

# Introduction à la thermodynamique hors équilibre

Roger Balian  
Service de Physique Théorique  
DSM/SPhT - CEA/Saclay  
F-91191 Gif sur Yvette Cedex, France  
balian@spht.saclay.cea.fr

*L'exposé qui suit a été suscité par un cours donné le 25 août 2003 à l'école e2phy de Bordeaux sur la "Physique de notre Planète", mais il est beaucoup plus détaillé. Ce cours couvrait approximativement les sections 1 et 5 ci-après, sans les démonstrations. Le lecteur pourra, lui aussi, commencer par la section 1, et se contenter d'un rapide survol des autres sections, en se laissant guider par la section 5.1 et la figure 1 où sont condensées les idées essentielles. On a jugé utile de détailler ces idées, car la thermodynamique hors équilibre ne fait guère l'objet d'exposés structurés systématiques, même si elle est sous-jacente sous des formes diverses et de manière fragmentaire dans bien des ouvrages et des cours.*

## Table des matières

## Résumé

Les principes courants de la thermodynamique (qu'il vaudrait mieux appeler "thermostatique") ne concernent en fait que les états d'équilibre entre lesquels un système peut évoluer. Le déroulement dans le temps des processus voisins de l'équilibre est régi à l'échelle macroscopique par la "thermodynamique" proprement dite, initiée par Fourier pour la propagation de la chaleur. Ce problème est d'abord étudié comme prototype de la théorie générale.

Après avoir illustré par des exemples la diversité des phénomènes en jeu (mécaniques, thermiques, chimiques, électromagnétiques), celle des grandeurs transférées (énergie, particules, quantité de mouvement), celle des processus et de leur ordonnancement dans l'espace et le temps (relaxation, transport, régime forcé, réaction), on montre ensuite comment la thermodynamique hors équilibre fournit un cadre unifié à la description des évolutions macroscopiques. Le système est analysé en sous-systèmes, entre lesquels se produisent des transferts, et dont les couplages mutuels sont suffisamment faibles pour que chacun reste proche d'un état d'équilibre malgré l'évolution. Les diverses grandeurs sont classées selon leur nature : variables d'état (conservatives et extensives), entropie, variables intensives, flux ou densités de courants, affinités. Elles sont reliées les unes aux autres par les équations d'état locales (issues du deuxième principe de la thermostatique), les lois de conservation (extensions du premier principe), les relations entre affinités et variables intensives, et les équations de réponse des flux aux affinités. De nombreux exemples sont donnés.

Les équations de réponse font intervenir des coefficients dont le nombre et les propriétés sont contraints par les principes de la thermodynamique, eux-mêmes justifiés par la microphysique. Il s'agit du principe de symétrie et invariance de Curie, des relations de réciprocité d'Onsager sur les phénomènes indirects, et de l'inégalité de Clausius–Duhem qui assure que la dissipation n'est jamais négative.

En appliquant la théorie générale à un fluide pur, on montre que ses propriétés dynamiques (mécaniques et thermiques) sont régies par les équations de Navier–Stokes et de Fourier, avec trois coefficients de réponse, les viscosités de cisaillement et de dilatation et la conductibilité, fonctions positives de la température et de la densité. Pour un mélange monophasique, s'ajoutent les coefficients de diffusion et de réponse indirecte qui couplent densités relatives et chaleur.

Les processus élémentaires qui régissent la physique de notre planète sont pour la plupart du ressort de la thermodynamique, mais le *temps* y joue un rôle essentiel. Or, ce qui est habituellement enseigné sous le nom de thermodynamique, avec ses principes (0: existence du concept de température relative; 1: conservation de l'énergie; 2: existence de l'entropie dont le maximum caractérise l'état d'équilibre; 3: annulation de l'entropie à température absolue nulle), couvre en fait les propriétés générales des systèmes à l'équilibre. Le mot de "thermodynamique" est doublement inadapté, puisqu'il ne se rapporte pas seulement à des phénomènes thermiques, et qu'il ne concerne nullement la dynamique, c'est-à-dire le déroulement des processus dans le temps; nous le remplaçons ici par le terme de "thermostatique". La *thermodynamique* proprement dite, discipline utile mais ne faisant que rarement l'objet d'un enseignement spécifique, rassemble d'autres principes généraux que ceux de la thermostatique, ceux qui régissent à l'échelle macroscopique le *comportement temporel* des systèmes évoluant dans des conditions pas trop éloignées de l'équilibre.

Thermostatique aussi bien que thermodynamique se sont révélées depuis Boltzmann et au cours du XXème siècle comme des sciences dérivées de la microphysique par l'intermédiaire de la mécanique statistique (quantique), de sorte que leurs "*principes*" sont devenus des *conséquences* de celle-ci. Cependant, dans la pratique, sauf pour certains processus trop rapides, il est inutile de remonter jusqu'à la microphysique sous-jacente, et la thermodynamique suffit à analyser et établir les équations du mouvement pour la plupart des grandeurs physiques, moyennant une détermination empirique des coefficients figurant dans ces équations. Son importance est grande tant du point de vue conceptuel, puisqu'elle est un point de rencontre et d'*unification* entre physique, mécanique et chimie, que pour les applications *technologiques* où il importe de maîtriser non seulement les bilans et rendements (fournis par la thermostatique) mais aussi le déroulement temporel des processus.

## 1 Le problème de la chaleur, exemple historique

Bien que les concepts de la thermostatique précèdent logiquement ceux de la thermodynamique (comme, en mécanique, la statique vient avant la dynamique), le développement historique de ces deux disciplines a suivi au départ l'ordre inverse, pour se poursuivre ensuite en parallèle sur un peu plus d'un siècle. On peut dater les débuts de la thermostatique de 1824, avec la publication par Carnot des *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, livre où apparaît ce qui sera appelé plus tard le deuxième principe. Le premier principe, qui sous sa première forme énonce l'équivalence entre travail et chaleur et affirme plus généralement la conservation de l'énergie, date, lui, des années 1840-1850 (un historique de ce concept, qu'il a été difficile de dégager, figure dans mon cours à l'école e2phy de 2001).

C'est bien plus tôt, au début du XIXème siècle, qu'est née la thermodynamique des processus hors d'équilibre, avec la mise en équations et la résolution par Joseph Fourier (1768-1830) du "problème de la chaleur". A cette époque,

le concept d'énergie était loin d'exister ; l'analyse mathématique commençait à prendre forme. Les trois mécanismes de transport de la chaleur, *conduction*, *convection* et *rayonnement*, qui jouent tous un rôle majeur dans les sciences de la Terre, avaient été reconnus, mais n'avaient fait l'objet d'aucune approche théorique quantitative. Il apparaissait cependant possible d'y parvenir pour la conduction, phénomène qui avait donc été mis au concours par l'Académie des Sciences. Il s'agissait d'expliquer par exemple quantitativement le transfert de chaleur d'une source chaude vers une source froide à travers un matériau conducteur, ou de calculer le temps de refroidissement d'une sphère initialement chauffée ; cette dernière question avait déjà été abordée par Buffon, dans la perspective de donner une estimation de l'âge de la Terre. Fourier, alors préfet de l'Isère, lutta pendant plus de dix ans pour résoudre ce problème de la conduction de la chaleur et aboutit à des progrès spectaculaires tant en physique qu'en mathématiques ; une date cruciale fut 1811. Nous allons retracer dans une perspective moderne sa démarche, qui préfigure la théorie générale des processus thermodynamiques.

## 1.1 Formulation du problème

Le but est d'étudier la propagation de la chaleur dans un milieu fixe, homogène et isotrope. Au début du XIX<sup>ème</sup> siècle, on considérait généralement la chaleur comme un "fluide impondérable", appelé "calorique", susceptible d'imprégner les corps ; c'est l'écoulement de ce fluide dans les matériaux que l'on souhaitait comprendre. On admettait qu'il était *conservé*, qu'il ne pouvait être ni créé ni détruit. Et pourtant, on connaissait nombre de phénomènes interprétés actuellement comme des échanges entre énergie calorifique, énergie mécanique ou énergie chimique. Des machines à vapeur existaient depuis près d'un siècle. Lavoisier et Laplace avaient inventé la calorimétrie et mesuré (1782-84) une série de chaleurs de réaction (et de chaleurs spécifiques). Rumford venait de mesurer (1798-1804) la chaleur produite lors du forage des canons et de la comparer au travail fourni pour cette opération. Heureusement, le préjugé de la conservation du calorique était sans conséquence pour le problème du transport de la chaleur par conduction, où n'intervient aucun phénomène mécanique, chimique ou électromagnétique. Le "calorique" s'identifie alors à l'énergie totale, qui est globalement conservée.

Comme pour tout processus thermodynamique, on commence par admettre que le système peut *s'analyser en sous-systèmes*  $a, b, \dots$  dont chacun est pratiquement à l'équilibre : à chaque instant, son état est entièrement caractérisé par la donnée de quelques variables *conservatives* ; cet état resterait inchangé à tout instant ultérieur si le sous-système était brutalement isolé de ses voisins afin d'empêcher tout transfert entre  $a, b, \dots$  . Cette hypothèse est justifiée dès lors que les transferts entre sous-systèmes ne sont pas trop intenses, de sorte qu'un *équilibre local* peut s'établir malgré ces transferts. Ici, la nature du matériau, sa densité, sont données une fois pour toutes. Les sous-systèmes sont des éléments de volume assez petits pour que leur température soit presque uniforme, mais grands devant la structure microscopique ; sinon, leur température ne serait pas

définie. Ils sont centrés sur des points  $\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \dots$  et ont des volumes  $V_a, V_b, \dots$ . Une seule grandeur, l'énergie  $E(a), E(b), \dots$  suffit ici à caractériser à chaque instant l'état de chaque sous-système, et nous nous intéressons à la dynamique des échanges d'énergie, c'est-à-dire à la variation au cours du temps de  $E(a, t), E(b, t), \dots$ .

Le matériau se comportant à notre échelle comme un continuum, il est mathématiquement commode de traiter les sous-systèmes comme des éléments de volume infinitésimaux  $d^3\mathbf{r}$  autour de tout point  $\mathbf{r}$ . Le fait que l'énergie est une grandeur *extensive* permet alors d'introduire la *densité d'énergie*  $\rho_E(\mathbf{r}, t) = E(a, t)/V_a$ , indépendante de la taille  $V_a$  du sous-système  $a$  et se comportant comme un champ. Le but est donc de trouver une équation pour sa dérivée partielle  $\partial\rho_E/\partial t$ , puis de la résoudre.

## 1.2 Equilibre local

A travers le deuxième principe, la thermostatique associe à l'état d'un système  $a$  une grandeur extensive, l'*entropie*  $S_a$ . Ici, la seule variable d'état susceptible de changer est l'énergie  $E(a)$ , grandeur qui suffit à caractériser l'état du sous-système  $a$  à l'instant considéré, de sorte que  $S_a$  ne dépend que de  $E(a)$  et du matériau. La dérivée de la fonction  $S$  de  $E$  définit la *température absolue* selon  $1/T(a) = dS_a/dE(a)$ . Passant au continuum, on a

$$\frac{1}{T(\mathbf{r}, t)} = \frac{d\rho_S}{d\rho_E} \quad (1.1)$$

en termes des densités d'énergie et d'entropie  $\rho_S = S_a/V_a$ , de sorte que l'état d'équilibre local est caractérisé de manière équivalente soit par la densité d'énergie  $\rho_E(\mathbf{r}, t)$  soit par la température  $T(\mathbf{r}, t)$ . La relation (??) entre variable d'état extensive (énergie) et variable intensive est une *équation d'état*. On en tire la *chaleur spécifique* par unité de volume

$$C = \frac{d\rho_E}{dT}, \quad (1.2)$$

qui relie entre elles les variations des variables d'état  $\rho_E$  et  $T$ .

## 1.3 Conservation locale de l'énergie

La dynamique du processus de transfert d'énergie est caractérisée, pour chaque élément de surface orientée  $s$  séparant deux sous-systèmes  $a$  et  $b$ , par le *flux d'énergie*  $\Phi_E(a \rightarrow b)$ . C'est l'énergie transférée par unité de temps de  $a$  vers  $b$ ; elle se mesure en watts. La *conservation de l'énergie* s'exprime, dans le cadre de la thermodynamique, par une équation de bilan pour chaque sous-système :

$$\frac{dE(a, t)}{dt} + \sum_b \Phi_E(a \rightarrow b) = 0, \quad (1.3)$$

où la somme porte sur tous les sous-systèmes  $b$  en communication avec  $a$ . La conservation globale de l'énergie pour un système isolé,  $\sum_a dE(a, t)/dt = 0$ , résulte de l'antisymétrie des flux  $\Phi_E(a \rightarrow b) = -\Phi_E(b \rightarrow a)$ .

En traitant le matériau comme un continuum, nous avons remplacé les énergies  $E(a, t)$  par un champ scalaire, la densité d'énergie  $\rho_E(\mathbf{r}, t)$ . Les flux  $\Phi_E(a \rightarrow b)$  sont alors remplacés par un champ vectoriel, la densité de courant d'énergie  $\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t)$ , mesurée en  $\text{Wm}^{-2}$ , qui caractérise à quelle vitesse et dans quelle direction moyenne l'énergie s'écoule en chaque point. (Il est d'usage de désigner aussi, improprement,  $\mathbf{J}_E$  comme un "flux".) Le flux d'énergie

$$\Phi_E(a \rightarrow b) = \int_s d^2\mathbf{r} \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t) \quad (1.4)$$

est le flux (au sens mathématique du mot) du champ de vecteurs  $\mathbf{J}_E$  à travers la surface  $s$  séparant  $a$  et  $b$ ;  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  est le vecteur unitaire normal à la surface  $s$  au point  $\mathbf{r}$  de cette surface et orienté de  $a$  vers  $b$ . Si maintenant nous prenons comme sous-système  $a$  dans (1.3) l'élément de volume  $V_a$  entourant le point  $\mathbf{r}_a$ , le second terme s'identifie au flux de  $\mathbf{J}_E$  sortant de la frontière de cet élément de volume. Selon la formule de Green, il est égal à l'intégrale sur le volume  $V_a$  de  $\text{div } \mathbf{J}_E = \partial J_E^x/\partial x + \partial J_E^y/\partial y + \partial J_E^z/\partial z$ . A la limite où  $V_a$  devient infinitésimal, l'équation de conservation (??) s'écrit donc en chaque point

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_E = 0. \quad (1.5)$$

## 1.4 Loi de Fourier

Les *flux* représentent la *réponse* du système au fait qu'il n'est pas globalement à l'équilibre. Cette réaction est causée, à l'échelle des particules constituantes, par des mécanismes dont les longueurs caractéristiques sont très inférieures aux distances sur lesquelles les variables d'état  $\rho_E(\mathbf{r}, t)$  ou  $T(\mathbf{r}, t)$  varient significativement. De même, leurs temps caractéristiques sont petits devant les durées en jeu pour les variations de  $\rho_E(\mathbf{r}, t)$ . Il est donc raisonnable de penser que la densité de courant  $\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t)$  est déterminée par l'état du système au voisinage immédiat de  $\mathbf{r}$  et à l'instant  $t$ . Or,  $\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t)$  est nul lorsque le système tout entier est à l'équilibre thermostatique, et cet équilibre global est caractérisé par l'uniformité de la température. (Cette propriété, valable en toute circonstance, même lorsque le système n'est pas un matériau homogène, se démontre en notant que, selon le deuxième principe, l'état d'équilibre est celui qui rend maximale l'entropie totale pour une valeur donnée de l'énergie totale; introduisant un multiplicateur de Lagrange  $\beta$ , il faut donc écrire que  $\int d^3\mathbf{r} [\rho_S(\mathbf{r}) - \beta \rho_E(\mathbf{r})]$  doit être maximal pour des variations arbitraires  $\delta \rho_E(\mathbf{r})$  de  $\rho_E(\mathbf{r})$ , ce qui compte tenu de (??), implique  $\int d^3\mathbf{r} [1/T(\mathbf{r}) - \beta] \delta \rho_E(\mathbf{r}) = 0$ , soit  $T(\mathbf{r}) = 1/\beta$ .)

