} \right) + \kappa_n A_n \frac{T_2 - T_1}{L_n}. \end{aligned}$$

Ainsi, le profil de température au sein des branches N et P du circuit est de nature parabolique et la chaleur Joule est pour moitié absorbée par la source chaude et pour moitié par la source froide,

$$\begin{aligned} T(x) &= -\frac{I^2}{\kappa_p \sigma_p A_p^2} \left(\frac{x^2}{2} - \frac{L_p x}{2} \right) + (T_2 - T_1) \frac{x}{L_p} + T_1, \\ T(x) &= -\frac{I^2}{\kappa_n \sigma_n A_n^2} \left(\frac{x^2}{2} - \frac{L_n x}{2} \right) + (T_2 - T_1) \frac{x}{L_n} + T_1. \end{aligned}$$

Reportons les gradients thermiques ainsi obtenus dans l'expression des flux de puissances thermiques extraites au niveau de la source chaude :

$$\begin{aligned}
 Q_p(x=0) &= \underbrace{T_1 S_p I}_{\text{Seebeck}} - \underbrace{\frac{L_p}{2\sigma_p A_p} I^2}_{\text{Ohm}} - \underbrace{\frac{\kappa_p A_p}{L_p} (T_2 - T_1)}_{\text{Fourier}} , \\
 Q_n(x=0) &= -T_1 S_n I - \frac{L_n}{2\sigma_n A_n} I^2 - \frac{\kappa_n A_n}{L_n} (T_2 - T_1) ,
 \end{aligned}$$

et définissons la puissance thermique totale extraite de cette source haute température,

$$\begin{aligned}
 Q_{in} [\text{W}] &\equiv Q_p(x=0) + Q_n(x=0) , \\
 &= S T_1 I + K (T_1 - T_2) - \frac{R I^2}{2} , \quad (8.47)
 \end{aligned}$$

où nous avons défini la résistance thermique K , la résistance électrique R et le pouvoir thermoélectrique S du circuit suivant les relations :

$$\text{Conductance thermique} : K \left[\frac{\text{W}}{\text{K}} \right] \equiv \frac{\kappa_p A_p}{L_p} + \frac{\kappa_n A_n}{L_n} , \quad (8.48)$$

$$\text{Résistance électrique} : R [\Omega] \equiv \frac{L_p}{\sigma_p A_p} + \frac{L_n}{\sigma_n A_n} , \quad (8.49)$$

$$\text{Pouvoir thermoélectrique} : S \left[\frac{\text{V}}{\text{K}} \right] \equiv S_p - S_n . \quad (8.50)$$

Après avoir analysé le bilan thermique du circuit, abordons la question du bilan électrique, le flux de charges est entraîné par les gradients de potentiel et de température, $J [\text{A/m}^2] = -\sigma \nabla \phi - \sigma S \nabla T$. Intégrons ce flux sur la surface de sections des branches N et P et le long de la direction x ,

$$\text{Flux de charges } P : \frac{L_p}{\sigma_p A_p} I_p = - \int_p d\phi - S_p \int_p dT , \quad (8.51)$$

$$\text{Flux de charges } N : - \frac{L_n}{\sigma_n A_n} I_n = - \int_n d\phi - S_n \int_n dT . \quad (8.52)$$

Le courant I étant le même dans les deux branches, nous obtenons la relation courant/tension du générateur : $RI = V_n - V_p + S(T_1 - T_2)$ c'est-à-dire $V = S(T_1 - T_2) - RI$.

Cette caractéristique est représentée sur la figure 8.15. La tension en circuit ouvert, c'est-à-dire la force électromotrice, est donnée par $S(T_1 - T_2)$ et la résistance interne de ce générateur est égale à R .

Le point de fonctionnement en charge sur une résistance externe R_L est donc solution de l'équation de charge : $(R_L + R)I = S(T_1 - T_2)$. La puissance électrique extraite est proportionnelle au carré de la chute de température

entre les sources chaudes et froides,

$$\text{Puissance électrique: } W_{out} [\text{W}] \equiv R_L I^2 = \frac{R_L}{(R_L + R)^2} S^2 (T_1 - T_2)^2 . \quad (8.53)$$

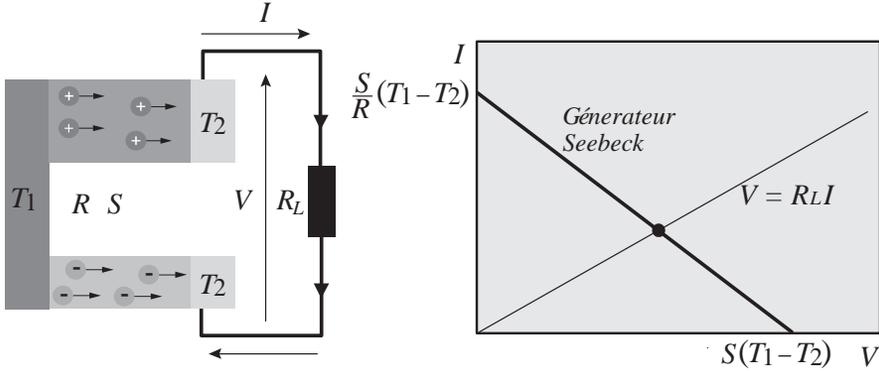


Fig. 8.15 Caractéristique courant I /tension V d'un générateur Seebeck.

Le rendement η_S de ce dispositif de conversion est défini comme le rapport de la puissance électrique sur la puissance thermique :

$$\eta_S \equiv \frac{W_{out}}{Q_{in}} = \frac{R_L S^2 (T_1 - T_2)}{(R_L + R) S^2 T_1 - \frac{R S^2}{2} (T_1 - T_2) + K (R_L + R)^2} . \quad (8.54)$$

Les paramètres de contrôle du rendement sont, au-delà du pouvoir thermoélectrique S , le paramètre de charge c et le facteur de mérite de Ioffe Z .

$$\text{Paramètre de charge} \quad : \quad c \equiv \frac{R_L}{R} \quad (8.55)$$

$$\text{Facteur de qualité de Ioffe} \quad : \quad Z \equiv \frac{S^2}{RK} \quad (8.56)$$

La borne supérieure de l'efficacité de conversion est donnée par le rendement de Carnot η_{Carnot} et la formule finale (8.57) démontre que pour une charge donnée le paramètre principal déterminant le rendement est le facteur ZT_1 .

$$\frac{\eta_S}{\eta_{Carnot}} = \frac{c}{(1+c) + \frac{(1+c)^2}{ZT_1} - \frac{\eta_{Carnot}}{2}} \quad (8.57)$$

Ainsi, nous avons exprimé le rendement comme le produit du rendement asymptotique de Carnot, η_{Carnot} (5.1), que multiplie une fonction du paramètre de charge c et du facteur de mérite Z : $\eta_S = \eta_{Carnot} F(c, Z)$ où :

$$Z \equiv \frac{(S_p - S_n)^2}{\left(\frac{\kappa_p A_p}{L_p} + \frac{\kappa_n A_n}{L_n}\right) \left(\frac{L_p}{\sigma_p A_p} + \frac{L_n}{\sigma_n A_n}\right)} . \quad (8.58)$$

Le paramètre Z étant fonction des longueurs et surfaces de section des branches P et N , figure 8.16 ; considérons, dans un premier temps, le problème de l'optimisation géométrique des barreaux semiconducteurs. Introduisons les rapports de longueurs et de surfaces des deux branches P et N :

$$x = \frac{L_n}{L_p}, y = \frac{A_p}{A_n} \rightarrow Z \equiv \frac{(S_p - S_n)^2}{(\kappa_p xy + \kappa_n) \left(\frac{1}{\sigma_p xy} + \frac{1}{\sigma_n} \right)}, \quad (8.59)$$

et recherchons sous quelles conditions le rapport d'aspect relatif des deux branches peut être optimisé :

$$\frac{\partial (\kappa_p xy + \kappa_n) \left(\frac{1}{\sigma_p xy} + \frac{1}{\sigma_n} \right)}{\partial x} = 0 \rightarrow x^2 y^2 = \frac{\sigma_n \kappa_n}{\sigma_p \kappa_p} \rightarrow \frac{A_p L_n}{A_n L_p} = \sqrt{\frac{\sigma_n \kappa_n}{\sigma_p \kappa_p}}. \quad (8.60)$$

Il existe donc bien un optimum des dimensions relatives des deux branches dont l'origine est à rechercher dans les différences des propriétés thermiques et électriques des barreaux N et P .

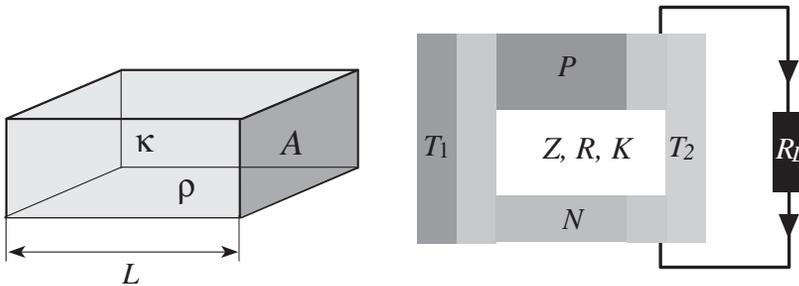


Fig. 8. 16 Optimisation géométrique du facteur Z à travers les rapports A/L .

En effet, la condition d'optimum permet de symétriser, au regard de la dissipation, ces propriétés et d'accorder ainsi les réponses des deux branches, accord conduisant à l'optimum. Sous cette condition d'optimum, le facteur de mérite Z devient alors indépendant des facteurs géométriques et trouve ainsi une définition intrinsèque uniquement associée aux propriétés des matériaux,

$$\text{Facteur de mérite de Ioffe : } \sqrt{Z_{opt}} \equiv \frac{S_p - S_n}{\sqrt{\frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \sqrt{\frac{\kappa_n}{\sigma_n}}}}. \quad (8.61)$$

Un deuxième point de vue peut être considéré pour aborder le problème de l'optimisation d'un dispositif. Il est bien connu que la puissance électrique extraite d'un générateur est maximum lorsque la charge est égale à la résistance interne du générateur,

$$\text{Puissance optimale : } c = 1 \rightarrow \frac{\eta_S}{\eta_{Carnot}} = \frac{ZT_1}{2ZT_1 + 4 - Z\frac{T_1 - T_2}{T_2}}. \quad (8.62)$$

Une telle charge ne correspond pas à un optimum du rendement. Une charge optimisant le rendement $\eta_S = \eta_{Carnot} F(c, Z)$ (8.57) et non la puissance, pour un dispositif donné, doit vérifier $\partial F(c, Z)/\partial c = 0$. Ainsi, l'optimisation du rendement, et non de la puissance, conduit à une valeur de la résistance de charge fonction de la température :

$$c^2 = 1 + Z \frac{T_1 + T_2}{2} \rightarrow \frac{R_L}{R} = \sqrt{1 + Z \frac{T_1 + T_2}{2}}. \quad (8.63)$$

Reportons cette valeur $(c + 1)(c - 1) = Z(T_1 + T_2)/2$ dans l'expression du rendement (8.57) :

$$\frac{\eta_{opt}}{\eta_{Carnot}} = \frac{c}{1 + c + \frac{(1+c)^2}{(c+1)(c-1)} \frac{T_1+T_2}{2T_1} - \frac{T_1-T_2}{2T_1}}. \quad (8.64)$$

Multiplions par $(c - 1)$ le numérateur et le dénominateur et simplifions l'expression qui se réduit à $\eta_{opt}/\eta_{Carnot} = (c - 1)/(c + T_2/T_1)$.

$$\text{Rendement optimal: } \eta_{opt} = \eta_{Carnot} \frac{\sqrt{1 + Z \frac{T_1+T_2}{2}} - 1}{\sqrt{1 + Z \frac{T_1+T_2}{2}} + \frac{T_2}{T_1}} \quad (8.65)$$

Le paramètre contrôlant l'efficacité (figure 8.18) est donc le produit du facteur Z par la température moyenne :

- $Z(T_1 + T_2)/2 \ll 1 \rightarrow \eta_{opt} \ll \eta_{Carnot}$;
- $Z(T_1 + T_2)/2 \gg 1 \rightarrow \eta_{opt} \approx \eta_{Carnot}$.

Considérons à présent le cas d'un fonctionnement en mode réfrigérateur.

8.3.2 Réfrigérateur Peltier

Une source de courant I alimentant le système représenté sur la figure 8.17, un flux de chaleur Q_{out} peut être extrait de la source froide T_1 et rejeté au niveau de la jonction chaude T_2 . Cette chaleur ainsi transférée n'est autre que la chaleur Peltier. La puissance thermique ainsi extraite de la source froide et la puissance électrique ainsi dépensée sont données par les expressions précédentes,

$$\begin{aligned} \text{Puissance thermique} & : Q_{out} [\text{W}] = ST_1 I - K(T_2 - T_1) - \frac{RI^2}{2}, \\ \text{Puissance électrique} & : W_{in} [\text{W}] = VI = S(T_2 - T_1)I + RI^2. \end{aligned}$$

Le coefficient de performance du réfrigérateur ainsi assemblé et opéré est égal au rapport de ces deux puissances,

$$\eta_P \equiv \frac{Q_{out}}{W_{in}} = \frac{ST_1 I - K(T_2 - T_1) - RI^2/2}{S(T_2 - T_1)I + RI^2}. \quad (8.66)$$

En mode générateur, les performances des dispositifs thermoélectriques dépendent de deux paramètres c et Z et, en mode réfrigérateur, de deux paramètres Z et I . Aussi, il est nécessaire d'identifier les conditions analytiques d'optimisation au regard des variations de ces deux paramètres.

Une analyse, similaire au générateur en régime Seebeck, des conditions d'optimisation du rendement peut être menée à bien pour le cas d'un réfrigérateur en régime Peltier.

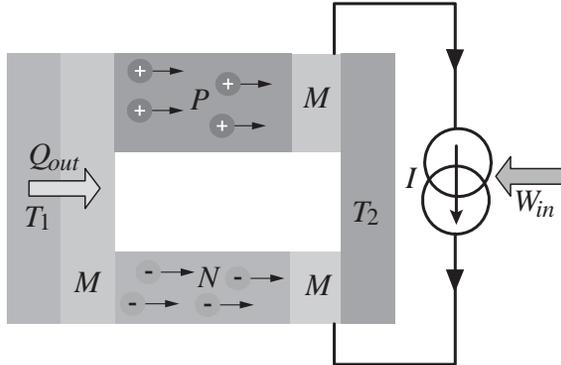


Fig. 8.17 Réfrigérateur Peltier simple à deux éléments P et N .

Le courant I est un paramètre de contrôle aisément ajustable. La valeur optimale du courant assurant un minimum de dépense électrique pour un maximum de refroidissement est égale à :

$$\frac{\partial \eta_P}{\partial I} = 0 \rightarrow I_{opt} = \frac{S(T_2 - T_1)}{R \left(\sqrt{1 + Z \frac{T_1 + T_2}{2}} - 1 \right)}. \quad (8.67)$$

Le rendement optimal d'un réfrigérateur Peltier est donc fonction uniquement du facteur de Ioffe Z et de la chute de température :

$$\text{Rendement optimal : } \frac{\eta_{opt}}{\eta_{Carnot}} = \frac{\sqrt{1 + Z \frac{T_1 + T_2}{2}} - \frac{T_2}{T_1}}{\sqrt{1 + Z \frac{T_1 + T_2}{2}} + 1}. \quad (8.68)$$

La figure 8.18 présente le comportement de cette efficacité η_{opt} en fonction des températures des sources froide et chaude. Comme dans le cas du générateur, un point de vue différent peut être adopté sur la nature des performances à optimiser. Dans le cas du réfrigérateur, il est parfois nécessaire de rechercher non pas l'efficacité mais la puissance et nous obtenons alors la contrainte :

$$\text{Puissance optimale : } \frac{\partial Q_{out}}{\partial I} = 0 \rightarrow ST_1 = RI^* \rightarrow Q_{out}^* = \frac{S^2 T_1^2}{2R} - K(T_2 - T_1).$$

En particulier, introduisons le concept d'**isolant actif** correspondant à la contrainte $Q_{out}^* = 0$.

La chute de température maximum que pourra préserver un tel *isolant thermoélectrique actif* sera uniquement fonction du paramètre ZT_1 suivant la relation :

$$\text{Refroidissement optimal: } Q_{out}^* = 0 \rightarrow \frac{T_2 - T_1}{T_1} = \frac{ZT_1}{2}. \quad (8.69)$$

Cet ensemble d'études, sur l'optimisation de la géométrie, du rendement et de la puissance des générateurs et réfrigérateurs, démontre clairement le rôle central du facteur ZT .

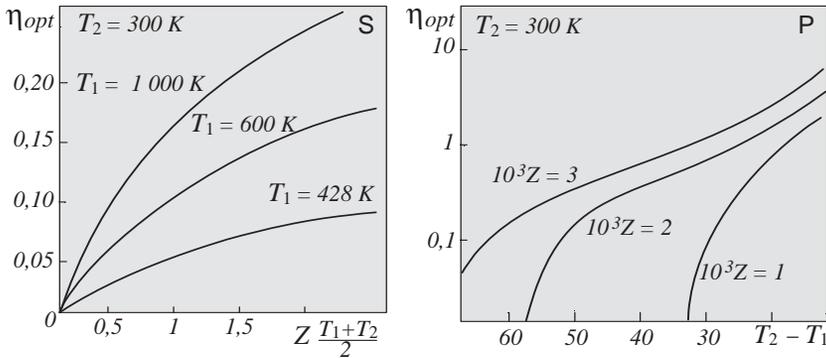


Fig. 8.18 Rendement d'un générateur Seebeck (8.65) en fonction du facteur de qualité (S) et rendement d'un réfrigérateur Peltier (8.68) en fonction de la chute de température pour différents facteurs Z (P).

Nous concluons donc ce chapitre en analysant les conditions d'obtention d'un maximum du facteur Z parmi les matériaux métalliques, semiconducteurs et isolants.

8.3.3 Matériaux thermoélectriques

La conduction de la chaleur et la conduction de l'électricité, décrites par les lois de Fourier et Ohm, présentent des analogies plus que formelles. En effet, les métaux, pour la plupart, sont à la fois bons conducteurs de chaleur et bons conducteurs d'électricité et la classification hiérarchique suivant les propriétés thermiques est semblable à la classification suivant les propriétés électriques. Cette similitude des propriétés relatives au transport de charge et au transport de chaleur a été étudiée dès 1853 par Wiedemann et Frantz qui établirent que le rapport de la conductivité thermique κ sur la conductivité électrique σ est une constante pour les métaux usuels. Sous sa forme moderne, la loi de Wiedemann-Frantz s'exprime à travers la constance du nombre de Lorentz L :

$$\text{Nombre de Lorentz: } L \left[\frac{\text{V}^2}{\text{K}^2} \right] \equiv \frac{\kappa}{\sigma T}. \quad (8.70)$$

Le tableau (8.71) présente quelques valeurs expérimentales de ce nombre de Lorentz :

T [°C]	Cu	Ag	Zn	Pb
-100	$2,17 \times 10^{-8}$	$2,29 \times 10^{-8}$	$2,39 \times 10^{-8}$	$2,54 \times 10^{-8}$
0	$2,30 \times 10^{-8}$	$2,33 \times 10^{-8}$	$2,45 \times 10^{-8}$	$2,53 \times 10^{-8}$
100	$2,32 \times 10^{-8}$	$2,37 \times 10^{-8}$	$2,33 \times 10^{-8}$	$2,51 \times 10^{-8}$

La constance du nombre de Lorentz constitue une confirmation supplémentaire du modèle de Lorentz-Sommerfeld des métaux. En effet, dès 1928, Sommerfeld établit, dans le cadre de ce modèle, que la valeur du nombre de Lorentz est donnée par l'expression :

$$L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e^2} = 2.45 \times 10^{-8} \left[\frac{\text{V}^2}{\text{K}^2} \right], \tag{8.72}$$

qui est une conséquence directe des deux évaluations (1.48) et (1.64). Le facteur de mérite thermoélectrique Z pour un matériau donné s'exprime simplement en fonction du nombre de Lorentz L et du pouvoir thermoélectrique S : $ZT = S^2 \sigma T / \kappa = S^2 / L$.

Ainsi, pour les métaux : $S \sim k_B^2 T / e E_F$ et $ZT = 3/\pi^2 (k_B T / E_F)^2 \sim 3/\pi^2 (1/200)^2 \ll 1$, par contre pour les semiconducteurs $ZT \sim 1$ car la densité de porteurs de charges peut être ajustée à une valeur optimale suivant (8.32). En effet, considérons les diagrammes de la figure 8.19, les conductivités thermique κ et électrique σ croissent avec la densité de porteurs libres.

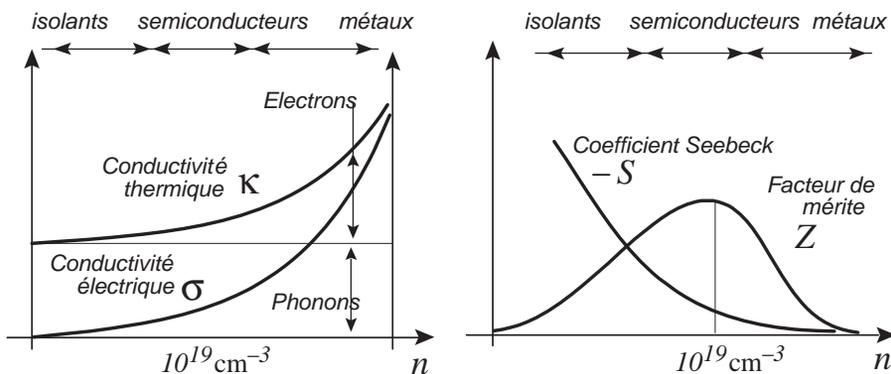


Fig. 8.19 Optimum du facteur Z en fonction de la densité de porteurs de charges libres.

Le pouvoir thermoélectrique S décroît avec la densité de porteurs de charges car un isolant électrique ne court-circuite pas la chute de tension $d\phi$ associée à un déséquilibre thermique dT et $S \sim d\phi/dT$. Les produits et rapports de ces trois quantités présentent donc un optimum et cet optimum

pour $S^2\sigma/\kappa T$ est de l'ordre de 10^{19} porteurs libres par centimètre cube, une valeur plus faible que la densité électronique métallique, mais qui peut être atteinte dans les semiconducteurs dopés.

Les trois principales familles de semiconducteurs offrant des propriétés thermoélectriques conséquentes sont respectivement :

- les tellures et sélénures de bismuth et d'antimoine, principalement Bi_2Te_3 et ses alliages avec Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3 pour les systèmes de réfrigération et les générateurs fonctionnant entre 20° et 300°C ;
- les tellures de plomb, d'étain et de germanium PbTe , SnTe , GeTe et leurs alliages pour les générateurs fonctionnant entre 150° et 500°C ;

Propriétés	p $\text{Bi}_2\text{Te}_3(300^\circ \text{C})$	Propriétés	n $\text{Bi}_2\text{Te}_3(300^\circ \text{C})$
S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	145	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	-240
σ^{-1} [$\mu\Omega \cdot \text{m}$]	7,6	σ^{-1} [$\mu\Omega \cdot \text{m}$]	10,0
κ [$\text{W}/\text{K} \cdot \text{m}$]	2,4	κ [$\text{W}/\text{K} \cdot \text{m}$]	2,2
ZT	0,98	ZT	2,4

(8.73)

- les alliages germanium silicium, Ge-Si, pour les générateurs hautes températures entre 400° et 950°C .

Propriétés	pSiGe(927 °C)	Propriétés	nSiGe(927 °C)
S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	240	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	-242
σ^{-1} [$\mu\Omega \cdot \text{m}$]	32	σ^{-1} [$\mu\Omega \cdot \text{m}$]	17,8
κ [$\text{W}/\text{K} \cdot \text{m}$]	4,3	κ [$\text{W}/\text{K} \cdot \text{m}$]	40,2
ZT	0,5	ZT	0,93

(8.74)

Les tableaux (8.73) et (8.74) résument les propriétés thermoélectriques de ces deux matériaux pour les applications hautes et basses températures. Les progrès sur l'identification de matériaux présentant un facteur ZT supérieur sont constants mais aucune rupture qualitative n'a été opérée depuis l'étude des semiconducteurs par Ioffe.

■ Références bibliographiques

- Les classiques de physique du solide sont conseillés en lecture introductive :
 J. M. ZIMAN, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1972.
 N.W. ASHCROFT, N.D. MERMIN, *Solid state Physics*, Holt-Saunders, New York, 1976.
 C. KITTEL, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 2007.

Dans un deuxième temps, on conseillera la lecture des monographies sur les semiconducteurs :

- P. KIRIEEV, *La physique des semiconducteurs*, Mir, Moscou, 1975.

B. SAPOVAL, C. HERMMANN, *Physics of semiconductors*, Springer-Verlag, New York, 1995.

E. ROSENCHER, B. VINTER, *Optoélectronique*, Dunod, Paris, 2002.

Quoique anciens, les deux ouvrages suivants offrent une perspective particulièrement claire sur le problème de la thermoélectricité :

J. TAUC, *Photo and thermoelectric effects in semiconductors*, Pergamon Press, Oxford, 1962.

M. ALTMAN, *Elements of solid-state energy conversion*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1969.

Enfin, parmi les monographies dédiées à la thermoélectricité, on conseillera la lecture de :

A.F. IOFFE, L.S. STILBANS, E.K. IORDANICHVILI, T.S. STAVITSKAIA, *Le refroidissement thermo-électrique*, Gauthier Villars, Paris, 1958.

D.M. ROWE, *CRC Handbook of thermoelectrics*, CRC Press LLC, 1995.

H.J. GOLDSMID, *Introduction to thermoelectricity*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2010.

Chapitre 9

Conversion photovoltaïque

<<Il n'y avait rien compris, si ce n'est que cette théorie sèche et poussiéreuse appartenait exclusivement à un petit nombre d'esprits mesquins dont le vocabulaire copieux était inintelligible.>>

Martin Eden, J. London.

<<Il éprouvait maintenant pour les mathématiques un soudain respect : d'aride matière à mémorisation, elles étaient devenues d'un coup pour lui problème vivant.>>

Die Verwirrungen des Zöglings Törless, R. Musil.

La première observation de l'effet photovoltaïque est à mettre au crédit d'Antoine Becquerel en 1839 dans son *Mémoire sur l'effet électrique produit sous l'influence du rayonnement solaire*, décrivant l'effet photo-voltaïque au sein d'un arrangement de deux électrodes platine/oxyde de cuivre plongeant dans une solution acide. Le même effet fut ensuite observé par W.G. Adams et R.E. Day dans le sélénium en 1877.

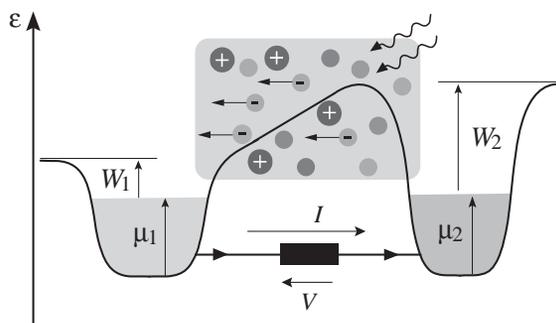


Fig. 9.1 : Effet Kelvin : génération de charges par ionisation et séparation par gradient de potentiel chimique.

En 1897, Lord Kelvin remarqua que l'ionisation de l'air entre deux électrodes planes constituées de métaux différents engendrait une différence de potentiel de l'ordre du volt, la configuration de cette expérience est illustrée

sur la figure 9.1. À l'époque, la source d'ionisation était un minerai d'uranium, mais l'expérience peut être reproduite avec n'importe quelle source de rayonnement ionisant.

Les dispositifs basés sur ce principe ont été peu étudiés et sont appelés *cellules CPD* (*Contact Potential Difference*), ils présentent une efficacité de conversion de l'ordre de 1 % dont la faiblesse s'explique par l'absence de programmes de recherches et de développement d'envergure comme ce fut le cas pour les convertisseurs thermoïoniques ou photovoltaïques.

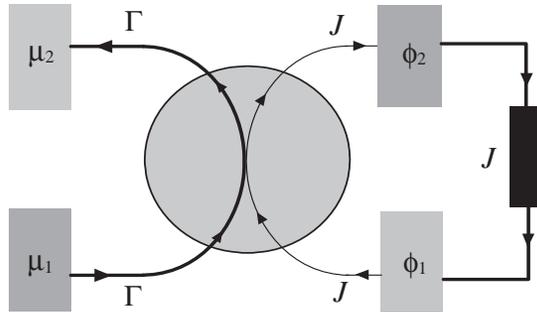


Fig. 9.2 Générateurs électrochimique et photovoltaïque : un flux d'espèces des hauts potentiels chimiques vers les bas potentiels chimiques entraîne un flux de charge vers les hauts potentiels électriques.

Le principe des cellules CPD, la génération de charges par ionisation, puis leur séparation par gradient de potentiel chimique, constitue un principe de conversion semblable à la création et la séparation de paires électrons/trous au sein de semiconducteurs : *l'effet photovoltaïque*.

La conversion photovoltaïque et les piles électrochimiques mettent en œuvre un principe similaire de production d'espèces chargées et de séparation par gradient de potentiel chimique.

Le couplage *potentiel chimique/potentiel électrique*, commun aux cellules photovoltaïques et aux piles à combustibles, est schématisé sur la figure 9.2 où un flux spontané d'espèces Γ , des hauts potentiels chimiques vers les bas potentiels chimiques, entraîne un flux de charges J , contre une chute de potentiel électrostatique.

