

Sommaire

Chap 16: Approche de la T.P.I. et application à l'effet Peltier.....

I.Introduction.....

A. Évolution d'un système discontinu.....

1 L'évolution se fait dans le sens de la production d'entropie.....

2 Cas particulier des transferts thermiques.....

a) Flux et force.....

b) État stationnaire : production d'entropie minimale.....

B. Évolution d'un système continu.....

1 L'évolution se fait dans le sens de la production d'entropie.....

2 Cas particulier des transferts thermiques.....

II.Approche théorique de la T.P.I.....

A. Les deux hypothèses utilisées en T.P.I.....

1 Hypothèse de l'équilibre local associé.....

2 Hypothèse de la réponse linéaire.....

B. Expression du taux de production d'entropie par unité de temps et de volume.....

1 Différentielle de l'entropie pour un système macroscopique.....

2 Introduction des densités volumiques pour un système continu.....

3 Introduction des équations de bilan local.....

4 Relations de réciprocité d'Onsager.....

III.Thermoélectricité dans un conducteur électrique.....

A. Les grandeurs électriques et électrochimiques du conducteur.....

1 Le potentiel électrique.....

2 Le champ électrique.....

3 Le potentiel chimique des électrons.....

4 Le potentiel électrochimique des électrons.....

5 Le champ électrochimique.....

6 Le vecteur densité de courant électrique.....

B. Écriture des résultats précédents de la TPI dans le cas du conducteur.....

1 Le vecteur densité de flux d'énergie.....

2 Entropie créée par unité de temps et unité de volume.....

3 Flux et affinités.....

4 Les coefficients L_{ij}

5 Commentaires à propos du pouvoir thermoélectrique.....

a) le pouvoir thermoélectrique traduit le flux thermique dû à la circulation d'un courant électrique.....

b) le pouvoir thermoélectrique traduit la tension électrique proportionnelle au terme de gradient de température.....

c) Retour sur le taux volumique de création d'entropie.....

IV.Effets Seebeck, Peltier, Thomson.....

A. Description.....

1 L'effet Seebeck.....

2 L'effet Peltier.....

3 L'effet Thomson.....

a) Description.....

b) Démonstration.....

B. Approche qualitative de l'interprétation physique des différents effets thermoélectriques (cas simples).....

1 Premières notions de la théorie des bandes.....

a) Distribution de Fermi-Dirac.....

b) Théorie des bandes.....

- c) Les deux cas possibles.....
 - Premier cas : le niveau de Fermi est à l'intérieur d'une bande d'énergie permise.....
 - Second cas : le niveau de Fermi est à l'intérieur d'une bande d'énergie interdite.....

2 Les semi-conducteurs.....

- a) Semi-conducteur intrinsèque.....
- b) Semi-conducteur extrinsèque.....
 - Semi-conducteur extrinsèque de type n.....
 - Semi-conducteur extrinsèque de type p.....
 - Affinité électronique.....

3 Jonctions entre deux matériaux.....

- a) Métal-métal.....
 - Équilibre.....
 - Non-équilibre.....
- b) Semi-conducteur de type n et semi-conducteur de type p.....
 - Équilibre.....
 - Non-équilibre.....
- c) Semi-conducteur et métal.....
 - Contact ohmique entre un semi-conducteur de type n et un métal.....
 - Contact ohmique entre un semi-conducteur de type p et un métal.....
 - Module Peltier.....

V. Problème sur l'effet Peltier.....

Chap 16: Approche de la T.P.I. et application à l'effet Peltier

Jusqu'à présent, on a surtout étudié des situations d'équilibre thermodynamique. Lors de son élaboration, la thermodynamique (en fait la « thermostatique ») a privilégié la notion d'**énergie**. L'énergie est comme beaucoup d'autres grandeurs une grandeur conservative.

On s'intéresse dans ce chapitre à des systèmes en cours d'évolution. Ces situations hors équilibre sont donc, a priori, non traitables avec les outils de la thermodynamique. La thermodynamique des processus irréversibles (TPI) recherche, avec des méthodes empruntées à la thermodynamique de l'équilibre, le comportement d'un système qui s'en écarte. On sait que l'entropie pour un système isolé croît dans tout processus spontané. Chaque processus irréversible sera caractérisé par une production d'**entropie** nécessairement positive.

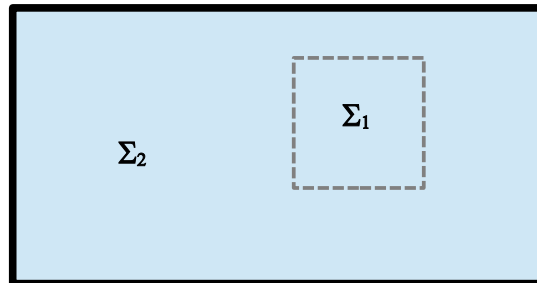
I. Introduction

A. Évolution d'un système discontinu

Les processus irréversibles les plus intéressants se produisent dans des milieux continus. Il est cependant intéressant de traiter, au préalable, le cas d'un système discret, composé par exemple de deux sous-systèmes. Nous étudions ici le phénomène d'accroissement d'entropie lors de l'évolution d'un système composé.

1 L'évolution se fait dans le sens de la production d'entropie

On considère un système **isolé** Σ en évolution dans lequel on découpe par la pensée deux régions Σ_1 et Σ_2 .