Une mesure naturelle de l'écart local à l'équilibre au point  $\mathbf{r}$  est donc le *gradient de  $T$* ; on désigne cette déviation  $\nabla(1/T)$  sous le nom d'*affinité*. Dans le régime thermodynamique, non seulement le système est à l'équilibre local, mais sa déviation par rapport à l'équilibre global est petite: l'affinité  $\nabla(1/T)$

est faible. Puisqu'en chaque point  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{J}_E$  et  $\nabla T$  s'annulent en même temps et que  $\mathbf{J}_E$  doit ne dépendre que de l'écart local à l'équilibre, il est naturel d'admettre la proportionnalité de ces grandeurs :

$$\mathbf{J}_E = -\lambda \nabla T . \quad (1.6)$$

Cette relation est la *loi de Fourier*. Elle comporte un coefficient  $\lambda$ , la *conductivité calorifique*, qui dépend du matériau et de son état local. Cette relation *linéaire* décrit une *réponse des flux* du système *aux affinités*. Posée empiriquement par Fourier au début de son étude, lorsqu'il considérait seulement l'écoulement le plus simple, uniforme et stationnaire, elle a été vérifiée expérimentalement pour la plupart des matériaux avec une grande précision, dans les conditions où  $\nabla T$  n'est pas trop grand.

L'analyse dimensionnelle, dont Fourier fut le créateur, montre par comparaison de (??) et (??) que  $\lambda$  se mesure en  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

## 1.5 L'équation de la chaleur

(i) Les trois grandeurs fondamentales du problème, densité d'énergie  $\rho_E$ , température  $T$  et flux de chaleur  $\mathbf{J}_E$  sont liées entre elles par l'équation d'état (??), la loi de conservation (??) et la loi de Fourier (??). La différentielle (??) de l'équation d'état (??) permet d'éliminer soit la densité d'énergie soit la température, grâce à

$$\nabla \rho_E = C \nabla T , \quad \frac{\partial \rho_E}{\partial t} = C \frac{\partial T}{\partial t} . \quad (1.7)$$

L'équation (??) fournit alors  $\mathbf{J}_E = -(\lambda/C) \nabla \rho_E$ , et l'équation de conservation (??) conduit à l'équation dynamique

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = \text{div} \left( \frac{\lambda}{C} \nabla \rho_E \right) . \quad (1.8)$$

L'*équation de la chaleur* (??) est une équation aux dérivées partielles pour la densité d'énergie (calorifique), fonction des coordonnées  $\mathbf{r}$  et du temps  $t$ . La nature du matériau intervient à travers la conductivité  $\lambda$  et la chaleur spécifique  $C$ . Cette équation est complétée par la donnée de *conditions initiales* (comme la température locale initiale) et de *conditions aux limites* (caractérisant par exemple les sources de chaleur en contact avec le matériau). Sa résolution fournit  $\rho_E(\mathbf{r}, t)$ , et, à l'aide de (??), (??) et (??), directement  $\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t)$  et  $T(\mathbf{r}, t)$ .

(ii) Après avoir réussi à établir l'équation de la chaleur (??), Fourier s'attaqua au problème de sa résolution pour un matériau homogène fini, dans le cas le plus simple où  $\lambda/C \equiv K$  ne dépend pas de la température, donc pas de  $\rho_E$ . L'équation de la chaleur,

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = K \nabla^2 \rho_E , \quad \nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} , \quad (1.9)$$



est alors linéaire en  $\rho_E$ . Pour tenter de la résoudre, il inventa d'abord les *séries de Fourier*, en notant que la transformée de Fourier remplace la dérivée partielle par rapport à une variable par la simple multiplication par sa variable conjuguée. Cependant, cette technique ne convenait pas : on objecta que la transformée en série de Fourier de  $\rho_E(\mathbf{r}, t)$  par rapport à  $x$  dans une région  $0 < x < L$  de l'espace où se trouve le matériau prolonge  $\rho_E(\mathbf{r}, t)$  à l'extérieur de cette région par une fonction de période  $L$ , ce qui est irréaliste. Fourier acheva finalement la résolution en inventant la transformée en *intégrale de Fourier*. Il gagna ainsi non seulement le prix de l'Académie des Sciences mais aussi une immense célébrité.

Ses idées ont donné naissance à la technique de la fonction de Green

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{1}{[4\pi K(t-t')]^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2}{4K(t-t')}\right]. \quad (1.10)$$

En tant que fonction de  $\mathbf{r}$ , cette solution élémentaire de (??) représente au temps  $t$  la distribution d'énergie résultant de l'injection, à un instant  $t'$  antérieur, d'une énergie unité au point  $\mathbf{r}'$ , dans un milieu infini. Son expression (??) s'obtient par transformation de Fourier. On obtient les solutions générales de (??) par superposition linéaire de solutions élémentaires (??) associées à des points sources  $\mathbf{r}'$ ,  $t'$  convenablement choisis.

## 2 Le champ de la thermodynamique

Les idées ci-dessus fournissent les lignes directrices pour l'étude d'une grande variété de problèmes, où l'on cherche à décrire des comportements dynamiques macroscopiques dans un régime d'équilibre local. Comme plus haut, on commence par analyser le système étudié en sous-systèmes  $a, b, \dots$  dont l'état instantané est voisin de l'équilibre. Souvent, on traitera ces sous-systèmes comme formant un continuum, auquel cas l'indice  $a$  sera remplacé par les coordonnées  $\mathbf{r}$ , et le volume  $V_a$  par l'élément infinitésimal  $d^3\mathbf{r}$  autour de  $\mathbf{r}$ .

### 2.1 Grandeurs physiques en jeu

L'état de chaque sous-système est à chaque instant entièrement caractérisé par la donnée d'un ensemble de variables thermostatiques qui généralisent l'énergie  $E(a, t)$ , seule grandeur considérée pour la conduction de la chaleur.

(i) Pour un *fluide pur*, ces variables sont, à côté du *volume*  $V_a$  du sous-système  $a$  considéré, le *nombre*  $N(a, t)$  de particules constitutives (de masse  $m$ ) situées dans ce volume  $V_a$ , leur *énergie* totale  $E(a, t)$ , et aussi leur *quantité de mouvement* totale, un vecteur  $\mathbf{P}(a, t)$  appelé aussi *moment* total. En effet, un élément  $a$  est à l'équilibre thermostatique non seulement lorsqu'il est au repos, mais aussi lorsqu'il est en *translation uniforme*, compte tenu de l'invariance galiléenne. Dans la description du fluide comme un continuum, son état d'équilibre local est ainsi caractérisé par deux champs scalaires, la *densité des particules*  $\rho_N(\mathbf{r}, t) = N(a, t)/V_a$ , la *densité d'énergie*  $\rho_E(\mathbf{r}, t) = E(a, t)/V_a$ , et un champ

vectorel, la *densité de moment*  $\rho_{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(a, t)/V_a$ . L'*hydrodynamique* et l'*aérodynamique* entrent ainsi dans le cadre général de la thermodynamique hors équilibre : le fait que les vitesses puissent varier de point en point généralise la non-uniformité de la température, qui gouvernait ci-dessus la conduction de chaleur dans un matériau solide.

Le but recherché est d'étudier la dynamique de ces densités  $\rho_N, \rho_E, \rho_{\mathbf{P}}$ , qui généralisent la densité d'énergie calorifique. On notera que la densité d'énergie totale  $\rho_E$ , qui à l'échelle microscopique est la somme des énergies cinétiques de particules et de leurs énergies d'interaction, s'identifie à l'échelle macroscopique à la somme de la densité d'énergie *interne* (seule considérée dans la conduction de la chaleur) et de la densité d'énergie *cinétique macroscopique*  $\rho_{\mathbf{P}}^2/2m\rho_N$  associée localement au mouvement moyen des particules.

(ii) Pour un *mélange* non réactif, il faut inclure dans la description autant de densités de particules  $\rho_{N_j}$  qu'il existe de constituants différents. Leurs variations spatio-temporelles relatives sont associées à des processus de *diffusion*.

Si le mélange est *réactif*, les nombres  $N_j$  de particules ne sont pas séparément conservés. Certains peuvent diminuer au profit d'autres, d'une manière caractérisée par les coefficients des réactions possibles. La *cinétique chimique*, associée à la manière dont les  $N_j(t)$  évoluent au cours du temps, est du ressort de la thermodynamique hors équilibre, discipline que les chimistes ont d'ailleurs contribué à fonder.

(iii) De façon générale, nous noterons  $A_i(a, t)$ , ou pour un continuum par  $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ , les grandeurs physiques caractérisant l'état des sous-systèmes. L'indice  $i$  désigne la nature de ces grandeurs, énergie, nombre de particules de tel ou tel type, composantes du moment. Il importe de noter qu'il s'agit de grandeurs *conservatives* et *extensives*. Leur caractère conservatif (ou quasi-conservatif) est essentiel. Si l'on considère d'abord l'un des sous-systèmes  $a$ , supposé isolé des autres, sa marche vers un équilibre propre ne modifie pas ces variables  $A_i(a)$ , tandis qu'il aboutit à un état bien défini, l'état d'équilibre thermostatique ; celui-ci est donc caractérisé de façon biunivoque par la donnée des variables  $A_i(a)$ .

## 2.2 Phénomènes concernés

En thermostatique comme en thermodynamique, on considère des situations où les sous-systèmes  $a, b, \dots$  sont faiblement couplés. Ceci permet à certaines des grandeurs  $A_i(a, t)$  d'être transférées de l'un à l'autre ; les valeurs possibles des  $A_i(a, t)$  sont contraintes par les lois de conservation (de l'énergie, du nombre de particules de tel ou tel type, du moment) et éventuellement par le fait que certains échanges entre tel ou tel sous-système sont interdits. La problématique de la *thermostatique* peut alors être ramenée à la question suivante : quel est l'état d'équilibre final atteint par le système entier ? La réponse est fournie par le deuxième principe, dans la formulation qu'en a donnée Callen : à chaque sous-système  $a$  est associée une fonction concave des variables  $A_i(a)$ , l'entropie  $S_a$  ; dans l'état d'équilibre thermostatique, les variables  $A_i(a), A_i(b), \dots$  sont déterminées en écrivant que l'*entropie totale* du système est *maximale* compte tenu des contraintes.

La problématique de la *thermodynamique* consiste à rechercher la *manière* dont les  $A_i(a, t)$  *dépendent du temps*. Les contraintes sur ces variables et la faiblesse des couplages entre sous-systèmes assurent l'existence de *deux échelles de temps*. Les temps qui caractérisent les transferts entre sous-systèmes qui conditionnent l'évolution des  $A_i(a, t)$ , objet même de la thermodynamique, sont macroscopiques. Ces phénomènes sont relativement lents devant les processus microscopiques, en jeu à l'intérieur de chaque sous-système, qui assurent le *maintien* de celui-ci au *voisinage de l'équilibre* lorsque les  $A_i(a, t)$  varient, hypothèse de base de la thermodynamique.

(i) Selon la nature des grandeurs transférées d'un sous-système à l'autre, la thermodynamique s'applique à des phénomènes d'une grande variété. On a vu comment la *conduction calorifique* s'analyse comme transfert d'*énergie*.

(ii) La *dynamique des fluides* concerne des transferts de *moment*. Alors qu'en mécanique, on met l'accent sur la force, concept considéré comme premier, celle-ci apparaît en thermodynamique (où les objets fondamentaux sont les grandeurs conservatives) comme une grandeur déduite du moment, sa dérivée par rapport au temps. Considérons par exemple le mouvement laminaire d'un fluide, dont la vitesse hydrodynamique macroscopique  $\mathbf{u}$  est dirigée selon  $x$ , sa composante  $u_x$  ne dépendant que de  $z$ . A l'échelle microscopique, les particules ont des mouvements désordonnés autour de la vitesse moyenne  $\mathbf{u}$  et s'échangent par collisions une partie de leur moment et de leur énergie. En conséquence, le milieu situé à une altitude supérieure à  $z$  transfère au milieu situé au-dessous une certaine quantité de mouvement dans la direction  $x$ , à travers la surface horizontale qui les sépare. La valeur de cette quantité par unité d'aire et de temps caractérise la force de *viscosité newtonienne* (ou de cisaillement).

La dynamique des fluides fait aussi intervenir des transferts de particules et d'énergie (cinétique et calorifique). La *convection*, transfert de chaleur associé à des mouvements turbulents, en est un exemple caractéristique.

(iii) Les transferts de particules concernent des phénomènes divers. Nous avons mentionné la *cinétique chimique*. Nous avons aussi mentionné la *diffusion* d'un soluté dans un solvant : les particules de soluté tendent à se rendre vers les régions où leur concentration est moindre.

La situation est la même toutes les fois que des particules peuvent diffuser dans un milieu inerte. Ainsi, la *neutronique*, science de base en physique des réacteurs, décrit le comportement des neutrons dans les milieux ralentisseurs, réactifs ou absorbants qu'ils traversent. Le transport de particules *chargées*, par exemple les *électrons* dans les métaux ou les semiconducteurs de type n, qui diffusent dans un milieu formé par des ions positifs, est la clef de l'*électrodynamique* et de l'*électronique* (tout au moins dans les régimes pas trop rapides).

Le transport des *photons* dans un milieu obéit aussi à la thermodynamique lorsqu'ils sont thermalisés avec ce milieu ; c'est le cas pour ceux qui transportent la chaleur du coeur du Soleil à sa surface, ou pour les photons infrarouges dans un corps chaud. Les transferts de chaleur par *rayonnement* ne sont cependant du ressort de la thermodynamique qu'en ce qui concerne l'émission et l'absorption par les matériaux. Il n'y a pas équilibre local pour les photons qui transmettent de l'énergie à travers le vide ou un gaz, car ils s'y propagent librement : le fait

même que ce rayonnement est anisotrope montre bien qu'il est loin de l'équilibre.

### 2.3 Organisation spatiale

(i) Dans certains cas, les sous-systèmes  $a, b, \dots$  dont chacun est presque à l'équilibre sont *peu nombreux* et ont un grand volume. Dans le phénomène d'*osmose*, deux solutions, chacune homogène et en quasi-équilibre, sont séparées par une cloison semi-perméable laissant passer le solvant seul; la thermodynamique concerne l'évolution de la concentration dans ces deux sous-systèmes. De même, l'*évaporation*, dans l'approximation où l'on néglige les mouvements de la vapeur et du liquide ainsi que leur hétérogénéité, est un transfert thermodynamique de molécules d'une phase à l'autre. Citons encore l'*adsorption* d'un gaz par une paroi, où des molécules du gaz se fixent progressivement sur celle-ci, ou l'*électrochimie*, pour laquelle les sous-systèmes sont en première approximation les solutions ioniques homogènes et les électrodes.

(ii) Nous avons rencontré sur l'exemple de la conduction de la chaleur la situation inverse, où les sous-systèmes  $a, b, \dots$  en quasi équilibre sont assez petits pour être assimilés à des *éléments de volume* infinitésimaux. Il est cependant nécessaire dans ce cas qu'il existe deux échelles de longueur bien séparées, l'une  $L$ , macroscopique, sur laquelle les densités  $\rho_i(\mathbf{r}, t)$  varient significativement, l'autre, microscopique, caractérisant l'équilibre local. Pour un fluide, cette dernière est le *libre parcours*  $l$  des molécules; parler d'équilibre local n'a de sens que pour un élément de volume de taille supérieure à  $l$ . Le *régime hydrodynamique* d'un fluide est donc caractérisé par la condition  $l \ll L$ . Sinon (par exemple dans la haute atmosphère où la densité est faible et donc  $l$  grand, ou bien dans une onde de choc où  $L$  est faible), on est en *régime balistique* et l'approche de la thermodynamique est impuissante; il faut recourir à la microphysique, par exemple à la théorie cinétique des gaz.