Nous allons étudier, dans ce chapitre, les principes physiques mis en œuvre pour la conversion photovoltaïque d'énergie en nous attachant à comprendre les mécanismes (*i*) de production et de séparation de charges, qui convertissent l'énergie chimique en énergie électrique, et (*ii*) de production d'entropie qui dégradent l'efficacité de conversion.

En particulier, il est nécessaire de bien appréhender la nature particulière d'un faisceau de photon thermalisé, qui constitue une forme exotique de chaleur dirigée. Pour ce faire, nous allons analyser le modèle de Planck du rayonnement.

9.1 Modèle de Planck du rayonnement thermique

9.1.1 Luminance du corps noir

L'usage ancien est de considérer trois types de phénomènes d'émission : (i) l'incandescence, (ii) la luminescence, et (iii) la phosphorescence; l'incandescence est associée à une excitation thermique de l'émetteur, la phosphorescence à une excitation chimique et la luminescence à une excitation non thermique.

Le soleil est une sphère incandescente de plasma chaud, formée principalement d'hydrogène (91,2 % des noyaux) et d'hélium (8,7 % des noyaux), de rayon $6,96 \times 10^8$ m, de masse 2×10^{30} kg, située à une distance moyenne de $1,5 \times 10^{11}$ m de la Terre.

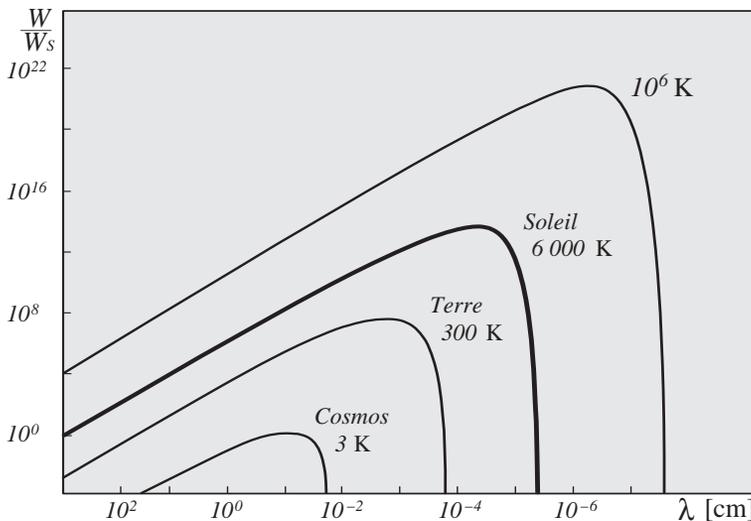


Fig. 9.3 Puissance spectrale du corps noir normalisée à 10 m de longueur d'onde pour le Soleil.

Les réactions de fusions thermonucléaires au cœur de cette sphère de plasma chaud génèrent une puissance de $3,84 \times 10^{26}$ W, ramenée à la surface des couches extérieures. Cette puissance s'écoule suivant un flux de 63,1 MW/m². Ce flux de puissance baigne l'ensemble du système solaire en décroissant comme l'inverse du carré de la distance au soleil.

Le flux de puissance moyen, au niveau des couches hautes de l'atmosphère terrestre, est de l'ordre de 1 366 W/m² et l'énergie totale délivrée par le Soleil sur la Terre de l'ordre de $5,46 \times 10^{24}$ J/an soit plus de 10^4 fois la consommation annuelle d'énergie de la population mondiale. Les différentes composantes de l'atmosphère absorbent et diffusent ce flux incident de 1 366 W/m² et, au niveau du sol, il est d'usage de considérer le flux pondéré par les effets d'une ou de plusieurs traversées atmosphériques, le tableau (9.1) établit la valeur

moyenne correspondant à un nombre *Atm* de traversées atmosphériques.

<i>Atm</i>	0	1	1.5	2	
$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	1 366	931	834	755	(9.1)

La mesure et la compréhension des répartitions : (i) temporelle, (ii) spatiale, (iii) angulaire et (iv) spectrale du flux de puissance solaire au niveau de la Terre constitue l'un des aspects essentiels des programmes de développement de la conversion photovoltaïque d'énergie.

Dans cet ouvrage, orienté vers la physique de la conversion, nous n'aborderons pas cette vaste problématique et considérerons que le rayonnement solaire est de nature thermique et suit donc la loi de répartition spectrale de Planck (2.78), représentée sur la figure 9.3, dérivée dans le paragraphe consacré aux électrons et photons. Le nombre de photons, dN , par unité de volume, $dxdydz$, et unité de pulsation, $d\omega$, et la densité spectrale et volumique d'énergie dU sont donnés par les relations de Planck (2.78) :

$$\frac{dN}{d\omega dxdydz} \left[\frac{1}{\text{m}^3 \cdot \text{Hz}} \right] = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1}, \quad (9.2)$$

$$\frac{dU}{d\omega dxdydz} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{Hz}} \right] = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1},$$

où la température des couches externes du Soleil est de l'ordre $T = 5\,800$ K, c'est-à-dire approximativement 0,5 eV.

Le spectre observé du Soleil présente de nombreuses bandes d'absorptions et une faible déformation associée à la dispersion et la diffusion ; le modèle du rayonnement de Planck (9.2) constitue néanmoins une bonne approximation. Les maximums des distributions spectrales en énergies et longueurs d'ondes constituent les formules classiques du **déplacement de Wien**,

$$\text{Wien } \omega_{\max} : \frac{d^2U}{d\omega^2 dxdydz} = 0 \rightarrow \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B T} \approx 2,82,$$

$$\text{Wien } \lambda_{\max} : \frac{d^2U}{d\lambda^2 dxdydz} = 0 \rightarrow \lambda_{\max} k_B T \approx [1 \mu\text{m}] [0,25 \text{ eV}].$$

L'intégration sur la totalité du spectre conduit à la **loi de Stefan-Boltzmann** :

$$u(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right] = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4. \quad (9.3)$$

L'étude des bilans d'énergie et d'entropie associés aux flux électromagnétiques échangés à travers les processus d'émission et d'absorption relève de la photométrie. Les principes de photométrie utilisés pour analyser les dispositifs de conversion photovoltaïques relèvent de la *photométrie énergétique* qui doit être distinguée de la *photométrie lumineuse* restreinte aux longueurs d'onde $0,39 \mu < \lambda < 0,76 \mu$, cette dernière étant construite autour d'un système

d'unités propres : *candela* et *lumen*. Rappelons les définitions des principales caractéristiques d'un émetteur et commençons par la quantité la plus globale, l'*intensité énergétique*, $dU_e/dt d\Omega$ [W/sr], où $d\Omega$ est l'angle solide, centré sur la source, dans lequel est émise l'énergie dU_e , ce concept n'est opérationnel que pour les sources quasi-punctuelles c'est-à-dire vues à une très grande distance.

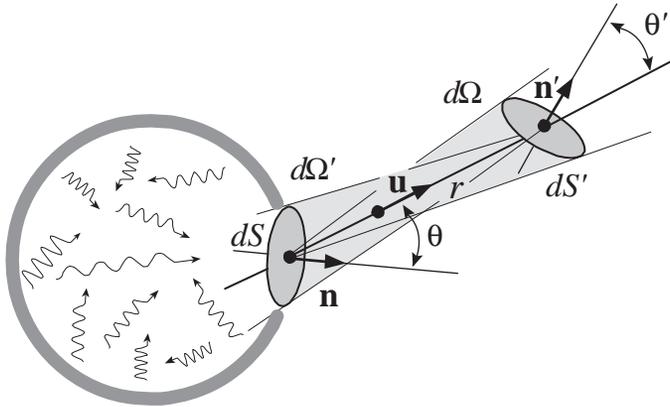


Fig. 9.4 Luminance d'une source et étendue géométrique d'un faisceau.

Si nous considérons un élément de surface dS d'une source finie, vue à distance finie, l'énergie dU_e émise durant un temps dt , ramenée à l'élément de surface émetteur dS , définit l'*émittance* de l'élément. Si nous adoptons le point de vue du récepteur, le rapport de l'énergie dU_r reçue durant un temps dt ramenée à l'élément de surface récepteur définit l'*éclairage* de l'élément dS' ,

$$\text{Émittance de la source} \quad : \quad M \equiv \frac{dU_e}{dt dS} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right], \quad (9.4)$$

$$\text{Éclairage du récepteur} \quad : \quad E \equiv \frac{dU_r}{dt dS'} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right]. \quad (9.5)$$

Mais, un concept plus précis pour analyser les processus d'émission et d'absorption doit prendre en compte les directions des photons. Introduisons la direction \mathbf{u} et l'angle solide infinitésimal autour de cette direction $d\Omega$. La quantité centrale pour la description de la dynamique du rayonnement est la **luminance** L qui décrit l'énergie dU_e émise durant un temps dt suivant la direction \mathbf{u} , $|\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}| = \cos \theta$, dans l'angle solide $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$, ramenée à l'élément de surface émetteur $\mathbf{n}dS$ et à l'angle d'émission $d\Omega$, cette définition est illustrée sur la figure 9.4,

$$\text{Luminance} \quad : \quad L(\theta, \varphi) \equiv \frac{dU_e}{dt dS |\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}| d\Omega} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{sr}} \right],$$

$$\text{Luminance spectrale} \quad : \quad L(\theta, \varphi, \nu) \equiv \frac{dU_e}{d\nu dt dS |\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}| d\Omega} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{Hz}} \right],$$

où nous avons aussi défini la luminance spectrale lorsque la luminance est ramenée à une bande spectrale infinitésimale $d\nu$ autour d'une fréquence donnée ν . L'analyse du pouvoir émissif, ainsi quantifié par la luminance L , doit être complétée par l'étude du pouvoir absorbant, et cet ensemble de propriétés des surfaces matérielles vérifie la loi de Kirchhoff: *le rapport du pouvoir émissif au pouvoir absorbant, à toute température et à toute longueur d'onde, est égal au pouvoir émissif du corps noir à la même température*; le corollaire immédiat de ce résultat est que *aucun corps ne peut émettre par voie d'excitation thermique plus de rayonnement que le corps noir à la même température*.

9.1.2 Conservation de l'étendue optique

L'importance de la définition de L provient du fait que, pour de nombreuses sources, la luminance est pratiquement indépendante de la direction d'émission, cette propriété constitue la *loi de Lambert*: $\partial L/\partial\varphi = \partial L/\partial\theta = 0 \rightarrow M = \pi L$.

Considérons la figure 9.4 et calculons la puissance incidente dU_r/dt sur la surface $\mathbf{n}'dS'$ provenant de la surface $\mathbf{n}dS$ dans un milieu non absorbant, homogène et isotrope, le premier principe $dU_e = dU_r$ conduit à :

$$\frac{dU_r}{dt} = LdS \cos\theta d\Omega = L \frac{\cos\theta \cos\theta' dSdS'}{r^2}. \quad (9.6)$$

Nous sommes donc amenés à définir $d\mathcal{E}$ **l'étendue géométrique** d'un pinceau fin, \mathbf{u} , formé par les rayons s'appuyant sur les éléments de surface $\mathbf{n}dS$ et $\mathbf{n}'dS'$.

$$d\mathcal{E} \equiv \frac{\cos\theta \cos\theta' dSdS'}{r^2} = d\Omega' dS' |\mathbf{n}' \cdot \mathbf{u}| = d\Omega dS |\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}| \quad (9.7)$$

L'étendue géométrique est la quantité centrale permettant de caractériser les faisceaux de rayonnement solaire utilisés au sein des systèmes de conversion photovoltaïques.

Le produit de l'étendue géométrique par le carré de l'indice optique du milieu définit **l'étendue optique**,

$$\text{Étendue optique} : n^2 d\mathcal{E} = n^2 \frac{\cos\theta \cos\theta' dSdS'}{r^2}, \quad (9.8)$$

qui jouit de la propriété fondamentale: *l'étendue optique $n^2\mathcal{E}$ d'un faisceau se propageant dans un milieu non absorbant est conservée durant la propagation lorsque l'indice n est inhomogène*.

Ce résultat constitue la **relation de Clausius**, sa démonstration est directe dans un milieu isotrope à travers les lois de Descartes.

Considérons la dynamique d'un ensemble de photons dans un milieu inhomogène, cette dynamique est constituée par une suite arbitraire de réflexions et réfractions, chacune vérifiant les deux lois de Descartes.

Par exemple, à l'interface entre un milieu 1 et un milieu 2, illustrée sur la figure 9.5: *1^{ere} loi de Descartes* : $\varphi_1 = \varphi_2 \rightarrow d\varphi_1 = d\varphi_2$ et *2^{eme} loi de Descartes* : $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \rightarrow n_1 \cos \theta_1 d\theta_1 = n_2 \cos \theta_2 d\theta_2$.

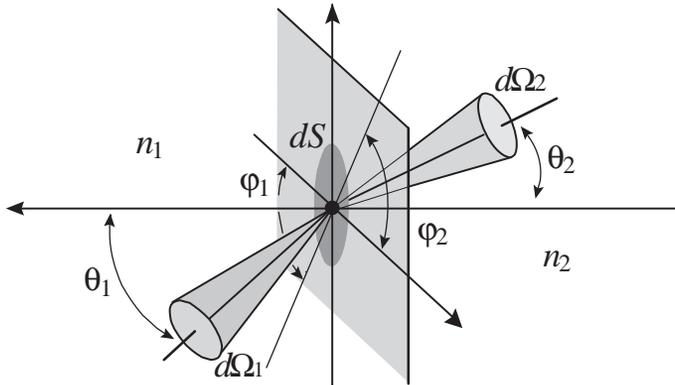


Fig. 9.5 Conservation de l'étendue optique.

Les étendues géométriques dans 1 et 2 étant respectivement définies par $d\mathcal{E}_1 = dS \cos \theta_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1$ et $d\mathcal{E}_2 = dS \cos \theta_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2$, les deux lois de Descartes conduisent donc à :

$$\text{Relation de Clausius : } n_1^2 d\mathcal{E}_1 = n_2^2 d\mathcal{E}_2 \rightarrow \overline{\overline{n^2 d\mathcal{E} = C^{te}}} . \quad (9.9)$$

Cette relation, dite de Clausius, est aussi connue sous la dénomination d'invariant de *Lagrange-Helmholtz* pour les systèmes imageants, invariant de *Lagrange-Helmholtz* qui n'est autre que l'invariant de *Liouville-Poincaré* pour les photons (2.61).

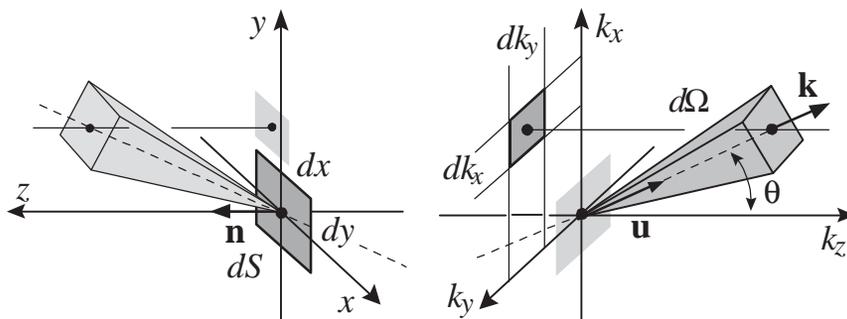


Fig. 9.6 Équivalence entre l'étendue optique et le volume d'espace des phases.

En effet, au-delà des apparences, l'étendue géométrique est définie dans l'espace des phases, et non dans l'espace réel, car la direction des photons relève de leur impulsion, et non de la position.

Considérons, sur la figure 9.6, un paquet de photons d'énergie $\hbar\omega$ traversant une surface $dS = dx dy$ suivant des impulsions dispersées dans un angle

solide $d\Omega(k_x, k_y)$ autour d'un vecteur d'onde $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$, la lecture des schémas de la figure 9.6 conduit directement à l'identification entre volume d'espace des phases $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ et étendue optique $d\mathcal{E}$:

$$\begin{aligned} n^2 dS(x, y) d\Omega(k_x, k_y) |\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}| &= n^2 dx dy \frac{dk_x dk_y}{k^2} \\ &= \frac{c^2}{\omega^2} dx dy dk_x dk_y = \frac{c^2}{\hbar^2 \omega^2} d\mathbf{q}d\mathbf{p} . \end{aligned}$$

Ces outils de description d'un faisceau lumineux étant mis en place, abordons la question de la conversion de l'énergie lumineuse d'origine thermique. Un gradient de pression, ou de potentiel mécanique, est une source d'énergie libre à entropie nulle, mais un faisceau de lumière présente un contenu énergétique et un contenu entropique. Nous avons vu, dans le chapitre d'introduction, que le flux dirigé au sein d'un gaz parfait est donné par $\langle v \rangle / 4$ (1.17), le flux dirigé d'énergie pour un gaz de photon dans le vide est donc égal à $u(T) c/4$ (9.3) et constitue l'émittance de Stefan-Boltzmann du corps noir.

$$\text{Stefan-Boltzmann} : \quad \underline{\underline{M(T) \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} T^4 \simeq \left[\frac{T}{64.5 \text{ [K]} \right]^4}} \quad (9.10)$$

L'émittance des couches extérieures du Soleil vaut $63,1 \text{ MW/m}^2$, en conformité avec (9.10), la température standard du soleil étant égale à $5\,800 \text{ K}$, c'est-à-dire $0,5 \text{ eV}$; par contre, au niveau du sol terrestre, le flux de puissance de 834 W/m^2 correspond, à travers la loi de Stefan-Boltzmann (9.10), à une température de 347 K , c'est-à-dire $74 \text{ }^\circ\text{C}$, qui est effectivement l'ordre de grandeur de la température atteinte par une surface absorbante (noir mat) exposée à midi, en été, au soleil, sans concentration.

Un ordre standard de présentation inciterait à introduire, après l'étude du rayonnement thermique, les caractéristiques phénoménologiques, d'émission, absorption et transmission du rayonnement par la matière; nous ne suivrons pas cet ordre standard, et considérerons, sur la base des propriétés du rayonnement de Planck, la question de l'efficacité de conversion de cette forme particulière de chaleur en travail.

Pour cela, considérons le problème de la pression de radiation. Pour un gaz, pression P , volume V , entropie S et énergie interne U , vérifient :

$$T dS = dU + P dV \rightarrow dS = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \frac{1}{T} \left(P + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \right) dV ,$$

ainsi :

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left(P + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \right) \rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T} \right|_V .$$

La forme fonctionnelle de $U = u(T) V$, donnée par la relation (9.3), permet d'intégrer la relation précédente et d'établir la formule de la pression de radiation thermique, résultat qui peut aussi être obtenu à partir d'une analyse

de la pression de radiation dans un cadre électrodynamique :

$$\text{Pression de radiation thermique : } P(T) = \frac{u(T)}{3} . \quad (9.11)$$

L'identité d'Euler (2.12) ainsi vérifiée : $U - TS + PV = 0$, est associée à la nullité du potentiel chimique des photons thermiques et permet d'établir les équations d'état énergétique, $U(T)$, entropique, $S(T)$, et thermoélastique, $P(T) = Ts - u$, décrivant les propriétés du rayonnement thermique en équilibre au sein d'une cavité confinante de température T :

$$\text{Énergie} \quad : \quad u(T) = \frac{U}{V} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 , \quad (9.12)$$

$$\text{Entropie} \quad : \quad s(T) = \frac{S}{V} = \frac{4\pi^2 k_B^4}{45 \hbar^3 c^3} T^3 , \quad (9.13)$$

$$\text{Pression} \quad : \quad P(T) = \frac{\pi^2 k_B^4}{45 \hbar^3 c^3} T^4 . \quad (9.14)$$

Le rayonnement solaire reçu par une cellule de conversion est de nature thermique, mais le rayonnement inévitablement réémis par cette cellule n'est pas de nature thermique, il est donc nécessaire d'étendre la mesure des contenus énergétique (9.12) et entropique (9.13) d'un ensemble de photons au-delà des distributions d'équilibre de Planck.

9.1.3 Entropie et concentration du rayonnement

La loi de conservation de l'étendue optique est indépendante de la nature, thermique ou hors-équilibre, du rayonnement considéré. Soit $N(\nu)$ photons occupant une étendue \mathcal{E} , le nombre d'états possibles pour ce volume d'espace des phases est égal à :

$$\text{Nombre d'états} \quad : \quad 2 \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^2} = 2 \frac{\nu^2}{c^2} \int d\mathcal{E} = 2 \frac{\nu^2}{c^2} \mathcal{E} , \quad (9.15)$$

où le facteur 2 est associé aux deux choix de polarisation du champ électrique.

Les photons sont des bosons et la loi de distribution de ces N photons n'est pas restreinte par le principe d'exclusion de Pauli, les différentes configurations d'occupation, au nombre de Ω (que l'on ne confondra pas avec un angle solide), peuvent donc être dénombrées en considérant la distribution de $2\nu^2\mathcal{E}/c^2$ cloisons parmi N objets.



L'entropie $k_B \log \Omega$ est alors simplement donnée par le logarithme de Ω où :

$$\text{Nombre de configurations} \quad : \quad \Omega = \frac{\left(\frac{2\nu^2}{c^2} \mathcal{E} + N\right)!}{\frac{2\nu^2}{c^2} \mathcal{E}! N!} , \quad (9.16)$$

et, sous l'approximation de Stirling ($\log N! \approx N \log(N/e)$), ce dénombrement conduit à la formule classique de l'entropie par photon, $s(\nu)$, que leur distribution soit thermique ou non thermique,

$$\text{Entropie} : s(\nu) \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] \approx k_B \log \left(1 + \frac{2\mathcal{E}}{N\lambda^2} \right), \quad (9.17)$$

où $\lambda = c/\nu$ est la longueur d'onde. Le soleil émet un rayonnement thermique à la température T_1 et le convertisseur photovoltaïque est thermostaté par son environnement à la température T_2 et émet un rayonnement de luminescence. Le suivi des photons absorbés et réémis permet d'identifier un processus de production d'entropie, par photon, suivant un bilan qui comptabilise l'absorption comme une destruction d'entropie (9.17) et la réémission comme une création d'entropie (9.17).

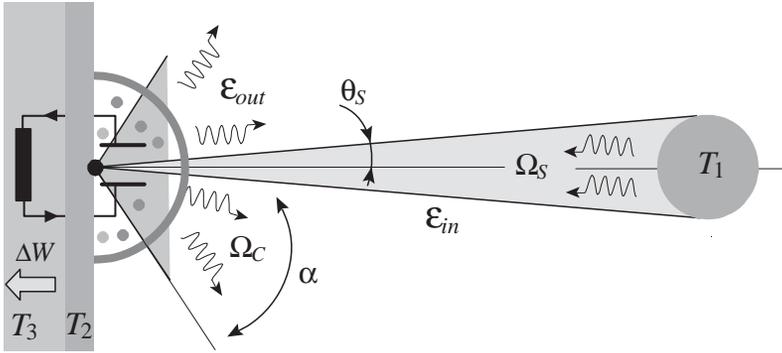


Fig. 9.7 Détente $\Omega_S \rightarrow \Omega_C$ des photons et production d'entropie.

Si le couplage, entre la source de photons et le convertisseur photovoltaïque, s'opère à travers un faisceau d'étendue \mathcal{E}_{in} , et si le convertisseur est ouvert optiquement sur son environnement par une étendue \mathcal{E}_{out} , alors, la production d'entropie par photon, σ , associée au régime permanent d'illumination est exprimable à travers un simple bilan entrée/sortie illustré sur la figure 9.7 :

$$\text{Production d'entropie} : \sigma_{out} - \sigma_{in} \approx k_B \log \left(\frac{\mathcal{E}_{out}}{\mathcal{E}_{in}} \right). \quad (9.18)$$

Le rayon du Soleil est de $6,96 \times 10^8$ m et il est situé à une distance de $1,5 \times 10^{11}$ m de la Terre, il est donc vu sous un demi-angle de $\theta_s \simeq 4,64$ mrad (32') et il sous tend un angle solide de $\Omega_s = 2\pi(1 - \cos\theta_s) \approx \pi\theta_s^2 = 6,8 \times 10^{-5}$ stéradians.

Le rapport des étendues d'absorption et d'émission pour un convertisseur d'ouverture angulaire α est donc égal à :

$$\frac{\mathcal{E}_{out}}{\mathcal{E}_{in}} = \frac{\int_0^\alpha \cos\theta d\Omega_C}{\int_0^{\theta_s} \cos\theta d\Omega_S} \approx \frac{2\pi \int_0^\alpha \cos\theta \sin\theta d\theta}{\Omega_S} = \frac{\pi \sin^2 \alpha}{\Omega_S}. \quad (9.19)$$

L'indice C se réfère à la cellule et l'indice S au Soleil. La nécessité d'un couplage isentropique entre le Soleil et la cellule de conversion peut être satisfaite : (i) soit en élargissant l'angle sous lequel est vue le Soleil $\theta_s \rightarrow \alpha$, c'est alors une stratégie de *concentration* du rayonnement qui est adoptée; (ii) soit en diminuant l'ouverture de la cellule vers son environnement $\alpha \rightarrow \theta_s$, c'est alors une stratégie de *confinement* du rayonnement qui est mise en place. Ces deux stratégies permettant de minimiser la production d'entropie par émission/absorption sont illustrées sur la figure 9.8.

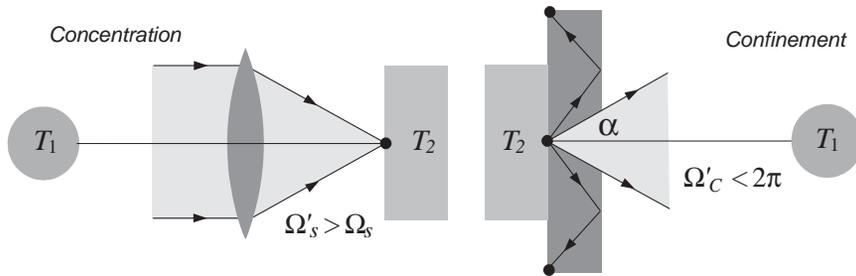


Fig. 9.8 Concentration et confinement pour éviter la détente $\Omega_S \rightarrow \Omega_C$ des photons et la production d'entropie.

L'usage est d'introduire un *facteur de concentration* C suivant :

$$\text{Facteur de concentration} : C \equiv \frac{\pi \sin^2 \alpha}{\Omega_S} \rightarrow C_{\text{libre}} = \frac{\pi}{6.8 \times 10^{-5}} = 46\,200 ,$$

pour une cellule ouverte sur le demi-espace extérieur, c'est-à-dire sous un angle solide 2π , correspondant à $\alpha = \pi/2$, ce facteur est égal à 46 200. On notera qu'il eut été plus logique de nommer ce facteur, *facteur de dilution*, mais nous nous conformerons ici à l'usage commun. Toute stratégie de confinement ou de concentration (figure 9.8) permet donc d'améliorer le couplage au Soleil d'un facteur compris entre 1 et 46 200 mais pas au-delà. On notera que pour les petit angles :

$$\frac{\int_0^\alpha \cos \theta d\Omega_C}{\int_0^\alpha d\Omega_C} = \frac{\int_0^\alpha \cos \theta \sin \theta d\theta}{\Omega_C} = \frac{\sin^2 \alpha}{2(1 - \cos \alpha)} \xrightarrow{\alpha \rightarrow 0} 1 . \quad (9.20)$$

Introduisons la luminance L_S et l'émittance M_S du soleil à la température de $T_1 = 5\,800$ K, ainsi que la luminance L_C et l'émittance M_C de la cellule à la température de T_1 . Les puissances émises par chacun de ces deux objets couplés radiativement sont :

$$\begin{aligned} \frac{dU_S}{dt} &= L_S \mathcal{E}_S \approx \frac{M_S}{\pi} A \Omega_S = \frac{\pi k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} T_1^4 A \Omega_S , \\ \frac{dU_C}{dt} &= L_C \mathcal{E}_C = \frac{M_C}{\pi} A \int \cos \theta d\Omega_C = \frac{\pi k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} T_2^4 A \int \cos \theta d\Omega_C , \end{aligned} \quad (9.21)$$

où A est une surface de section du tube de rayon commun au Soleil et à la cellule. En régime stationnaire, lorsqu'une énergie dU_S est envoyée de S vers C , seule une fraction $(dU_S - dU_C) / dU_S$ est finalement utilisé par C . Pour un facteur de concentration libre, cette fraction est faible, mais si des dispositifs de concentration et/ou de confinement abaissent le facteur de concentration à sa valeur isentropique 1, alors le défaut d'absorption est uniquement dû à la différence de température.

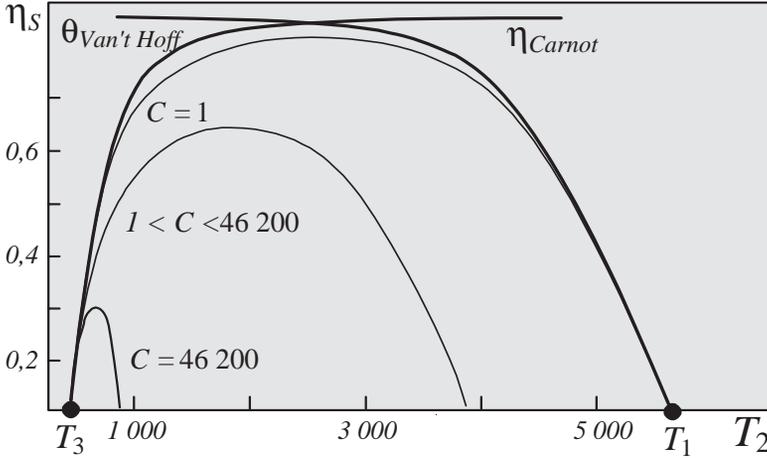


Fig. 9.9 Rendements de conversions du rayonnement du corps noir en fonction de la température de la cellule T_2 .