Le régime hydrodynamique, où l'équilibre local existe et où le milieu est traité comme un continuum caractérisé par des densités  $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ , est pertinent dans un grand nombre de problèmes de *thermique*, d'*électromagnétisme*, de *neutronique* ou de *dynamique des milieux continus*. Dans ce dernier cas, nous utilisons la description *eulérienne*, où les sous-systèmes  $a, b, \dots$  sont des éléments de volume *fixes*. Chaque sous-système est "*ouvert*", c'est-à-dire qu'il échange des particules avec ses voisins. On utilise aussi en mécanique la description *lagrangienne*, où les éléments de volume *suivent le fluide* dans son mouvement et contiennent donc une masse fixe. Cette description est peu adéquate dans le cadre de la thermodynamique; si le fluide est un mélange, il faut de toute façon prendre en compte la diffusion, de sorte que même dans la description lagrangienne le nombre des particules varie dans chaque élément de volume.

(iii) Pour les *réactions chimiques* en phase gazeuse homogène ou en solution diluée homogène, les seules variables d'état sont l'énergie totale  $E$  et les nombres  $N_j$  des divers types de molécules; il n'y a qu'une région dans l'espace. Cependant, les processus chimiques peuvent être lents devant l'établissement de l'équilibre thermique pour chacune des espèces  $j$  de molécules dans tout le volume disponible. Un quasi-équilibre est atteint à chaque instant pour chaque

type  $j$  de molécules, que l'on peut considérer comme des sous-systèmes homogènes *superposés dans l'espace*. Les nombres  $N_j(t)$  varient lentement, comme les  $N(a)$  dans l'osmose, mais les contraintes auxquelles ils sont soumis dépendent des réactions chimiques possibles. Une situation semblable prévaut dans un *semiconducteur* où électrons de conduction (négatifs) et trous (positifs) peuvent se recombiner en s'annihilant, ou dans les réactions *thermonucléaires* dans le cœur du Soleil.

## 2.4 Déroulement temporel

Une dernière classification des phénomènes thermodynamiques porte sur la manière dont les variables  $A_i(a, t)$  ou  $\rho_i(\mathbf{r}, t)$  dépendent du temps.

(i) Si le système entier est *isolé*, il aboutira au bout d'un temps suffisamment long à l'*équilibre thermostatique*, état d'entropie maximale compte tenu des contraintes pour les variables conservées (§ 2.2). La manière dont il tend vers cet équilibre est une *relaxation*.

(ii) Le système est souvent couplé à des *sources extérieures*, de chaleur (bains thermiques à température fixée), de quantité de mouvement (forces appliquées), ou de particules de tel ou tel type (bains chimiques fournissant ou absorbant un réactif donné, générateurs électriques injectant des électrons dans un circuit). On peut alors observer des *phénomènes stationnaires* (hors d'équilibre), où les variables  $X_i(a)$  ou  $\rho_i(\mathbf{r})$  ne dépendent pas du temps mais où néanmoins la présence de sources empêche, par les échanges qu'elles induisent, l'établissement d'un équilibre thermostatique *global*. C'est par exemple le cas pour la conduction de chaleur dans un matériau depuis une source chaude vers une source froide, où l'on atteint un régime stationnaire avec  $\text{div } \mathbf{J}_E = 0$ . La situation est la même pour l'écoulement laminaire considéré au § 2.2.ii ou pour la conduction d'un courant électrique continu. On parle souvent de régimes de *transport* (à l'équilibre local).

En présence de sources extérieures, même invariantes dans le temps, on n'aboutit pas forcément à un régime stationnaire. Grâce à la non-linéarité des équations de la thermodynamique, le système peut se caler, si les flux fournis par les sources sont suffisants, sur un *régime oscillatoire*. Ainsi, un fluide chauffé par dessous peut réagir, non en conduisant la chaleur et en restant immobile, mais en formant des *rouleaux de convection* réguliers. De même, un *laser* produit un rayonnement périodique à partir d'un "pompage" optique constant; le mouvement périodique d'une *horloge* ancienne est engendré par la force constante exercée par un poids ou par un ressort, celui d'une montre par la force électromotrice constante d'une pile. Pour des flux de sources encore plus grands le système peut évoluer de façon *chaotique*.

(iii) Lorsque les sources extérieures *dépendent du temps* de manière contrôlée, on est en présence de *régimes forcés*, où le système *répond à la perturbation extérieure*. Il convient naturellement, pour que le système reste constamment dans des états d'équilibre local afin d'assurer la validité du régime thermodynamique, que les sources n'évoluent pas trop vite. Un cas particulier important est celui des mouvements *périodiques forcés*, comme la *propagation du son* dans un

fluide à partir d'une source émettrice, ou celle d'un *courant alternatif* de basse fréquence. Un phénomène courant et important dans ce contexte est celui de *résonance*.

### 3 Les équations de la thermodynamique

Dans tout problème de thermodynamique, la structure des équations est la même que pour le problème de la chaleur. Il nous suffira donc ici de généraliser le formalisme de la section 1, qui nous servira de fil conducteur.

#### 3.1 Variables intensives et équations d'état

(i) Le deuxième principe de la thermostatique associe à chaque sous-système  $a$  en quasi-équilibre son *entropie*  $S_a$ . C'est une *fonction des variables extensives*  $A_i(a)$ . Ses dérivées partielles définissent les *variables intensives*  $\gamma_i(a)$  du sous-système  $a$  :

$$\boxed{\gamma_i(a) = \frac{\partial S_a}{\partial A_i(a)}} \quad (3.1)$$

La concavité de la fonction  $S$  assure que la transformation  $A \mapsto \gamma$  est inversible.

Du fait que l'entropie est extensive, c'est-à-dire que  $S_a/V_a$  ne dépend que des variables  $A_i(a)/V_a$ , les variables  $\gamma_i$  ne dépendent pas de  $V_a$ . Dans le cas d'un continuum, les  $\gamma_i(\mathbf{r}, t)$  sont des fonctions des densités  $\rho_i(\mathbf{r}, t)$  définies par

$$\boxed{\gamma_i(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \rho_S}{\partial \rho_i}} \quad (3.2)$$

où la densité d'entropie thermostatique  $\rho_S = S/V$  est, pour un matériau donné, une fonction des densités  $\rho_i$ .

Les équations (??) ou (??), qui généralisent (??), sont les *équations d'état* du matériau situé dans le volume  $V_a$  ou au point  $\mathbf{r}$ . L'état instantané du système est caractérisé indifféremment par ses variables extensives locales ou ses variables intensives locales, reliées entre elles par ces équations.

Par exemple, pour un fluide, constitué éventuellement de plusieurs types de particules, les variables extensives sont l'*énergie* totale  $E$ , les *nombre*s  $N_j$  de *particules* et les trois composantes du *moment*  $\mathbf{P}$ . Dans le cas particulier d'un gaz dont les molécules toutes identiques de masse  $m$  sont monoatomiques, comme l'hélium, l'expression de l'entropie fournie par la physique statistique et confirmée par l'expérience est

$$\frac{S}{Nk} = \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{mU}{3\pi\hbar^2 N} + \frac{5}{2} \quad (3.3)$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck,  $k$  la constante de Boltzmann et où  $U$  est l'énergie interne :

$$U = E - \frac{\mathbf{P}^2}{2mN} \quad (3.4)$$

Les variables  $\gamma_E$ ,  $\gamma_N$  et  $\gamma_{\mathbf{P}}$  du gaz se déduisent de (??), (??) et (??).

(ii) Afin d'interpréter pour un fluide quelconque ces variables  $\gamma_i$  en termes de celles qui sont traditionnellement utilisées en thermostatique, on note que, selon la définition (??) des variables intensives, la variation d'entropie du sous-système  $a$  lors d'un *déplacement infinitésimal de l'équilibre* vaut

$$dS_a = \sum_i \gamma_i(a) dA_i(a) . \quad (3.5)$$

Or, en thermostatique, on écrit pour un déplacement d'équilibre d'un fluide la différentielle de l'énergie totale sous la forme

$$dE = TdS + \sum_j \mu_j \cdot dN_j + \mathbf{u} \cdot d\mathbf{P} - \mathcal{P}dV , \quad (3.6)$$

où  $T$  est la *température absolue* du matériau, où  $\mu_j$  est le *potentiel chimique* associé aux particules  $j$ , où  $\mathbf{u}$  est la *vitesse hydrodynamique* macroscopique et où  $\mathcal{P}$  est la *pression* (d'équilibre). Le premier terme s'interprète comme la chaleur reçue, les potentiels chimiques comme la variation d'énergie associée à l'ajout d'une particule (à  $S$  constant), et  $\mathbf{u} \cdot d\mathbf{P}$  comme la variation d'énergie cinétique. Comparant (??) (pour lequel on n'avait pas fait varier le volume  $V$ ) à (??), on exprime les *variables intensives naturelles*  $\gamma_i$  en termes des *variables intensives traditionnelles*  $T$ ,  $\mu_j$ ,  $\mathbf{u}$  par

$$\boxed{\gamma_E = \frac{1}{T} , \quad \gamma_{N_j} = -\frac{\mu_j}{T} , \quad \gamma_{\mathbf{P}} = -\frac{\mathbf{u}}{T} .} \quad (3.7)$$

Il est regrettable que, lors de son élaboration, la thermostatique ait mis l'accent sur l'énergie plus que sur l'entropie. En fait, l'énergie doit être mise sur le même plan que les autres grandeurs conservatives du système, alors que l'entropie, qui pour un système isolé croît dans tout processus spontané entre états d'équilibre, joue un rôle tout différent. La nature conservative commune des variables  $A_i$  face à  $S$  est mise en évidence dans (??), pas dans (??). En conséquence, dans les approches théoriques, il est préférable d'utiliser comme variables intensives les variables (??).

La *pression*  $\mathcal{P}$ , définie par (??), est liée aux autres grandeurs en raison de l'extensivité du fluide. En effet, dans une dilatation où les variables intensives ne changent pas, et où les différentielles des variables extensives sont proportionnelles à ces variables elles-mêmes, l'équation (??) fournit, avec (??), la *relation de Gibbs-Duhem* :

$$\boxed{\frac{\mathcal{P}}{T} = \rho_S - \sum_i \gamma_i \rho_i .} \quad (3.8)$$

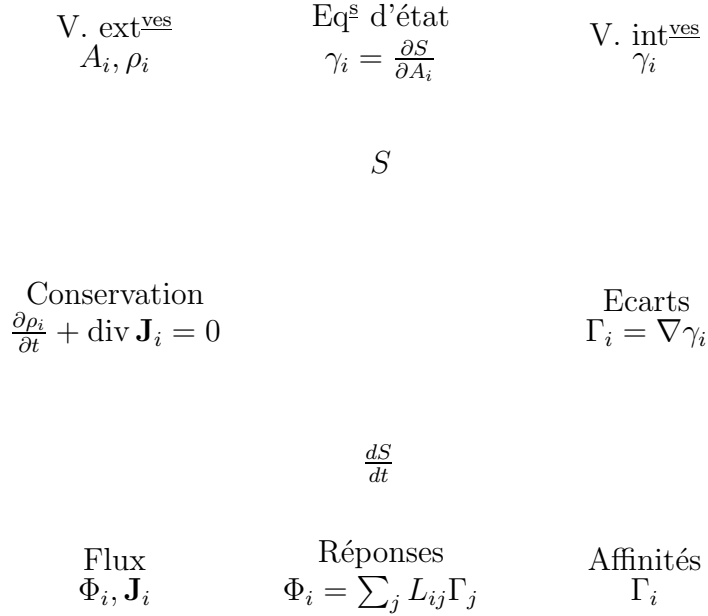
On pourra vérifier, à l'aide des équations (??), (??), (??) et (??) que les équations d'état (??) équivalent pour un gaz monoatomique aux équations d'état traditionnelles

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{3}{2}NkT, \quad \mathbf{P} = mN\mathbf{u}, \quad \mathcal{P}V = NkT, \\
 \mu &= kT \ln \frac{N}{V} - \frac{3}{2}kT \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} - \frac{1}{2}m\mathbf{u}^2.
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

Pour un gaz quelconque, dont l'énergie libre d'une molécule est  $f(T)$ , il faut ajouter  $N(f - Tdf/dT)$  à  $U$ , et  $f$  à  $\mu$ .

Les équations d'état (??) ou (??), basées sur le deuxième principe de la thermostatique qui introduit l'entropie, sont valables en thermodynamique à chaque instant, pour chaque sous-système  $a$  ou en chaque point, car nous nous intéressons à des évolutions assez lentes pour ne pas invalider l'équilibre local. La figure 1, qui présente les divers types de variables thermodynamiques et leurs relations, inclut ainsi dans sa partie supérieure les variables de la thermostatique. Nous allons maintenant introduire les variables propres à la dynamique.





- Principe de Curie
- Relations d'Onsager  $L_{ij} = \pm L_{ji}$
- Inégalités de Clausius–Duhem  $\frac{dS}{dt} = \sum \Gamma_i \Phi_i$

Fig. 1: *Structure générale des équations de la thermodynamique.* Les variables extensives locales  $A_i(a, t)$  ou les densités  $\rho_i(\mathbf{r}, t)$  sont reliées aux variables intensives locales  $\gamma_i(a, t)$  par les équations d'état, déduites de l'expression de l'entropie thermostatique (§ 3.1). Elles sont reliées aux flux  $\Phi_i(a \rightarrow b)$  ou aux densités de courant  $\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t)$  par les équations de conservation (§ 3.2). Les affinités  $\Gamma_i(a, b)$  qui caractérisent l'écart à l'équilibre sont des différences de variables  $\gamma_i(a, t)$  ou des gradients de  $\gamma_i(\mathbf{r}, t)$  (§ 3.3). Enfin, en régime proche de l'équilibre, les flux  $\Phi$  sont des fonctions linéaires des affinités  $\Gamma$  (§ 3.4). Les coefficients de réponse  $L$  satisfont à des relations de symétrie (principe de Curie et relations d'Onsager) et aux inégalités de Clausius–Duhem (section 4).

### 3.2 Flux et lois de conservation

Ayant exprimé que chaque sous-système est à l'équilibre local, nous passons à la deuxième étape, l'écriture des lois de conservation, comme au § 1.3.

(i) Le transfert de chaque grandeur  $i$  entre chaque paire de sous-systèmes voisins  $a, b$  est caractérisé par un flux  $\Phi_i(a \rightarrow b) = -\Phi_i(b \rightarrow a)$ , qui représente la quantité de cette grandeur transmise de  $a$  vers  $b$  par unité de temps. Pour chaque sous-système  $a$ , la conservation de la quantité  $i$  implique que le flux total de  $i$  sortant de  $a$  soit égal à la diminution de  $A_i(a, t)$  par unité de temps. Ceci se traduit par une *équation de conservation*

$$\boxed{\frac{dA_i(a, t)}{dt} + \sum_b \Phi_i(a \rightarrow b) = 0}, \quad (3.10)$$

généralisant (1.3) et exprimant le *bilan des gains et des pertes* de la quantité  $i$  pour le sous-système  $a$  considéré (partie gauche de la fig. 1). Si  $a$  est aussi en interaction avec une *source extérieure* (par exemple un thermostat), il faut mettre au second membre de (??) le flux (d'énergie calorifique, par exemple) transmis par cette source vers  $a$ .

(ii) Dans le cas de *réactions chimiques*, les nombres  $N_j$  de molécules de chaque espèce  $X_j$  varient en étant soumis à des contraintes qui jouent le rôle de lois de conservation. Elles sont imposées par les diverses réactions possibles (désignées par l'indice  $k$ ) que l'on peut écrire sous la forme

$$\sum_j \nu_j^{(k)} X_j \rightleftharpoons 0, \quad (3.11)$$

où les coefficients dits stœchiométriques  $\nu_j^{(k)}$  sont des entiers positifs ou négatifs. La dérivée par rapport au temps du *degré d'avancement* de chaque réaction (??) définit un *flux chimique*  $\Phi_k$ , positif lorsque cette réaction progresse de gauche à droite. Les lois de conservation prennent alors, pour chaque espèce chimique, la forme

$$\frac{dN_j(t)}{dt} + \sum_k \nu_j^{(k)} \Phi_k = 0. \quad (3.12)$$

(iii) Lorsque le système forme un *continuum*, on définit en chaque point  $\mathbf{r}$  une *densité de courant*  $\mathbf{J}_i$  pour chacune des grandeurs  $i$  conservées, comme on l'a fait pour l'énergie au § 1.3. Comme en (1.5), la *loi locale de conservation* de  $i$  s'écrit alors

$$\boxed{\frac{\partial \rho_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = 0}. \quad (3.13)$$

On désigne aussi cette relation sous le terme d'*équation de continuité*, en particulier pour la conservation du nombre de particules (où  $i = N$ ). Si les particules transportées ont une charge électrique  $q$ ,  $\rho_{\text{el}} = q\rho_N$  est leur densité de charge et  $\mathbf{J}_{\text{el}} = q\mathbf{J}_N$  leur densité de courant ; l'équation (??) représente la *conservation de la charge*.

(iv) En ce qui concerne le moment, sa densité  $\rho_{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t)$  est un champ vectoriel de composantes  $\rho_{P_\beta}$  ( $\beta = x, y$  ou  $z$ ). La densité de courant  $\mathbf{J}_{P_\beta}$  associée à chaque composante obéit à l'équation (??), de sorte que la *densité de courant de moment*  $\mathbf{J}_{\mathbf{P}}$  est un tenseur à deux indices  $J_{P_\beta}^\alpha$ . Son flux total entrant dans un élément de volume  $d^3\mathbf{r}$  est, selon (??) et la formule de Green, égal à la variation du moment contenu dans ce volume. Il s'interprète donc comme la *force totale* qui lui est appliquée par les éléments de fluide voisins (à condition que le matériau situé dans le volume considéré  $d^3\mathbf{r}$  soit resté le même). La densité de courant  $\mathbf{J}_{\mathbf{P}}$  dans un fluide, qui est une *force par unité de surface*, s'identifie donc pour ses composantes  $\alpha = \beta$  à une *pression*, dans la direction  $\alpha$ , et pour  $\alpha \neq \beta$  à une contrainte tangentielle (§ 2.2.ii). Plus précisément, en présence de mouvement, où dans la description eulerienne le contenu du volume  $d^3\mathbf{r}$  est modifié, on montre (voir eq. ?? et commentaires de l'eq. ??) que

$$J_{P_\beta}^\alpha = \mathcal{P}_\beta^\alpha + m\rho_N u_\alpha u_\beta, \quad (3.14)$$

et que  $\mathcal{P}_\beta^\alpha$  s'identifie au *tenseur des contraintes* de l'hydrodynamique. A l'équilibre,  $\mathcal{P}_\beta^\alpha = \delta_{\alpha\beta}\mathcal{P}$  s'identifie à la *pression hydrostatique*.

Lorsqu'un élément de fluide de volume  $d^3\mathbf{r}$  est soumis à une *force extérieure*  $\varphi(\mathbf{r}, t)$   $d^3\mathbf{r}$ , celle-ci contribue aux bilans de moment et d'énergie. La force  $\varphi$  par unité de volume s'ajoute au second membre de l'équation pour  $\partial\rho_{\mathbf{P}}/\partial t$ , et  $\mathbf{u} \cdot \varphi$  s'ajoute à celui de l'équation pour  $\partial\rho_E/\partial t$ .

### 3.3 Affinités

(i) Comme on l'a vu au § 1.4 pour le lien entre échanges d'énergie et gradients de température  $T = 1/\gamma_E$ , les *variables intensives*  $\gamma_i(a)$  et  $\gamma_i(b)$  associées à deux sous-systèmes voisins *s'égalisent* à l'équilibre thermostatique lorsque la grandeur  $i$  peut être échangée entre  $a$  et  $b$ . Ceci résulte du deuxième principe de la thermostatique, qui caractérise l'équilibre comme état d'entropie maximale compte tenu des contraintes de conservation, et de la définition des  $\gamma_i$  comme dérivées partielles de l'entropie.

Pour chaque paire de sous-systèmes voisins, il est donc naturel de mesurer à chaque instant l'*écart par rapport à l'équilibre* par les différences

$$\boxed{\Gamma_i(a, b) = \gamma_i(b) - \gamma_i(a)}, \quad (3.15)$$

que l'on appelle *affinités*, ou *forces thermodynamiques* (partie droite de la fig. 1).

(ii) Dans le cas d'un continuum, les sous-systèmes voisins sont remplacés par des points voisins, et c'est la non-uniformité des  $\gamma_i(\mathbf{r})$  qui mesure l'écart à

l'équilibre. Les affinités au voisinage d'un point  $\mathbf{r}$  sont définies par les gradients des variables intensives :

$$\boxed{\Gamma_i(\mathbf{r}, t) = \nabla \gamma_i(\mathbf{r}, t) .} \quad (3.16)$$

Elles sont directement reliées selon (??) aux gradients  $\nabla T$ ,  $\nabla \mu_j$ ,  $\nabla \mathbf{u}$ , et  $\nabla \mathcal{P}$  des variables intensives traditionnelles de la thermostatique.

(iii) Enfin, l'*équilibre chimique* est caractérisé par les relations entre potentiels chimiques

$$\sum_j \nu_j^{(k)} \gamma_{N_j} = 0 , \quad \gamma_{N_j} = -\mu_j/T \quad (3.17)$$

pour chaque réaction (??), qui résultent, ici encore, du principe d'entropie maximale. En phase gazeuse (ainsi qu'en solution diluée), les potentiels chimiques sont donnés par (??) auquel il faut ajouter l'énergie libre  $f(T)$  de la molécule considérée, et on retrouve à partir de (??) les lois des équilibres chimiques. Hors d'équilibre, on définit les *affinités chimiques* comme écarts aux conditions d'équilibre (??) :

$$\Gamma_k(t) = \sum_j \nu_j^{(k)} \gamma_{N_j} . \quad (3.18)$$

### 3.4 Relations de réponse

(i) Afin de clore sur sa partie basse le rectangle de la fig. 1 et d'obtenir un ensemble complet d'équations reliant les quatre types de variables de la thermodynamique, il reste, comme au § 1.4, à exprimer que l'établissement des flux  $\Phi_i$  est causé par le déséquilibre mesuré par les affinités  $\Gamma_i$ . Si celles-ci ne sont pas trop grandes, une approximation *linéaire* pour cette réponse est justifiée, et il est naturel d'écrire une *loi de réponse* empirique reliant les *flux* aux affinités sous la forme

$$\boxed{\Phi_i(a \rightarrow b) = \sum_j L_{ij}(a, b) \Gamma_j(a, b) ,} \quad (3.19)$$

pour chaque paire de sous-systèmes voisins et chaque grandeur  $i$ . Les *coefficients de réponse*  $L_{ij}$ , déterminés par l'expérience à l'échelle macroscopique, peuvent pour des matériaux suffisamment simples se déduire de la microphysique par des méthodes de physique statistique. Ils dépendent des variables intensives (voisines les unes des autres) associées à  $a$  et  $b$ . L'antisymétrie des flux  $\Phi$  et des affinités  $\Gamma$  implique que  $L_{ij}(a, b) = L_{ij}(b, a)$ . Les coefficients de réponse sont d'autant plus grands que les transferts sont plus faciles.

Considérons par exemple un fluide susceptible de traverser une *paroi poreuse* qui sépare deux régions  $a$  et  $b$  où la pression est différente, à température fixée. Le flux de particules  $\Phi_N$  à travers la cloison est donné selon (??), (??), et (??)

par

$$\Phi_N(a, b) = L_{NN}\Gamma_N(a, b) = \frac{L_{NN}}{T} [\mu(a) - \mu(b)] . \quad (3.20)$$

Compte tenu de (??), on a

$$d\mathcal{P} = \rho_S dt + \rho_N d\mu , \quad (3.21)$$

de sorte que le flux est *proportionnel à la différence de pression* de part et d'autre (ainsi qu'à l'aire de la cloison). Ceci constitue la loi de Darcy, posée à l'origine sur des bases empiriques (1856) ; Darcy était ingénieur chargé de l'alimentation en eau de Dijon.

Les coefficients  $L_{ij}$  associés à des grandeurs  $i$  et  $j$  *différentes* décrivent des *phénomènes indirects*. Par exemple un écart de température (affinité associée à  $E$ ) peut produire un courant électrique (flux associé à  $N$ ). C'est l'*effet Seebeck* (1821), principe des couples thermoélectriques : dans un circuit formé de deux conducteurs de natures différentes, une différence de température entre leurs soudures engendre une force électromotrice et un courant proportionnels à l'écart des températures.

Lorsque le système peut réagir *chimiquement*, les indices  $i$  et  $j$  de (??) comprennent ceux des diverses réactions possibles, auxquelles sont associés les flux de (??) et les affinités (??).

(ii) Deux complications apparaissent pour un *continuum*. D'une part, les densités de courant  $\mathbf{J}_i$  et affinités  $\nabla\gamma_i$  ont un caractère *vectorel*, et chacune des trois composantes  $J_i^\alpha$  (où  $\alpha = x, y, z$ ) peut dépendre des trois composantes  $\partial\gamma_i/\partial r_\beta$ . D'autre part, lorsque le système est un fluide en mouvement, les densités de courant ne sont pas nulles lorsque les affinités sont nulles, c'est à dire lorsque les  $\gamma_i$  sont uniformes : il existe des *courants d'équilibre*. Ceux-ci valent (voir § 4.1.v) :

$$\mathbf{J}_N^0 = \rho_N \mathbf{u} , \quad J_{P_\beta}^{0\alpha} = \rho_{P_\beta} u_\alpha + \mathcal{P} \delta_{\alpha\beta} , \quad \mathbf{J}_E^0 = (\rho_E + \mathcal{P}) \mathbf{u} . \quad (3.22)$$

Une partie des contributions à (??) provient du fait les grandeurs  $E, N, \mathbf{P}$  sont transportées à la vitesse  $\mathbf{u}$ , ce qui fournit un flux dans un état d'équilibre où la vitesse est uniforme; le dernier terme existe même au repos, en accord avec l'expression générale (??) de  $\mathbf{J}_\mathbf{P}$ , qui pour  $\mathbf{u} = 0$  et à l'équilibre se réduit à la pression.

En définitive, les *lois de réponse* reliant les flux aux affinités ont dans le cas continu la forme :

$$\boxed{J_i^\alpha = J_i^{0\alpha} + \sum_{j,\gamma} L_{ij}^{\alpha\gamma} \frac{\partial\gamma_j}{\partial r_j}} , \quad (3.23)$$

qui exhibe des termes d'ordre 0 et 1 en les affinités. Les coefficients de réponse  $L_{ij}^{\alpha\beta}$  dépendent des variables intensives au point considéré. On les nomme souvent aussi *coefficients de transport*, car ce sont eux qui régissent le transfert d'un

point à un autre des grandeurs conservatives, énergie, particules ou moment, sous l'effet de l'inhomogénéité du milieu. Les équations de réponse linéaire (??) sont également appelées *équations de transport* ou encore *lois complémentaires*. L'expérience a montré dans de nombreux cas que l'approximation *linéaire* utilisée est valable dans une large gamme d'affinités.

### 3.5 Exemples

(i) Ainsi, cette validité est observée pour la *loi de Fourier* (??), qui régit la conduction de chaleur dans un solide fixe où la seule variable extensive susceptible de changer est la densité d'énergie; cette loi a bien la forme (??), avec

$$L_{EE}^{\alpha\gamma} = \lambda T^2 \delta_{\alpha\gamma} . \quad (3.24)$$

(ii) La *diffusion* d'un soluté dans un solvant est de même régie par la *loi de Fick* (1855)

$$\mathbf{J}_N = -D\nabla\rho_N , \quad (3.25)$$

dont la linéarité a été établie empiriquement, et qui conduit à une équation de propagation analogue à l'équation de la chaleur (??). Ici, le nombre de particules de soluté remplace l'énergie, la densité de soluté  $\rho_N$  et sa densité de courant  $\mathbf{J}_N$  remplacent  $\rho_E$  et  $\mathbf{J}_E$ . La loi de Fick est valable à condition que le solvant soit fixe, homogène, isotrope et à température uniforme. Elle indique comment les particules de soluté, dans leurs mouvements aléatoires, tendent en moyenne à se diriger vers des régions où leur densité est plus faible. Elle entre dans le cadre général des équations de réponse (??), qui donnent ici (à température uniforme), compte tenu de (??),

$$\mathbf{J}_N = L_{NN}\nabla\gamma_N = -\frac{1}{T}L_{NN}\nabla\mu; \quad (3.26)$$

les *variations du potentiel chimique* du soluté jouent donc pour la *diffusion* le même rôle que celles de la température pour la conduction calorifique. L'équivalence de (??) et (??) découle des équations d'état : en effet, l'équation (??) fournit  $\rho_N\nabla\mu = \nabla\mathcal{P}$ , et les variations de la pression partielle  $\mathcal{P}$  du soluté sont liées à celles de sa densité par  $\nabla\rho_N = \rho_N\kappa\nabla\mathcal{P}$  où  $\kappa$  est la compressibilité isotherme, égale à  $1/\rho_N kT$  lorsque le soluté se comporte comme un gaz parfait. On identifie ainsi les coefficients de transport théorique  $L$  et empirique  $D$  :

$$L_{NN}^{\alpha\gamma} = DT\rho_N^2\kappa\delta_{\alpha\gamma} . \quad (3.27)$$

La même loi (??) ou (??) se retrouve pour la *migration des impuretés* dans un solide, phénomène utilisé lors du *dopage* des semi-conducteurs, pour la *diffusion des neutrons*, et aussi, comme on va le voir, pour le transport des charges électriques.