Définissons l'efficacité d'absorption η_a :

$$\text{Efficacité d'absorption} : \eta_a \approx \frac{dU_S - dU_C}{dU_S} = 1 - C \frac{T_2^4}{T_1^4}. \quad (9.22)$$

Le rendement de conversion optimum d'une cellule photovoltaïque, considérée comme une machine de Carnot, couplée au Soleil à travers une géométrie présentant un facteur de concentration C , est nécessairement inférieur à $\eta_a \eta_{Carnot}$, (5.1) :

$$\text{Efficacité optimum} : \eta_S = \eta_a \eta_{Carnot} = \left(1 - C \frac{T_2^4}{T_1^4}\right) \left(1 - \frac{T_3}{T_2}\right), \quad (9.23)$$

où T_1 est la température du Soleil, T_2 la température de la cellule et T_3 la température de l'environnement de la cellule vers où est extrait le travail et où est rejetée la chaleur.

L'impact du facteur C est important et est illustré sur la figure 9.9 où la cellule est supposée opérer à la température T_2 (en abscisse) baignant dans un environnement à la température $T_3 = 300$ K. En l'absence de confinement et/ou de concentration ($C = 46\,200$), le rendement optimal est limité à des valeurs inférieures à 30 %, mais sous forte concentration ($C = 1$) il atteint

une valeur maximale de 0,85 pour une température de fonctionnement de $T_2^* = 2\,478\text{ K}$. Pour $C \sim 1$ et $T_2 < T_2^*$, l'exposant 4, associé à l'émittance du corps noir, minore l'impact du facteur η_a et $\eta_S \approx \eta_{Carnot}$.

Par contre, pour $T_2 > T_2^*$, η_a devient dominant et diminue le rendement global. L'analyse qui vient d'être présentée relève de la théorie des machines thermiques et s'accorde pour partie avec le rendement optimal de Carnot (5.1). L'analyse d'une cellule solaire en termes de machine chimique et l'évaluation du rendement de Van't Hoff (5.6) conduisent à des résultats complémentaires permettant d'interpréter la courbe $\eta_S(T_2)$ pour les valeurs $T_2 > T_2^*$.

9.2 Conversion photovoltaïque

9.2.1 Efficacité de Landsberg

Considérons une cellule photovoltaïque exposée au rayonnement solaire comme une machine chimique et utilisons la définition de l'efficacité (5.6) associée à la réaction de création de paire électron/trou par absorption d'un photon γ :



Supposons que le couplage radiatif cellule/soleil, illustré sur la figure 9.10, soit parfait, c'est-à-dire $C = 1$, ainsi, la production d'entropie σ est nulle, $\sigma \approx k_B \log C = 0$.

Il est inutile de prendre en compte une différence de température entre la cellule et son environnement car la source d'énergie libre n'est pas ici un gradient de température, mais un gradient de potentiel chimique, aussi nous supposons $T_3 = T_2$.

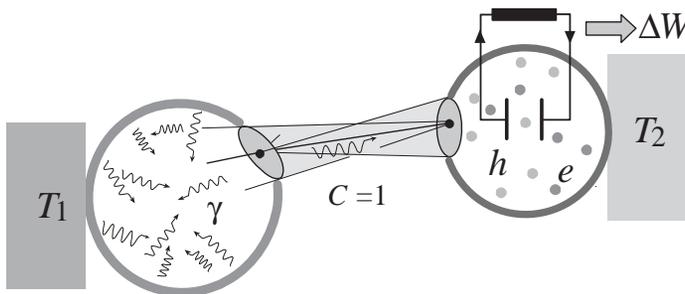


Fig. 9.10 Couplage isentropique entre un corps noir et un convertisseur.

La source de rayonnement thermique chaud présente une température T_1 et le convertisseur est à l'équilibre à la température T_2 , le convertisseur est une machine chimique recevant des espèces γ et rejetant des espèces e et h .

Considérons, sur la figure 9.11, l'échange de N photons thermiques occupant un volume ΔV . Une quantité d'énergie thermique $\Delta U(T_1)$ est cédée par le soleil, ces photons présentent un contenu entropique $\Delta S(T_1)$. La variation

d'enthalpie libre correspondant à l'absorption de cet ensemble de photons par le convertisseur est donnée par :

$$\Delta G(\gamma \rightarrow e + h) = \Delta U(T_1) - T_2 \Delta S(T_1) + P(T_2) \Delta V, \quad (9.25)$$

où $P(T_2)$ est la pression ambiante de la cellule dont le travail est mis en jeu pour incorporer le volume ΔV .

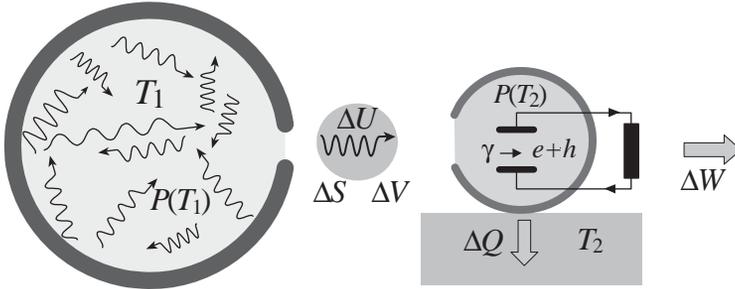


Fig. 9.11 Machine chimique photonique de Van't Hoff.

Les relations (9.12), (9.13) et (9.14) permettent d'évaluer les différents termes du bilan d'enthalpie libre. Les termes de gain décrivant le bilan énergie/entropie de la cellule sont donc égaux à :

$$\Delta U(T_1) = \frac{\pi^2 k_B^4 T_1^4}{15 \hbar^3 c^3} \Delta V, \quad (9.26)$$

$$\Delta S(T_1) = \frac{4\pi^2 k_B^4 T_1^3}{45 \hbar^3 c^3} \Delta V, \quad (9.27)$$

et la pression $P(T_2) = (\pi^2 k_B^4 / 45 \hbar^3 c^3) T_2^4$. Le travail extrait par transformation chimique du volume de photons ΔV en électrons et trous a donc pour valeur :

$$\Delta W = \Delta G(\gamma \rightarrow e + h) = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} \left(T_1^4 - \frac{4}{3} T_2 T_1^3 + T_2^4 \right) \Delta V, \quad (9.28)$$

et le rendement de la machine chimique de Van't Hoff correspondant à cette réaction $\gamma \rightarrow e + h$ est égal au rapport $\Delta G / \Delta U$ et est appelé *rendement de Landsberg*,

$$\theta_{Van'tHoff} = \frac{\Delta G(\gamma \rightarrow e + h)}{\Delta U} \rightarrow \eta_{Landsberg} = 1 - \frac{4 T_2}{3 T_1} + \frac{1}{3} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^4. \quad (9.29)$$

Le rendement de Landsberg, $\eta_{Landsberg} \approx 93,3 \%$, exprime le rendement maximum de conversion pour une machine dont le fonctionnement est idéalement réversible. Les courbes de la figure 9.9 illustrent la convergence avec l'analyse en termes de machine thermique et l'analyse en termes de machine chimique.

Ces études confirment donc les conclusion établies au chapitre 5 sur la convergence entre les points de vues de Carnot et de Van't Hoff et démontre que le choix de modélisation relève plus du régime de fonctionnement que de la structure de la machine, la pertinence des relations (5.42) et (5.48) étant ainsi précisée sur un cas concret.

9.2.2 Cellule à deux niveaux

Nous avons identifié deux méthodes d'analyse des systèmes de conversion de l'énergie, (i) au niveau microscopique, la modélisation en termes de processus Markoviens et (ii) au niveau macroscopique, la modélisation thermodynamique à travers des bilans globaux d'énergie et d'entropie. Ces deux approches sont complémentaires et convergentes, cette complémentarité est particulièrement bien illustrée par la physique des cellules photovoltaïques. Afin de modéliser un convertisseur photovoltaïque, considérons la figure 9.12 représentant un système à deux niveaux d'énergie, E_u et $E_d < E_u$, couplés à un thermostat de température T .

Le niveau u est accessible depuis le niveau d par excitation thermique, ou par absorption d'un photon d'énergie $\Delta E = E_u - E_d$.

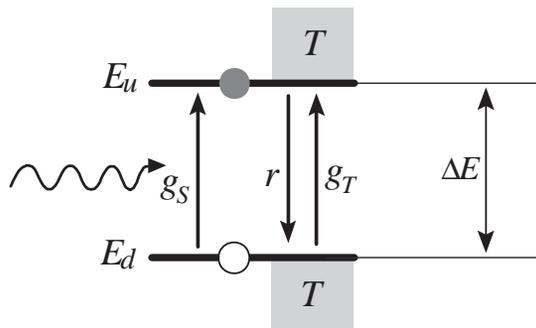


Fig. 9.12 Cellule à deux niveaux.

Appelons p la probabilité d'occupation de u par un électron, $1 - p$ la probabilité complémentaire d'occupation par un trou, q la probabilité d'occupation de d par un trou et $1 - q$ la probabilité complémentaire d'occupation par un électron, ces quatre définitions sont résumées sur la figure 9.13.



Fig. 9.13 Probabilités de peuplement.

Les taux de transitions entre ces deux niveaux sont respectivement r pour la désexcitation spontanée, $u \rightarrow d$, g_1 pour l'excitation thermique, et g_2 pour l'excitation lumineuse $d \rightarrow u$:

$$\text{Relaxation spontanée} \quad : \quad r \text{ [s}^{-1}\text{]} = \frac{pq}{\tau}, \tag{9.30}$$

$$\text{Excitation thermique} : g_T [\text{s}^{-1}] = g_0 (1-p)(1-q) , \quad (9.31)$$

$$\text{Excitation lumineuse} : g_S [\text{s}^{-1}] = \nu (1-p)(1-q) , \quad (9.32)$$

où τ est la durée de vie du peuplement du niveau supérieur. À l'équilibre thermique, dans l'obscurité $\nu = 0$, le régime stationnaire se traduit par l'égalité des taux d'excitation et de désexcitation $g_T = r$: $g_0(1-p_0)(1-q_0) = p_0q_0/\tau$. Or le rapport des probabilités à l'équilibre suit la loi de Boltzmann (2.40):

$$\text{Obscurité} : \frac{p_0q_0}{(1-p_0)(1-q_0)} = \frac{\exp -\frac{E_u}{k_B T}}{\exp -\frac{E_d}{k_B T}} = \exp -\frac{\Delta E}{k_B T} . \quad (9.33)$$

La durée de vie sur le niveau supérieur peut donc être exprimée en fonction de g_0 suivant la relation du bilan détaillé (3.17): $g_0\tau = \exp -\Delta E/k_B T$.

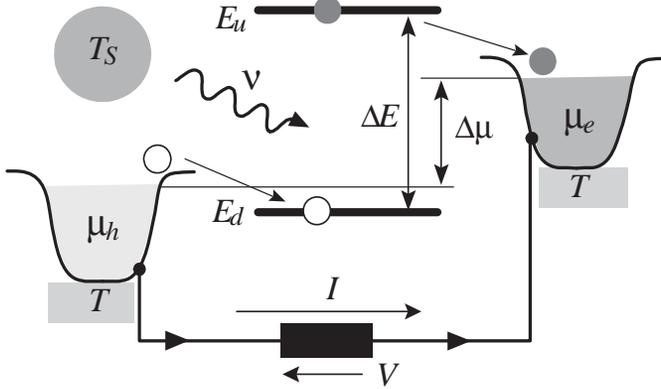


Fig. 9.14 Diagramme énergétique du couplage d'un système à deux niveaux, E_u et E_d , à deux réservoirs d'électron et de trous de potentiels chimiques μ_e et μ_h .

Considérons le dispositif représenté sur la figure 9.14, le niveau bas étant à présent couplé à un réservoir de trous de potentiel chimique μ_h et le niveau haut à un réservoir d'électrons de potentiel chimique $\mu_e = \mu_h + \Delta\mu$, il est alors possible d'entretenir un courant électrique sous éclairnement, $I = e(g_T + g_S - r)$, si un circuit extérieur relie les deux réservoirs; circuit permettant ainsi l'extraction de travail de ce système de conversion de l'énergie du rayonnement,

$$I = e(\nu + g_0)(1-p)(1-q) - e\frac{pq}{\tau} . \quad (9.34)$$

Au voisinage de l'équilibre, le facteur d'occupation (2.65) permet d'évaluer les populations haute $p = P_{\mu_e}(E_u, 1)$ et basse $q = P_{\mu_h}(E_d, 0)$:

$$p = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_u - \mu_e}{k_B T}} = \frac{1-p}{\exp \frac{E_u - \mu_e}{k_B T}} , \quad (9.35)$$

$$q = \frac{\exp \frac{E_d - \mu_h}{k_B T}}{1 + \exp \frac{E_d - \mu_h}{k_B T}} = (1 - q) \exp \frac{E_d - \mu_h}{k_B T} . \quad (9.36)$$

Introduisons la chute de potentiel chimique $\Delta\mu$ entre les deux réservoirs ainsi que le gap ΔE entre les deux niveaux assurant le pompage par absorption de photons au taux ν :

$$I = e(1 - p)(1 - q) \left[\nu - \frac{1}{\tau} \exp - \frac{\Delta E}{k_B T} \left(\exp \frac{\Delta\mu}{k_B T} - 1 \right) \right] . \quad (9.37)$$

Sous l'hypothèse d'un régime stationnaire voisin de l'équilibre, p et q restent petits devant l'unité, ainsi :

$$I \approx e \left[\nu - \frac{1}{\tau} \exp - \frac{\Delta E}{k_B T} \left(\exp \frac{\Delta\mu}{k_B T} - 1 \right) \right] . \quad (9.38)$$

Sous illumination, $\nu \neq 0$, et en circuit ouvert, $I = 0$, les réservoirs d'électrons et de trous présentent une différence de potentiel électrique $eV|_{I=0}$ égale à leur différence de potentiel chimique $\Delta\mu$, assurant ainsi l'égalité des potentiels électrochimiques au sein du système.

La différence d'énergie ΔE (\sim eV) étant supposée plus grande que l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ ($< 10^{-1}$ eV), la différence de potentiel en circuit ouvert est donc approximativement égale au gap corrigé d'un facteur entropique $\log(\tau\nu)$ traduisant l'absorption et la réémission,

$$V|_{I=0} = \frac{k_B T}{e} \log \left(1 + \tau\nu \exp \frac{\Delta E}{k_B T} \right) \approx \frac{\Delta E}{e} + \frac{k_B T}{e} \log(\tau\nu) . \quad (9.39)$$

On notera que l'hypothèse de base de ce modèle est l'éclairement faible, c'est-à-dire $\nu\tau \ll 1$, ainsi $\log(\tau\nu)$ est négatif. En circuit ouvert, tous les photons doivent être réémis car le dispositif est passif et renvoie l'intégralité de la puissance qu'il reçoit. Alors que la relation (9.33) traduisait un bilan d'électrons/trous dans l'obscurité, sans échange de photons ; en circuit ouvert, il n'y a pas de circulation d'électrons/trous et il nous faut traduire un bilan d'entropie des photons. Ce bilan nécessite l'introduction d'un facteur d'espace des phases proportionnel au volume accessible aux photons (9.17), ce *volume de détente* n'est autre que l'étendue optique du faisceau absorbé (émis). L'expression de l'entropie lors de l'émission de $dN_e = p_0 q_0 dt / \tau$ photons et de l'absorption de $dN_a = \nu(1 - p_0)(1 - q_0) dt$ photons par unité de temps, en circuit ouvert, conduit à la relation :

$$\frac{\nu}{\mathcal{E}_S} (1 - p_0)(1 - q_0) = \frac{1}{\mathcal{E}_C} \frac{p_0 q_0}{\tau} , \quad (9.40)$$

où nous avons introduit les étendues optiques du faisceau absorbé \mathcal{E}_S et du faisceau réémi \mathcal{E}_C par le convertisseur et pris en compte la relation (9.17) $s \sim \mathcal{E}/N$ qui se traduit par l'égalité $\mathcal{E}_S/dN_a = \mathcal{E}_C/dN_e$ exprimant la nature

isentropique du processus. Les niveaux étant ici thermalisés avec le soleil, les facteurs de Boltzmann doivent être évalués pour cette température suivant :

$$\frac{p_0 q_0}{(1 - p_0)(1 - q_0)} = \frac{\exp - \frac{E_u}{k_B T_S}}{\exp - \frac{E_d}{k_B T_S}} = \exp - \frac{\Delta E}{k_B T_S} . \quad (9.41)$$

La tension en circuit ouvert (9.39) est donc égale à l'énergie de gap ΔE que multiplie le facteur de Carnot, diminué d'un facteur de dilution du rayonnement traduisant la production d'entropie résultant de la détente des photons réémis dans un angle solide plus grand,

$$V|_{I=0} \approx \frac{\Delta E}{e} \left(1 - \frac{T}{T_S} \right) - \frac{k_B T}{e} \log C . \quad (9.42)$$

La valeur de la correction de dilution est comprise entre 0 et 1/4 de volt au voisinage de 300 K, aussi $e V|_{I=0} \approx \Delta E$ constitue une bonne approximation pour des gaps de l'ordre du volt pour $C \ll 46\,200$, $T \ll T_S$ et sous faible éclairement.

9.2.3 Cellule à gap

Une jonction entre semiconducteurs P - N constitue une réalisation du système précédent, la différence de potentiel chimique des porteur de charges, entre les zones où ils sont majoritaires et les zones où ils sont minoritaires, est compensée par un potentiel électrique qui assure l'équilibre.

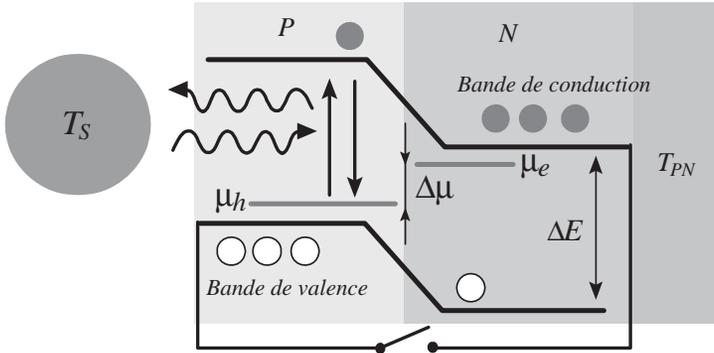


Fig. 9.15 Génération et séparation de charges au sein d'une jonction P - N .

Dans l'obscurité, il n'y a pas de niveaux correspondant à u et d mais simplement le gap ; sous éclairement, les porteurs majoritaires fixent chacun leurs potentiels chimiques et la jonction éclairée peut être analysée comme un convertisseur thermique/chimique.

Considérons, sur la figure 9.15, une jonction P - N en circuit ouvert et sous éclairement. Lorsque un photon est absorbé par transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, au bout de quelques picosecondes il est thermalisé avec le réseau cristallin. La population d'électrons ainsi

généralisés présentant une température imposée T_{PN} et une densité donnée, ces deux paramètres fixent un potentiel chimique de quasi-équilibre μ_e , les trous ainsi généralisés par absorption présentent aussi un potentiel chimique μ_h dans leur zone majoritaire. L'équilibre chimique entre photons (γ), électrons (e) et trous (h), se traduit donc par la relation : $e + h \rightleftharpoons \gamma \rightarrow \mu_\gamma = \mu_e - \mu_h = \Delta\mu$. Si le couplage entre la jonction et le soleil est parfait ($\mathcal{E}_C = \mathcal{E}_S \rightarrow C = 1$), en circuit ouvert, l'égalité des flux de photons de recombinaison et de photons solaires peut être établie sur la base de la relation d'entropie déduite des probabilités d'occupation (2.70) :

$$C = 1 \rightarrow \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta E - \Delta\mu}{k_B T_{PN}}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T_S}\right) + 1} . \quad (9.43)$$

Le terme de gauche correspond au flux de recombinaison au sein de la jonction et celui de droite au flux solaire, on notera que les photons de rayonnement présentent un potentiel chimique nul contrairement aux photons de réactions. Cette identité permet de définir l'efficacité de conversion *thermique/chimique* :

$$\text{Efficacité de conversion thermique/chimique} : \eta \equiv \frac{\Delta\mu}{\Delta E} = 1 - \frac{T_{PN}}{T_S} , \quad (9.44)$$

pour une jonction $P-N$; on retrouve ainsi la relation (9.42) lorsque $C = 1$. Entre deux réservoirs de particules présentant une chute de potentiel chimique, l'efficacité de conversion *chimique/électrique* peut être égale à 1 si les sources d'irréversibilité liées au transport des espèces et à l'activation des passages de barrières est faible, l'analyse de l'efficacité de conversion chimique/électrique est le sujet du chapitre suivant consacré à la conversion électrochimique.

La suite de ce chapitre est consacré à l'analyse des systèmes photovoltaïques à jonction $P-N$; nous allons décrire la structure des cellules classiques puis établir une borne supérieure globale du rendement d'une jonction $P-N$, la *limite de Shockley-Queisser*.

Pour une cellule à jonction $P-N$ silicium typique, représentée sur la figure 9.16, la base P présente une épaisseur w_p de l'ordre de quelques centaines de μm et est dopée au bore à un niveau de l'ordre de $n_A \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$; l'émetteur N , d'une épaisseur w_n de l'ordre de la fraction de μm , est dopé au phosphore à un niveau de l'ordre de $n_D \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$, ces chiffres sont typiques et ne reflètent pas la grande variété de configurations géométriques et de compositions chimiques des jonctions $P-N$ photovoltaïques.

Des contacts métalliques M_e et M_b assurent l'injection et l'extraction des électrons circulant dans le circuit extérieur. Le schéma électrique équivalent est illustré sur la figure 9.16 et comporte un générateur de courant modélisant le photocourant (9.38), la résistance parallèle R_p modélise les courants de fuite par les bords et la résistance série R_s les résistances de contacts M/P et M/N ainsi que les propriétés ohmiques de la base et de l'émetteur. Les valeurs typiques sont supérieures à $10 \text{ k}\Omega$ pour R_p et inférieures à 1Ω pour R_s . Les diodes sont associées aux propriétés rectificatrices d'une jonction $P-N$ et modélisent le courant d'obscurité en polarisation directe.

Le modèle de Shockley, que nous présenterons dans le prochain paragraphe, conduit à une relation courant I tension V de la forme $I(V) = I_S - I_O(V) - I_\Omega$ où I_S est le photocourant, I_O le courant d'obscurité et I_Ω le *courant de fuite* des différentes résistances ohmiques. Compte tenu de la relation d'ordre entre ces différents termes, la caractéristique courant tension simplifiée d'une jonction $P-N$ illuminée est donnée par l'expression : $I(V) = I_S - (\exp eV/k_B T - 1)I_O$. Cette relation sera établie et analysée dans le prochain paragraphe.

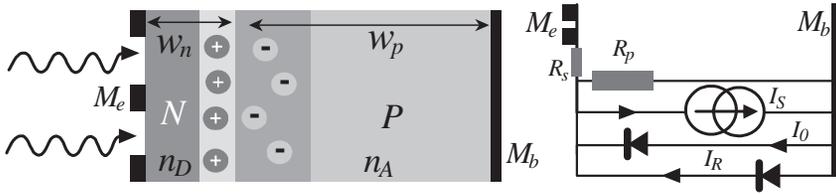


Fig. 9. 16 Modèle de cellule photovoltaïque $P-N$ et circuit équivalent.

La restriction de l'analyse de la conversion photovoltaïque au cas de la jonction $P-N$ ne doit pas occulter le fait qu'actuellement l'essentiel de la puissance (chimique) convertie à partir du rayonnement solaire, ne l'est pas au sein de jonctions $P-N$, mais au sein des structures biologiques assurant la photosynthèse. L'analyse de ces systèmes de conversion relève globalement des modèles chimiques à plusieurs niveaux et les spécificités du transport et des transitions électroniques au sein des macromolécules organiques nécessitent des développements qui ne seront pas abordés dans ce chapitre.

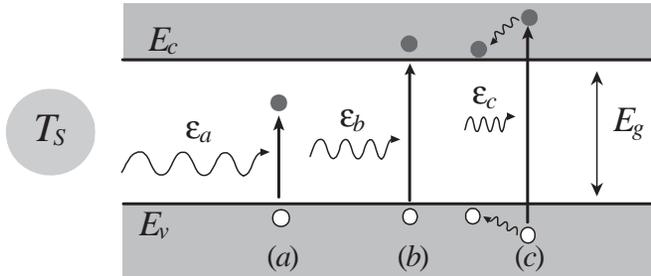


Fig. 9.17 Origine de l'inefficacité d'un système à gap unique illuminé par un spectre de Planck.

Considérons la figure 9.17 où trois types d'interactions photons-électrons/trous (a , b , c) sont illustrés.

- Pour les événements du type (a), l'énergie $\varepsilon_a = \hbar\omega_a$ du photon est inférieure au gap E_g entre la bande de valence et la bande de conduction. Le photon ne peut pas être absorbé car aucune transition ne peut satisfaire le principe de conservation de l'énergie, l'énergie des photons de pulsation inférieure à E_g/\hbar est donc perdue et son inefficacité détériore le rendement.

- Pour les événements du type (b), l'énergie $\varepsilon_b = \hbar\omega_b$ du photon est égale au gap E_g entre la bande de valence et la bande de conduction. Le photon est

absorbé suivant un taux déterminé par l'élément de matrice de couplage dipolaire entre les trous de valence et les électrons de conduction ; une épaisseur suffisante de l'émetteur P garantit l'absorption.

- Pour les événements du type (c), l'énergie $\varepsilon_c = \hbar\omega_c$ du photon est supérieure au gap E_g entre la bande de valence et la bande de conduction. Le photon peut être absorbé et une épaisseur de base supérieure à α^{-1} garantit l'absorption ; mais, une fraction significative de l'énergie est perdue car les électrons et trous ainsi générés relaxent vers les niveaux E_c et E_v et ce processus de thermalisation génère des phonons dont l'énergie est perdue, cette inefficacité détériore le rendement car seulement l'énergie chimique $E_g < \varepsilon_c$ est disponible.

Si nous négligeons toutes les autres sources d'inefficacité, c'est-à-dire d'irréversibilité, le rendement limite de Shockley-Queisser η_{SQ} de la cellule peut alors être défini suivant la relation :

$$\eta_{SQ} \equiv \frac{\sum 0 \times (a) + E_g \times (b) + E_g \times (c)}{\sum \varepsilon_a \times (a) + \varepsilon_b \times (b) + \varepsilon_c \times (c)} = \frac{\int_{E_g}^{+\infty} \frac{E_g \varepsilon^2}{\exp \frac{\varepsilon}{k_B T_S} - 1} d\varepsilon}{\int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^3}{\exp \frac{\varepsilon}{k_B T_S} - 1} d\varepsilon} . \quad (9.45)$$

Cette définition du rendement de Shockley-Queisser constitue une borne supérieure d'efficacité qui peut être violée si un niveau intermédiaire, au milieu du gap, est ajouté au dispositif ; les possibilités de dépasser cette borne supérieure sont l'objet de nombreux programmes de recherche.

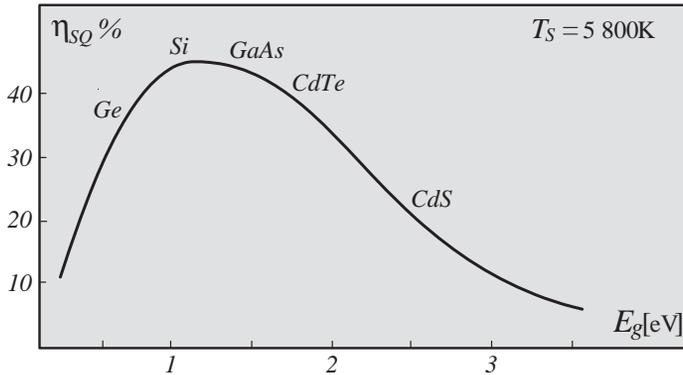


Fig. 9. 18 Rendement limite de Shockley-Queisser pour les systèmes à gap unique.

Le calcul de la limite de Shockley-Queisser se ramène à l'évaluation d'une intégrale dépendant de sa borne inférieure.

$$\eta_{SQ} \left(\frac{E_g}{k_B T_S} \right) = \frac{\frac{E_g}{k_B T_S} \int_{\frac{E_g}{k_B T_S}}^{+\infty} \frac{x^2}{\exp x - 1} dx}{\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{\exp x - 1} dx} = \frac{15}{\pi^4} \frac{E_g}{k_B T_S} \int_{\frac{E_g}{k_B T_S}}^{+\infty} \frac{x^2}{\exp x - 1} dx \quad (9.46)$$

La fonction $15x \int_x^{+\infty} y^2 (\exp y - 1)^{-1} dy / \pi^4$ ainsi identifiée est représentée sur la figure 9.18 pour $T_S = 5\,800$ K, où nous avons placé les gaps des principaux matériaux simples d'intérêt photovoltaïque, arséniure de gallium (*GaAs*), tellure de cadmium (*CdTe*), sulfure de cadmium (*CdS*), germanium (*Ge*) et silicium (*Si*). La fonction η_{SQ} présente un maximum pour $E_g = 1,14$ eV.