(iii) En *électrodynamique*, les particules qui se diffusent dans un milieu fixe uniformément chargé sont les *porteurs de charge*, *électrons* dans les métaux ou

les semiconducteurs de type n, *trous* dans les semiconducteurs de type p, *ions* dans les électrolytes. La densité de courant électrique vaut  $\mathbf{J}_{\text{él}} = q\mathbf{J}_N$  où  $q$  est la charge des porteurs. Dans le cas où le matériau, homogène, est à température uniforme et *globalement neutre*, la loi d'Ohm (1827),

$$\mathbf{J}_{\text{él}} = \sigma \mathbf{E} = -\sigma \nabla \Phi, \quad (3.28)$$

relie le courant au champ  $\mathbf{E}$  ou au potentiel électrique  $\Phi$ . Elle fait intervenir la *conductivité électrique*  $\sigma$ , coefficient de transport empirique. Or, en présence de l'énergie potentielle  $v(\mathbf{r}) = q\Phi(\mathbf{r})$  appliquée à chacune des particules chargées situées en  $\mathbf{r}$ , leur potentiel chimique  $\mu$  comporte une contribution variant comme  $q\Phi(\mathbf{r})$  afin d'assurer l'uniformité de la densité. (On le voit pour un gaz de porteurs classique en notant qu'à l'équilibre local on a en chaque point

$$\rho_N = \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(q\Phi - \mu)/kT} . \quad (3.29)$$

La loi d'Ohm (??) apparaît donc comme un cas particulier de (??), avec

$$L_{NN}^{\alpha\gamma} = \sigma \frac{T}{q^2} \delta_{\alpha\gamma} . \quad (3.30)$$

Cependant, dans un *matériau chargé* à température uniforme, le potentiel créé par la densité de charge empêche celle-ci d'être uniforme. Dans ces conditions, la loi d'Ohm (??) n'est plus valable. Par exemple, à l'*équilibre électrostatique*, les courants sont nuls alors que les potentiels et les champs ne le sont pas. Cependant, la loi thermodynamique (??) continue à s'appliquer. Dans le cadre de l'électrodynamique,  $\mu/q$  s'identifie en chaque point au *potentiel électrochimique* des porteurs, qui *diffère du potentiel électrique*  $\Phi$  régissant le champ  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ ; l'affinité thermodynamique  $\nabla\gamma_N$  s'identifie à un facteur près à la *force électromotrice* locale  $-\nabla\mu/q = \nabla\gamma_N/qT$ . Comme toujours, l'équilibre s'obtient pour  $\mu$  uniforme, auquel cas la densité de charge (??) varie comme  $e^{-q\Phi/kT}$  pour un gaz de porteurs classique.

L'existence d'un *même coefficient de transport* thermodynamique  $L_{NN}$  pour deux phénomènes différents, la *diffusion* et la *conduction*, implique par comparaison de (??) et (??) la *relation d'Einstein*

$$\sigma = D \frac{q^2 \rho_N}{kT} \quad (3.31)$$

entre conductivité et coefficient de diffusion (pour des porteurs se comportant comme un gaz classique).

Dans le cas d'un matériau à la fois chargé et hors d'équilibre, l'équation d'état (??) implique que  $\nabla\mu = q\nabla\Phi + kT\nabla\rho_N/\rho_N$ . L'expression (??) du courant électrique prend alors la forme

$$\mathbf{J}_{\text{él}} = -\sigma\nabla\Phi - D\nabla\rho_{\text{él}}, \quad (3.32)$$

qui combine la loi d'Ohm (??) et la loi de Fick (??). Le courant apparaît ainsi comme étant engendré par la force électrique proprement dite  $q\mathbf{E}$  et par une "force thermodynamique" due à la non-uniformité de la densité des porteurs qui tend à uniformiser cette densité par diffusion. Einstein, partant de cette idée semi empirique, a posé l'équation (??), puis démontré la relation (??) en exprimant que le courant est nul à l'équilibre électrostatique où  $q\nabla\Phi + kT\nabla\rho_N/\rho_N = 0$ .

(iv) Les exemples ci-dessus concernaient la réponse  $L_{NN}$ . Dans un matériau comprenant plusieurs types de particules, les coefficients de réponse  $L_{NE}$  et  $L_{EN}$  sont non nuls et décrivent des phénomènes indirects. Par exemple, en électrodynamique, l'*effet Seebeck* (§ 3.4.i), induit par un gradient de température, fait intervenir  $L_{NE}$ ; il en est de même pour la *thermodiffusion* dans un mélange fluide. L'*effet Peltier* (1834), pour lequel une différence de potentiel électrochimique engendre un flux de chaleur, fait intervenir  $L_{EN}$ . Il se manifeste, dans un circuit électrique constitué de matériaux successifs différents, par une création ou une destruction de chaleur au niveau des jonctions, selon le sens du courant et proportionnellement à celui-ci. Cette propriété est utilisée en laboratoire pour retirer ou apporter une quantité de chaleur bien définie à un échantillon placé sur la jonction.

(v) Le *transport de quantité de mouvement* fait intervenir selon (??) les coefficients  $L_{P_\beta P_\delta}^{\alpha\gamma}$ . Ceux-ci expriment le flux de moment  $\mathbf{J}_P$ , tenseur de coordonnées  $J_{P_\beta}^\alpha$ , en termes de l'affinité  $\Gamma_P$ , tenseur de coordonnées

$$\Gamma_{P_\delta}^\gamma = \frac{\partial\gamma_\delta}{\partial r_\gamma} = -\frac{\partial}{\partial r_\gamma} \frac{\mu_\delta}{T}, \quad (3.33)$$

compte tenu de (??). Selon (??),  $\mathbf{J}_P$  est directement relié au *tenseur des contraintes*, qui s'exprime donc à travers les équations de réponse (??) en termes des *gradients de vitesses*. Pour l'écoulement considéré au § 2.2.ii, on retrouve en particulier la *loi de Newton*, qui fournit la composante  $x$  de la force de viscosité exercée par unité d'aire horizontale sur les couches de fluide situées plus bas :

$$-\mathcal{P}_x^z = \eta \frac{du_x}{dz}. \quad (3.34)$$

La viscosité newtonienne  $\eta$  s'identifie ainsi, à un facteur près, à une composante du tenseur  $L_{PP}$ . Plus généralement, nous verrons (Section 5) que l'approche thermodynamique présentée ici aboutit aux *équations de Navier-Stokes* pour la dynamique des fluides simples, dits newtoniens.

## 4 Les principes de la thermodynamique hors équilibre

Nous avons déjà souligné (§ 3.1.i) que les équations d'état, communes à la thermostatique et la thermodynamique, mais locales dans le second cas,



résultent du *deuxième principe de la thermostatique*. Les relations entre variables extensives et intensives ne sont en effet pas arbitraires mais impliquent, comme le montre leur forme (??), l'existence de l'entropie, fonction des variables extensives, postulée par ce principe.

En ce qui concerne les lois de conservation (??) ou (??), elles constituent des *extensions du premier principe*. D'une part, elles concernent non seulement l'énergie mais aussi les *autres variables conservées*, moment, nombre de particules. D'autre part, alors qu'en thermostatique on considère seulement le bilan global d'énergie, on effectue ici un bilan *local* et sur un *temps infinitésimal*, ce qui nécessite l'introduction de nouvelles grandeurs, les *flux* (et les densités de courant). Les lois de conservation de la thermodynamique sont le reflet macroscopique de celles de la microphysique, dont on peut les déduire en construisant les flux dans le cadre de la physique statistique. Cette construction est basée sur le fait que les lois de *conservation* microscopiques sont conséquences de propriétés d'*invariance* des équations dynamiques : la conservation de l'énergie résulte de leur invariance par changement d'origine du temps, celle du moment de leur invariance par translation dans l'espace.

La *linéarité des lois de réponse* reliant les *flux* aux *affinités* a été introduite comme un principe, spécifique à la thermodynamique hors d'équilibre, par De Donder, chimiste belge, en 1931. Ici encore, la physique statistique justifie ce principe et fournit des expressions explicites à l'échelle microscopique pour les coefficients de transport.

Il existe encore en thermodynamique hors équilibre d'autres principes, qui présentent l'intérêt de fournir des *contraintes théoriques sur les coefficients* de réponse  $L$ . Une partie de l'arbitraire sur ceux-ci est ainsi levée, et leur détermination expérimentale en est simplifiée.

## 4.1 Principe de Curie

(i) Pierre Curie a, le premier, mis en évidence à la fin du XIXème siècle l'intérêt d'analyser les conséquences théoriques, sur les propriétés d'un matériau, de ses *symétries* et de ses *invariances*. Il étudiait alors la *piézoélectricité*, apparition d'un champ électrique dans un cristal comprimé dans une certaine direction. Il montra que cette propriété *ne peut exister* si le cristal possède un *centre de symétrie*. Imaginons en effet que tout le système, comportant le cristal, les forces et le champ, soit transformé en son symétrique par rapport à un certain point. Dans cette opération (virtuelle), la loi qui exprime le champ en fonction de la contrainte reste inchangée si le corps admet ce point comme centre de symétrie. Or, le champ change alors de signe tandis que la contrainte n'est pas modifiée. Ceci n'est possible que si le champ est nul. La piézoélectricité existe pour des cristaux comme le quartz, qui sont "*chiraux*", c'est à dire possèdent deux formes différentes, images l'une de l'autre dans un miroir. De curiosité de laboratoire, la piézoélectricité du quartz a envahi notre vie quotidienne en assurant la régularité de nos montres et horloges.

(ii) De façon générale, selon le *principe de symétrie de Curie*, toutes les *équations* de la thermodynamique présentées dans la section 3 *doivent rester*

inchangées si l'on applique au matériau une opération qui le laisse invariant. De multiples simplifications en résultent.

(iii) Pour un milieu *isotrope*, on doit considérer l'effet sur ses diverses grandeurs physiques d'une *rotation*. Les quantités *scalaires*,  $\rho_E$ ,  $\rho_N$ ,  $\rho_S$ ,  $\gamma_E = 1/T$ ,  $\gamma_N = -\mu/T$  restent inchangées. Les quantités *vectérielles*,  $\rho_{\mathbf{P}}$ ,  $\gamma_{\mathbf{P}}$ ,  $\mathbf{J}_E$ ,  $\mathbf{J}_N$ ,  $\nabla\gamma_E$ ,  $\nabla\gamma_N$ , qui contiennent un indice de coordonnées  $\alpha$ , subissent une transformation linéaire mêlant leurs composantes. Dans cette transformation, le *produit scalaire*  $\mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_2 = \sum_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} V_1^\alpha V_2^\beta$  de deux d'entre elles reste invariant, ainsi que le *produit mixte*  $(\mathbf{V}_1 \times \mathbf{V}_2) \cdot \mathbf{V}_3 = \sum_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} V_1^\alpha V_2^\beta V_3^\gamma$  de trois d'entre elles. Mais ce dernier change de signe dans une *symétrie* par rapport à un point ou un plan. Pour un fluide isotrope,  $\rho_S$  ne peut donc dépendre de  $\rho_{\mathbf{P}}$  qu'à travers  $\rho_{\mathbf{P}} \cdot \rho_{\mathbf{P}}$ , ce qui implique que  $\mathbf{u}$  est proportionnel à  $\rho_{\mathbf{P}}$  (éq. (??)). Les coefficients de réponse  $L$ , *tenseurs* à plusieurs indices  $\alpha, \beta, \dots$ , sont des fonctions des variables intensives, les scalaires  $T, \mu$  et le vecteur  $\mathbf{u}$ . Afin d'assurer l'invariance par rotation des équations de réponse (??), les coefficients à deux indices de coordonnées, à savoir  $L_{EE}, L_{NN}, L_{NE}$  et  $L_{EN}$ , doivent être proportionnels, avec un coefficient scalaire, soit à  $u_\alpha u_\gamma$ , soit à  $\delta_{\alpha\gamma}$ , seuls tenseurs invariants par rotation. Pour un milieu fixe, la loi de Fourier (??) et la loi de Fick (??) gouvernant la diffusion de particules en solution tenaient implicitement compte de cette propriété, qui est explicitée par (??) et (??). Les coefficients à trois indices comme  $L_{EP}$  ou  $L_{PN}$  doivent être proportionnels à  $u_\alpha u_\beta u_\gamma$ ,  $\delta_{\alpha\beta} u_\gamma$  (et ses permutés) ainsi qu'à  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ ; mais ce dernier terme est absent pour un milieu non chiral. Enfin, les coefficients  $L_{\mathbf{PP}}$  à quatre indices de coordonnées ne peuvent contenir, pour un milieu isotrope non chiral, que  $u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta$ ,  $\delta_{\alpha\beta} u_\gamma u_\delta$ ,  $\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}$  et leurs permutés.

(iv) Dans un milieu cristallin, les *symétries du cristal* permettent de même de réduire le nombre de composantes indépendantes des coefficients  $L$ . Par exemple, dans un cristal cubique, la conduction de chaleur ou d'électricité est gouvernée par un tenseur à deux indices  $L_{EE}^{\alpha\gamma}$  ou  $L_{NN}^{\alpha\gamma}$ , qui doit présenter les symétries du cube. Or, une rotation de  $\pi$  autour d'un axe de coordonnées implique  $L^{\alpha\gamma} = 0$  pour  $\alpha$  dans la direction de l'axe et  $\alpha \neq \gamma$ ; une rotation de  $\pi/2$  implique  $L^{\alpha\alpha} = L^{\gamma\gamma}$  dans les directions perpendiculaires. Les réponses  $L_{EE}$  et  $L_{NN}$  ont donc la *même forme* (??) ou (??) dans un cristal *cubique* que dans un milieu *isotrope*, bien que le cristal ne soit pas isotrope.

(v) L'*invariance galiléenne* apporte, elle aussi, des contraintes simplificatrices. Nous allons examiner en détail ses conséquences sur la *dynamique des fluides* newtoniens. Seuls les résultats et les idées sous-jacentes seront utiles pour la suite. Les démonstrations, souvent lourdes, en particulier celle de (??), ne sont données que par souci de complétude et peuvent être sautées.

Communiquer au repère de coordonnées une vitesse  $\mathbf{w}$  ne doit rien changer aux équations, puisque rien ne distingue deux repères galiléens en translation uniforme l'un par rapport à l'autre. A l'échelle microscopique, l'invariance galiléenne implique que l'énergie cinétique d'une particule est proportionnelle au carré de sa vitesse. Cette propriété se reflète à l'échelle macroscopique par le fait que la densité d'entropie  $\rho_S$ , invariante par transformation galiléenne, ne dépend des densités d'énergie et de moment qu'à travers la combinaison

$\rho_U = \rho_E - \rho_{\mathbf{P}}^2/2m\rho_N$  qui définit l'énergie interne. Ceci permet de donner aux équations d'état d'un fluide en mouvement tirées de (??) et (??) la forme

$$\boxed{\rho_{\mathbf{P}} = \rho \mathbf{u} , \quad \rho_E = \rho_U + \frac{1}{2}\rho \mathbf{u}^2 , \quad \mu = \tilde{\mu} - \frac{1}{2}m \mathbf{u}^2 ,} \quad (4.1)$$

où toute la dépendance en  $\mathbf{u}$  est explicitée. La densité de masse  $\rho$ , la densité d'énergie interne  $\rho_U$  et le potentiel chimique au repos  $\tilde{\mu}$  qui figurent dans (??), ainsi que la densité d'entropie  $\rho_S$  et la pression (??) sont reliés à l'énergie libre au repos par unité de volume  $F(T, \rho_N)$  par

$$\boxed{\rho = m\rho_N , \quad \rho_U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = F + T\rho_S , \quad \tilde{\mu} = \frac{\partial F}{\partial \rho_N} , \quad \mathcal{P} = \tilde{\mu}\rho_N - F .} \quad (4.2)$$

L'emploi du potentiel thermodynamique  $F(T, \rho_N)$  équivaut à celui de l'entropie au repos  $\tilde{\rho}_S(\rho_U, \rho_N)$ ; les équations (??) pour  $\rho_U$  et  $\tilde{\mu}$  équivalent à

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial \tilde{\rho}_S}{\partial \rho_U} , \quad -\frac{\tilde{\mu}}{T} = \frac{\partial \tilde{\rho}_S}{\partial \rho_N} . \quad (4.3)$$

L'invariance galiléenne des équations de conservation permet de même de séparer dans les densités de courant les contributions dépendant de  $\mathbf{u}$ . Considérons d'abord une transformation galiléenne où le nouveau repère se déplace à une vitesse infinitésimale  $\delta \mathbf{w}$  par rapport au précédent. A un instant  $t$ , la position  $\mathbf{r}$  d'un élément matériel devient  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \delta \mathbf{w}t$ . La densité de particules  $\rho_N(\mathbf{r}, t)$  devient donc  $\rho'_N(\mathbf{r}', t) = \rho_N(\mathbf{r}' + \delta \mathbf{w}t, t)$ . En ce qui concerne les densités d'énergie et de moment, elles subissent une modification supplémentaire issue du changement de  $\mathbf{u}$  en  $\mathbf{u} - \delta \mathbf{w}$  dans (??). Les densités dans le nouveau repère valent donc

$$\rho'_N(\mathbf{r}, t) = \rho_N(\mathbf{r} + \delta \mathbf{w}t, t) , \quad \rho'_E(\mathbf{r}, t) = \rho_E(\mathbf{r} + \delta \mathbf{w}t, t) - \rho_{\mathbf{P}} \cdot \delta \mathbf{w} , \quad (4.4)$$

$$\rho'_{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \rho_{\mathbf{P}}(\mathbf{r} + \delta \mathbf{w}t, t) - m\rho_N \delta \mathbf{w} .$$

A ces densités sont associées des densités de courant  $\mathbf{J}'_i$  qui doivent avec les  $\rho_i$  satisfaire aux mêmes équations de conservation (??) que les  $\mathbf{J}_i$ . Cette identification fournit la modification des flux dans une transformation galiléenne infinitésimale :

$$\mathbf{J}'_N = \mathbf{J}_N - \rho_N \delta \mathbf{w} , \quad \mathbf{J}'_E = \mathbf{J}_E - \rho_E \delta \mathbf{w} - \sum_{\beta} \mathbf{J}_{P_{\beta}} \delta w_{\beta} , \quad (4.5)$$

$$\mathbf{J}'_{P_{\beta}} = \mathbf{J}_{P_{\beta}} - \rho_{P_{\beta}} \delta \mathbf{w} - m \mathbf{J}_N \delta w_{\beta} .$$

Les diverses quantités sont prises au point  $\mathbf{r}$  dans le premier membre, au point  $\mathbf{r} + \delta \mathbf{w}t$  dans le second. Nous cherchons à exprimer in fine les densités de courant  $\mathbf{J}_i$  en un point  $\mathbf{r}_0$  donné, où la vitesse hydrodynamique vaut  $\mathbf{w}$  et à un instant que nous prenons pour origine des temps. (Nous utiliserons donc (??) et (??))

pour  $t = 0$ .) Nous souhaitons les rapporter aux densités de courant  $\tilde{\mathbf{J}}_i$ , évaluées au même point et au même instant mais dans le repère galiléen dit "comouvant", en translation uniforme à la vitesse  $\mathbf{w} = \mathbf{u}(\mathbf{r}_0, 0)$ . Dans ce repère, le fluide est localement au repos en  $\mathbf{r}_0$ , où  $\tilde{\rho}_{\mathbf{P}} = 0$ ; il en résulte que  $\tilde{\mathbf{J}}_N$  est nul en ce point, car  $\rho_{\mathbf{P}} d^3\mathbf{r}$  est défini comme la somme des moments des particules contenues dans  $d^3\mathbf{r}$ , tandis que  $J_N d^3\mathbf{r}$  est défini comme la somme de leurs vitesses, de sorte que  $m\mathbf{J}_N = \rho_{\mathbf{P}}$ . Nous désignerons  $\tilde{\mathbf{J}}_E$  par  $\mathbf{J}_Q$ , qui sera interprété comme un *flux de chaleur dans le repère comouvant*, et  $\tilde{J}_{P_\beta}^\alpha$  par  $\mathcal{P}_\beta^\alpha$ , qui sera interprété comme le *tenseur des contraintes*. Pour passer des  $\mathbf{J}_i$  aux  $\tilde{\mathbf{J}}_i$ , nous devons passer du repère fixe au repère comouvant, ayant la vitesse  $\mathbf{w}$ ; nous effectuons cette opération à l'aide d'une succession de transformations infinitésimales (??), (??) où  $\delta\mathbf{w} = \mathbf{w}d\xi$ , la variable  $\xi$  étant intégrée de 0 à 1. L'intégration de 1 à  $\xi$  des équations (??), qui s'écrivent  $d\rho_N = 0$ ,  $d\rho_E = -\rho_{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{w}d\xi$ ,  $d\rho_{\mathbf{P}} = -\rho_{\mathbf{W}}d\xi$ , donne  $\rho_N(\xi) = \rho_N$ ,  $\rho_{\mathbf{P}}(\xi) = \rho_{\mathbf{W}}(1 - \xi)$ ,  $\rho_E(\xi) = \rho_U + \frac{1}{2}\rho_{\mathbf{W}}^2(1 - \xi)^2$  en accord avec (??). Portant ces valeurs dans (??), on obtient  $\mathbf{J}_N(\xi) = \rho_N \mathbf{w}(1 - \xi)$ ,  $J_{P_\beta}^\alpha(\xi) = \mathcal{P}_\beta^\alpha + \rho w_\alpha w_\beta (1 - \xi)^2$ , en accord avec (??), et  $J_E^\alpha(\xi) = J_Q^\alpha + \rho_E(\xi) w_\alpha (1 - \xi)^2 + \sum_\beta \mathcal{P}_\beta^\alpha w_\beta (1 - \xi)$ . En définitive, en prenant  $\xi = 0$  et en notant que le point  $\mathbf{r}_0$  était arbitraire, on trouve pour tout  $(\mathbf{r}, t)$ :

$$\boxed{\mathbf{J}_N = \rho_N \mathbf{u}, \quad J_{P_\beta}^\alpha = \rho_{P_\beta} u_\alpha + \mathcal{P}_\beta^\alpha, \quad J_E^\alpha = \rho_E u_\alpha + J_Q^\alpha + \sum_\beta \mathcal{P}_\beta^\alpha u_\beta.} \quad (4.6)$$

En ce qui concerne les courants d'équilibre  $\mathbf{J}_i^0$ , leur expression que nous avons écrite en (??) apparaît comme un cas particulier de (??), pour  $\mathbf{J}_Q^0 = 0$  et  $\mathcal{P}_\beta^{0\alpha} = \mathcal{P}\delta_{\alpha\beta}$ . Effectivement, puisque les densités de courant d'équilibre ne peuvent dépendre dans le repère au repos que des variables intensives scalaires  $T$  et  $\rho_N$ , l'invariance par rotation implique  $\mathbf{J}_Q^0 = 0$  et  $\mathcal{P}_\beta^{0\alpha}$  proportionnel à  $\delta_{\alpha\beta}$ . On identifie son coefficient à la *pression hydrostatique*  $\mathcal{P}$  en notant que  $\mathcal{P}_\alpha^{0\alpha}$  est, pour le fluide à l'équilibre, le transfert par unité de temps de la composante  $\alpha$  du moment à travers une surface unité perpendiculaire à  $\alpha$ , quantité elle-même égale à la force exercée par le fluide sur cette surface.

Tous ces résultats se démontrent aussi dans le cadre de la physique statistique, où l'on prouve également l'identité de la pression hydrostatique (force par unité de surface) avec la pression thermostatique (définie par (??) à partir de l'énergie interne). Le mot de "pression" recouvre donc dans un fluide à l'équilibre trois grandeurs équivalentes, une *force* par unité de surface de paroi, une *variable intensive* thermostatique définie par la forme différentielle (??), et une *densité de courant* de quantité de mouvement.

L'invariance galiléenne des équations de réponse (??) permet aussi d'écrire comment les coefficients  $L_{ij}^{\alpha\gamma}$  dépendent de la vitesse  $\mathbf{u}$ . En fait, écrire cette dépendance est inutile dès lors que celle des densités de courant  $\mathbf{J}_i$  et des affinités  $\nabla\gamma_i$  est connue: il suffit d'écrire, en chaque point  $\mathbf{r}$  et à l'instant  $t$ , la relation de réponse dans le repère comouvant de vitesse  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ , ce qui fait intervenir seulement les *coefficients de réponse à vitesse nulle*  $L$ , puis de revenir dans le repère fixe.

(vi) En présence d'un potentiel  $v(\mathbf{r})$  appliqué aux particules constituant le matériau, par exemple un champ de pesanteur ou un potentiel électrostatique, les équations doivent être invariantes par *addition d'une constante à ce potentiel*. Il en résulte en particulier que la densité  $\rho_N$  ne dépend en chaque point que de la différence  $\mu - v$ . Nous avons utilisé cette propriété, dont un exemple est donné par (??), au § 3.5.iii, pour montrer que la loi d'Ohm où intervient  $\nabla\Phi$  est un cas particulier de l'équation de réponse (??) où intervient  $\nabla\mu$ . On peut aussi l'utiliser pour déduire (??) de (??).

## 4.2 Relations d'Onsager

(i) Un nouveau principe de la thermodynamique hors équilibre a été posé en 1931 par Lars Onsager. Il concerne les coefficients de réponse  $L_{ij}$  pour des *phénomènes indirects* où  $i \neq j$  (§ 3.4.i et § 3.5.iv). Considérons par exemple un milieu fixe isotrope dans lequel des particules de densité  $\rho_N$  peuvent diffuser et dans lequel la chaleur peut se propager. Il y a deux variables conservatives, le nombre de particules mobiles et l'énergie. Les relations de réponse (??) ont, compte tenu de l'isotropie du milieu sous-jacent, la forme

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_E &= L_{EE}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) + L_{EN}\nabla\left(-\frac{\mu}{T}\right), \\ \mathbf{J}_N &= L_{NE}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) + L_{NN}\nabla\left(-\frac{\mu}{T}\right).\end{aligned}\tag{4.7}$$

Les phénomènes directs, conduction de chaleur (§ 1.4) et diffusion (§ 3.5.ii) ou conduction électrique (§ 3.5.iii) sont régis par  $L_{EE}$  et  $L_{NN}$ . Le coefficient  $L_{NE}$  régit les phénomènes indirects où un gradient de température engendre un flux de particules, par exemple l'effet Seebeck (§ 3.4.i). Le coefficient  $L_{EN}$  régit le flux de chaleur engendré par un gradient de potentiel chimique, ou électrochimique comme dans l'effet Peltier (§ 3.5.iv). Selon le principe d'Onsager, ces coefficients satisfont à la *relation de réciprocité*

$$L_{NE} = L_{EN}.\tag{4.8}$$

Les deux phénomènes indirects réciproques sont donc *quantitativement reliés* l'un à l'autre.

Pour les effets Seebeck et Peltier, l'existence d'une telle relation avait été suggérée en 1854 par William Thomson, futur Lord Kelvin. Mais ce n'est qu'en 1931 que la question fut clarifiée par Onsager. Plus récemment, en 1945, Casimir démontra grâce à des méthodes de physique statistique les relations d'Onsager, sous leur forme générale (??), en utilisant les expressions des coefficients  $L$  déduites de la dynamique microscopique.

(ii) Les relations d'Onsager, elles aussi, reposent, mais de manière cachée, sur une *symétrie*, celle qui est associée au *renversement du temps*. Les équations du mouvement de la microphysique sont invariantes par renversement du temps : changer  $t$  en  $-t$  fait donc passer d'une de leurs solutions à une autre solution. Au contraire, à l'échelle macroscopique, la dynamique est, comme on l'observe

quotidiennement, *irréversible* en raison de la forme des équations de réponse : dans les équations (??) par exemple, les densités de courant  $\mathbf{J}_E$  et  $\mathbf{J}_N$  changent de signe (avec toutes les vitesses) lorsqu'on renverse le sens du temps, alors que les seconds membres restent invariants ; ces équations ne présentent donc pas de symétrie par renversement du temps. Cette différence qualitative entre échelles microscopique et macroscopique, qui semble contredire le fait que la dynamique macroscopique découle nécessairement de la dynamique microscopique, constitue le *paradoxe de l'irréversibilité*. Elle est plus difficile à expliquer que d'autres différences qualitatives entre microphysique et macrophysique ; ainsi, on comprend aisément comment le caractère discret d'un matériau à l'échelle microscopique est masqué à l'échelle macroscopique par le grand nombre des constituants, grâce à quoi le matériau apparaît continu avec une précision extrême. En mécanique statistique, on parvient cependant à montrer comment l'irréversibilité émerge de la dynamique microscopique réversible grâce au grand nombre de degrés de liberté des matériaux. Toutefois, à l'échelle de la thermodynamique macroscopique, irréversible, il reste un souvenir de la réversibilité de la dynamique microscopique sous-jacente, les relations d'Onsager.

Sous leur forme générale, celles-ci dépendent du comportement des grandeurs conservatives  $A_i$  par renversement du temps. Dans (??),  $E$  et  $N$  étaient toutes deux des grandeurs invariantes dans cette opération de symétrie ; il en est de même des variables intensives associées  $\gamma_E$  et  $\gamma_N$  (dont dépendent les coefficients  $L$ ). Cependant, les composantes du moment  $\mathbf{P}$  changent de signe par renversement du temps, ainsi que celles de  $\gamma_{\mathbf{P}} = -\mathbf{u}/T$ . Un champ magnétique change aussi de signe. Désignons, dans le cas continu, par  $\varepsilon_i \rho_i$  la renversée du temps de la densité  $\rho_i$  : pour  $i = E$  ou  $N$ ,  $\varepsilon_i = +1$  ; pour  $i = \mathbf{P}$ ,  $\varepsilon_i = -1$ . Les relations d'Onsager les plus générales s'écrivent alors, pour les coefficients de réponse figurant dans (??),

$$\boxed{L_{ij}^{\alpha\gamma}(\{\gamma_k\}, \mathbf{B}) = \varepsilon_i \varepsilon_j L_{ji}^{\gamma\alpha}(\{\varepsilon_k \gamma_k\}, -\mathbf{B})} . \quad (4.9)$$

L'échange des indices  $i$  et  $j$ , ainsi que de  $\alpha$  et  $\gamma$ , reflète le fait que l'on compare dans (??) des phénomènes où *les causes et les effets sont échangés*. Les coefficients  $L$  dépendent des variables intensives, par exemple  $T$ ,  $\mu$ ,  $\mathbf{u}$  ; dans le second membre il convient de comparer deux situations obtenues en renversant le temps, c'est à dire en échangeant le signe de  $\mathbf{u}$  dans le calcul de  $L$  ; au cas où un champ magnétique extérieur est appliqué au système, il faut aussi le retourner. Dans ces conditions, (??) indique que  $L$  reste inchangé ou change de signe selon que  $\rho_i$  et  $\rho_j$  ont ou non le même comportement par renversement du temps.

Pour un système *au repos* et en l'*absence de champ magnétique*, ce sont des coefficients  $L$  au même point et dans la même situation qui figurent dans les deux membres des relations (??). Celles-ci permettent alors de réduire le nombre des coefficients de réponse indépendants. Par exemple, dans un *cristal* n'ayant aucune symétrie, la conduction de chaleur est régie par des coefficients de réponse  $L_{EE}^{\alpha\gamma}$  à priori quelconques ; cependant, les relations d'Onsager impliquent  $L_{EE}^{\alpha\gamma} = L_{EE}^{\gamma\alpha}$ . Un autre exemple est fourni par la *dynamique des fluides*,

lorsque les coefficients  $\tilde{L}$  sont calculés dans le repère comouvant (§ 4.1.v). Ils ne dépendent alors que de  $T$  et  $\rho_N$ , pas de  $\mathbf{u}$ ; nous pourrons donc utiliser les relations d'Onsager pour les  $\tilde{L}$  au § 5.2.v.