9.3 Jonction P-N photovoltaïque

9.3.1 Jonction P-N à l'équilibre

Nous avons étudié, dans le chapitre consacré à la conversion thermoélectrique, la densité volumique d'électrons n_e au sein de la bande de conduction dans un semiconducteur intrinsèque et la densité volumique de trous n_h dans la bande de valence. Un modèle simple, proposant l'intégration sur une densité d'états parabolique (2.74) de la limite classique de la distribution de Fermi (2.65), conduit à l'identification des *densités effectives* n_{ce} et n_{ch} (8.5) et (8.7),

$$\frac{n_{ce/ch}}{[\text{cm}^{-3}]} \equiv 2 \left(\frac{m_{e/h}^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sim \frac{10^{20}}{4} \left(\frac{m_{e/h}^*}{m_e} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{T}{300\text{K}} \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (9.47)$$

Ces densités effectives permettent d'exprimer les *densités intrinsèques*, n_e et n_h (8.6) et (8.8), à travers la prise en compte du facteur de Gibbs (2.48) décrivant l'incertitude liée aux couplages avec un réservoir de particules de potentiel chimique μ et un réservoir de chaleur de température T ,

$$n_e = n_{ce}(T) \exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T}\right), \quad (9.48)$$

$$n_h = n_{ch}(T) \exp\left(\frac{E_v - \mu}{k_B T}\right), \quad (9.49)$$

où E_v et E_c sont, respectivement, l'énergie haute de la bande de valence et l'énergie basse de la bande de conduction des porteurs de charges au sein du semiconducteur intrinsèque. La situation est quantitativement et qualitativement différente pour un semiconducteur dopé, ce sont les porteurs majoritaires qui fixent le potentiel chimique E_F suivant les relations (8.15),

$$\text{Majoritaires } N : n_e = n_D = n_{ce} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right), \quad (9.50)$$

$$\text{Majoritaires } P : n_h = n_A = n_{ch} \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right). \quad (9.51)$$

Les porteurs minoritaires s'adaptent au dopage majoritaire suivant les lois d'actions de masses $n_h n_D = n_{ce} n_{ch} \exp(-E_g / k_B T)$ et $n_e n_A = n_{ce} n_{ch}$

$\exp(-E_g / k_B T)$:

$$\text{Minoritaires } N : n_h = \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_D} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right), \quad (9.52)$$

$$\text{Minoritaires } P : n_e = \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_A} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right). \quad (9.53)$$

Ces résultats sont illustrés sur la figure 9.19, et résumés dans le tableau (9.54), où le niveau de Fermi E_F (8.16), c'est-à-dire le potentiel chimique, est exprimé en fonction du dopage.

	n_e	n_h	E_F	
<i>N</i>	n_D	$n_{ce}n_{ch}/n_D$	$E_F = E_c - k_B T \log \frac{n_{ce}}{n_D}$	(9.54)
<i>P</i>	$n_{ce}n_{ch}/n_A$	n_A	$E_F = E_v + k_B T \log \frac{n_{ch}}{n_A}$	

E_c , E_v , n_{ce} et n_{ch} sont des données structurales du semiconducteur intrinsèque et n_D et n_A des densités contrôlables pour ajuster le niveau de Fermi E_F et choisir le mode de conduction.

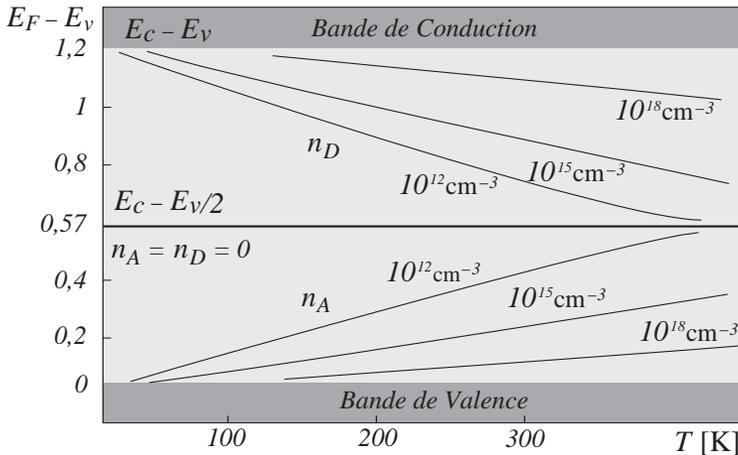


Fig. 9.19 Position du niveau de Fermi en fonctions du dopage et de la température.

Le diagramme 9.19 présente l'évolution de la position du niveau de Fermi en fonction de la densité d'atomes d'impuretés, n_A et n_D , et de la température T , pour le silicium dopé *N* et le silicium dopé *P*.

Considérons, sur la figure 9.20, la jonction entre un échantillon dopé *P* et un échantillon dopé *N*. Il convient de distinguer quatre régions au sein de cette jonction ainsi assemblée suivant la direction x :

- la région $x \leq -x_n$ présente les propriétés d'un semiconducteur *N* et demeure imperturbée par les phénomènes de retour à l'équilibre électrochimique au niveau de la jonction $x \sim 0$;

- la région $-x_n < x < 0$ constitue la région de déplétion coté N ;
- et $0 \leq x < x_p$, la région de déplétion coté P ;
- enfin le semiconducteur P non perturbé dans la région $x \geq x_p$.

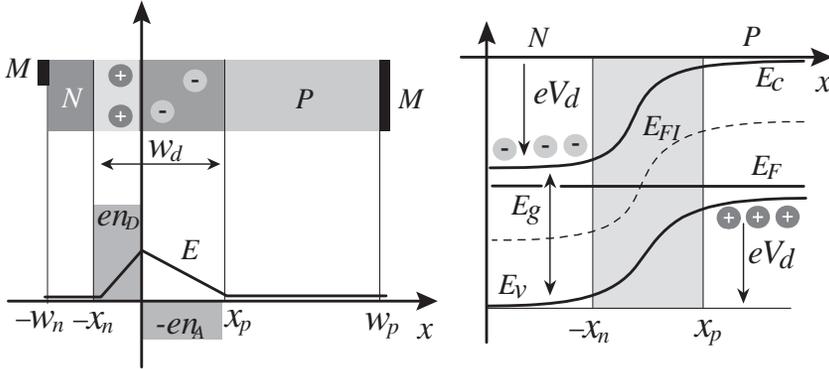


Fig. 9.20 Charge d'espace et niveau de Fermi pour une jonction P - N à l'équilibre dans l'obscurité en fonction de x .

La zone dite de *déplétion*, $-x_n < x < x_p$, est fortement perturbée car les porteurs majoritaires de part et d'autre de la jonction métallurgique $x = 0$ sont en présence d'un fort gradient de densité qui génère un flux diffusif de porteurs majoritaires conformément à la loi de Fick (1.61), (1.46), (4.2). Ainsi, sous l'hypothèse réaliste d'une déplétion totale, une densité de charges de l'ordre de en_D charges positives fixes, associée aux atomes donneurs, s'établit dans la zone $-x_n < x < 0$ et une densité de charges de l'ordre de $-en_A$ charges négatives fixes, associée aux atomes accepteurs, s'établit dans la zone $0 \leq x < x_p$. Le tableau (9.55) et la figure 9.20 résument les données de ce modèle classique de la jonction P - N .

x	$x \leq -x_n$	$-x_n < x < 0$	$0 \leq x < x_p$	$x \geq x_p$	(9.55)
$\rho(x)$	0	en_D	$-en_A$	0	

La zone de déplétion est donc aussi une zone de charge d'espace $\rho(x)$ qui développe un potentiel de double couche $\phi(x)$ solution de l'équation de Poisson (9.56) :

$$\text{Équation de Poisson : } \frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (9.56)$$

où la permittivité relative ϵ_r est de l'ordre de 11 pour le silicium.

Le flux associé à la loi de Fick s'interrompt lorsque le champ électrique $-\nabla \phi$ ainsi créé génère un contre-flux conforme à la loi d'Ohm (1.63), (4.1) égal en amplitude et de signe opposé au flux de diffusion, l'équilibre *diffusion/mobilité* permet d'assurer l'équilibre électrochimique qui est ainsi obtenu par compensation d'un déséquilibre chimique par un déséquilibre électrique.

L'épaisseur de la zone de déplétion, qui est la zone active de séparation de charges dans un convertisseur, peut être calculée en résolvant l'équation de Poisson (9.56).

Le contact arrière P est supposé maintenu à un potentiel de référence nul. Introduisons le potentiel électrique V_d de la région N par rapport à la région P , on notera l'habituelle différence entre potentiel électrique et énergie potentielle pour les électrons du fait du signe négatif de la charge. L'intégration de l'équation de Poisson (9.56) est immédiate (9.57) sous l'hypothèse de déplétion totale.

$$\begin{array}{ccccc} x & x \leq -x_n & -x_n \leq x \leq 0 & 0 \leq x \leq x_p & x \geq x_p \\ \phi(x) & V_d & V_d - \frac{en_D}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}(x+x_n)^2 & \frac{en_A}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}(x-x_p)^2 & 0 \end{array} \quad (9.57)$$

La continuité du potentiel ϕ dans chaque région P et N est assurée, mais nous n'avons pas exprimé la continuité en $x = 0$. La continuité du potentiel ϕ en $x = 0$ et la continuité du champ électrique conduisent aux expressions :

$$\phi(x=0^-) = \phi(x=0^+) \rightarrow V_d - \frac{en_D}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}x_n^2 = \frac{en_A}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}x_p^2, \quad (9.58)$$

$$\nabla\phi(x=0^-) = \nabla\phi(x=0^+) \rightarrow x_n n_D = n_A x_p, \quad (9.59)$$

qui permettent d'exprimer deux relations entre les deux inconnues x_n et x_p . La largeur w_d de la zone de déplétion peut ainsi être évaluée :

$$w_d \equiv x_n + x_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{e} \frac{n_A + n_D}{n_A n_D} V_d} \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r V_d}{en_A}}, \quad (9.60)$$

où nous avons utilisé l'approximation $n_D \gg n_A$ pertinente pour les cellules photovoltaïques, car la base P est beaucoup moins dopée que l'émetteur N et la zone de charge d'espace est essentiellement localisée dans la base P .

Ce résultat (9.60) est incomplet car la tension d'équilibre, ou *tension de diffusion*, V_d , reste inconnue et sa valeur ne peut pas être déduite des paramètres structuraux, mais doit être évaluée sur la base des propriétés dynamiques de transport. En effet, cette tension assure un équilibre entre courant de diffusion et courant de mobilité au sein de la zone de déplétion et son expression est donc nécessairement fonction des coefficients de transport.

Les propriétés de mobilité, (1.63) et (4.1), des semiconducteurs présentent une dispersion s'étendant sur deux ordres de grandeurs, les trous étant toujours moins mobiles que les électrons. Le tableau (9.61) illustre les valeurs caractéristiques de mobilités pour les matériaux simples d'intérêt photovoltaïque, arséniure de gallium ($GaAs$), tellure de cadmium ($CdTe$) et silicium.

		Si	$GaAs$	$CdTe$	
μ_e	$[\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$	1 500	8 500	700	(9.61)
μ_h	$[\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$	600	400	65	

Dans l'obscurité, en l'absence de génération par absorption de photons, ce sont les phonons qui assurent un équilibre entre génération et recombinaison

thermiques, mais la zone de déplétion est déplétée de porteurs de charges mobiles comme son nom l'indique. Le modèle standard décrivant la dynamique des porteurs de charges (mobilité et diffusion, génération et recombinaison) peut être restreint à une analyse du transport sans sources. Introduisons la mobilité μ , (1.63) et (4.1), et la diffusion D , (1.61), (1.46) et (4.2) ; l'expression du courant J en fonction de la densité n et du champ électrique E est donnée par un simple flux de type Fokker-Planck (1.55) : $J = -eDdn/dx - e\mu nE$ pour chaque espèce. L'équilibre entre transport diffusif et flux ohmique est traduit par :

$$-\mu_e n_e E - D_e \frac{dn_e}{dx} = 0 \rightarrow eE = -k_B T \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dx}, \quad (9.62)$$

$$\mu_h n_h E - D_h \frac{dn_h}{dx} = 0 \rightarrow eE = k_B T \frac{1}{n_h} \frac{dn_h}{dx}, \quad (9.63)$$

où nous avons utilisé la relation d'Einstein, (3.48) et (4.40), entre mobilité μ et diffusion D : $D = k_B T \mu / e$. La chute de potentiel V_d entre l'entrée et la sortie de la zone de déplétion est égale à la circulation du champ,

$$\frac{eV_d}{k_B T} = \int_{-x_n}^{x_p} \frac{eE}{k_B T} dx = - \int_{-x_n}^{x_p} d \log n_e = \log \frac{n_e(-x_n)}{n_e(x_p)}, \quad (9.64)$$

$$\frac{eV_d}{k_B T} = \int_{-x_n}^{x_p} \frac{eE}{k_B T} dx = \int_{-x_n}^{x_p} d \log n_h = \log \frac{n_h(x_p)}{n_h(-x_n)}. \quad (9.65)$$

Ces deux résultats convergent car, dans la zone N (9.54) : $n_e(-x_n) = n_D$ et $n_h(-x_n) = n_{ce} n_{ch} / n_D$, et dans la zone P (9.54) : $n_h(x_p) = n_A$ et $n_e(x_p) = n_{ce} n_{ch} / n_A$, ainsi :

$$\text{Tension de diffusion : } V_d = \frac{k_B T}{e} \log \frac{n_A n_D}{n_{ce} n_{ch}}. \quad (9.66)$$

La chute de potentiel V_d assurant, **à l'équilibre et dans l'obscurité**, la compensation des courants de diffusion par des courants de mobilité, et sous illumination, la séparation des charges photogénérées au niveau de la jonction, est donc un paramètre ajustable à travers le dopage de la base P et de l'émetteur N .

9.3.2 Jonction P - N illuminée

La physique de la jonction éclairée peut être développée sur la base d'un modèle stationnaire *mobilité/diffusion*, pour les électrons et les trous, complété par des termes sources de *génération* $g(x)$ et des termes pertes associés à la *recombinaison*. Ainsi pour chaque type de porteurs de charges :

$$\text{Obscurité : } \nabla \cdot \mathbf{J} = \underbrace{-D \frac{d^2 n}{dx^2}}_{\text{Diffusion}} + e \underbrace{\mu \frac{dnE}{dx}}_{\text{Mobilité}} = 0,$$

$$\text{Éclairement} : \nabla \cdot \mathbf{J} = -D \frac{d^2 n}{dx^2} + e\mu \frac{dnE}{dx} = \underbrace{g(x)}_{\text{Génération}} - \underbrace{\frac{n}{\tau(x)}}_{\text{Recombinaison}} \quad (9.67)$$

Le terme de génération de paires électron/trou $g(x)$ est associé à l'absorption des photons solaires et l'outil d'étude de cette probabilité d'absorption, par unité de volume et unité de temps, est donné par la règle d'or de Fermi exprimant la probabilité de transition entre deux états sous l'effet d'une perturbation monochromatique.

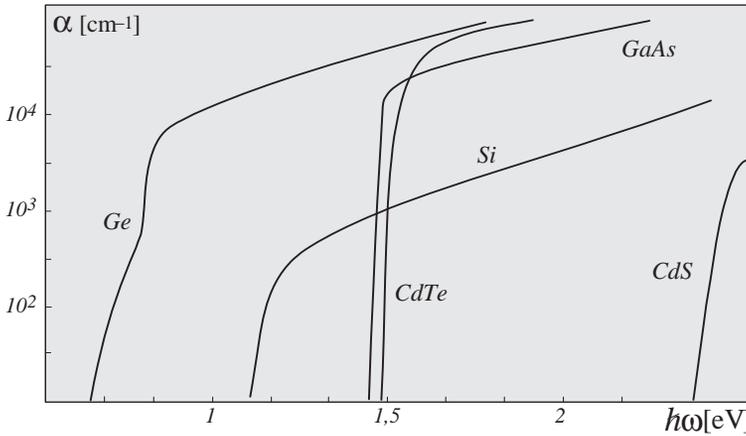


Fig. 9.21 Coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ du photon.

L'expression de α doit être adaptée au cas de deux continums d'états, conduction et valence, séparés par un gap E_g et doit prendre en compte les aspects optique et quantique de l'interaction.

- L'épaisseur finie suivant la direction d'exposition de la cellule, le rayonnement suit alors une loi d'absorption linéaire et le taux de génération décroît donc exponentiellement avec la profondeur de pénétration du rayonnement : $g(x) \sim \exp -\alpha(\omega)x$. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ prend en compte l'ensemble des processus d'interaction *photon/matière* et la figure 9.21 résume les données relatives aux principaux matériaux simples d'intérêt photovoltaïque, arséniure de gallium (*GaAs*), tellure de cadmium (*CdTe*), sulfure de cadmium (*CdS*), germanium et silicium. On notera que la relation $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ des photons présente un seuil au niveau de l'énergie E_g conformément aux règles de transitions quantiques.

- Le transfert d'impulsion associé au transfert d'énergie entre électron/trou et photon, le bilan d'impulsion devant considérer les transitions directes (*GaAs*, *CdTe*...), $\gamma \rightarrow e + h$ et les transitions indirectes (*Ge*, *Si*...) où la relation énergie-impulsion des électrons et trous implique l'émission/absorption d'un phonon pour satisfaire simultanément les conservations de l'énergie et de l'impulsion, $\gamma \rightarrow e + h + \text{phonon}$. La nécessité d'une troisième particule dans le processus indirect réduit la probabilité d'absorption près du seuil et se traduit

par un front d'absorption moins raide que dans le cas des transitions directes. Au voisinage du seuil, le comportement du coefficient d'absorption pour une transition directe est donné par une relation du type $\alpha \sim \sqrt{\hbar\omega - E_g}$ et pour les transitions indirectes $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g \pm \hbar\Omega)^2$ où Ω est la pulsation du phonon mis en jeu pour assurer les conservations simultanées de l'impulsion et de l'énergie.

- Le phénomène de réflexion, associé à une différence d'indice, entre le front exposé de la cellule et l'atmosphère environnante, peut être contrôlé par une adaptation d'impédance optique, et le reliquat de réflexion, de nature essentiellement optique, complète le bilan global d'absorption des photons. Dans cette présentation basée sur le modèle (9.67), nous considérerons $g(x)$ comme une donnée de base du modèle de conversion.

Le terme de durée de vie finie $-n/\tau(x)$ dans (9.67) modélise les phénomènes de recombinaison divers et variés. La recombinaison radiative, source de la luminescence de la cellule, constitue un mécanisme intimement lié à l'absorption à travers le principe de réciprocité émission/absorption traduit par les relations d'Einstein. Au-delà de ce mécanisme, trois grandes classes de processus doivent être considérées. La recombinaison Auger, où un électron libère son énergie en excès du gap E_g à travers l'excitation d'un trou dans la bande de valence ou d'un électron dans la bande de conduction. La recombinaison indirecte où l'électron est capturé par un centre, *un piège*, qui est, soit un défaut, soit une impureté, et dont le niveau d'énergie se situe entre la bande de valence et la bande de conduction. C'est le mécanisme dominant à température ambiante. Les défauts sont particulièrement présents aux niveaux des surfaces libres et interfaces d'un semiconducteur et l'on parle alors de *recombinaison en surface*, c'est ce dernier mécanisme de relaxation qui détermine les conditions aux limites associées aux équations du transport des charges sous illumination (9.67). Nous n'étudierons pas en détail l'ensemble de ces mécanismes, ils sont bien documentés expérimentalement et théoriquement et nous considérerons une durée de vie phénoménologique τ des paires électron/trou hors équilibre, ce processus de relaxation étant dominant car la longueur de diffusion $\sqrt{D\tau}$ est comprise entre quelques microns et la centaine de microns en fonction du niveau de dopage des zones P et N et ce sont précisément les ordres de grandeurs des dimensions de l'émetteur et de la base.

Considérons, sur la figure 9.22, le processus de génération de paires électron/trou par absorption d'un flux de photons. Le processus d'absorption est supposé instantané et le spectre d'énergie des électrons et trous reflète la distribution thermique ($T = 5\ 800$ K) des énergies de photons.

Sur une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde, c'est-à-dire sur la durée d'une centaine de collisions électrons/phonons et trous/phonons, les électrons se mettent à l'équilibre entre eux et avec le réseau et les trous se mettent à l'équilibre entre eux et avec le réseau. Leur énergie d'agitation thermique est de l'ordre de $1/40$ eV et ils se distribuent en énergie suivant les

relations (9.51) et (9.50) :

$$\text{Majoritaires } N : n_e = n_{ce} \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_c}{k_B T}\right), \quad (9.68)$$

$$\text{Majoritaires } P : n_h = n_{ch} \exp\left(\frac{E_v - E_{Fp}}{k_B T}\right), \quad (9.69)$$

dans les bandes de conduction et de valence. On peut alors considérer deux niveaux de Fermi, E_{Fn} et E_{Fp} , différents dans l'émetteur et la base (figure 9.22), résultant d'une situation de non-équilibre stationnaire entretenue par une génération électrons/trous stationnaire.

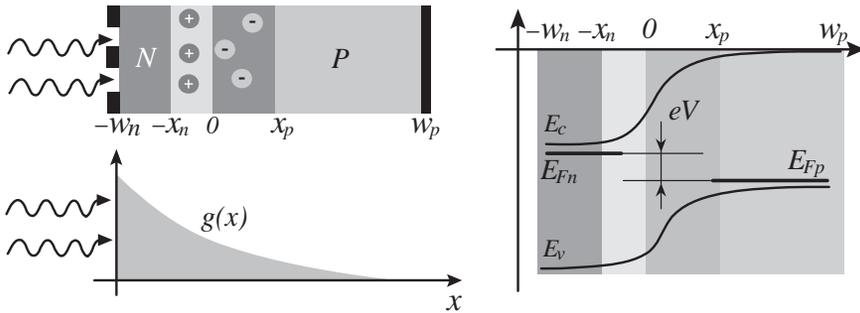


Fig. 9.22 Niveaux de Fermi pour une jonction P-N illuminée.

Aux bornes de la cellule apparaît donc une différence de potentiel $eV \sim E_{Fn} - E_{Fp}$. Ce schéma de conversion chimique/électrique est semblable au schéma des générateurs électrochimiques où la différence de potentiel chimique entre anode et cathode est entretenue par les réactions redox, les relations précédentes, (9.68) et (9.69), sous formes logarithmiques, étant alors appelées relations de Nernst (10.11).

9.3.3 Relation de Shockley

Le calcul de la relation courant/tension se mène en deux temps, nous évaluons d'abord les densités de minoritaires en bord de zone de déplétion et nous considérons ensuite les courants de diffusion associés à ces porteurs minoritaires.

Si une tension externe V est appliquée à une jonction P-N, la chute de tension se concentre dans la zone de déplétion car les porteurs de charges dans cette région sont des ions immobiles A^- et D^+ et cette zone est donc de nature diélectrique et faiblement conductrice, mais permet le passage d'un courant si des charges mobiles sont injectées/extraites en $-x_n$ ou x_p . Les relations (9.64) et (9.65) expriment les densités de porteurs majoritaires en bord de zone de déplétion lorsque $V = 0$:

$$n_e(-x_n, V = 0) = \frac{n_{ce} n_{ch}}{n_A} \exp\left(\frac{eV_d}{k_B T}\right), \quad (9.70)$$

$$n_h(x_p, V=0) = \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_D} \exp \frac{eV_d}{k_B T}. \quad (9.71)$$

Sous l'hypothèse d'une simple superposition du champ de diffusion et du champ appliqué, $V_d - V = \int E dx$, le calcul de la densité de porteurs de charges mobiles, en limite de zone de déplétion, sous une polarisation passante ou blocante V , est semblable au calcul développé pour les relations (9.64) et (9.65), ainsi nous établissons les densités de porteurs minoritaires, en bord de zone de déplétion, sous polarisation V dans l'obscurité :

$$n_e(x_p, V) = n_e(-x_n, V) \exp \frac{V - V_d}{k_B T} \approx \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_A} \exp \frac{V}{k_B T}, \quad (9.72)$$

$$n_h(-x_n, V) = n_h(x_p, V) \exp \frac{V - V_d}{k_B T} \approx \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_D} \exp \frac{V}{k_B T}, \quad (9.73)$$

où nous avons supposé que la densité de porteurs majoritaires est faiblement perturbée. Introduisons n et p , les différences entre les densités de porteurs en circuit ouvert et en circuit fermé, dans l'obscurité, en bord de zone de déplétion :

$$n(x_p) \equiv n_e(x_p, V) - \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_A} = \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_A} \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right), \quad (9.74)$$

$$p(-x_n) \equiv n_h(-x_n, V) - \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_D} = \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_D} \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right). \quad (9.75)$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, le calcul du courant total peut être simplifié en remarquant que la zone de déplétion concentre l'essentiel de la chute de tension appliquée, car c'est une zone diélectrique entre deux tranches conductrices. Les courants dans la base P et l'émetteur N , en dehors de la zone de déplétion, sont donc principalement de nature diffusive. Pour une population donnée, les courants minoritaires doivent se raccorder aux courants majoritaires à la traversée de la zone de charge d'espace. Calculons les courants minoritaires $J_e(x_p)$ et $J_h(-x_n)$ pour un potentiel V en négligeant l'impact de la production et de la recombinaison de charges. Pour modéliser le raccord, nous ferons l'hypothèse d'absence de gains et pertes dans la zone de déplétion : $J_e(x_p) \approx J_e(-x_n)$ et $J_h(-x_n) \approx J_h(x_p)$, ainsi la somme des courants $J(x)$ s'exprime suivant les relations de continuité du courant :

$$J \equiv J_e(x_p) + J_h(x_p) = J_e(-x_n) + J_h(-x_n) \quad (9.76)$$

$$\approx J_e(x_p) + J_h(-x_n) = -eD_e \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x_p} + D_h \left. \frac{dp}{dx} \right|_{-x_n}. \quad (9.77)$$

Au sein des zones neutres, sous tension V , dans l'obscurité, transport et recombinaison s'équilibrent suivant les bilans :

$$P : D_e \frac{d^2 n}{dx^2} = \frac{n}{\tau_e} \rightarrow n(x \geq x_p) = n(x_p) \exp -\frac{x - x_p}{\sqrt{D_e \tau_e}}, \quad (9.78)$$

$$N : D_h \frac{d^2 p}{dx^2} = \frac{p}{\tau_h} \rightarrow p(x \leq -x_n) = p(-x_n) \exp \frac{x + x_n}{\sqrt{D_h \tau_h}}. \quad (9.79)$$

Ainsi, les courants minoritaires de diffusion, en bord de zone de déplétion, $J_e(x_p)$ et $J_h(-x_n)$, sont égaux à :

$$\begin{aligned} P & : J_e = -eD_e \frac{dn}{dx} \rightarrow J_e(x_p) = e\sqrt{\frac{D_e}{\tau_e}} \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_A} \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right), \\ N & : J_h = eD_h \frac{dp}{dx} \rightarrow J_h(-x_n) = e\sqrt{\frac{D_h}{\tau_h}} \frac{n_{ce}n_{ch}}{n_D} \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right). \end{aligned}$$

La somme de ces courants est égale au courant traversant la jonction et la relation courant J tension V :

$$J(V) = J_O \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right), \quad (9.80)$$

constitue la *Relation de Shockley*, le courant d'obscurité J_O est défini par :

$$\text{Courant d'obscurité: } J_O \equiv en_{ce}n_{ch} \left(\frac{\sqrt{D_e/\tau_e}}{n_A} + \frac{\sqrt{D_h/\tau_h}}{n_D} \right). \quad (9.81)$$

Une étude plus précise montrerait que les recombinaisons dans la zone de déplétion sont aussi la source d'un courant négligé sous l'hypothèse $J_e(x_p) \approx J_e(-x_n)$ et $J_h(-x_n) \approx J_h(x_p)$. La prise en compte de ce courant conduit à la relation :

$$J = J_O \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right) + J_R \left(\exp \frac{eV}{2k_B T} - 1 \right), \quad (9.82)$$

où J_R est le courant de recombinaison. Pour une cellule au silicium typique, les paramètres de l'émetteur N sont : $n_D = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $D_h = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau_h = 10^{-8} \text{ s}$ et les paramètres typiques de la base P : $n_A = 1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $D_e = 20 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau_e = 10^{-5} \text{ s}$, ainsi le courant d'obscurité de l'émetteur est de l'ordre de $4 \times 10^{-15} \text{ A/cm}^2$ et celui de la base de l'ordre de $4 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ et un calcul du courant de recombinaison dans la base donne une valeur de $4 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ lorsque $V = 0$ ce qui semblerait indiquer la non-pertinence des hypothèses de travail, mais le facteur exponentiel du courant de Shockley croît plus vite que celui du courant J_R et pour les tensions de fonctionnement des cellules photovoltaïques l'approximation de Shockley $J_e(x_p) \approx J_e(-x_n)$ et $J_h(-x_n) \approx J_h(x_p)$ est donc recevable.

Abordons à présent le calcul de la relation courant tension sous éclaircissement. La remarque sur la nature conductrice de la base et de l'émetteur, et la nature diélectrique de la zone de déplétion, est toujours pertinente. L'essentiel de la chute de tension est donc localisée au sein de cette zone, et le courant dans la base est de nature diffusive, mais nous devons prendre en compte l'effet des termes sources et pertes associés à l'absorption et à la recombinaison :

$$x \geq x_p \rightarrow -D_e \frac{d^2 n}{dx^2} = -\frac{n}{\tau_e} + g \exp -\alpha x. \quad (9.83)$$

Considérons la base comme s'étendant à l'infini où les densités de porteurs de charges s'annulent, sous ces hypothèses simplificatrices, nous obtenons la solution :

$$\begin{aligned} n(x \geq x_p) &= n(x_p) \exp -\frac{x-x_p}{\sqrt{D_e \tau_e}} + \frac{g \tau_e \exp -\alpha x}{1 - D_e \alpha^2 \tau_e} \\ &= \frac{n_{ce} n_{ch}}{n_A} \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right) \exp -\frac{x-x_p}{\sqrt{D_e \tau_e}} + \frac{g \tau_e \exp -\alpha x}{1 - D_e \alpha^2 \tau_e}. \end{aligned} \quad (9.84)$$

Un modèle plus élaboré d'annulation de la densité par recombinaison en surface à distance finie (w_p) conduirait à substituer des combinaisons de lignes hyperboliques en lieu et place des simples décroissances exponentielles précédentes.

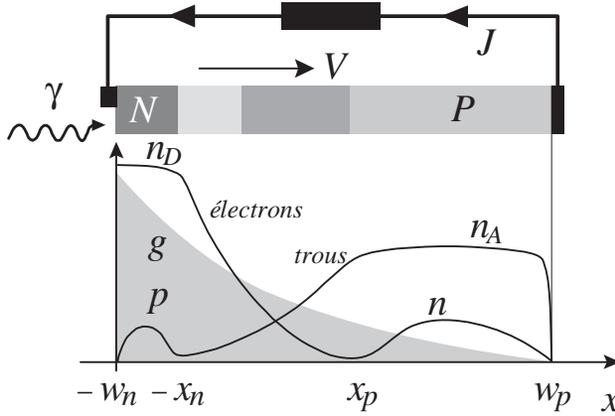


Fig. 9.23 Populations hors équilibre d'électrons e et de trous h , au sein d'une cellule illuminée, en fonction de x .

Une étude complète suivant ces modèles (9.67), *mobilité/diffusion* et *génération/recombinaison*, conduit à l'évaluation des densités de porteurs minoritaires et majoritaires; le résultat final est illustré par la figure 9.23 où les minoritaires et majoritaires, dont les densités sont représentées en échelle logarithmique sur l'ordonnée, restent minoritaires et majoritaires dans leur zones respectives, validant ainsi l'hypothèse, *a priori*, de faible perturbation de l'équilibre. Le rebond des minoritaires dans la base et l'émetteur est essentiellement dû à la photogénération et au temps de traversée de la zone de déplétion.

Les courants d'électrons et de trous sont de nature diffusive en dehors de la zone de déplétion où ils peuvent donc être évalués à partir des expressions des densités n et p . Par exemple, l'expression du courant électronique dans la base, $J_e = -eD_e dn/dx$, issue de (9.84), est donnée par :

$$J_e = g \frac{eD_e \tau_e \alpha \exp -\alpha x}{1 - D_e \alpha^2 \tau_e} + e \sqrt{\frac{D_e}{\tau_e}} \frac{n_{ce} n_{ch}}{n_A} \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right) \exp \frac{x_p - x}{\sqrt{D_e \tau_e}}. \quad (9.85)$$

Le photocourant est décrit par le premier terme proportionnel à g . L'étude complète des densités et courants dans les quatre zones du convertisseur à jonction P-N conduit à la forme générique du courant J en fonction de la tension V illustrée sur la figure 9.24 :

$$\underline{\underline{J(V) = J_S - J_O \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right)}}, \quad (9.86)$$

où J_S est le courant de court-circuit proportionnel à g et J_O le courant d'obscurité dont l'expression est donnée par la relation (9.81).

L'expression approchée du photocourant de court-circuit peut être obtenue en considérant un taux de génération g uniforme et en supposant une densité de porteur résultant du bilan excitation/recombinaison : $g = n/\tau_e$ et $g = p/\tau_h$. Les densités de porteurs ainsi obtenues, $n = g\tau_e$ et $p = g\tau_h$, déterminent le courant à travers la relation classique $J_S \approx en \langle v_e \rangle + ep \langle v_h \rangle$. Le produit de la vitesse moyenne des porteurs de charges par leurs durées de vie n'est autre que le libre parcours moyen, (1.46) et (1.61); ainsi, $\langle v_e \rangle \tau_e = \sqrt{D_e \tau_e}$ et $\langle v_h \rangle \tau_h = \sqrt{D_h \tau_h}$. L'expression finale du photocourant de court-circuit J_S est donc donnée par :

$$\text{Photocourant de court-circuit : } J_S \approx eg \left(\sqrt{D_e \tau_e} + \sqrt{D_h \tau_h} \right). \quad (9.87)$$

Pour un flux lumineux donné, c'est-à-dire un taux de génération g , les relations (9.81) et (9.87) permettent donc de relier les paramètres structuraux du convertisseur P-N ($D_e, \tau_e, n_{ce}, n_{ch}, n_A, n_D, D_h, \tau_h$) aux paramètres électrocinétiques J_S et V_{co} illustrés sur la figure 9.24.

Le point de fonctionnement (J_m, V_m) permettant l'extraction maximum de puissance est identifié par la recherche du maximum du produit JV sur la caractéristique (9.86) :

$$d(VJ) = 0 \rightarrow \frac{V_m}{V_{co}} \approx 1 - \frac{\log \log \frac{J_S}{J_O}}{\log \frac{J_S}{J_O}}, \quad \frac{J_m}{J_S} \approx 1 - \frac{1}{\log \frac{J_S}{J_O}},$$

où nous avons introduit la tension en circuit ouvert V_{co} suivant la définition :

$$J = 0 \rightarrow \frac{eV_{co}}{k_B T} \equiv \log \left(\frac{J_S}{J_O} + 1 \right) \approx \log \frac{J_S}{J_O}. \quad (9.88)$$

La puissance maximum W_m extractible :

$$\frac{W_m}{J_S V_{co}} \equiv \frac{V_m J_m}{J_S V_{co}} \approx 1 - \frac{1 + \log \log \frac{J_S}{J_O}}{\log \frac{J_S}{J_O}}, \quad (9.89)$$

est inférieure au produit $J_S V_{co}$ d'une cellule idéale. Malgré les apparences, la relation (9.39) exprimant la tension en circuit ouvert d'un modèle thermodynamique est similaire à la relation (9.88) dérivée d'un modèle de conduction électronique.

Considérons, sous faible éclairciment, les expressions des courants (9.81) et (9.87) exprimant $J_S \approx eg\sqrt{D_e\tau_e}$ et $J_O \approx en_{ce}n_{ch}\sqrt{D_e/\tau_e}/n_A$ où nous avons restreint l'analyse aux électrons :

$$\frac{J_S}{J_O} \approx \frac{gn_A\tau_e}{n_{ce}n_{ch}} = \frac{g\tau_e}{n_e} \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right),$$

où nous avons utilisé la relation (9.52) pour faire apparaître le gap E_g et simplifier les densités. Introduisons ν_e la fréquence d'excitation, alors l'expression (9.88) devient :

$$g \equiv \nu_e n_e \rightarrow eV_{co} \approx E_g + k_B T \log(\tau_e \nu_e), \quad (9.90)$$

et n'est autre que la relation (9.39). La convergence entre les modèles généraux et les calculs d'électronique des semiconducteurs, confirme la pertinence de ces résultats classiques.

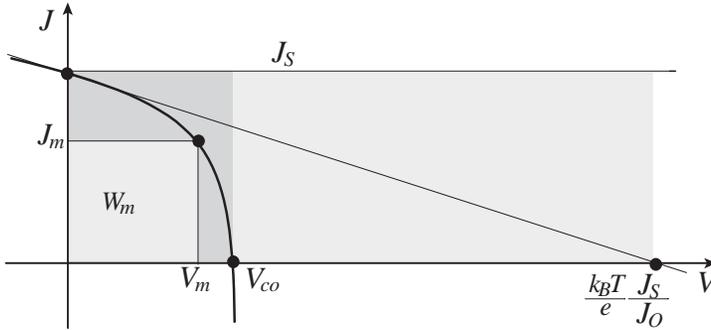


Fig. 9.24 Caractéristique courant/tension $J = J_S - J_O \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right)$ d'une jonction photovoltaïque.

La physique de la conversion photovoltaïque constitue une discipline autonome et active et la compréhension des principes de base que nous venons de décrire a permis d'identifier les directions de recherches actuelles orientées vers l'obtention de rendements se rapprochant des limites théoriques (9.23), (9.29) et (9.46).

Les performances industrielles actuelles, en terme de rendement, se situent entre 17 et 20 % pour le silicium monocristallin, entre 15 et 18 % pour le silicium polycristallin, et entre 9 et 11 % pour le tellure de cadmium et le sulfure de cadmium. Des records d'efficacités de conversion sont annoncés de façon récurrente par les laboratoires, les meilleurs rendements (45 %) sont associés à des structures plus élaborées que les simples jonctions $P-N$; notons, pour conclure, que l'un des procédés de conversion les plus efficaces à ce jour est constitué par la conversion thermique du rayonnement solaire concentré, par exemple, un moteur à cycle Stirling (5.28) au foyer d'un réflecteur parabolique a permis d'atteindre une efficacité de conversion de 31,25 % au Sandia National Laboratories en février 2008.

■ Références bibliographiques

La compréhension des mécanismes physiques au sein des cellules photovoltaïques à semiconducteurs nécessite des connaissances de base sur ces matériaux, on conseillera :

P. KIREEV, *La physique des semiconducteurs*, Mir, Moscou, 1975.

B. SAPOVAL, C. HERMMANN, *Physics of semiconductors*, Springer-Verlag, New York, 1995.

Deux monographies, anciennes, offrent des points de vues originaux en amont de la problématique de la conversion :

A. ROSE, *Concepts in photoconductivity and allied problems*, Interscience Publishers, New York, 1963.

J. TAUC, *Photo and thermoelectric effects in semiconductors*, Pergamon Press, Oxford, 1962.

Les ouvrages récents dédiés à la conversion photovoltaïque sont nombreux, on conseillera :

P. WURFEL, *Physics of solar cells from principles to new concepts*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

M.A. GREEN, *Third generation photovoltaics advanced solar energy conversion*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2006.

C. JULIAN CHEN, *Physics of solar energy*, John Wiley, Hoboken, 2011.

A. de VOS, *Thermodynamics of solar energy conversion*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

Les points de vues économiques et sociétaux sont présentés dans :

B. SORENSEN, *Renewable energy, its physics engineering environmental impacts*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2004.

G. BOYLE, B. EVERETT, J. RAMAGE, *Energy systems and sustainability, power for a sustainable future*, Oxford University Press, Oxford, 2004.

Chapitre 10

Conversion électrochimique

<<L'a priori technologique est un a priori politique dans la mesure où la transformation de la nature implique celle de l'homme, ...>>

One-dimensional man, H. Marcuse.

<<C'est donc bien l'hydrogène : ce même hydrogène qui brûle dans le soleil et dans les étoiles, et de la condensation duquel se forment, dans un éternel silence, les univers.>>

Il sistema periodico, P. Levi.

À la fin du dix-huitième siècle, Luigi Galvani nota que les muscles de cuisses de grenouilles décérébrées suspendues à des crochets métalliques se contractaient (*i*) lorsque des étincelles électriques étaient produites dans leur voisinage, (*ii*) ou par temps orageux. Alessandro Volta, poursuivant ces observations sur l'électricité animale, remarqua que de telles contractions sont obtenues de façon reproductible lorsque les supports sont constitués de deux métaux différents. Initialement partisan des théories de Galvani sur l'électricité animale, Volta, à l'issue d'une série d'expériences et de réflexions étalées entre 1792 et 1796, conclut finalement que les cuisses de grenouilles n'avaient qu'un rôle secondaire de détecteur dans l'expérience historique de Galvani et proposa une théorie de la circulation du *fluide électrique* stimulée par le contact de deux métaux.

Passant de la théorie à la pratique, il mis au point, en 1800, la première *pile électrique* par empilement de rondelles de cuivre et de zinc séparées par des rondelles de drap imbibé d'une solution saline. Quelques décennies plus tard, l'étude de l'électrolyse par Faraday et la formulation des deux lois dites de Faraday offrirent une première approche quantitative des phénomènes électrochimiques.

La première loi de Faraday énonce que *la masse altérée à une électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité* et la deuxième que *pour une quantité d'électricité donnée, la masse altérée est proportionnelle au poids atomique de l'élément pondéré par le coefficient stœchiométrique de la réaction*, ces formulations, historiquement importantes, sont désormais obsolètes au regard des

conceptions modernes de la structure et de la dynamique de la matière. Tout au long de ce chapitre, nous utiliserons l'énergie typique associée à l'agitation thermique à 25°C mesurée en eV :

$$\left. \frac{RT}{F} \right|_{25^\circ\text{C}} = \left. \frac{k_B T}{e} \right|_{25^\circ\text{C}} = 26 \text{ [mV]} \approx \frac{1}{40} \text{ [V]} \quad (10.1)$$

où la constante des gaz parfaits, $R \equiv N_A k_B \simeq 8,31 \text{ [J/K.mol]}$ et le Faraday $F \equiv N_A e \simeq 96\,500 \text{ [C]}$ sont définis à partir du nombre d'Avogadro N_A (1.2).

Comme dans le cas des machines thermiques, les inventions des différentes piles électriques ont précédé la compréhension théorique des phénomènes électrochimiques. L'invention de la pile à combustible utilisant l'hydrogène et l'oxygène est à mettre au crédit de Christian Schönbein en 1838 et William Grove en 1839.

L'énergie mécanique, à l'échelle macroscopique, se présente sous deux formes : cinétique et potentielle ; il en est de même à l'échelle microscopique où (i) l'agitation thermique des degrés de liberté d'un système et (ii) les liaisons physiques ($\ll 1 \text{ eV}$) et chimiques ($\geq 1 \text{ eV}$) entre atomes et molécules sont aussi de nature (i) cinétique et (ii) potentielle. La température T offre une mesure du degré d'excitation et de dispersion de l'agitation cinétique et le potentiel chimique μ du degré d'engagement et de dispersion des liaisons microscopiques physiques et chimiques. Cette mesure du degré d'engagement est de nature statistique et présente un terme énergétique $\mu_0(T)$ plus un terme entropique $k_B T \log n$ (2.82).

Les machines thermiques sont construites autour d'un flux spontané de chaleur d'une source chaude vers une source froide et les machines chimiques autour du flux spontané de particules d'un réservoir de haut potentiel chimique vers un réservoir de bas potentiel chimique, les deux réservoirs pouvant occuper le même volume spatial dans le cas de la réactivité homogène, ce schéma de conversion est illustré sur la figure 9.2.

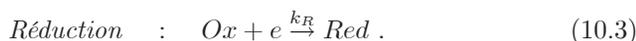
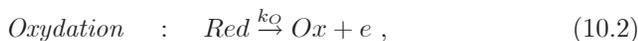
La cellule photovoltaïque constitue une machine chimique où, hors équilibre, la différence de potentiel chimique entre les électrons et les trous est convertie en différence de potentiel électrique.

Dans une pile à combustible, les électrons libres des électrodes présentent un potentiel chimique différent des électrons engagés dans les liaisons constitutives des combustibles et comburants, une construction asymétrique permet alors de canaliser le flux spontané (au sens de la production d'entropie) des ces électrons entre une anode et une cathode. Il est ainsi possible de convertir l'énergie chimique directement en travail électrique. Contrairement à la cellule photovoltaïque où une différence de température est convertie en gradient chimique puis électrique, dans une pile à combustible, c'est directement une différence de potentiel chimique qui constitue la source d'énergie libre primaire.

10.1 Modèle de Nernst de l'équilibre redox

10.1.1 Équilibre de Nernst

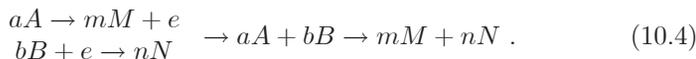
Les systèmes électrochimiques de conversion de l'énergie sont construits autour d'une réaction d'oxydo-réduction associée à un échange d'électrons. Une réaction d'**oxydation est une perte d'électron** et une **réduction un gain d'électrons**. Un oxydant est une espèce chimique accepteuse d'électrons et un réducteur une espèce chimique donneuse d'électrons :



Les oxydants les plus usuels sont : (i) les éléments fortement électronégatifs des colonnes de droite de la classification périodique : l'oxygène O_2 , le chlore Cl_2 , le brome Br_2 , le dioxyde d'azote NO_2 , l'ion nitrate NO_3^- , l'ion perchlorate ClO_4^- , l'ion hypochlorite ClO^- , l'ion peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; (ii) les ions métalliques tels que Fe^{3+} , Ce^{4+} , Co^{3+} ou les ions d'oxydes de métaux de transition tels que l'ion permanganate MnO_4^- et l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Les réducteurs les plus usuels sont : (i) l'hydrogène H_2 et les métaux alcalins et alcalino-terreux des colonnes de gauche de la classification périodique : Li, Na, Mg, Ca ainsi que les métaux lourds : Zn, Hg, Cd; (ii) les ions soufrés ou azotés : l'ion sulfite SO_3^- , l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, l'ion nitrite NO_2^- et (iii) le réducteur le plus utilisé industriellement est le carbone.

Une cellule composée de deux électrodes plongées dans une solution électrolytique au sein de laquelle une réaction chimique génère un courant électrique entre les électrodes est dite *galvanique*, une cellule où l'application d'une tension entre les électrodes produit une réaction est appelée *électrolytique*. Considérons la réaction d'oxydation d'une espèce A et la réaction de réduction d'une espèce B suivant la stœchiométrie :



À pression constante, la chaleur de réaction ΔQ est égale à la variation d'enthalpie libre ΔH illustrée sur la figure 10.1. Mais la relaxation de l'énergie libre chimique peut être obtenue en canalisant le flux d'électron du réducteur vers l'oxydant et en assurant une réversibilité de cet échange, évitant ainsi la dispersion de l'énergie libérée ΔH sous forme de chaleur dans les degrés de liberté d'agitation thermique du mélange (M, N) . Cette deuxième possibilité, illustrée sur la figure 10.1, nécessite la séparation des deux demi-réactions suivant une oxydation anodique et une réduction cathodique.

Le travail ainsi extrait est mesuré par la variation d'enthalpie libre ΔG (2.29). L'enthalpie libre est une fonction de la température et de la pression et si la réaction s'effectue à pression et température fixes ($dG = -SdT +$

$VdP - dW_{elec}$), la variation réversible ΔG_{rev} mesure le travail cédé au milieu extérieur W_{elec} :

$$\text{Anode} \xrightarrow{N_A e = F} \text{Cathode} : \Delta G = -W_{elec}|_{P,T} = F(\phi_{AM} - \phi_{BN}) , \quad (10.5)$$

qui est égal à la charge débitée, $F = N_A e$ pour une mole, que multiplie la chute de potentiel anode/cathode : $\phi_{AM} - \phi_{BN}$.

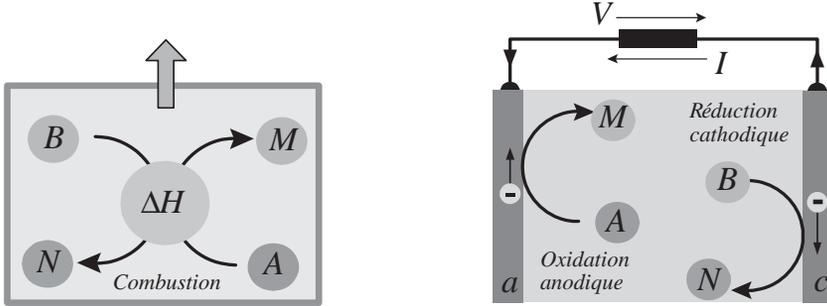


Fig. 10.1 Chaleur de réaction ΔH et travail maximum extractible ΔG pour la réaction $aA + bB \rightarrow mM + nN$.

L'enthalpie libre par mole n'est autre que le potentiel chimique et la variation d'enthalpie libre d'une réaction est égale à la différence pondérée stœchiométriquement des potentiels chimiques :

$$aA + bB \rightarrow mM + nN|_{P,T} \rightarrow \Delta G = m\mu_M + n\mu_N - a\mu_A - b\mu_B . \quad (10.6)$$

Lorsque les espèces A , B , M et N se trouvent au même potentiel électrique au sein d'une solution conductrice, le potentiel chimique μ ne nécessite pas d'être complété par le potentiel électrique pour construire le potentiel électrochimique. Il en va tout autrement si nous considérons une demi-cellule galvanique illustrée sur la figure 10.2, c'est-à-dire l'équilibre redox :

$$\text{Équilibre Red/Ox} : Ox^+ + e^- \rightleftharpoons Red , \quad (10.7)$$

où Ox^+ et Red sont deux espèces solvatées au sein d'une solution électrolytique S et l'électron e n'est présent qu'au sein d'une électrode conductrice métallique M . La solution électrolytique S et l'électrode métallique M constituent deux volumes conducteurs, en contact et à l'équilibre électrochimique, chacun de ces volumes est équipotentiel à l'équilibre électrostatique, mais une différence de potentiel électrique peut exister, en compensation d'une différence de potentiel chimique, entre S et M . Notons ϕ_M le potentiel électrique d'équilibre de l'électrode et ϕ_S le potentiel d'équilibre de la solution. La relation d'équilibre électrochimique se traduit par :

$$dG|_{T,P} = 0 \rightarrow \underbrace{(\mu_O + F\phi_S)}_{Ox^+} + \underbrace{(\mu_e - F\phi_M)}_e = \underbrace{\mu_R}_{Red} . \quad (10.8)$$

L'équilibre électro-chimique de la demi-cellule galvanique est donc obtenu par compensation entre une différence de potentiel chimique et une différence de potentiel électrique :

$$\phi_M - \phi_S = \frac{\mu_O + \mu_e - \mu_R}{F}, \quad (10.9)$$

compensation permettant d'assurer l'égalité des potentiels électrochimiques. Les espèces Ox^+ et Red présentent des potentiels chimiques μ différents. Au niveau de l'électrode M , l'état Ox^+ transite vers Red par captation d'électrons issus de l'électrode métallique ; cette dernière se charge donc positivement et augmente ainsi son potentiel électrique ϕ par rapport à la solution S . La différence $\phi_M > \phi_S$ compense alors la différence $\mu_O + \mu_e > \mu_R$, la figure 10.2 illustre cette compensation dans le cas complémentaire $Red \rightarrow Ox^+ + e^-$.

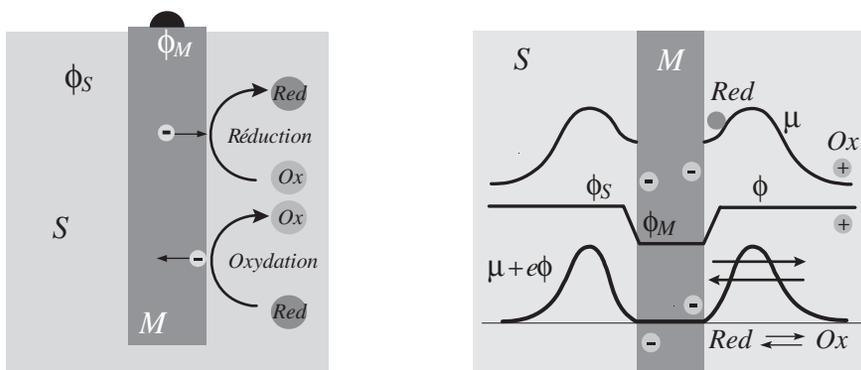


Fig. 10.2 Équilibre Red/Ox par ajustement d'un potentiel électrochimique égal dans M et S à travers la charge ou la décharge de l'électrode.

Le schéma de la figure 10.2 illustre aussi l'existence d'une barrière d'activation, permettant l'existence de l'équilibre, mais qui ne se manifeste que lors des déséquilibres, en phase cinétique. Le même raisonnement peut être tenu si $\mu_O + \mu_e < \mu_R$, alors l'électrode se charge négativement et l'équilibre est préservé de part et d'autre de la barrière d'activation. Sous l'hypothèse d'une solution idéale et du modèle de Lorentz-Sommerfeld des métaux, les potentiels chimiques des espèces solvatées Ox^+ et Red et des électrons métalliques e (2.82), (2.86) et (2.84), sont donnés par :

$$\text{Solution idéale} \quad : \quad \mu_i(T, c_i) = \mu_{0i}(T) + RT \log \frac{c_i}{c_0},$$

$$\text{Fermion parfait} \quad : \quad \mu_e = \mu_{0e} + E_F = \mu_{0e} + \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}},$$

où c désigne les concentrations des espèces solvatées au sein de S et n la densité électronique du métal M ; μ_{0e} est une constante associée à l'échelle, non absolue, des potentiels chimiques, le choix de l'électrode à hydrogène

(10.12) permet de lever ce problème de l'échelle des potentiels chimiques. Ainsi, la différence de potentiel entre l'électrode M et la solution S :

$$\phi_M - \phi_S = \frac{\mu_{0O} - \mu_{0R} + \mu_{0e} + E_F}{F} + \frac{RT}{F} \log \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (10.10)$$

conduit à la formule de Nernst :

$$\text{Formule de Nernst : } \phi_M - \phi_S = \phi_0 + \frac{k_B T}{e} \log \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (10.11)$$

où nous avons défini le potentiel ϕ_0 suivant la relation $F\phi_0 \equiv \mu_{0O} - \mu_{0R} + \mu_{0e} + E_F$ et noté $[]$ les concentrations.

Les potentiels électriques sont toujours définis à une constante près. Aussi, dans le domaine de l'électrochimie des solutions, est-il nécessaire de fixer le potentiel ϕ_0 pour une demi-cellule donnée, l'ensemble des autres demi-cellules se trouvera ainsi ordonné par fixation de ce potentiel de référence. Le choix des électrochimistes s'est porté sur la demi-cellule à hydrogène $H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2 H_2$, l'électrode standard à hydrogène (ESH) où H_2 est maintenu à une pression de 1 bar et l'activité de H^+ unitaire (une mole par litre). Les potentiels standards des autres couples peuvent ainsi être définis sans ambiguïté, la table (10.12) donne quelques valeurs pour les couples redox usuels.

$Ox + ne \rightleftharpoons Red$	ϕ_0 [V]
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \text{ solide}$	0,80
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu \text{ solide}$	0,34
$H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2 H_2 \text{ gaz}$	0,00
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb \text{ solide}$	-0,13
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn \text{ solide}$	-0,76
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn \text{ solide}$	-1,17
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li \text{ solide}$	-3,30

La formule de Nernst (10.11) peut aussi être établie sur la base d'un argument cinétique comme suit. Considérons la figure 10.3 qui se réfère au schéma d'analyse des réactions développé dans le cadre de la théorie de Kramers (3.64), (3.66). Si le potentiel chimique de Red est plus faible que celui de Ox , la réaction de réduction est observée macroscopiquement et, si le potentiel chimique de Red est plus élevé que celui de Ox , c'est l'oxydation qui est observée. Les probabilités de transition par unité de temps (3.64) permettent de construire les coefficients cinétiques, k_R et k_O , traduisant l'évolution temporelle de la réaction et ultimement son équilibre :

$$\text{Équilibre : } Ox^+ + e^- \xrightleftharpoons[k_O]{k_R} Red \xrightarrow[t=+\infty]{} k_R [Ox] = k_O [Red]. \quad (10.13)$$

L'hypothèse du bilan détaillé (3.5) nous avait conduit aux relations (3.17) qui dans le contexte de la théorie de la réactivité de Kramers se décline sous la forme de la relation de De Donder (3.68).

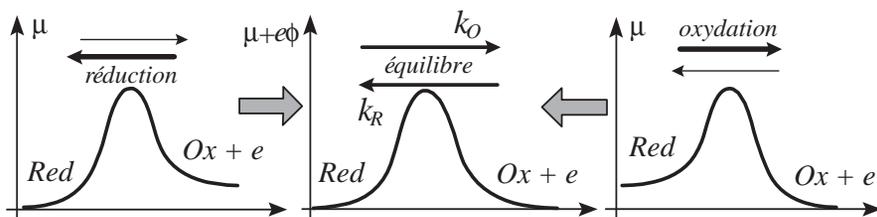


Fig. 10.3 Aspect cinétique de l'équilibre : réduction, équilibre, oxydation.

L'énergie potentielle électrostatique de Ox^+ est $e\phi_S$ et celle de l'électron $-e\phi_M$, la relation de De Donder (3.68) s'écrit donc :

$$\text{Relation de De Donder} : \frac{k_O}{k_R} = \exp - \frac{\mu_{0O} - \mu_{0R} + \mu_{0e} + E_F - e(\phi_M - \phi_S)}{k_B T}.$$

Or le rapport des coefficients cinétiques k_O/k_R est aussi égal au rapport des concentrations d'équilibre, nous retrouvons et confirmons donc la relation de Nernst (10.11) dans un cadre cinétique,

$$\left. \frac{k_O}{k_R} \right|_{t=+\infty} = \left. \frac{[Ox]}{[Red]} \right|_{eq} = f(T) \exp \frac{e(\phi_M - \phi_S - \phi_0)}{k_B T}, \quad (10.14)$$

où $f(T)$ représente les termes standards μ_0 . L'électrode métallique M et la solution ionique S constituent deux volumes conducteurs, donc deux volumes équipotentiels à l'équilibre, la question est donc d'analyser la structure spatiale de la chute de tension $\phi_M - \phi_S$ qui est nécessairement répartie sur une longueur finie.

10.1.2 Interface métal-solution

La différence de potentiel galvanique, $\phi_M - \phi_S$, s'établit au voisinage extérieur de la surface de l'électrode et sa description relève de la *théorie de la double couche électrochimique* qui partage certaines analogies avec la double couche d'adsorption au voisinage d'une cathode thermoémissive (7.39).

Considérons, par exemple, le cas d'une anode représentée sur la figure 10.4 ; l'oxydation d'un réducteur en son voisinage fournit au métal des électrons qui polarisent l'interface à un niveau de tension permettant d'assurer l'équilibre, c'est-à-dire en compensant la différence de potentiel chimique entre les formes oxydée et réduite. Les espèces positives de la solution sont donc attirées par l'anode et l'essentiel de la chute de potentiel se situera entre la dernière couche atomique du métal et quelques couches moléculaires de la solution.