### 4.3 Inégalité de Clausius–Duhem

(i) Le *taux de changement de l'entropie* d'un sous-système  $a$  est donné, compte tenu des équations d'état (??), puis de l'équation de conservation (??), par

$$\begin{aligned} \frac{dS_a}{dt} &= \sum_i \frac{\partial S_a}{\partial A_i(a)} \frac{dA_i(a)}{dt} = \sum_i \gamma_i(a) \frac{dA_i(a)}{dt} \\ &= - \sum_{i,b} \gamma_i(a) \Phi_i(a \rightarrow b) . \end{aligned} \quad (4.10)$$

On définit alors le *flux d'entropie* de  $a$  vers  $b$  par

$$\Phi_S(a \rightarrow b) = \frac{1}{2} \sum_i [\gamma_i(a) + \gamma_i(b)] \Phi_i(a \rightarrow b) , \quad (4.11)$$

grandeur antisymétrique comme il se doit lors de l'échange de  $a$  et  $b$ . Par exemple, si  $a$  et  $b$  échangent seulement de l'énergie sous forme d'un flux de chaleur, on trouve que  $\Phi_S = [(T_a + T_b)/2T_aT_b] \Phi_E$ , qui, pour un transfert réversible où  $T_b = T_a$ , coïncide avec l'équation thermostatique  $\Phi_E = T_a \Phi_S$ . L'équation (??) se réécrit alors, compte tenu de la définition (??) des affinités,

$$\boxed{\frac{dS_a}{dt} + \sum_b \Phi_S(a \rightarrow b) = \frac{1}{2} \sum_{i,b} \Gamma_i(a,b) \Phi_i(a \rightarrow b) .} \quad (4.12)$$

Le premier membre caractérise, comme dans les lois de conservation (??) des  $A_i(a)$ , un *bilan* comportant la variation de  $S_a$  et le flux sortant. Mais, contrairement au cas des variables conservatives  $A_i$ , ce bilan n'est *pas équilibré*: chacun des termes  $\Gamma_i(a,b) \Phi_i(a \rightarrow b)$  du second membre, symétrique dans l'échange de  $a$  et  $b$ , peut s'interpréter comme une *création d'entropie à l'interface* de  $a$  et  $b$ ; elle se répartit également de part et d'autre. C'est une *forme bilinéaire des flux  $\Phi_i$  et des affinités  $\Gamma_i$* . Il convient de réserver le terme de *dissipation* à cette création d'entropie.

L'*inégalité de Clausius–Duhem* postule que, quelles que soient les affinités (dont dépendent les flux), la *dissipation n'est jamais négative*:

$$\sum_i \Gamma_i(a,b) \Phi_i(a \rightarrow b) \geq 0 . \quad (4.13)$$

Dans le régime linéaire, on obtient en utilisant (??)

$$\frac{dS_a}{dt} + \sum_b \Phi_S(a \rightarrow b) = \frac{1}{2} \sum_{i,j,b} \Gamma_i(a,b) L_{ij} \Gamma_j(a,b) \geq 0 . \quad (4.14)$$

La positivité de la dissipation à chaque interface quels que soient les  $\Gamma$  signifie que la partie symétrique de la matrice  $L_{ij}$  doit être non-négative. Le principe (??) de Clausius–Duhem impose donc aux *coefficients de transport* des contraintes sous forme d'*inégalités*.

L'inégalité de Clausius–Duhem est apparentée au deuxième principe de la thermodynamique. Elle est cependant plus détaillée, en ce sens qu'elle s'applique *localement*, à chaque interface, et elle est valable à *tout instant*, alors que le deuxième principe compare seulement l'entropie finale du système entier, à l'équilibre global, à son entropie initiale. En revanche, le deuxième principe est plus général parce qu'il ne fait aucune hypothèse sur les états intermédiaires, alors que l'inégalité (??) ou (??) suppose à tout instant une évolution en régime d'*équilibre local*.

L'*irréversibilité* impliquée par l'inégalité de Clausius–Duhem est manifeste en ce qui concerne la variation d'entropie du système entier, dans le cas où il est isolé. Il résulte alors de (??) ou (??) que

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{a>b} \sum_i \Gamma_i(a, b) \Phi_i(a \rightarrow b) = \sum_{a>b} \sum_{i,j} \Gamma_i(a, b) L_{ij} \Gamma_j(a, b) \geq 0, \quad (4.15)$$

de sorte que l'entropie est une fonction non décroissante à chaque instant. Un *faible taux de dissipation* suppose que toutes les affinités soient très petites, ce qui implique des flux très petits; compte tenu des lois de conservation (??), la transformation doit être *extrêmement lente*. Une *réduction de durée* des processus doit être payée par une *plus forte dissipation*, donc par une *perte de rendement*.

(ii) Pour un *continuum*, on écrit de même à partir de (??) et (??)

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = \sum_i \gamma_i \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \sum_i \gamma_i \operatorname{div} \mathbf{J}_i. \quad (4.16)$$

On définit une *densité de courant d'entropie*, par analogie avec (??), selon

$$\mathbf{J}_S \equiv \sum_i \gamma_i \mathbf{J}_i + \frac{\mathcal{P}}{T} \mathbf{u}. \quad (4.17)$$

On note, en utilisant (??) et (??), que

$$\operatorname{div} \left( \frac{\mathcal{P}}{T} \mathbf{u} \right) = - \sum_i \nabla \gamma_i \cdot \mathbf{J}_i^0, \quad (4.18)$$

de sorte que le *bilan local d'entropie* s'écrit

$$\boxed{\frac{\partial \rho_S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_S = \sum_i \nabla \gamma_i \cdot (\mathbf{J}_i - \mathbf{J}_i^0)}. \quad (4.19)$$

Ici encore, le second membre représente la *dissipation, création locale d'entropie*, bilinéaire en les flux et les affinités. L'inégalité de Clausius–Duhem postule qu'il est non-négatif en toute circonstance.



En exprimant les densités de courant en termes des affinités à l'aide de (??), on trouve la forme continue de l'inégalité de Clausius–Duhem :

$$\boxed{\frac{\partial \rho_S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_S = \sum_{i,j,\alpha,\beta} \frac{\partial \gamma_i}{\partial r_\alpha} L_{ij}^{\alpha\beta} \frac{\partial \gamma_j}{\partial r_\beta} \geq 0 .} \quad (4.20)$$

Le second membre s'interprète comme le *taux de dissipation au point r*.

Par exemple, lorsqu'un matériau conduit la chaleur, le bilan dissipatif résultant de (??) (??) s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_S = \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{J}_E = \frac{\lambda}{T^2} (\nabla T)^2 . \quad (4.21)$$

L'inégalité de Clausius–Duhem implique  $\lambda > 0$  : le flux de chaleur est dirigé vers les températures les plus basses. Si une quantité  $\Delta Q$  de chaleur est transférée, à travers un matériau, d'une source chaude vers une source froide, en régime permanent, le flux de chaleur est constant au long du trajet, mais (??) montre que le *flux d'entropie*  $\mathbf{J}_S = \mathbf{J}_E/T$  *croît progressivement* le long du trajet, de sorte que la source froide reçoit en définitive plus d'entropie que la source chaude n'en cède. Le bilan détaillé (??) confirme ainsi le bilan global de la thermostatique,  $\Delta S = \Delta Q (1/T_2 - 1/T_1)$ , qui se réfère seulement aux sources, de températures  $T_1 > T_2$  ; mais (??) montre bien que la *production d'entropie* a lieu non dans celles-ci, mais *tout au long du matériau conducteur*.

(iii) Dans le cas des équations de transport (??), on trouve, en appliquant l'inégalité de Clausius–Duhem, que les coefficients  $L$  doivent satisfaire, compte tenu de  $L_{NE} = L_{EN}$ , aux inégalités

$$L_{EE} \geq 0 , \quad L_{NN} \geq 0 , \quad L_{EE}L_{NN} \geq L_{EN}L_{NE} , \quad (4.22)$$

qui bornent supérieurement les phénomènes indirects comparés aux phénomènes directs et impliquent la positivité du coefficient de diffusion *et* de la conductivité calorifique.

## 5 La méthode générale et son application à l'hydrodynamique

De tout ce qui précède, il se dégage une méthode générale d'étude des phénomènes dynamiques macroscopiques où le système évolue dans un régime d'équilibre local. Nous passons ci-après en revue ses diverses étapes. Elle s'applique moyennant adaptation à une très grande variété de problèmes, transport de chaleur, de matière, d'électricité, dynamique des matériaux continus, cinétique chimique ou nucléaire, énergétique, astrophysique, sciences de la Terre, physiologie. Nous l'avons utilisée dans la section 1 pour le problème de la chaleur ; nous traiterons plus loin un autre exemple, celui des fluides newtoniens, qui couvre les propriétés thermiques et mécaniques des gaz et des liquides courants.

## 5.1 L'approche macroscopique aux phénomènes dynamiques

Cette approche est schématisée par la fig. 1. On commence par analyser le système étudié en *sous-systèmes*  $a, b, \dots$  presque à l'équilibre, et entre lesquels des échanges sont susceptibles de se produire. Ils peuvent être discrets, continus ou superposés dans l'espace (§ 2.3).

On identifie les *variables conservatives*  $A_i(a)$  ou  $\rho_i(\mathbf{r})$  (§§ 2.1 et 2.2).

On détermine les *équations d'état* (??) ou (??) qui relient ces variables aux *variables intensives*  $\gamma_i$  (ou aux variables intensives traditionnelles  $T, \mu, \mathbf{u}$ ). Lorsqu'elles sont obtenues empiriquement, ces équations doivent être compatibles avec l'existence de l'entropie, ou d'une autre fonction génératrice comme l'énergie libre, en conséquence du deuxième principe de la thermostatique (§ 3.1 et eqs. ??).

On écrit les *lois de conservation* (??), (??) ou (??) qui relient les variations temporelles des variables conservatives aux *flux*  $\Phi$  ou aux *densités de courant*  $\mathbf{J}$ , en incluant éventuellement la contribution de sources extérieures au système (§ 3.2).

On exprime les flux en fonction des *affinités*  $\Gamma$  définies par (??), (??) ou (??), à l'aide d'*équations de réponse* (??) ou (??). Celles-ci font intervenir des *coefficients de réponse ou de transport*  $L$  déterminés soit empiriquement, soit à l'aide d'une théorie microscopique (§§ 3.3 et 3.4).

On exploite, selon le *principe de Curie*, les propriétés de *symétrie* ou d'*invariance* du milieu, notamment sous l'effet de transformations spatiales (rotations, symétries) ou de transformations galiléennes, afin de réduire le nombre des coefficients  $L$  indépendants (§ 4.1).

On fait de même avec les *relations d'Onsager* (§ 4.2).

On écrit l'expression (??) ou (??) de la *dissipation*. Le principe de *Clausius–Duhem*, forme dynamique du deuxième principe, lui impose d'être toujours positive, ce qui fournit des *inégalités* auxquelles doivent satisfaire les coefficients  $L$  (§ 4.3).

On reformule les équations ainsi obtenues en termes des variables expérimentales ou d'usage courant, ce qui permet de relier entre eux certains phénomènes (des exemples sont donnés aux §§ 3.5 et 4.2).

On spécifie les *caractéristiques temporelles* du processus considéré (§ 2.4), les conditions initiales, les conditions aux limites.

On *résout* le système d'équations, algébriquement ou numériquement, dans les conditions d'intérêt, comme on l'a indiqué pour l'équation de la chaleur (§ 1.5).

On raffine éventuellement le modèle après comparaison des résultats avec l'expérience.

## 5.2 Application aux fluides newtoniens

Nous avons déjà mis en œuvre plusieurs des étapes du programme ci-dessus pour les fluides, milieux continus isotropes caractérisés par deux variables sca-

lares  $\rho_E$ ,  $\rho_N$  et une variable vectorielle  $\rho_{\mathbf{P}}$  (§§ 2.1.i et 2.2.ii). Nous ne revenons pas ici sur les *conditions de validité* du régime hydrodynamique, discutées au § 2.3.ii.

(i) Nous avons d'abord écrit les *équations d'état* (eqs. ?? et ??), et leur forme particulière pour les gaz (eqs. ??), en tenant compte des invariances par rotation et par transformation galiléenne, et en introduisant les variables intensives usuelles  $T$ ,  $\mu$ ,  $\mathbf{u}$  au lieu de  $\gamma_E$ ,  $\gamma_N$ ,  $\gamma_{\mathbf{P}}$  (eqs. ??),  $\rho_U$  au lieu de  $\rho_E$ .

(ii) Nous avons encore utilisé l'invariance galiléenne pour écrire les *densités de courant* totales en isolant une contribution due seulement au mouvement, ce qui permet de définir les densités de courant intrinsèques,  $\mathbf{J}_U$  qui s'interprétera comme le flux de chaleur et  $\mathcal{P}_\beta^\alpha$  qui s'interprétera comme le tenseur des contraintes. Ces grandeurs sont les mêmes pour le repère fixe que pour le repère comouvant dans lequel le fluide est localement au repos.

Le flux de particules  $\mathbf{J}_N = \rho_N \mathbf{u}$ , lui, ne dépend que des variables de la thermostatique  $\rho_N$  et  $\mathbf{u}$ , à l'inverse des autres flux qui ont un caractère véritablement thermodynamique. Il en est de même de "l'équation de continuité", qui exprime la conservation du nombre de particules ou la *conservation de la masse*,

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{u}) = 0;} \quad (5.1)$$

celle-ci relie la masse volumique locale  $\rho = m\rho_N$  et la vitesse hydrodynamique  $\mathbf{u}$ .

Récrivons la *conservation du moment* en termes de  $\mathcal{P}_\beta^\alpha$ . En utilisant l'équation (??) pour  $\rho_{\mathbf{P}}$ , l'équation (??) pour  $\mathbf{J}_{\mathbf{P}}$  et l'équation (??), on obtient

$$\boxed{\frac{\partial u_\beta}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) u_\beta = -\frac{1}{\rho} \sum_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \mathcal{P}_\beta^\alpha.} \quad (5.2)$$

On retrouve ainsi à partir de la méthode générale de la thermodynamique l'*équation fondamentale de la dynamique* dans la description eulerienne (§ 2.3.ii). En effet, l'opération  $\partial/\partial t + (\mathbf{u} \cdot \nabla)$  s'identifie à une dérivée par rapport au temps dans la description lagrangienne, où l'on suit un élément matériel de fluide dans son mouvement. Après multiplication par  $\rho d^3\mathbf{r}$ , masse de fluide contenue dans l'élément de volume  $d^3\mathbf{r}$  (considéré comme macroscopique), le premier membre s'identifie au produit de la masse de cet élément de matière par son *accélération*, de sorte que le second membre s'interprète comme la *force* qui lui est appliquée par les éléments de fluide voisins. Plus précisément, si l'on prend comme élément de volume  $d^3\mathbf{r}$  un parallélépipède  $dx dy dz$ , on exhibe la quantité  $-d^3r \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{P}_\beta^x = \mathcal{P}_\beta^x(x, y, z) dy dz - \mathcal{P}_\beta^x(x + dx, y, z) dy dz$  comme la force totale exercée dans la direction  $\beta$  sur les deux faces opposées  $x$  et  $x + dx$  du parallélépipède, dont  $dy dz$  est l'aire; tandis que  $\mathcal{P}_x^x$  est la pression normale,  $\mathcal{P}_y^x$  et  $\mathcal{P}_z^x$  sont les composantes de la force tangentielle par unité d'aire. Ceci confirme l'interprétation de  $\mathcal{P}_\beta^\alpha$  comme *tenseur des contraintes*. On notera que l'équation du mouvement (??) de l'hydrodynamique a été démontrée ici *hors du cadre habituel de la mécanique*, comme conséquence de seuls principes de la thermodynamique: conservation du moment et invariance galiléenne.

Si le fluide est soumis à des *forces extérieures*, ces forces violent la conservation du moment et constituent une source. Il s'ajoute au second membre de (??) la force par unité de masse dans la direction  $\beta$ .