L'usage est de distinguer la couche interne de Helmholtz (IHL) constituée d'ions adsorbés et de molécules d'eau ordonnées par le fort champ électrique au voisinage du métal ; puis, en s'éloignant de l'électrode, une deuxième couche moins ordonnée assure la transition vers la couche dite diffuse, c'est la couche externe de Helmholtz (OHL) (figure 10.4). Au-delà de ces deux couches compactes, s'étend la couche diffuse dont l'épaisseur est de l'ordre

de la *longueur de Debye* (10.19). L'essentiel de la chute de potentiel se situe dans les couches compactes de Helmholtz, mais la prise en compte de la couche diffuse de Debye est nécessaire pour assurer la neutralité globale de la structure spatiale ainsi décrite où la chute $\phi_M - \phi_S$ se déploie. Considérons une solution ionique diluée et simple, à l'équilibre thermodynamique, caractérisée par une densité d'ions négatifs $n_-(z)$ et une densité d'ions positifs $n_+(z)$; à l'équilibre $n_- = n_+ = n_0$.

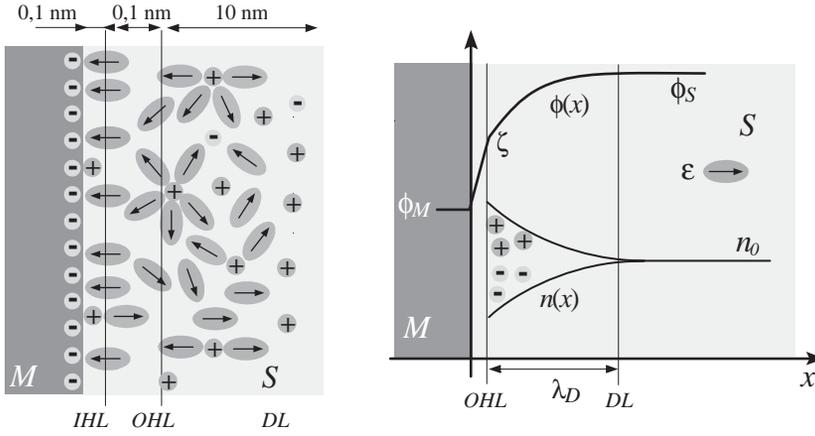


Fig. 10.4 Structure de la double couche à l'interface solution S /électrode M .

Ces deux populations sont maintenues à une température T , la solution est infinie, globalement neutre et le potentiel électrique ϕ étant uniforme peut être pris égal à ϕ_S . En $x = 0$, introduisons une électrode plane et infinie, parallèle aux plans yOz . Étudions les perturbations de potentiel et de densité lorsque cette électrode est portée à un potentiel ϕ_M . Le potentiel $\phi(x)$ en un point de coordonnées x vérifie l'équation de Poisson :

$$\text{Équation de Poisson : } \frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{en_-(x) - en_+(x)}{\epsilon}, \quad (10.15)$$

et satisfait aux conditions aux limites, $\phi(-\infty) = \phi(+\infty) = \phi_S$, $d\phi(-\infty)/dx = d\phi(+\infty)/dx = 0$ (champ nul à l'infini), $\phi(0) = \phi_M$. La permittivité diélectrique de l'eau ϵ est prise égale à $81 \times \epsilon_0$. Les ions négatifs vont avoir tendance à rechercher les zones de potentiel fort et les ions positifs les zones de potentiel faible. Cette tendance est atténuée par l'agitation thermique qui va étaler les distributions ioniques dans les minima et les maxima du potentiel.

Le compromis entre ces tendances à la minimalisation de l'énergie et à la maximalisation de l'entropie est obtenu pour une distribution boltzmannienne de la densité (2.40) :

$$\text{Relation de Boltzmann : } \frac{n_- - n_+}{n_0} = \exp\left[\frac{e\phi}{k_B T}\right] - \exp\left[-\frac{e\phi}{k_B T}\right]. \quad (10.16)$$

Introduisons des variables normalisées de position et le potentiel: $\phi(x) \rightarrow \varphi(z)$ où $\varphi = e(\phi - \phi_S) / k_B T$, $z = \sqrt{2n_0 e^2 x / \varepsilon k_B T}$. Ces grandeurs normalisées permettent une réécriture simplifiée de l'équation de Poisson-Boltzmann (10.15), (10.16). Cette équation admet une intégrale première qui, compte tenu des conditions aux limites sur la dérivée du potentiel, s'écrit :

$$\text{Poisson-Boltzmann : } \frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \sinh \varphi \rightarrow \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 = 2 [\cosh \varphi - 1] \quad (10.17)$$

Compte tenu de l'identité $\cosh \varphi - 1 = 2 \sinh^2 \varphi / 2$, cette dernière relation est ensuite ramenée à deux quadratures: $\int \sinh \varphi / 2 d\varphi / 2 = \pm \int dz$. Le choix du signe est imposé par la contrainte de croissance, ou de décroissance, à partir de $z = 0$ selon le signe de $\phi_M - \phi_S$.

Le résultat final est donné par une relation qui peut être approchée par une simple décroissance exponentielle pour les faibles tensions :

$$\begin{aligned} \phi - \phi_S &= \frac{2k_B T}{e} \log \frac{1 + \tanh \left| \frac{\phi_M - \phi_S}{4k_B T/e} \right| \exp - \sqrt{\frac{2n_0 e^2}{\varepsilon k_B T}} |x|}{1 - \tanh \left| \frac{\phi_M - \phi_S}{4k_B T/e} \right| \exp - \sqrt{\frac{2n_0 e^2}{\varepsilon k_B T}} |x|} \quad (10.18) \\ &\approx (\phi_M - \phi_S) \exp - \frac{|x|}{\lambda_D} \end{aligned}$$

L'étude de ce résultat démontre clairement que pour des distances supérieures à $\lambda_D = \sqrt{\varepsilon k_B T / n e^2}$ le potentiel électrostatique est écranté et décroît exponentiellement vers zéro. Cette écrantage résulte de la réorganisation des ions au voisinage de l'électrode. La longueur caractéristique d'écrantage de Debye λ_D (7.13) ainsi identifiée et définie,

$$\text{Longueur de Debye : } \lambda_D \equiv \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{n_0 e^2}} \quad (10.19)$$

mesure l'extension de la zone de raccordement entre ϕ_M et ϕ_S . Pour les solutions ioniques diluées, sa valeur est de quelques dizaines à quelques centaines de couches atomiques.

n_0 [mol/Litre]	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	
λ_D [Å]	300	100	30	10	(10.20)

Le modèle de la figure 10.4 qui vient d'être présenté néglige les chutes de potentiel au sein des couches IHL et OHL, un modèle plus élaboré conduirait à l'introduction du potentiel zêta ζ au niveau du plan OHL et dans la relation (10.18) $\zeta - \phi_S$ serait substitué à $\phi_M - \phi_S$. Le potentiel zêta ζ en théorie ionique des solutions est accessible à la mesure, il est ainsi semblable au potentiel de Volta ψ en théorie électronique des métaux. La nature et la structure de la

chute de potentiel, à l'équilibre, entre une électrode et une solution redox étant décrites, il est à présent nécessaire de considérer la dynamique d'une telle structure et le passage d'un courant électrique entre la solution S et le métal M .

10.1.3 Machines électrochimiques

Les machines électrochimiques, illustrées sur la figure 10.5, sont constituées par l'assemblage de deux demi-cellules galvaniques de façon à entretenir une réaction redox du type (10.4) en régime permanent. Lorsqu'un tel assemblage est réalisé, ce qui suppose une séparation au sein de la solution inhibant la réaction redox en volume, mais assurant et régulant le transport des charges au sein de S , la pile ainsi constituée débite un courant I_{ca} entre la cathode et l'anode sous une tension V_{ca} entre l'anode et la cathode, conformément à la figure 10.5. Trois régimes de fonctionnement peuvent être identifiés sur la caractéristique I_{ca}/V_{ca} expérimentale illustrée sur la figure 10.5.

- Le régime A , lorsque l'énergie électrique extérieure est convertie en énergie chimique et chaleur, il intéresse les procédés d'électrolyse et correspond aux bilans de puissance, courant et tension : $W < 0$ et $I < 0$, $V_{ca} > \phi_c - \phi_a$.
- Le régime B , lorsque l'énergie chimique est convertie en électricité et chaleur, c'est le mode de fonctionnement des piles, sèches ou à combustible, le bilan de puissance est positif $W > 0$ et $I > 0$, $0 < V_{ca} < \phi_c - \phi_a$.
- Le régime C , où à la fois l'énergie chimique et l'énergie électrique sont dégradées en chaleur, ce régime $W < 0$ et $I > I_{ca}$, $V_{ca} < 0$ est sans intérêt pratique.

La caractéristique tension/courant dans la zone B est monotone décroissante des bas courants vers les forts courants, il existe donc un point de fonctionnement optimal tel que l'extraction de puissance électrique $W \equiv IV$ prenne une valeur maximale W_m , toutes choses égales par ailleurs.

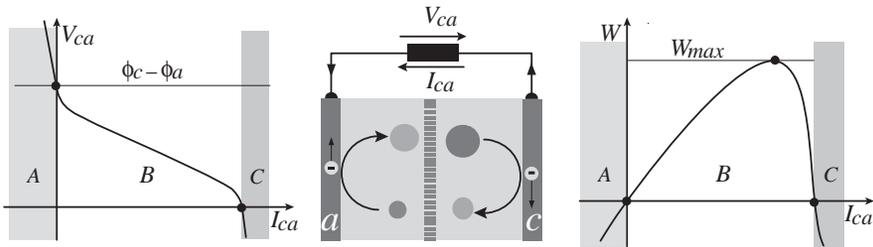


Fig. 10.5 Caractéristiques tension/courant et puissance/courant des machines électrochimiques.

Les deux grandes catégories de générateurs électrochimiques sont les piles et les accumulateurs, les piles présentent une décharge irréversible, et les accumulateurs une décharge réversible ; les piles à combustibles, dont l'étude sera approfondie dans les paragraphes suivants, peuvent opérer en régime stationnaire à travers les renouvellements continus des espèces Ox et Red

dans le régime *B*. Nous allons présenter brièvement la pile alcaline au zinc et l'accumulateur au lithium, ces deux convertisseurs étant les générateurs électrochimiques les plus répandus à l'heure actuelle.

La pile alcaline au dioxyde de manganèse et la pile saline (*Leclanché*) au dioxyde de manganèse sont les deux principaux types de piles électrochimiques dites au zinc. Pour la pile Leclanché classique, la réduction cathodique du dioxyde de manganèse, $\text{MnO}_2(s) + \text{H}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})(s)$, en contact avec une tige de graphite faisant office de collecteur de courant, en oxohydroxyde de manganèse $\text{MnO}(\text{OH})$, est accompagnée d'une oxydation anodique du zinc: $\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^-$. L'électrolyte séparant la zone anodique de la zone cathodique est constitué par un gel de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$ et de dichlorure de zinc. La chaîne faradaïque de la pile saline s'établit donc suivant le schéma: $\text{Zn}(s) / \text{Zn}^{2+}(aq) / \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+ / \text{MnO}(\text{OH})(s) / \text{MnO}_2(s) - \text{C}(s)$. Les électrons circulent de $\text{Zn}(s)$ vers $\text{C}(s)$ dans le circuit extérieur. En phase de décharge avancée la réduction cathodique conduit à la formation de l'hydroxyde de manganèse $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ainsi qu'à une série de réactions de l'ammoniac et de l'hydrogène qui polarise la pile et dégrade ses performances, dégradation qui explique sa substitution progressive par l'usage de la pile alcaline. Au sein d'une pile alcaline, représentée sur la figure 10.6, la réduction cathodique du dioxyde de manganèse, $\text{MnO}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + e^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})(s) + \text{OH}^-(aq)$, mélangé à du graphite en poudre assurant le transport passif des charges, en oxohydroxyde de manganèse, $\text{MnO}(\text{OH})$, est accompagnée d'une oxydation anodique du zinc en poudre, $\text{Zn}(s) + 2\text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{ZnO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^-$, en milieu basique. L'électrolyte séparant la zone anodique de la zone cathodique est constitué principalement par une solution de potasse K^+/OH^- . La simplicité de ces deux bilans de demi-réaction masque plusieurs cinétiques intermédiaires complexes.

Considérons à présent le principe des accumulateurs au lithium illustré sur la figure 10.6.

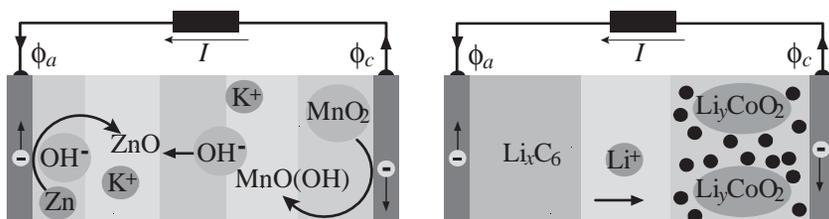


Fig. 10.6 Pile alcaline au Zn et accumulateur au Li.

En régime de décharge, dans un tel dispositif, l'oxydation anodique du lithium, inséré réversiblement dans une matrice au carbone, libère les électrons électromoteurs et des ions Li^+ qui migrent au sein d'un électrolyte non aqueux constitué de sel de lithium dans un solvant organique immobilisé par une matrice poreuse. À l'issue de cette migration diffusive, ils atteignent la cathode. La réduction cathodique de l'ion Li^+ correspond à une insertion au sein

d'oxydes de lithium-cobalt, lithium-nickel ou lithium-manganèse, une poudre de carbone assurant un transport efficace et passif des électrons. Pour le cas du cobalt : $\text{Li}_x\text{C}_6(s) \rightarrow x\text{Li}^+(s) + 6\text{C}(s) + xe^-$ et la réaction cathodique en charge : $\text{Li}_{1-x}^+\text{CoO}_2(s) + x\text{Li}^+(s) + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2(s)$.

Les réactions d'insertion peuvent être inversées et en charge à l'anode : $x\text{Li}^+(s) + 6\text{C}(s) + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6(s)$, et à la cathode : $\text{LiCoO}_2(s) \rightarrow \text{Li}_{1-x}^+\text{CoO}_2(s) + x\text{Li}^+(s) + xe^-$, où il eut été plus juste de changer la dénomination des électrodes pour la charge. La tension de décharge des accumulateurs aux ions lithium est typiquement de 3,6 V, et celle des piles aux zinc de 1,5 V.

10.2 Surtensions et polarisations

Comme pour tous les systèmes de conversion d'énergie, l'analyse se développe suivant deux directions, (i) le principe de conservation permettant de comprendre la conversion, et (ii) le principe d'évolution, permettant d'identifier les sources d'inefficacité de conversion, c'est-à-dire les sources de production d'entropie. Pour la pile électrochimique, les mécanismes de production d'entropie autres que ceux associés au développement de la réaction chimique d'oxydoréduction, suivant la relation (4.26), sont dénommés *surtensions* ou *polarisations*, nous les appellerons *surtensions*. Les surtensions sont des chutes de potentiels abaissant la différence de potentiel de Nernst (10.11) lorsque le courant I_{ca} est non nul en régime *B* (figure 10.5). Trois types de surtensions doivent être distingués suivant la caractéristique de la figure 10.7 :

- (i) les *surtensions d'activation*, liées à la hauteur de la barrière de potentiel entre les espèces *Red* et *Ox*;
- (ii) les *surtensions de concentration*, dues à la compétition entre le transport d'espèces qui alimente la réaction au niveau de l'électrode et la réactivité qui consomme les espèces;
- (iii) la *surtension de conduction*, qui est simplement la chute ohmique de tension au sein de la solution *S* due à sa conductivité finie.

Dans la suite de cette présentation nous raisonnerons indifféremment en courant I ou en densité de courant J , le passage entre ces deux quantités se résumant à une multiplication par une aire A , et nous pratiquerons l'abus de langage commun entre courant et densité de courant. La relation de Nernst (10.11) permet de calculer les tensions anodique et cathodique en circuit ouvert pour un convertisseur électrochimique :

$$\begin{aligned} \text{Cathode} & : \quad \phi_c(J=0) - \phi_S(J=0) = \phi_{0c} + \frac{k_B T}{e} \log \frac{[\text{Ox}]_c}{[\text{Red}]_c}, \\ \text{Anode} & : \quad \phi_a(J=0) - \phi_S(J=0) = \phi_{0a} + \frac{k_B T}{e} \log \frac{[\text{Ox}]_a}{[\text{Red}]_a}, \end{aligned}$$

où le crochet $[]$ désigne la concentration molaire ou particulière et ϕ_{0c} et ϕ_{0a} les potentiels standards (10.12). Au sein de la solution *S*, à l'extérieur des électrodes, la différence de potentiel dans *S* en circuit ouvert, lorsque le

courant J est nul, est égale à zéro car la solution est un conducteur homogène à l'échelle des processus de conduction : $\phi_{Sc}(J=0) = \phi_{Sa}(J=0)$. Lorsque le convertisseur débite une densité de courant J , correspondant à un courant externe I_{ca} , cette différence de potentiel se réduit à la chute ohmique de tension résultant de la conductivité R^{-1} finie de la solution électrolytique : $\phi_{Sc}(J) - \phi_{Sa}(J) = RI_{ca}$ ($JA = I_{ca}$). Cette image simple n'est pas conforme à l'expérience. En effet, la caractéristique expérimentale courant I_{ca} /tension V_{ca} , représentée sur la figure 10.7, présente effectivement une décroissance linéaire de la tension en fonction du courant, mais elle est très accentuée dans la zone faible courant/forte tension et dans la zone faible tension/fort courant. La chute rapide au niveau des faibles courants est imputable à la cinétique réactionnelle qui implique le passage activé d'une barrière de potentiel, c'est la **surtension d'activation**. La chute rapide au niveau des faibles tensions résulte du coefficient de diffusion fini des espèces Ox et Red qui entretiennent la réaction, c'est la **surtension de concentration**.

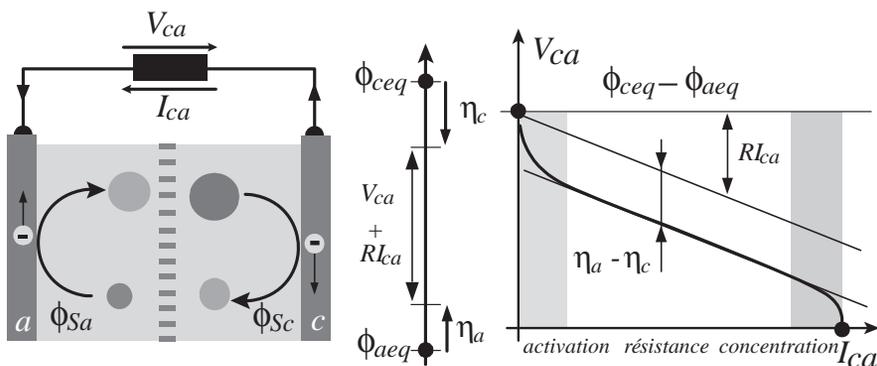


Fig. 10.7 Tension d'équilibre $\phi_{ceq} - \phi_{aeq}$ et surtensions d'activation η_a , de concentration η_c et de conduction RI_{ca} .

Les surtensions, (polarisations) d'activation et de concentration cathodiques, $\eta_c(J)$, et les surtensions, d'activation et de concentration anodiques, $\eta_a(J)$, sont définies comme l'écart entre les tensions de Nernst (10.11) des demi-piles cathodique et anodique, ϕ_{ceq} et ϕ_{aeq} , et les tensions $\phi_c(J) - \phi_{Sc}(J)$ et $\phi_a(J) - \phi_{Sa}(J)$ observées lorsque le courant $J \neq 0$,

$$\phi_c(J) - \phi_{Sc}(J) \equiv \underbrace{\phi_{0c} + \frac{k_B T}{e} \log \frac{[Ox]_c}{[Red]_c}}_{\phi_{ceq}} - |\eta_c(J)|, \quad (10.21)$$

$$\phi_a(J) - \phi_{Sa}(J) \equiv \underbrace{\phi_{0a} + \frac{k_B T}{e} \log \frac{[Ox]_a}{[Red]_a}}_{\phi_{aeq}} + \eta_a(J). \quad (10.22)$$

Ainsi la tension extérieure du convertisseur : $V_{ca} = \phi_{ceq} - \phi_{aeq} - \eta_a(I_{ca}) - |\eta_c(I_{ca})| - RI_{ca} = \phi_{eq} - \eta(I_{ca}) - RI_{ca}$ est toujours inférieure à la tension

d'équilibre (figure 10.7). La formule de Nernst doit donc être complétée par une analyse permettant de comprendre et de prédire la surtension $\eta(J)$ pour construire un modèle physique des convertisseurs électrochimiques :

$$\text{Surtension} : \eta(J) \equiv \phi(J) - \phi_{eq} = \phi(J) - \phi_0 - \frac{k_B T}{e} \log [Ox] / [Red] .$$

Le complément à la *formule de Nernst* pour l'activation est la *relation de Butler-Volmer* que nous allons établir.

10.2.1 Surtension d'activation

Considérons la demi-réaction d'équilibre redox $Ox + e \rightleftharpoons Red$ (10.13) et sa représentation énergétique sur la figure 10.8 où l'enthalpie libre est notée G ou μ , le potentiel chimique étant l'enthalpie libre par mole.

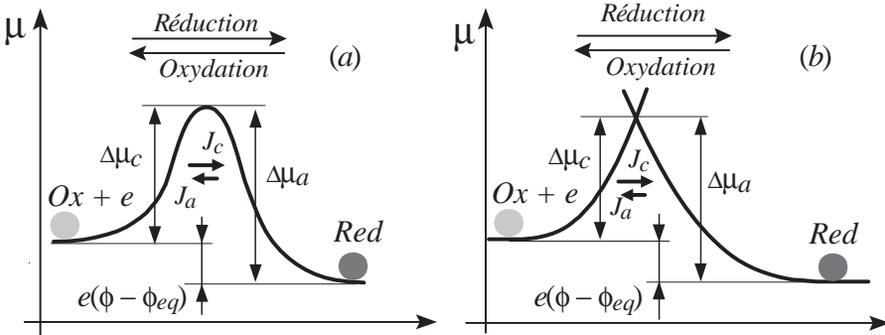


Fig. 10.8 Représentations énergétiques de la cinétique d'une réaction Red/Ox .

Deux types de représentation énergétique sont utilisées sur la figure 10.8, une représentation (a) conforme à la théorie de Kramers où la concavité ω^* au voisinage du complexe activée est définie, et une représentation (b) où seules les concavités de fonds de cuvettes sont accessibles à la modélisation. Dans les deux cas, les différents paramètres contrôlant la réactivité sont définis sans ambiguïté à l'exception du paramètre ω^* de la relation (3.64) pour (b), mais nous verrons que ce paramètre n'est pas explicite dans la relation de Butler-Volmer. Nous mènerons donc l'étude en parallèle sur les deux types de représentations (a) et (b). La cinétique est décrite par les taux de réactions k_O et k_R qui vérifient la relation de De Donder (3.68) :

$$Ox + e \xrightleftharpoons[k_O]{k_R} Red \rightarrow \frac{d[Ox]}{dt} = -\frac{d[Red]}{dt} = k_O [Red] - k_R [Ox] . \quad (10.23)$$

Le crochet $[]$ désigne ici le *nombre de moles par unité de surface* au niveau de la zone active de l'électrode, une vitesse de réaction électrochimique doit être

ramenée à une surface, et non à un volume, car la cinétique est hétérogène au niveau de la surface d'électrode. Suivant le modèle classique du complexe activé, la réaction progresse dans le sens de la réduction de l'oxydant si la barrière de potentiel $\Delta\mu_c = \Delta G_c$ vue du côté oxydant, c'est-à-dire du côté cathodique, est moins haute que la barrière $\Delta\mu_a = \Delta G_a$ vue du côté anodique.

La relation (10.23) indique que les taux k_O et k_R présentent la dimension de l'inverse d'un temps, les densités $[Ox]$ et $[Red]$ étant surfaciques, les courants échangés au niveau de chaque électrode sont donc donnés par les relations :

$$\text{Courant de réduction cathodique} \quad : \quad J_c \equiv Fk_R [Ox] \quad , \quad (10.24)$$

$$\text{Courant d'oxydation anodique} \quad : \quad J_a \equiv Fk_O [Red] \quad . \quad (10.25)$$

Définissant $J \equiv J_a - J_c$, nous avons ainsi fixé les conventions de signe des intensités : $I_{ca} = (J_a - J_c) A = FA(k_O [Red] - k_R [Ox])$. L'équilibre, $\eta = \phi - \phi_{eq} = 0$, n'est pas statique, mais correspond à des courants d'oxydation et de réduction s'équilibrant. Définissons le courant d'échange d'équilibre où simplement **courant d'échange** J_0 pour $\phi = \phi_{eq}$:

$$\text{Courant d'échange} \quad : \quad J_0 \equiv J_{ceq} \equiv Fk_R [Ox]_{eq} = J_{aeq} \equiv Fk_O [Red]_{eq} \quad . \quad (10.26)$$

C'est un paramètre important, par exemple, pour l'oxydation catalytique de l'hydrogène, $H \rightarrow H^+ + e$ sous 1 atm à 300 K, il dépend de la nature du catalyseur et la table (10.27) présente quelques valeurs typiques pour les métaux catalyseurs redox d'intérêt électrochimique.

Électrode	J_0 [A/cm ⁻²]	Électrode	J_0 [A/cm ⁻²]
<i>Platine</i>	10^{-3}	<i>Nickel</i>	10^{-5}
<i>Palladium</i>	10^{-4}	<i>Titane</i>	10^{-6}
<i>Rhodium</i>	10^{-4}	<i>Cadmium</i>	10^{-11}

(10.27)

Courant d'échange J_0 et hauteur de barrière d'activation $\Delta\mu_a/\Delta\mu_c$ sont les deux concepts centraux de la cinétique redox. Considérons les figures 10.9 (c) et 10.10 (c), elles illustrent l'équilibre chimique entre les états $Ox + e$ et Red . Cet équilibre n'est pas statique mais il résulte de la compensation entre $J_{ceq} = J_0$ et $J_{aeq} = J_0$.

Pour que la réaction $Ox + e \rightleftharpoons Red$ débite un courant non nul, il est nécessaire de briser la symétrie de la configuration énergétique des figures 10.9 (c) et 10.10 (c) pour que la barrière de potentiel vue d'un côté soit différente de la barrière de potentiel vue de l'autre.

L'application d'une différence de potentiel électrostatique η entre les deux états conduit à une telle brisure de symétrie représentée sur les figures 10.9 (d) et 10.10 (d). Pour le modèle de la figure 10.9, la chute de potentiel η se répartit linéairement entre les états $Ox + e$ et Red , une fraction de η modifiant la hauteur de la barrière d'activation. Pour le modèle de la figure 10.10, la

chute de potentiel η se traduit par une élévation globale de $Ox + e$ par rapport à Red , sans déformation des courbes, une fraction de η modifiant la hauteur de la barrière d'activation.

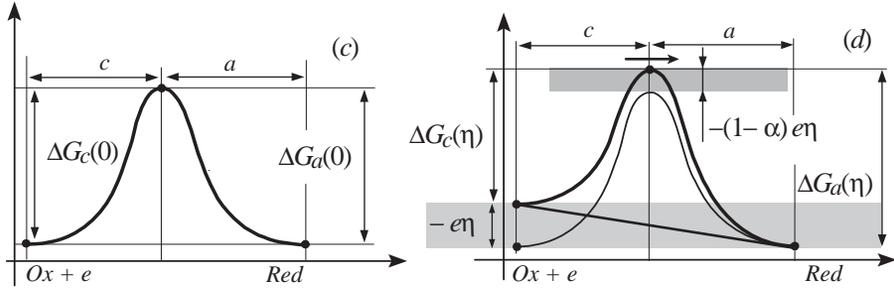


Fig. 10.9 Répartition de la tension η et définition géométrique du facteur α associé à la surtension pour le modèle (a).

L'élévation, ou l'abaissement, nécessaire au débit d'un courant non nul, entre la hauteur vue du côté cathodique $\Delta G_c(\eta)$ et la hauteur vue du côté anodique $\Delta G_a(\eta)$, peut être caractérisée à travers α le **coefficient de transfert de charge** défini comme suit en fonction des différentes distances du diagramme énergétique de la figure 10.9,

$$\alpha \equiv \frac{c}{c+a} = \frac{[\text{Distance } Ox\text{-complexe activé}]}{[\text{Distance } Ox\text{-complexe activé} + \text{Distance } Red\text{-complexe activé}]},$$

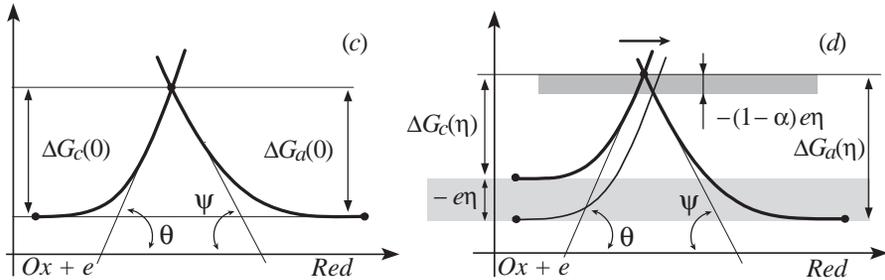


Fig. 10.10 Répartition de la tension η et définition géométrique du facteur α associé à la surtension pour le modèle (b).

ou à partir des différents angles du diagramme de la figure 10.10,

$$\alpha \equiv \frac{\tan \theta}{\tan \Psi + \tan \theta} = \frac{[\text{Pente } Ox\text{-complexe activé}]}{[\text{Pente } Ox\text{-complexe activé} + \text{Pente } Red\text{-complexe activé}]}$$

On notera que η négatif, augmente l'énergie de $-e\eta$ compte tenu du signe de la charge électronique. Dans les deux cas, 10.9 (d) et 10.10 (d), une lecture

géométrique des figures permet d'établir que l'énergie électrostatique supplémentaire du complexe activé au sommet de la barrière est donnée par la pondération $e(1 - \alpha)$ de la surtension η .

Le coefficient de transfert de charge $0 < \alpha < 1$ est égal à 0,5 pour une barrière initialement, angulairement ($\Psi = \theta$), ou métriquement ($c = a$) symétrique; α est en général compris entre 0,2 et 0,5. Ce coefficient est accessible à la mesure expérimentale et la table (10.28) donne quelques valeurs expérimentales pour la réduction de H^+ et des ions Fe^{3+} et Ag^+ .

Réaction	α	Réaction	α
$2H^+ + 2e^- / Ni \rightarrow H_2$	0,58	$Fe^{3+} + e^- / Pt \rightarrow Fe$	0,58
$2H^+ + 2e^- / Hg \rightarrow H_2$	0,50	$Ag^+ + e^- / Ag \rightarrow Ag$	0,55

(10.28)

Le mécanisme d'interférence entre énergie électrostatique $e\eta$ et énergie d'activation chimique qui vient d'être décrit permet de préciser l'analyse développée au début de chapitre pour obtenir la formule de Nernst (10.11).

De part et d'autre de la barrière de la figure 10.8, la chute de potentiel d'équilibre ϕ_{eq} s'ajuste pour réaliser $\Delta G_c(0) = \Delta G_a(0)$ et cet équilibre implique $\Delta\mu_a - \Delta\mu_c = e\phi_{eq}$ (10.9), le détail de la répartition de ϕ_{eq} est donc donné par le coefficient α suivant :

$$\begin{aligned} \text{Cathode en équilibre} & : \quad \Delta G_c(0) = \Delta\mu_c + \alpha e\phi_{eq} , \\ \text{Anode en équilibre} & : \quad \Delta G_a(0) = \Delta\mu_a - (1 - \alpha) e\phi_{eq} . \end{aligned}$$

Si la demi-cellule est polarisée sous une tension η , les hauteurs de barrières, vues des côtés cathodique $\Delta G_c(\eta)$ et anodique $\Delta G_a(\eta)$ diffèrent :

$$\begin{aligned} \text{Cathode polarisée} & : \quad \Delta G_c(\eta) = \Delta\mu_c + \alpha e(\eta + \phi_{eq}) , \\ \text{Anode polarisée} & : \quad \Delta G_a(\eta) = \Delta\mu_a - (1 - \alpha) e(\eta + \phi_{eq}) . \end{aligned}$$

Le taux de réactivité de Kramers (3.64) permet de calculer les courants d'oxydation et de réduction (10.24) qui ne se compensent plus :

$$\begin{aligned} J_a(\eta) & \approx \frac{k_B T F}{h} \exp - \frac{\Delta\mu_a - (1 - \alpha) e(\eta + \phi_{eq})}{k_B T} [Red] , \\ J_c(\eta) & \approx \frac{k_B T F}{h} \exp - \frac{\Delta\mu_c + \alpha e(\eta + \phi_{eq})}{k_B T} [Ox] , \end{aligned}$$

où le facteur préexponentiel $k_B T F / h$ constitue un ordre de grandeur auquel nous allons substituer un coefficient expérimental, le courant d'échange; en effet, pour une surtension $\eta = 0$, le courant d'échange J_0 (10.26) présente la valeur :

$$\begin{aligned} J_0 & \equiv \frac{k_B T F}{h} \exp - \frac{\Delta\mu_a - (1 - \alpha) e\phi_{eq}}{k_B T} [Red] , \\ & \equiv \frac{k_B T F}{h} \exp - \frac{\Delta\mu_c + \alpha e\phi_{eq}}{k_B T} [Ox] . \end{aligned} \quad (10.29)$$

L'élimination du facteur préexponentiel $k_B TF/h$ entre les deux relations précédentes permet d'exprimer le courant $J(\eta) = J_a(\eta) - J_c(\eta)$ débité sous une polarisation $\eta = \phi - \phi_{eq}$:

$$\text{Butler-Volmer : } J(\eta) = J_0 \left[\exp \frac{(1-\alpha)e\eta}{k_B T} - \exp -\frac{\alpha e\eta}{k_B T} \right]. \quad (10.30)$$

Cette relation constitue l'**équation de Butler-Volmer** où J_0 mesure l'activité du catalyseur et η l'activation électrostatique des réactions. Sur un diagramme courant/tension, tel que la figure 10.7, $\eta_a - \eta_c$ mesure l'écart à la différence de potentiel d'équilibre corrigé de la chute ohmique.

En mode générateur, c'est-à-dire en régime *B*, cette surtension d'activation de l'oxydation anodique et de la réduction cathodique est prise sur le potentiel d'équilibre pour dissymétriser chaque demi-cellule, abaissant ainsi la puissance disponible et l'efficacité. Pour les faibles courants, $|\eta| \ll k_B T/e$, la linéarisation :

$$\text{Limite linéaire : } \frac{J}{J_0} = \frac{e\eta}{k_B T} \rightarrow |\eta| = \frac{k_B T}{e} \frac{J}{J_0}, \quad (10.31)$$

conduit à la définition de la résistance d'activation : $R_{act} \equiv k_B T/eAJ_0$.

Cette linéarisation est valable pour les réactions dites rapides, nécessitant une faible surtension pour un courant significatif, telles que l'oxydation de l'hydrogène. À l'opposé, pour les réactions lentes, comme la réduction de l'oxygène, il est nécessaire de polariser la cellule sous une forte surtension et la limite de Tafel $|\eta| \gg k_B T/e$ est pertinente pour une demi-cellule galvanique :

$$\text{Limite de Tafel : } \frac{J}{J_0} = \exp \frac{\alpha e\eta}{k_B T} \rightarrow |\eta| = \frac{k_B T}{\alpha e} \log \frac{J}{J_0}. \quad (10.32)$$

Lorsque le transfert est symétrique, le coefficient de transfert $\alpha = 0,5$ et la somme des contributions anodique et cathodique prend la forme simple :

$$\text{Loi de Tafel symétrique : } \frac{J(\eta)}{2J_0} = \sinh \frac{e\eta}{2k_B T}, \quad (10.33)$$

qui correspond au comportement aux faibles courants où la surtension d'activation domine. Pour des courants forts, c'est-à-dire des tensions faibles, ce sont les surtensions de concentration qui détériorent l'efficacité de conversion.

10.2.2 Concentration et conduction

La production d'entropie au sein des convertisseurs électrochimiques n'est pas restreinte au problème du prélèvement d'une fraction de la tension d'équilibre pour abaisser la barrière cinétique, deux autres sources d'irréversibilités sont aussi à l'œuvre, elles sont liées aux transports des réactifs et des produits par mobilité et diffusion. Nous allons développer des modèles simples permettant d'identifier et de décrire ces sources d'entropie.

La réalité du transport de matière dans une pile à combustible telle qu'une pile à hydrogène, illustrée sur la figure 10.11, est en fait plus complexe que les modèles d'irréversibilités présentés dans ce paragraphe, mais les conclusions sur la production d'entropie sont qualitativement pertinentes.

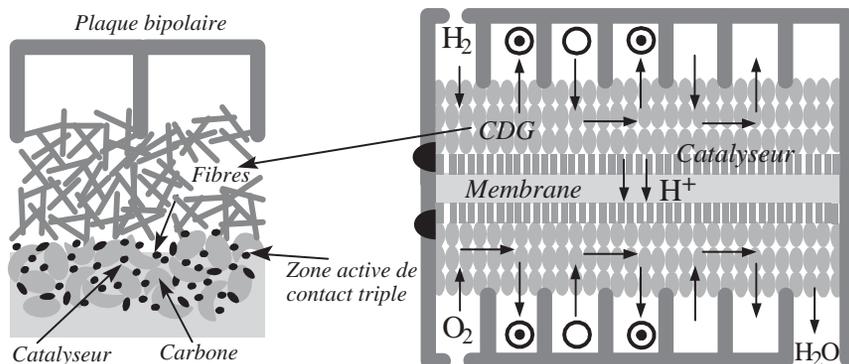


Fig. 10.11 Structures dans la zone active catalyseur/gaz/électrolyte et assemblage des plaques bipolaires au sein des structures classiques des piles à hydrogène.

Par exemple, dans une pile à membrane échangeuse de protons, les réactifs, hydrogène H_2 et oxygène O_2 , sont sous formes gazeuses, ils sont amenés par un système de canaux constituant les *plaques bipolaires*.

Le piégeage de ces gaz, afin de les rendre disponibles pour la réactivité au niveau du catalyseur, est assuré par des *couches de diffusion gazeuse* (CDG) formées de fibres pressées.

Ce gaz au repos est mis en contact avec une électrode poreuse faite de microparticules de carbone mélangées à des nanoparticules de catalyseur tel que le platine. Le transport des gaz neutres au niveau des zones de réaction est donc de nature diffusive. Le transport des espèces réactives en solution est aussi de nature diffusive, (i) pour les espèces neutres et, à une distance des électrodes supérieure à la longueur de Debye λ_D (10.19), (ii) pour les ions (il est aussi de nature conductive pour les ions de par la faible chute ohmique η_Ω entre électrodes). C'est donc le transport diffusif de réactif au voisinage d'une électrode qui doit être étudié pour expliquer la surtension de concentration.

Considérons le modèle illustré sur la figure 10.12. Un flux J d'espèces réactives entretient, en régime stationnaire, la réactivité au niveau de l'électrode située dans le plan $x = 0$. Pour $x > 0$.

Deux zones doivent être distinguées, (i) une partie homogène $x > \delta$, loin de l'électrode, où la densité prend la valeur n_0 , (ii) une partie inhomogène, pour $0 < x < \delta$ où le flux étant consommé en $x = 0$, la densité diminue jusqu'à une valeur n^* au niveau de l'électrode en $x = 0$, dans cette dernière zone :

$$n(x = \delta) = n_0 \rightarrow n(x = 0) = n^* , \quad (10.34)$$

$$0 < x < \delta \rightarrow J(x) = D \frac{dn}{dx}. \quad (10.35)$$

Les coefficients de diffusion D de quelques ions, en solutions diluées dans l'eau, sont donnés dans le tableau (10.36).

Ions	$10^5 \times D$ [cm ² · s ⁻¹]	Ions	$10^5 \times D$ [cm ² · s ⁻¹]	
H ⁺	9,3	OH ⁻	5,2	(10.36)
Li ⁺	1,0	Cl ⁻	2,0	

La solution de l'équation de transport (10.35) dans la couche de diffusion $0 < x < \delta$ est de nature linéaire :

$$n(x) = n^* + \frac{J}{D}x \rightarrow \delta = D \frac{n_0 - n^*}{J}. \quad (10.37)$$

La limitation liée à la déplétion $n^* < n_0$ devient critique lorsque $n^* = 0$.

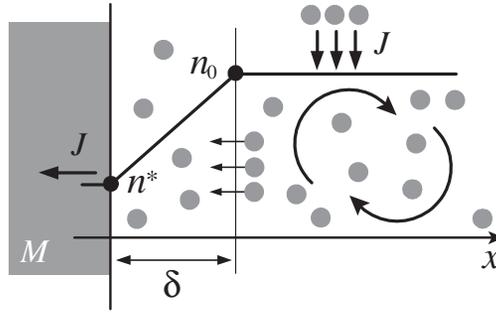


Fig. 10.12 Définition de la couche de déplétion de concentration δ résultant de la réaction à l'interface électrode/solution.

Cette valeur critique est associée au débit d'un courant limite J_L tel que :

$$\text{Courant limite de diffusion : } n^* = 0 \rightarrow J_L \equiv \frac{D}{\delta} n_0 \rightarrow \frac{n^*}{n_0} = 1 - \frac{J}{J_L}.$$

C'est ce courant limite J_L qui est ensuite utilisé pour paramétrer la chute de tension due à la déplétion des espèces Ox et Red au niveau de l'électrode (du catalyseur) en $x = 0$. La formule de Nernst (10.11) devant être exprimée en fonction des concentrations au voisinage de l'électrode, par exemple pour une déplétion de l'espèce Ox :

$$\phi = \phi_0 + \frac{k_B T}{e} \log \frac{n_{Ox}|_{\text{électrode}}}{n_{Red}|_{\text{solution}}} \quad (10.38)$$

$$= \phi_0 + \frac{k_B T}{e} \log \frac{n_{Ox}|_{\text{solution}}}{n_{Red}|_{\text{solution}}} - \overbrace{\frac{k_B T}{e} \log \frac{n_{Ox}|_{\text{solution}}}{n_{Ox}|_{\text{électrode}}}}^{\eta_D}. \quad (10.39)$$

Ainsi nous identifions la surtension de concentration :

$$\eta_D \equiv \frac{k_B T}{e} \log \frac{n_{Ox}|_{solution}}{n_{Ox}|_{electrode}}, \quad (10.40)$$

qui est en général exprimée en fonction du courant limite de diffusion :

$$\text{Surtension de concentration : } \eta_D(J) = \frac{k_B T}{e} \log \left(\frac{J_L}{J_L - J} \right). \quad (10.41)$$

Nous avons restreint l'analyse à une demi-cellule galvanique et considéré le cas de l'oxydation anodique. Lorsque l'ensemble anode/cathode définissant une pile est considéré, la formule de la surtension de diffusion est simplement obtenue en sommant surtensions anodique et cathodique :

$$\eta_D(J) = \eta_{Da} + \eta_{Dc} = \frac{k_B T}{e} \log \left(\frac{1 - \frac{J}{J_{Lc}}}{1 - \frac{J}{J_{La}}} \right). \quad (10.42)$$

La troisième source d'irréversibilité est plus simple à analyser, ce sont simplement les pertes ohmiques dues aux transports des espèces chargées, les différentes parties de la cellule étant résistives.

Le transport d'un ion positif contre le champ électrique produit une force électromotrice, mais le transport d'un ion positif suivant le champ électrique produit une dissipation.

Le transport des charges est diffusif et conducteur, dans les zones homogènes loin des électrodes, les gradients de densités sont faibles et le transport est conducteur, il nécessite donc une chute de tension η_Ω pour créer un champ électrique E entraînant, par mobilité, (1.63) et (1.64), les charges :

$$J = \frac{ne^2}{m\nu} E = \frac{ne^2}{m\nu} \frac{\eta_\Omega}{L}, \quad (10.43)$$

où L est l'épaisseur de la zone homogène conductrice résistive interélectrode et ν la fréquence de collision des formules générales (1.63) et (1.64). Pour les solutions aqueuses diluées, les mobilités $e/m\nu$ typiques de quelques ions sont données dans le tableau (10.44).

Ions	$10^4 \times e/m\nu$ [V ⁻¹ · cm ² · s ⁻¹]	Ions	$10^4 \times e/m\nu$ [V ⁻¹ · cm ² · s ⁻¹]
H ⁺	36,2	OH ⁻	20,6
Li ⁺	4,0	Cl ⁻	7,9

(10.44)

Ainsi la surtension de conduction $\eta_\Omega(J)$ présente une dépendance linéaire en le courant J :

$$\text{Surtension de conduction : } \eta_\Omega(J) \equiv \frac{m\nu L}{ne^2} J, \quad (10.45)$$

et se distingue des surtensions d'activation et de concentration qui présentent des comportements logarithmiques, (10.41) et (10.32).

Ces trois comportements sont illustrés sur la figure 10.13, l'activation domine aux faibles courants, la concentration aux faibles tensions et la résistivité interne entre ces deux extrêmes.

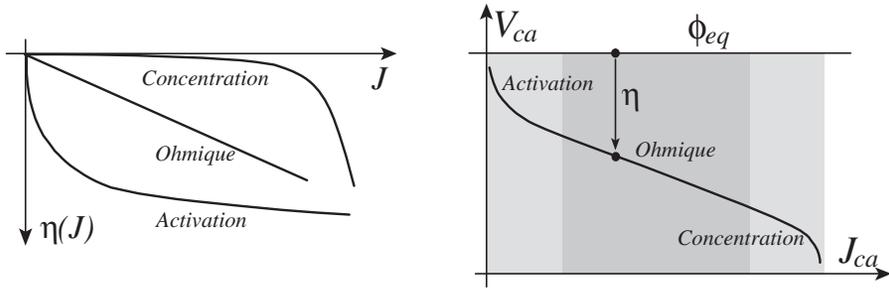


Fig. 10.13 Caractéristique tension/courant et surtensions η d'activation, de concentration et ohmique, (10.41), (10.32) et (10.45) .

Dans le paragraphe suivant, nous allons restreindre l'analyse des convertisseurs électrochimiques au cas de la pile à combustible, et plus spécifiquement de la pile à hydrogène.

10.3 Piles à hydrogène

Les principes de fonctionnement d'une cellule galvanique que nous venons d'étudier se résument donc à la compréhension de l'origine physique de quatre différences de potentiel :

- le potentiel d'équilibre redox, décrit par la formule de Nernst (10.11), qui fixe le rapport des concentrations assurant l'équilibre électrochimique;
- les surtensions d'activation η_a et η_c , décrites par la relation de Butler-Volmer (10.30), qui prennent en compte la nécessité d'un abaissement dissymétrique de la barrière de potentiel entre états d'équilibres pour obtenir un taux de réaction non nul;
- les surtensions de concentration η_D et ohmique η_Ω qui sont liées à la mobilité et à la diffusion des réactifs et produits et à l'entretien d'un flux non nul en régime stationnaire. Mobilité (1.63) et diffusion (1.61) étant fonctions de la fréquence de collision, ces processus sont intrinsèquement dissipatifs.

La figure 10.14 illustre la répartition spatiale de ces chutes de potentiels génératrices d'entropie, η_a , η_c , η_{Da} et η_{Dc} sont localisées aux voisinages des électrodes et η_Ω au sein de la solution. Ce diagramme résume le modèle classique de la cellule galvanique hors équilibre.

Pour les piles à combustibles, telles que la pile à hydrogène, il est opérationnel malgré les structures hétérogènes des électrodes et de l'espace inter-électrodes qui sont dictées par les nécessités (i) d'immobiliser les gaz, (ii)

d'augmenter les surfaces réactives et (iii) d'immobiliser toutes les phases autres que les phases chimiquement actives, réactifs et produits.

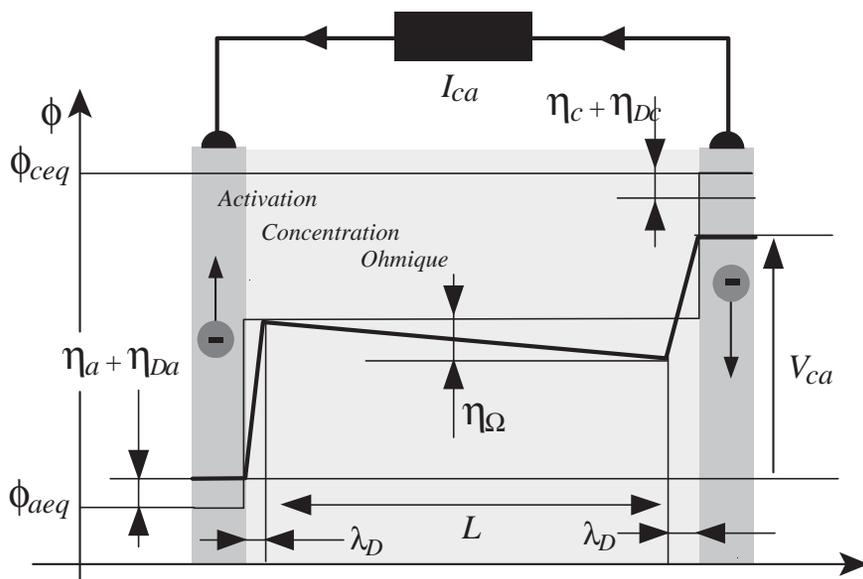


Fig. 10.14 Profil de potentiel électrostatique ϕ entre la cathode et l'anode d'une pile redox et localisation spatiale des surtensions.

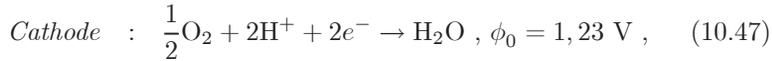
10.3.1 Oxydation de l'hydrogène

La réaction d'oxydation de l'hydrogène par l'oxygène, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, est exothermique sous les conditions habituelles de pression et de température. La variation d'enthalpie molaire ΔH (*chaleur de réaction*) est de $-241,8 \text{ J}$, si l'eau est recueillie en phase vapeur, et de $-285,8 \text{ J}$, si l'eau est recueillie en phase liquide, la différence étant simplement liée à la chaleur latente de vaporisation.

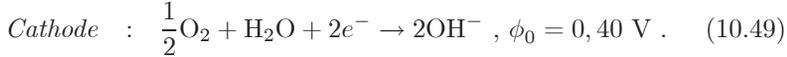
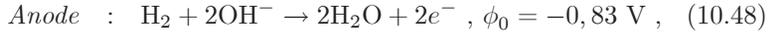
La variation d'enthalpie libre molaire ΔG (*travail maximum extractible*) est de $-228,6 \text{ J}$, si l'eau est recueillie en phase vapeur, et de $-237,2 \text{ J}$, si l'eau est recueillie en phase liquide. La figure 10.15 résume l'ensemble de ces données thermodynamiques. La différence de potentiel chimique entre les réactifs et le produit peut être relaxée à travers un échange quasi-réversible d'électrons contrôlé par un circuit extérieur.

Compte tenu de la faible dissociation de l'eau, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, deux types de cellule galvanique hydrogène/oxygène doivent être considérés: (i) en milieu acide, en construisant un dispositif efficace de transport interne de l'ion m^+ entre les deux demi-cellules galvaniques :





et (ii) en milieu basique, en construisant un dispositif efficace de transport interne de l'ion OH^- entre les deux demi-cellules galvaniques :



Dans les deux cas, acide et alcalin, la tension de la cellule vaut 1,23 V.

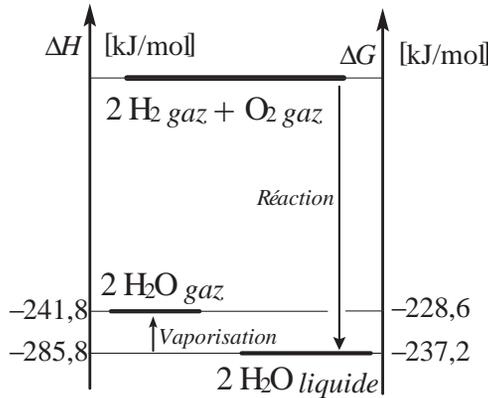


Fig. 10.15 Données thermochimiques pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène par l'oxygène.

L'efficacité de Van't Hoff est élevée, 83 %, car le $T\Delta S$ molaire de la réaction est faible comparé à la chaleur de réaction ΔH .

$$\begin{aligned} \text{Nernst} : \quad \phi_0 &\equiv \frac{\Delta G}{F} = \frac{237,2 \times 10^3}{2 \times 96\,500} = 1,23 \text{ V} \\ \text{Van't Hoff} : \quad \theta_{VH} &\equiv \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,2}{285,8} = 83 \% \end{aligned} \quad (10.50)$$

Cette brève présentation des caractéristiques d'un convertisseur oxygène / hydrogène est relative aux conditions ordinaires de pression et de température, les rôles (i) du PH, (ii) de la température T et (iii) de la pression P , seront abordés dans la suite. Avant de considérer la physique de ces paramètres de contrôle, décrivons les mécanismes des réactions (10.46), (10.47), (10.48) et (10.49).

La réaction d'oxydation de l'hydrogène, malgré la simplicité de son bilan, est composée de plusieurs étapes. La première étape est l'adsorption de la molécule d'hydrogène sur un catalyseur. Les isothermes d'adsorption ont été étudiés dans le cadre de l'analyse des diodes thermoioniques au césium et le cas de l'hydrogène est quantitativement différent, mais qualitativement

semblable, en termes de vitesses d'adsorption suivant les formules (7.42) et (7.43). Ensuite, la dissociation et l'ionisation peuvent être écrites suivant deux mécanismes.

Le mécanisme de Tafel-Volmer : *Réaction de Tafel* : $\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_{2ads} \rightleftharpoons 2\text{H}_{ads}$, suivie de la *Réaction de Volmer* : $2\text{H}_{ads} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$, est basé sur une désorption \rightleftharpoons adsorption dissociative, alors que le mécanisme de Heyrovski-Volmer : *Réaction de Heyrovsky* : $\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_{2ads} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_{ads}$, suivie de la *Réaction de Volmer* : $2\text{H}_{ads} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$, considère une désorption \rightleftharpoons adsorption dissociative et ionisante.

Pour la désorption/adsorption sur le platine, couramment utilisée, le premier mécanisme est dominant. La densité de courant d'échange J_0 (10.29) offre une mesure de l'activité catalytique des différents métaux utilisables comme supports d'adsorption. Les métaux platinoïdes (Pt, Re, Rh, Ir) présentent les meilleures performances avec des courants de l'ordre du mA par cm^2 , viennent ensuite les métaux de transition (Ni, Co, Fe, Cu, Au), dont les courants d'échanges sont nettement plus faibles, descendant au μA par cm^2 , qui constitue aussi l'ordre de grandeur pour les métaux réfractaires (W, Mo, Ti, Nb, Ta).

La réaction de Tafel nécessite une interface gaz/métal, et la réaction de Volmer une interface métal/électrolyte ; ainsi, les sites d'oxydation actifs seront les **points de triple contact gaz/métal/électrolyte liquide** (figure 10.11). Il est donc nécessaire de piéger le gaz dans une couche de diffusion gazeuse formée de fibres pressées ou tissées et de mettre en contact cette source de gaz avec une électrode poreuse faite de microparticules de carbone mélangées à des nanoparticules de platine ; un tel assemblage poreux permettant (i) d'offrir une large surface active dans un volume restreint et (ii) l'écoulement de l'eau côté cathode en milieu acide et côté anode en milieu basique.

En milieu acide, la réduction de l'oxygène présente aussi deux étapes principales : $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, mais le détail des mécanismes relève plus de la *chimie de la conversion d'énergie* que de la *physique de la conversion d'énergie*.

10.3.2 Surtensions, convection et diffusion

La structure des piles, acides et basiques, est illustrée sur la figure 10.16. Les flux gazeux d'alimentation sont de nature convective dans un ensemble de canaux appelés *plaques bipolaires*, et les gaz sont mis au repos au sein d'une matrice de diffusion, la différence entre les piles acides et alcalines se traduit par la nature de l'électrolyte de séparation anode/cathode et la position de l'évacuation de l'eau obtenue.

La classification la plus usitée pour les piles à combustibles utilisant l'hydrogène est basée sur la nature de l'ion fermant le circuit au sein de l'électrolyte, ce schéma de classification recouvre aussi la distinction suivant la température de fonctionnement, ainsi peut-on considérer : (i) les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC, *proton exchange membrane fuel cell*), (ii)

les piles alcalines (AFC, *alkaline fuel cell*), (iii) les piles à électrolytes solides (SOFC, *solid oxide fuel cell*) et (vi) les piles à carbonate fondu (MCFC, *molten carbonate fuel cell*), mais aussi, dans le cas du transport de protons en milieu acide, les piles à acide phosphorique (PAFC, *phosphoric acid fuel cell*) et plusieurs autres déclinaisons variant électrolytes et électrodes.

Les piles PEMFC utilisent en général des membranes échangeuses de protons faites de polymères perfluorés tels que le *Nafion*TM constitué par une base polytétrafluoroéthylène hydrophobe complétée par des groupes sulfoniques hydrophiles. Le maintien du taux d'humidité et la tenue à l'échauffement de ces membranes constituent deux impératifs essentiels au bon fonctionnement d'une PEMFC. Le catalyseur anodique est du platine et côté cathodique un mélange de platine et ruthénium. Ces nanoparticules de métal sont dispersées et fixées sur des microparticules de carbone et ce composé actif et conducteur est pressé contre la membrane échangeuse de protons.

L'empoisonnement du catalyseur par le monoxyde carbone est un problème majeur. Les PEMFC opèrent à une température inférieure à 400 °K et présentent un rendement de l'ordre de 50 %, qui est l'ordre de grandeur prédit par les relations (10.50) et (5.34). La gamme de puissance accessible à cette technologie va de la dizaine de watts à la dizaine de mégawatts.

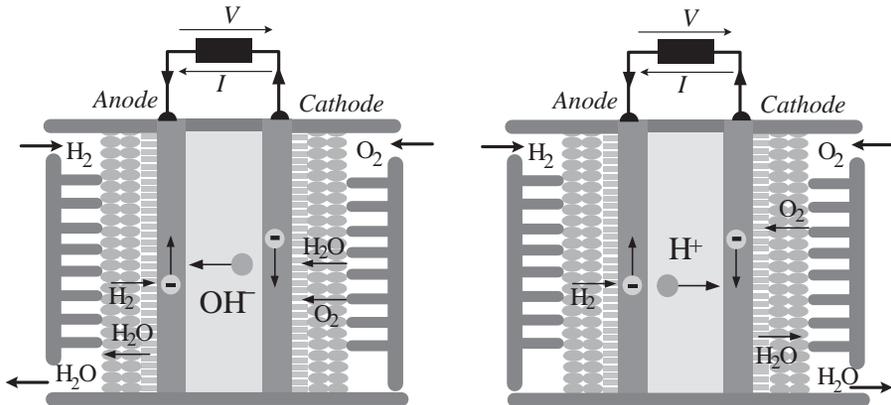


Fig. 10.16 Structures de base des piles alcaline AFC et acide PEMFC.

Dans une pile AFC, la membrane est remplacée par une solution basique, en général de l'hydroxyde de potassium concentré. L'un des avantages de cette technologie est la possibilité d'utiliser du nickel comme catalyseur anodique et l'argent comme catalyseur cathodique. La température optimale est du même ordre de grandeur que pour les PEMFC mais l'élévation de température n'est pas réhibitoire en l'absence de membrane polymère. La solution de potasse concentrée est très sensible au dioxyde de carbone qui doit être éliminé pour un fonctionnement optimal.