On récrit de même la *conservation de l'énergie* en utilisant (??) pour  $\rho_E$  et (??) pour  $\mathbf{J}_E$ , ainsi que (??) et (??), ce qui donne

$$\boxed{\frac{\partial \rho_U}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_U = - \sum_{\alpha\beta} \mathcal{P}_\beta^\alpha \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha}, \quad \mathbf{J}_U = \rho_U \mathbf{u} + \mathbf{J}_Q.} \quad (5.3)$$

Cette équation est un *bilan d'énergie interne*. Le *courant d'énergie interne*  $\mathbf{J}_U$  est la somme d'un terme  $\rho_U \mathbf{u}$  associé au transport de l'énergie interne par le mouvement d'ensemble et du courant de chaleur  $\mathbf{J}_Q$  (dans le repère lié localement au fluide). Le second membre représente la puissance fournie par les contraintes, qui provoque une variation de l'énergie interne. L'existence de forces extérieures ajouterait au second membre la contribution de leur travail.

(iii) Il existe une autre grandeur conservative que nous avons ignorée, le *moment cinétique*  $\mathbf{L}$ . En principe, nous aurions dû l'inclure parmi les variables  $\rho_i$  en tant que densité vectorielle  $\rho_{\mathbf{L}}$ . Cependant, pour les fluides simples, ce n'est pas une grandeur indépendante puisqu'elle vaut  $\mathbf{r} \times \rho_{\mathbf{P}} = \rho \mathbf{r} \times \mathbf{u}$ . Sa variable intensive conjuguée est  $-\omega/T$ , où  $\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \operatorname{rot} \mathbf{u}$  est la *vorticité*, *vitesse angulaire locale*. La densité de courant de moment cinétique  $\mathbf{J}_{\mathbf{L}}$  s'exprime elle aussi directement en termes du flux de moment ou du tenseur des contraintes par

$$J_{L_\alpha}^\beta = \sum_{\gamma\delta} \varepsilon_{\alpha\gamma\delta} r_j J_{P_\delta}^\beta = u_\beta \rho_{L_\alpha} + \sum_{\gamma\delta} \varepsilon_{\alpha\gamma\delta} r_\gamma \mathcal{P}_\alpha^\beta. \quad (5.4)$$

Cependant, l'équation de *conservation du moment cinétique* n'est pas automatiquement satisfaite. Compte tenu de la conservation du moment, elle implique une relation supplémentaire, la *symétrie du tenseur des contraintes* :

$$\boxed{\mathcal{P}_\beta^\alpha = \mathcal{P}_\alpha^\beta.} \quad (5.5)$$

(iv) En ce qui concerne les *équations de réponse* (??), nous avons vu qu'il suffit de les écrire *dans le repère comovant*, dans lequel le fluide a une vitesse nulle au point  $\mathbf{r}$  et à l'instant  $t$  considérés (fin du § 4.1.v). Les coefficients de réponse  $\tilde{L}$  dans ce repère ne dépendent que des scalaires  $T$  et  $\rho_N$ , pas de  $\mathbf{u}$ .

L'application du *principe de Curie* en ce qui concerne l'*isotropie* du fluide (§ 4.1.iii) montre alors que les coefficients  $\tilde{L}$  à deux indices comme  $\tilde{L}_{EE}^{\alpha\gamma}$  ou  $\tilde{L}_{NE}^{\alpha\gamma}$  sont proportionnels à  $\delta_{\alpha\beta}$ . Ceux à trois indices comme  $\tilde{L}_{EP_\delta}^{\alpha\gamma}$  sont a priori proportionnels à  $\varepsilon_{\alpha\gamma\delta}$ , et  $L_{P_\beta P_\delta}^{\alpha\gamma}$  ne peut contenir que  $\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}$ ,  $\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}$  et  $\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}$ .

Cependant, l'invariance des propriétés du fluide par chiralité, c'est à dire dans une *symétrie par rapport à un point* permet d'*exclure* les coefficients  $\tilde{L}$  à trois indices. En effet, dans cette opération,  $\rho_E$ ,  $\rho_N$  sont invariants et les composantes de  $\rho_{\mathbf{P}}$  changent de signe; il en est de même de leurs quantités conjuguées. Ce comportement est inversé pour les densités de courants et les

affinités. Par exemple,  $\mathbf{J}_E$  change de signe tandis que  $\nabla \mathbf{u}$  reste inchangé. Il en résulte que les coefficients  $L_{EP_\delta}^{\alpha\gamma}$  sont nuls.

(v) Du fait que le courant  $\mathbf{J}_N = \rho \mathbf{u}$  est le même que le courant d'équilibre  $\mathbf{J}_N^0$ , tous les coefficients  $L_{Ni}$ , qui font intervenir le *flux de particules* sont *nuls* dans (??).

Les *relations d'Onsager* impliquent alors que les  $L_{iN}$  sont aussi nuls : aucun flux n'est induit par un gradient de potentiel chimique. Dans un *fluide pur*, il n'y a *pas de phénomène de diffusion*. Cette absence du potentiel chimique dans les équations thermodynamiques d'un fluide pur est sans doute l'une des raisons pour lesquelles cette grandeur, pourtant si importante puisqu'elle joue par rapport au nombre de particules le même rôle que la température par rapport à l'énergie, n'est pas introduite dans les manuels élémentaires.

Cependant, lorsqu'il y a *plusieurs espèces de particules*, seul le flux de masse totale s'exprime en termes des variables de la thermostatique, de sorte que les *flux relatifs* des constituants sont régis par des *coefficients de diffusion* non nuls.

(vi) Il ne reste en définitive pour un fluide pur que les coefficients directs  $\tilde{L}_{EE}$  et  $\tilde{L}_{PP}$ , qui relie respectivement les flux  $\mathbf{J}_U$  et  $\mathcal{P}_\beta^\alpha - \mathcal{P}_\beta^{0\alpha} = \mathcal{P}_\beta^\alpha - \mathcal{P}\delta_{\alpha\beta}$ , où  $\mathcal{P}$  est la *pression hydrostatique*, aux affinités  $\nabla(1/T)$  et  $\nabla(-\mathbf{u}/T)$ , en un point  $\mathbf{r}_0$  et à un instant  $t_0$  tels que  $\mathbf{u}(\mathbf{r}_0, t_0) = 0$ , car nous nous sommes placés ici dans le repère galiléen comouvant. L'affinité  $\nabla\gamma_{\mathbf{P}}$  se réduit dans ce repère à  $-(\nabla \mathbf{u})/T$ , de sorte que les phénomènes *thermiques et mécaniques sont découplés*. Un couplage subsisterait pour un mélange.

Si nous définissons  $\lambda$  à partir de  $\tilde{L}_{EE}$  par

$$\tilde{L}_{EE}^{\alpha\gamma} = \lambda T^2 \delta_{\alpha\gamma}, \quad (5.6)$$

l'équation de transport (??) pour l'énergie se réduit en définitive à

$$\boxed{\mathbf{J}_Q = -\lambda \nabla T.} \quad (5.7)$$

Le flux de chaleur  $\mathbf{J}_U$  est donc fourni par la *loi de Fourier*, même si le fluide est en mouvement (à condition qu'il soit pur).

En ce qui concerne  $L_{\mathbf{P}\mathbf{P}}$ , la symétrie du tenseur  $\mathcal{P}_\beta^\alpha$  (eq. ??) implique que  $\tilde{L}_{P_\beta P_\delta}^{\alpha\gamma} = \tilde{L}_{P_\alpha P_\delta}^{\beta\gamma}$ . Parmi les trois tenseurs  $\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}$ ,  $\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}$ ,  $\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}$  autorisés par le principe de Curie (§ 5.2.iv), seules deux combinaisons symétriques sont possibles. Définissons donc  $\eta$  et  $\eta_V$  comme coefficients de telles combinaisons, selon

$$\tilde{L}_{P_\beta P_\delta}^{\alpha\gamma} = \eta_V T \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \eta T \left( \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\beta\gamma} \delta_{\alpha\delta} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \right). \quad (5.8)$$

L'équation de transport (??) pour le moment, qui détermine les *contraintes* en fonction des *gradients de vitesses*, s'écrit alors,

$$\boxed{\mathcal{P}_\beta^\alpha = \mathcal{P} \delta_{\alpha\beta} - \eta_V \delta_{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{u} - \eta \left( \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{u} \right).} \quad (5.9)$$

Pour un écoulement selon  $x$  où la composante  $x$  de la vitesse n'est fonction que de  $z$ , on retrouve la *loi de Newton* (??) pour  $\mathcal{P}_x^z$ , ce qui permet d'identifier le coefficient  $\eta$  de (??) à la *viscosité de cisaillement*. Dans cet écoulement, il existe aussi une contrainte  $\mathcal{P}_z^x = -\eta du_x/dz$  exercée verticalement sur les surfaces perpendiculaires au flot.

Plus généralement, pour un écoulement quelconque, le terme en  $\eta$  de (??) ne contribue pas à la pression moyenne  $\frac{1}{3} \sum_{\alpha} \mathcal{P}_{\alpha}^{\alpha}$  dans le fluide en mouvement, compte tenu de la soustraction du dernier terme en  $\delta_{\alpha\beta}$  dans (??) et (??).

Pour une *compression d'ensemble*, où  $\mathbf{u}$  est proportionnel à  $\mathbf{r}$ , le taux de compression  $-(1/V) dV/dt$  s'identifie à  $-\text{div } \mathbf{u}$ , et  $\eta_V$  s'identifie à la *viscosité volumique ou de dilatation*, rapport entre une *surpression* due à ce mouvement et le *taux de compression*.

(vii) L'utilisation des propriétés de symétrie a ainsi permis de réduire le nombre des coefficients de réponse indépendants  $L_{ij}^{\alpha\gamma}$ , qui était a priori de  $5 \times 5 \times 3 \times 3 = 225$ , à *trois*, la conductibilité  $\lambda$  et les deux viscosités. Toutes les propriétés d'équilibre et de dynamique dans le régime d'équilibre local sont donc conditionnées par *quatre fonctions* de  $T$  et  $\rho_N$ , l'énergie libre  $F$  et ces trois coefficients de transport.

(viii) En définitive, l'insertion des équations de réponse (??), (??) dans les trois équations de conservation (??), (??), (??) fournit les *équations de Navier-Stokes* qui, couplées avec les équations d'état (??) exprimant  $\rho_U$  et  $\mathcal{P}$  en fonction de  $T$  et  $\rho_N$ , gouvernent la dynamique des fluides. Elles fournissent la solution des questions les plus variées, comme la *forme des écoulements*, la *propagation du son*, la *convection*, la *conduction de chaleur*, les *effets thermiques du mouvement*. Bien que les équations de réponse (??) et (??) découplent l'énergie et le moment, les équations de Navier-Stokes *couplent les phénomènes calorifiques et mécaniques*.

Historiquement, ces équations furent obtenues en 1825 pour un fluide incompressible (où  $\text{div } \mathbf{u} = 0$ ) par Henri Navier, ingénieur des Ponts et Chaussées, qui décrivait le fluide comme une assemblée d'atomes obéissant à une théorie cinétique rudimentaire. Cependant, l'atomisme étant peu après rejeté par la communauté scientifique, on trouva plus satisfaisante l'approche de sir Gabriel Stokes, physicien irlandais (1845), qui traitait le fluide comme un continuum.

Lorsque les viscosités et la conduction de chaleur sont négligeables, les équations de Navier-Stokes se réduisent à l'équation de continuité (??), à l'*équation d'Euler*

$$\boxed{\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \nabla \mathcal{P} = 0,} \quad (5.10)$$

et à l'équation de conservation de l'énergie

$$\frac{\partial \rho_U}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{u} \rho_U) = -\mathcal{P} \text{div } \mathbf{u}, \quad (5.11)$$

qui décrit des échanges *réversibles* de travail en énergie interne. L'équation non dissipative (??) a été obtenue dès 1757 par le mathématicien suisse Leonhard Euler.

(ix) La *dissipation* (??) fait intervenir la densité de courant d'entropie (??), qui se réduit, compte tenu de (??), (??) et (??), à

$$\mathbf{J}_S = \rho_S \mathbf{u} + \frac{1}{T} \mathbf{J}_Q . \quad (5.12)$$

Le premier terme représente le transport de la densité d'entropie à la vitesse  $\mathbf{u}$ , le second est associé au flux de chaleur  $\mathbf{J}_Q$ . Le *bilan local d'entropie* s'écrit alors

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_S &= \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{J}_Q + \sum_{\alpha\beta} \left( -\frac{1}{T} \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} \right) (\mathcal{P}_\beta^\alpha - \mathcal{P}_{\alpha\beta}) \\ &= \frac{\lambda}{T^2} (\nabla T)^2 + \frac{\eta_V}{T} (\operatorname{div} \mathbf{u})^2 + \frac{\eta}{2T} \sum_{\alpha\beta} \left( \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{u} \right)^2 . \end{aligned} \quad (5.13)$$

L'inégalité de Clausius–Duhem impose donc aux *trois coefficients de transport*  $\lambda$ ,  $\eta$  et  $\eta_V$  d'être *non négatifs*. L'irréversibilité apparaît comme causée par le transport de chaleur dû aux gradients de température, et par l'existence de gradients de vitesses.

(x) *En conclusion* : nous avons déduit ci-dessus les équations de la dynamique des fluides purs des principes généraux de la thermodynamique hors équilibre, pour des évolutions suffisamment lentes pour assurer l'équilibre local et la linéarité des relations entre flux et affinités. Certes, ces équations peuvent aussi s'obtenir, quoique de façon moins systématique, dans le cadre de la mécanique. L'intérêt de la présente approche est de permettre des généralisations à d'autres matériaux, par exemple des mélanges de fluides, des cristaux liquides ou des fluides quantiques, pour lesquels il est difficile de savoir a priori quels sont les coefficients de transport autorisés par la thermodynamique, et quels types de phénomènes, directs ou indirects, peuvent exister.

Nous avons souligné que les principes de la thermodynamique hors équilibre ne sont en fait que des conséquences de la microphysique, déduites par des méthodes de physique statistique. En ce qui concerne les *gaz*, celle-ci permet non seulement cette déduction, mais aussi le calcul effectif des équations d'état, telles que nous les avons écrites en (??), et des coefficients de transport. En fait, tous les résultats ci-dessus s'obtiennent pour les gaz par la *théorie cinétique* à partir de l'*équation de Boltzmann*, valable à la limite où les distances entre molécules sont grandes devant leur taille. Dans le régime hydrodynamique où, de plus, le libre parcours moyen d'une molécule entre deux de ses collisions successives avec les autres molécules est faible devant les distances sur lesquelles les densités  $\rho_i(\mathbf{r}, t)$  varient significativement, et où la durée moyenne écoulée entre ces collisions est petite devant les temps caractéristiques de l'évolution de ces densités, l'équation de Boltzmann conduit aux équations de conservation (??), (??), (??) et aux équations de réponse (??), (??). Elle permet aussi d'exprimer les coefficients  $L_{ij}$ , c'est-à-dire  $\lambda$ ,  $\eta$  et  $\eta_V$ , en fonction des sections efficaces de collision des molécules du gaz, de la température et de la densité. En fait, on montre que, pour les gaz, la conductivité calorifique  $\lambda$  et la viscosité  $\eta$  ne dépendent pas de la densité et sont proportionnelles à la racine carrée de la

température (et inversement proportionnelles à la section efficace), tandis que la viscosité volumique  $\eta_V$  est nulle. Cependant, pour les liquides, on doit le plus souvent se contenter d'une détermination empirique de l'énergie libre et des coefficients de transport  $\lambda$ ,  $\eta$  et  $\eta_V$  prédits par la thermodynamique, car leur calcul explicite par la physique statistique nécessite des approximations trop grossières.