Les SOFC utilisent une céramique conductrice en lieu et place d'une membrane polymère ou d'un électrolyte liquide, cette céramique est constituée d'un

mélange d'oxyde de zirconium et d'oxyde d'yttrium, l'YSZ (*yttrium stabilized zirconia*). La conductivité ionique associée aux lacunes O^{2-} résultant de la substitution de Y^{3+} à la place de Zr^{4+} , devient conséquente à partir de 900 °C et permet le transport des O^{2-} de la cathode vers l'anode. La température de fonctionnement est donc autour de 1 000 °C et les puissances obtenues s'échelonnent entre le kilowatt et la dizaine de mégawatts. L'élévation de la température de fonctionnement par rapport à la température ambiante peut être mise à profit au sein d'un système de cogénération.

Un mélange fondu de carbonate de lithium et potassium (Li_2CO_3, K_2CO_3) au sein d'une matrice poreuse d'oxydes d'aluminium et lithium constitue la membrane de transport des ions carbonates (CO_3^{2-}) dans les piles MCFC. La température optimale de fonctionnement se situe autour de 700 °C, ce qui permet d'utiliser des métaux non précieux (alliages et oxydes de Ni) comme catalyseurs anodique et cathodique.

Le tableau (10.51) résume les principales déclinaisons de la pile à hydrogène.

Pile	Oxydation anodique	Réduction cathodique
<i>PEMFC</i>	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
<i>AFC</i>	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
<i>SOFc</i>	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
<i>MCFC</i>	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$

(10.51)

L'oxydation de l'hydrogène est une réaction beaucoup plus rapide que la réduction de l'oxygène qui contrôle donc la cinétique globale de la pile. Pour une pile alcaline, la relation de Butler-Volmer peut être approchée par la limite linéaire du côté anodique (10.31) et par la limite de Tafel du côté cathodique (10.32), ainsi, la surtension d'activation pour une pile hydrogène/oxygène est donnée par la relation :

$$\text{Surtension d'activation : } \eta = \frac{k_B T}{e} \frac{J}{J_{0a}} - \frac{k_B T}{\alpha_c e} \log \frac{J}{J_{0c}} . \quad (10.52)$$

Pour la surtension de concentration, nous adopterons la forme fonctionnelle (10.41) établie précédemment. Sous ces approximations, la caractéristique $V(I)$ d'une pile à combustible hydrogène/oxygène est donc de la forme :

$$V(I) = \phi_{eq} - \frac{k_B T}{e} \frac{I}{I_{0a}} - \frac{k_B T}{\alpha_c e} \log \frac{I}{I_{0c}} - \frac{k_B T}{e} \log \left(\frac{1 - \frac{I}{I_{Lc}}}{1 - \frac{I}{I_{La}}} \right) - \frac{m\nu LI}{n e^2 A} , \quad (10.53)$$

où nous devons distinguer la surface géométrique A et la surface effective A_{eff} , $A < A_{eff} < 10^4 A$, le courant effectif d'échange J_{0eff} étant égal à : $J_{0eff} = J_0 A_{eff} / A$. L est l'épaisseur de l'électrolyte assurant le transfert ionique inter-électrodes.

Pour les piles PEMFC et SOFC, les valeurs typiques sont données dans le tableau (10.54).

Paramètre	PEMFC	SOFC
T [K]	350	1 000
ϕ_{eq} [V]	1,22	1,06
$\alpha_{H_2}/\alpha_{O_2}$	0,5/0,3	0,5/0,3
J_{0H_2} [A/cm ²]	0,1	10
J_{0O_2} [A/cm ²]	10^{-4}	0,1
J_L [A/cm ²]	2	2

Sur la base de la caractéristique (10.53), considérons le problème du rendement au sens de Van't Hoff θ_{VH} associé aux réactions anodique et cathodique ; il est de l'ordre de 80 % en théorie (figure 10.15) alors que le rendement réel $\theta_{rendement}$ se situe autour de 50 % (5.34) en l'état actuel des performances.

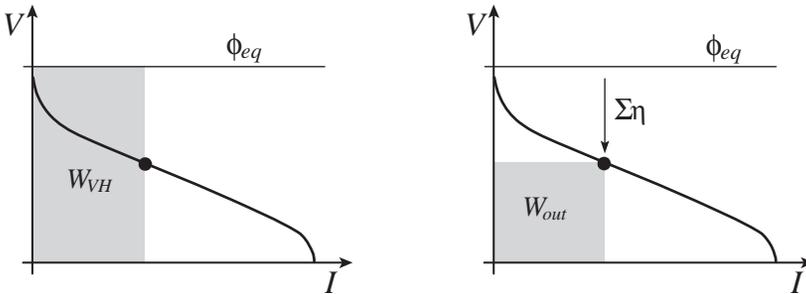


Fig. 10.17 Puissance associée au rendement de Van't Hoff W_{VH} et puissance réelle W_{out} .

La figure 10.17 illustre la différence entre le rendement idéal θ_{VH} et le rendement réel $\theta_{rendement}$,

$$\frac{\theta_{rendement}}{\theta_{VH}} \equiv \frac{W_{out}}{W_{VH}} = \frac{V}{\phi_{eq}} = 1 - \frac{\sum_i |\eta_i|}{\phi_{eq}}, \quad (10.55)$$

ce sont les surtensions $\Sigma_i |\eta_i|$ qui sont la source d'inefficacité. Malgré cette inefficacité structurelle, les performances de l'ordre de $\theta_{rendement} \sim 50\%$ demeurent néanmoins meilleurs que les $\eta_{rendement} \sim 30\%$ qui seraient obtenus par combustion de l'hydrogène dans une machine thermique (5.15).

L'énergie chimique n'est pas une forme noble d'énergie et ne peut donc être convertie intégralement en travail. La chaleur est un contenu énergétique associé à l'agitation cinétique, et la dispersion de ce contenu sur un très grand nombre de degrés de liberté rend impossible la collecte cohérente de cette agitation suivant un mouvement organisé sans intervention d'un système de mesures microscopiques précisant la localisation fluctuante de l'énergie à l'échelle microscopique ; or la mesure d'une information élémentaire demande au

minimum une dépense énergétique de l'ordre $k_B T \log 2$ pour lever une simple incertitude binaire.

Le potentiel chimique mesure le degré d'engagement aux niveaux des liaisons entre espèces microscopiques, mesure associée au contenu énergétique des liaisons physiques et chimiques entre les constituants élémentaires du système. L'énergie, physique ou chimique, des liaisons est distribuée aléatoirement sur un grand nombre de degrés de liberté et une collecte totalement cohérente est impossible comme dans le cas de l'agitation cinétique associée à la chaleur.

L'existence des irréversibilités de surtensions, en particulier de la surtension d'activation, s'explique à l'échelle microscopique suivant l'analyse suivante. Il n'y a que deux possibilités pour une réaction chimique: (i) il n'y a pas de barrière d'activation et la réaction est à l'équilibre instantanément et sa cinétique ne peut être contrôlée, ainsi, le système ne peut plus offrir un réservoir d'énergie libre, donc un système de conversion; (ii) la réaction présente une barrière d'activation et l'orientation de la réaction dans un sens produisant un travail électrique, ou mécanique, à travers l'abaissement de la barrière, par exemple par surtension, offre un procédé de conversion d'énergie chimique en travail. Mais, la barrière ainsi abaissée n'est franchie qu'à travers une suite d'essais dont la fréquence est égale au facteur préexponentiel de la formule de Kramers (3.64), et pour les essais infructueux, la surtension d'activation, $\alpha\eta$ ou $(1 - \alpha)\eta$, est prélevée sous forme de travail électrique et rendue à l'environnement partiellement sous forme de chaleur lors du retour au fond de la cuvette de potentiel après l'essai de franchissement activé infructueux. C'est donc la nature aléatoire, markovienne, de la réaction qui rend la production d'entropie nécessaire à la conversion et explique le rendement de l'ordre de $50\% < 80\%$.

L'étude des piles à combustibles peut être orientée suivant des études de problèmes chimiques, par exemple le choix du catalyseur offrant un grand courant d'échange; mais elle peut aussi être orientée suivant des problèmes physiques.

C'est cette deuxième orientation que nous suivrons ici, nous allons présenter l'étude hydrodynamique relative au problème de la longueur optimale de convection assurant le piégeage d'une espèce active de concentration c transportée par un écoulement.

Considérons le modèle du comportement d'une espèce active amenée au niveau de centres réactifs. La géométrie de l'écoulement est représentée sur la figure 10.18, écoulement de vitesse u suivant x , indépendant de z , et restreint à l'espace $0 < y < h$. Le courant de l'espèce active dans ce canal plan, $\mathbf{J} = \mathbf{J}_C + \mathbf{J}_D$, est composé de la somme d'une diffusion, $\mathbf{J}_D \equiv -D\partial c/\partial y$, suivant y et d'une convection, $\mathbf{J}_C \equiv uc$, suivant x , nous négligerons la viscosité et la diffusion suivant x . Nous noterons D le coefficient de diffusion, u la vitesse de convection et c la concentration (figure 10.18). Le régime permanent de transport de matière est donc décrit par l'équation $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$ c'est-à-dire:

$$\text{Convection-diffusion : } u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \quad (10.56)$$

Les conditions aux limites, illustrées sur la figure 10.18, décrivent une plaque imperméable en $y = h$ et une paroi absorbante en $y = 0$,

$$c(x=0, y) = c_0, \quad c(x, y=0) = 0, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=h} = 0. \quad (10.57)$$

La ligne $y = \delta(x)$, en trait gras sur la figure 10.18, sépare la zone déplétée, $c(x, y) \ll c_0$, par absorption en $y = 0$, de la zone non perturbée $c \sim c_0$.

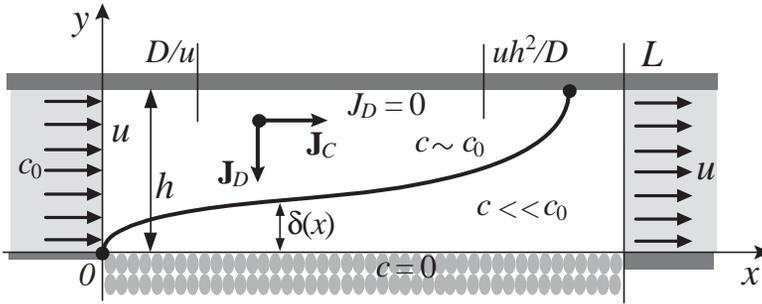


Fig. 10.18 Le problème de la convection/diffusion d'une espèce de concentration $c(x, y)$ par un écoulement de vitesse u dans un canal de largeur h .

L'ordre de grandeur de δ est obtenu en égalant les flux convectif et diffusif suivant : $uc_0/x \sim Dc_0/\delta^2$; ainsi, $\delta = \sqrt{Dx/u}$ et $J_D \sim -\sqrt{uD/x}c_0$.

Cet argument permet d'identifier une première échelle de longueur D/u , à l'entrée du canal, où l'équation (10.56), pour $ux < D$, peut être résolue en repoussant la condition aux limites suivant y à l'infini, nous avons donc la solution classique de l'équation de diffusion en y dépendante du temps x :

$$ux < D \rightarrow \frac{c(x, y)}{c_0} \approx \operatorname{erf} \sqrt{\frac{u}{Dx}} \frac{y}{2} \rightarrow J_D \approx -\sqrt{\frac{uD}{\pi x}} c_0. \quad (10.58)$$

Mais cette solution approchée n'est plus valable lorsque $ux > D$ et $\delta \sim h$. Une deuxième longueur caractéristique entre en jeu, $\lambda \equiv uh^2/D$. L'équation linéaire (10.56) sur un support borné : $\lambda \partial c / \partial x = h^2 \partial^2 c / \partial y^2$, peut être résolue par série de Fourier, $\sum a_m(x) \sin m\pi y / 2h$, dans tout le canal. Cette solution,

$$\frac{c(x, y)}{c_0} = \sum_{n=0}^{n=+\infty} \frac{4}{\pi(2n+1)} \exp -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 x}{4\lambda} \sin \frac{(2n+1) \pi y}{2h}, \quad (10.59)$$

est illustrée sur la figure 10.19; elle permet d'établir la forme asymptotique en sortie de canal optimisé,

$$x > \lambda \rightarrow \frac{c(x, y)}{c_0} \approx \frac{4}{\pi} \exp -\frac{\pi^2 x}{4\lambda} \sin \frac{\pi y}{2h} \rightarrow J_D \approx -\frac{2D}{h} \exp -\frac{\pi^2 x}{4\lambda} c_0. \quad (10.60)$$

La longueur optimale pour obtenir un transfert efficace vers le plan absorbant $y = 0$ est donc la longueur $\lambda = uh^2/D$. De part et d'autre de cette longueur, la forme asymptotique du flux est donnée par :

$$\text{Entrée : } x \ll \lambda \rightarrow \frac{J_D}{uc_0} \approx -\sqrt{\frac{D}{\pi ux}} , \quad (10.61)$$

à l'entrée du canal de convection/piégeage, et par :

$$\text{Sortie : } x \gg \lambda \rightarrow \frac{J_D}{uc_0} \approx -\frac{2D}{uh} \exp -\frac{\pi^2 Dx}{4uh^2} . \quad (10.62)$$

en sortie de canal.

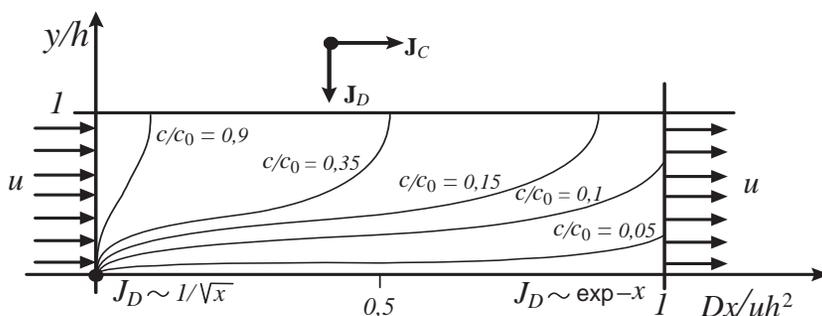


Fig. 10.19 Lignes isoconcentration en régime stationnaire.

On notera l'ajustement satisfaisant des deux formes asymptotiques pour $x \approx \lambda$, confirmant la pertinence des approximations : $x \approx \lambda \rightarrow J_D \approx -Dc_0/h\sqrt{\pi} \approx -2Dc_0/h \exp \pi^2/4$.

10.3.3 Conversion et stockage de l'énergie

Dans ce paragraphe final, nous allons changer de point de vue et ne plus considérer la problématique de la physique de la conversion électrochimique, mais les potentialités des réactions redox pour *stocker de l'énergie*.

La figure 10.20 illustre les propriétés de densités spécifiques de puissances (W/kg) et de densités spécifiques d'énergies (Wh/kg) des systèmes électriques de stockage de l'énergie. Les condensateurs, qu'ils soient classiques ou électrochimiques, sont limités aux décharges de courtes durées, même si un certain nombre de progrès remarquables ont été accomplis dans le domaine des *supercondensateurs*.

Les piles à combustibles offrent des performances semblables aux accumulateurs en termes de puissances spécifiques, mais s'en distinguent, de plusieurs ordres de grandeurs, en termes d'énergies spécifiques.

Considérons une réaction redox libérant, ou captant, une ou deux charges élémentaires e . Nous pouvons associer à cette réaction une charge spécifique en Coulombs par kilogramme en divisant la charge mise en jeu par la masse

molaire. Sous une tension ϕ cette charge massique devient une énergie massique et le nombre ainsi obtenu mesure le potentiel spécifique de stockage énergétique du couple redox considéré.

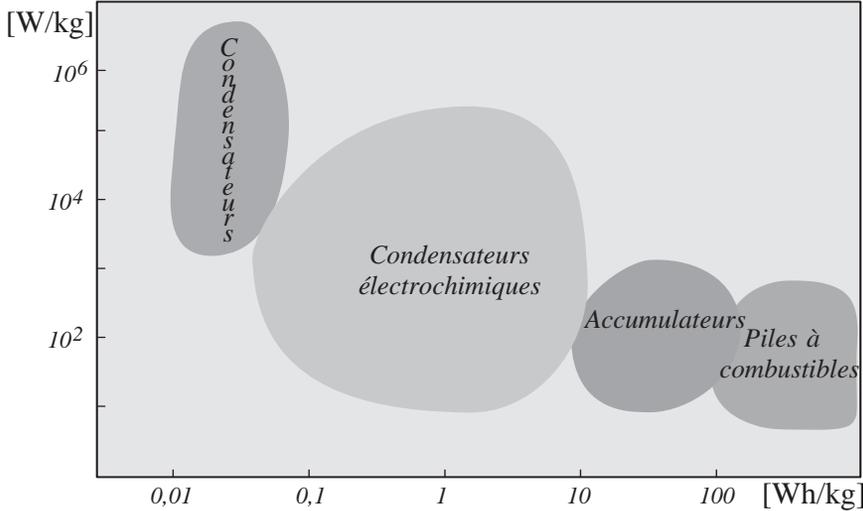


Fig. 10.20 Diagramme puissance massique/énergie massique des systèmes de stockage de l'énergie électrique.

Si, pour potentiel ϕ nous prenons la différence de potentiel avec l'électrode standard à hydrogène, nous obtenons le tableau (10.63) pour quelques éléments réducteurs,

Élément	$Red \rightarrow Ox + ne$	$10^6 \times e/M$	$\frac{C}{kg}$	$\phi [V]$	W	$\frac{kWh}{kg}$
H ₂	$\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e^-$	96,5		0,0		0,0
Li	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$	14		-3,045		11,76
Mg	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	8		-2,363		5,21

(10.63)

et le tableau (10.64) pour quelques éléments oxydants.

Élément	$Ox + ne \rightarrow Red$	$10^6 \times e/M$	$\frac{C}{kg}$	$\phi [V]$	W	$\frac{kWh}{kg}$
Cl ₂	$\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$	2,7		1,359		1,03
Br ₂	$\frac{1}{2}Br_2 + e^- \rightarrow Br^-$	1,2		1,065		0,36
F ₂	$\frac{1}{2}F_2 + e^- \rightarrow F^-$	5,0		2,87		4,05

(10.64)

L'association fluor/lithium offre des performances qui sont essentiellement théoriques. Passant des éléments simples aux composés chimiques, et plus particulièrement aux composés organiques simples, tableau (10.65), nous comprenons pourquoi l'oxydation des chaînes organiques constitue actuellement

une source d'énergie qui est massivement déployée (sous forme de conversion thermique inefficace et non sous forme de conversion chimique) :

Composé	$Red \rightarrow Ox + ne$	$10^6 \times e/M$	$\frac{C}{kg}$
CH ₄	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 8 H^+ + 8e^-$	48,1	
CH ₃ OH	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6e^-$	18,1	
C ₂ H ₅ OH	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12 H^+ + 12e^-$	25,1	

(10.65)

Ces potentialités de stockage chimique par les composés organiques doivent être comparées au stockage physique sur des liaisons faibles.

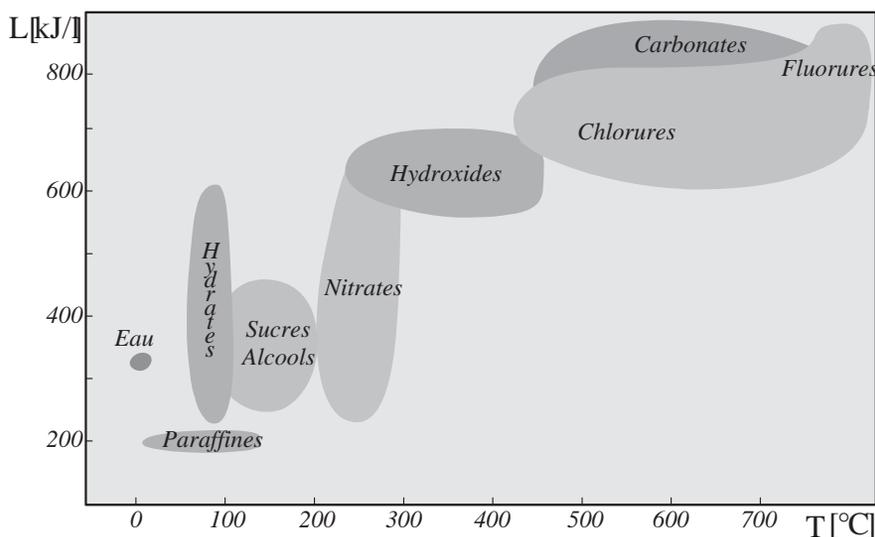


Fig. 10.21 Chaleurs latentes de fusion de quelques familles de composés.

Un fluide neutre simple peut se présenter sous deux formes, vapeur (v) ou liquide (l), le passage d'une unité de masse de la phase liquide vers la phase vapeur nécessite un apport de chaleur définissant la chaleur latente massique L . La chaleur latente de fusion constitue un procédé de stockage de l'énergie thermique, plus efficace que le stockage de chaleur sensible, dont les performances, illustrées sur la figure 10.21, s'interprètent aisément en termes physiques. En effet, pour le stockage par chaleur sensible, c'est de l'ordre de $1/20$ d'eV qui est stocké au niveau de chaque degré de liberté, pour le stockage chimique, c'est de l'ordre de l'eV qui est stocké au niveau de chaque molécule, et pour le stockage par chaleur latente, c'est une énergie de l'ordre de la fraction d'eV, correspondant aux liaisons faibles non chimiques, qui est stockée au niveau de chaque molécule.

La problématique de la *physique du stockage* de l'énergie nécessiterait une monographie dédiée; dans ce domaine, les principes d'analyses des performances sont différents de ceux utilisés pour la *conversion*, car pour stocker de

l'énergie, nous devons identifier des matériaux isolants, c'est-à-dire capables de répondre par un très faible flux de variables extensives à un gradient de variables intensives, alors que pour convertir, la réponse aux flux doit être significative et faiblement dissipative.

■ Références bibliographiques

Le classique de l'électrochimie, BOCKRIS et REDDY, sera consulté avec profit pour comprendre la physique des piles à combustibles.

J.O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, *Modern electrochemistry (V.1 et V.2)*, Plenum Press, New York, 1973.

On recommandera aussi le classique de la physico-chimie des surfaces : A.W. ADAMSON, A.P. GAST, *Physical chemistry of surfaces*, John Wiley & Sons, New York, 1997.

Les monographies d'électrochimie sont nombreuses, on conseillera :
 E. DARMOIS, G. DARMOIS, *Électrochimie Théorique*, Masson, Paris 1960.
 C.M. BRETT, A.M. OLIVEIRA BRETT, *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
 F. MIOMANDRE, S. SADKI, P. AUDEBERT, R. MEALLET-RENAULT, *Électrochimie des concepts aux applications*, Dunod, Paris, 2005.
 C. LEFROU, P. FABRY, J-C, POIGNET, *L'électrochimie, fondamentaux avec exercices corrigés*, EDP Sciences, Les Ulis, 2009.
 H.H. GIRAULT, *Électrochimie physique et analytique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001.

Les ouvrages dédiés aux piles et aux piles à combustibles sont souvent orientés vers la technologie, les manuels suivants offrent une introduction à la physique de ces dispositifs :

R. O'HAYRE, S-W CHA, W. COLELLA, F.B. PRINZ, *Fuel cell fundamentals*, John Wiley & Sons, New York, 2006.

P. MAYE, *Générateurs électrochimiques*, Dunod, Paris, 2010.

M. BOUDELLAL, *La pile à combustible l'hydrogène et ses applications*, Dunod, Paris 2007.

L'interférence entre diffusion, convection et réaction relève de l'*Hydrodynamique Physicochimique* :

D.A. FRANCK-KAMENETSKII, *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*, Plenum Press, London, 1969.

V.G. LEVICH, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood N.J., 1962.

R.F. PROBSTEIN, *Physicochemical hydrodynamics*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1989.

Index

- accumulateur au lithium, 313
- activation, 314
- adsorption, 210
- anode, 160, 214, 221, 230, 306, 309
- avalanche, 160

- bande de conduction, 237, 288
- bande de valence, 237, 288
- bande interdite, 237
- barrière d'activation, 104, 307
- Bethe-Weizsäcker, 10
- bilan détaillé, 92, 102, 282
- Bogolioubov, 88, 103, 247
- Bose-Einstein, 78
- Butler-Volmer, 316, 320, 324

- canonique, 72, 74, 92, 93, 102
- cathode, 160, 214, 222, 230, 306
- cellule électrolytique, 305
- cellule galvanique, 305
- chimiquement ouvert, 64
- cinétique, 105
- cinétique, 87
- coefficient cinétique, 118
- coefficient d'absorption, 293
- coefficient de transfert de charge, 318
- coefficient Peltier, 245, 252
- coefficient Seebeck, 245, 252
- coefficient Thomson, 253
- collision, 24, 98, 158
- conduction électrique, 47
- conduction thermique, 39
- conductivité de Hall, 181
- constante de Sommerfeld, 206
- constante de Stefan-Boltzmann, 216, 270

- couche de diffusion gazeuse, 321
- courant d'échange, 317
- courant de Child-Langmuir, 219

- désorption, 210
- Darcy, 111, 119
- de Broglie, 80
- De Donder, 107, 308, 316
- degré d'avancement, 57
- densité d'états, 78
- diffusion, 38, 46, 101, 121, 290
- diffusion magnétique, 173
- distribution de Planck, 80, 270
- double couche, 196, 231

- endoréversible, 141, 148
- enthalpie, 65, 67, 186
- enthalpie libre, 67, 138, 305, 325
- entropie, 6, 7, 11, 19, 57–59, 61, 64, 70, 88, 93, 112, 116, 249, 275
- entropie de Boltzmann, 70
- entropie de Shannon, 69
- exoréversible, 141, 148
- extensif, 55, 58, 60
- extensive, 21, 113, 114, 116

- facteur de Boltzmann, 72
- facteur de concentration, 277
- facteur de Gibbs, 73, 76, 77
- facteur de mérite, 258, 259
- Fermi-Dirac, 77, 199, 237
- Fick, 38, 111, 119
- fluctuation, 24
- fluctuations-dissipation, 44
- flux collisionnel, 38
- flux d'extensités, 114

- flux de chaleur, 26, 244
flux dissipatifs, 111
flux moléculaire, 25, 38
Fokker-Planck, 43, 99, 101, 102, 221, 247
fonction de partition, 72
force thermodynamique, 114, 117
Fourier, 39, 111, 119
fréquence cyclotron, 175
fréquence de collision, 34, 35, 44
friction, 101, 144, 178
- gap, 237
Gibbs-Duhem, 60
glissement ionique, 164, 181
gradient géothermique, 21
grand canonique, 74
- hydrodynamique, 87
- identité d'Euler, 59
intensif, 58, 60
intensive, 21, 112
invariant de Liouville, 76, 273
ionisation, 9
ionisation d'imputés, 241
ionisation de contact, 227
ionisation par impact, 157
ionisation thermique, 168, 170
isodiabatique, 141, 146
- Knudsen, 250
Kolmogorov, 43
Kramers, 103, 106, 331
Kubo, 121
- liaison, 9, 12
libre parcours, 34, 35, 43, 44, 158
limite de Betz, 13
limite de Tafel, 320
loi de Poisson, 35, 45
longueur de Debye, 198, 310, 321
luminance, 271
- mécaniquement ouvert, 64
métaux réfractaires, 208, 252
- machine de Carnot, 13, 94, 132, 278
machine de Van't Hoff, 13, 137, 280
machine frigorifique, 134
magnétohydrodynamique, 12, 16, 124, 155
markovien, 89, 93, 97, 111, 281
master equation, 89, 91, 96, 98
matrice de transition, 90
microcanonique, 71, 74, 89, 93, 101
microréversibilité, 120
mobilité, 47, 290, 291
- Nernst-Planck, 102, 104
nombre de Lorentz, 262
- Ohm, 111, 119
Onsager, 121, 123
osmotique, 47, 125
oxydation, 305
- paramètre de charge, 177
Paschen, 161
photovoltaïque, 12, 16, 125, 267
pile alcaline, 313, 328
pile saline, 313
plaque bipolaire, 321
pompe à chaleur, 134
potentiel électrochimique, 201, 283
potentiel chimique, 19, 73, 77, 81, 153, 205, 245, 304
potentiel chimique interne, 198
potentiel de Galvani, 200
potentiel de sortie, 201
potentiel de surface, 196, 200
potentiel de Volta, 200, 311
potentiel zêta, 311
précinetique, 87
premier principe, 62-64
pression de radiation, 274
- réduction, 305
radio-isotope, 17
radioactivité, 21
recombinaison en surface, 294
relation d'Einstein, 101
relation de Clausius, 272

- relation de Jarzynski, 76
- relation de Saha-Langmuir, 228
- rendement de Carnot, 97, 128, 133,
140, 142, 150, 258, 279
- rendement de Landsberg, 280
- rendement de Van't Hoff, 138, 148,
150, 326, 330
- Reynolds, 173

- Saha, 172, 228
- second principe, 62-64
- section efficace, 26, 32, 33, 36, 98
- Stirling, 81, 147
- stochastique, 89
- surtension, 148, 314
- système fermé, 62
- système isolé, 62
- système ouvert, 62

- temps de Maxwell, 195
- tension de diffusion, 291
- théorème H, 91, 94
- thermoïonique, 12, 16, 124, 191
- thermoélectrique, 12, 16, 124, 235
- Townsend, 156, 159
- transition directe, 294
- transition indirecte, 294
- transport, 43
- transport actif, 126, 127
- transport passif, 125
- travail d'extraction, 199, 242

- viscosité, 37, 111
- vitesse relative, 30

- zone de déplétion, 290, 291