On écrit le bilan d'entropie pour le système total (**isolé**):

$$dS_{1+2} = \delta S_{\text{créé},1+2} + \delta S_{e,1+2} \quad \text{avec} \quad \delta S_{e,1+2} = 0 \quad (\text{pas d'échange avec l'extérieur car système isolé}) \quad \text{donc :}$$

$$= \delta S_{\text{créé},1+2} \geq 0$$

De même pour les deux régions envisagées (**non isolées**):

$$dS_1 = \delta S_{\text{créé},1} + \delta S_{e,1 \leftarrow 2}$$

$$dS_2 = \delta S_{\text{créé},2} + \delta S_{e,2 \leftarrow 1}$$

avec $\delta S_{e,1 \leftarrow 2} = -\delta S_{e,2 \leftarrow 1}$ (terme d'échange d'entropie)

Finalement, puisque (expression de la variation d'entropie) :

$$dS_{1+2} = dS_1 + dS_2$$

on retrouve :

$$\delta S_{\text{créé},1+2} = \delta S_{\text{créé},1} + \delta S_{\text{créé},2}$$

avec :

$$\delta S_{\text{créé},1} \geq 0$$

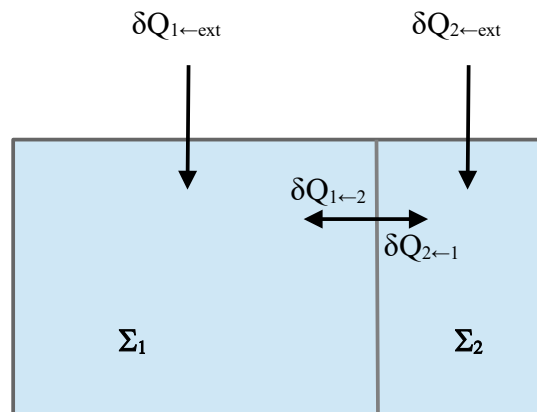
$$\delta S_{\text{créé},2} \geq 0$$

$$\delta S_{\text{créé},1+2} \geq 0$$

En conclusion, l'évolution n'a lieu que dans le sens de la production d'entropie.

2 Cas particulier des transferts thermiques

Nous étudions ici le phénomène d'accroissement d'entropie dans le cas particulier simple de transferts thermiques pour un ensemble composé de deux sous systèmes. On n'envisage ici que des échanges thermiques. Le sous-système Σ_1 est à la température T_1 . Le sous-système Σ_2 est à la température T_2 .



(On a bien entendu, par construction :

$$\delta Q_{1 \leftarrow 2} = -\delta Q_{2 \leftarrow 1})$$

a) Flux et force

$dS_1 = \delta S_e + \delta S_{\text{créé},1}$ avec $\delta S_{\text{créé},1} = 0$ en l'absence de gradient de température dans Σ_1 .

$$= \delta S_e$$

$$= \frac{\delta Q_{1 \leftarrow \text{ext}} + \delta Q_{1 \leftarrow 2}}{T_1} \text{ et de même :}$$

$$dS_2 = \frac{\delta Q_{2 \leftarrow \text{ext}} + \delta Q_{2 \leftarrow 1}}{T_2}$$

Finalement :

bilan :

$$dS_{1+2} = \delta S_{\text{créé},1+2} + \delta S_{e,1+2}$$

expression :

$$dS_{1+2} = dS_1 + dS_2$$

$$dS_{1+2} = \frac{\delta Q_{1 \leftarrow \text{ext}} + \delta Q_{1 \leftarrow 2}}{T_1} + \frac{\delta Q_{2 \leftarrow \text{ext}} + \delta Q_{2 \leftarrow 1}}{T_2}$$

$$dS_{1+2} = \frac{\delta Q_{1 \leftarrow 2}}{T_1} + \frac{\delta Q_{2 \leftarrow 1}}{T_2} + \frac{\delta Q_{1 \leftarrow \text{ext}}}{T_1} + \frac{\delta Q_{2 \leftarrow \text{ext}}}{T_2}$$

$$dS_{1+2} = \delta Q_{2 \leftarrow 1} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\delta Q_{1 \leftarrow \text{ext}}}{T_1} + \frac{\delta Q_{2 \leftarrow \text{ext}}}{T_2}$$

Par identification :

$$\delta S_{e,1+2} = \frac{\delta Q_{1 \leftarrow ext}}{T_1} + \frac{\delta Q_{2 \leftarrow ext}}{T_2}$$

et :

$$\delta S_{créé,1+2} = \delta Q_{2 \leftarrow 1} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0$$

(Remarque :

On ne trouve pas ici $\delta S_{créé,1+2} = \delta S_{créé,1} + \delta S_{créé,2}$ puisque, vu la modélisation adoptée où le gradient de température est nul dans chaque sous-système, la création d'entropie a lieu à l'interface entre Σ_1 et Σ_2).

Si dt désigne la durée des échanges thermiques, la vitesse de production d'entropie est :

$$\frac{\delta S_{créé,1+2}}{dt} = \frac{\delta Q_{2 \leftarrow 1}}{dt} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0$$

Dans le cas irréversible :

$$\boxed{\frac{\delta S_{créé,1+2}}{dt} = \frac{\delta Q_{2 \leftarrow 1}}{dt} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0}$$

donc :

$$\text{si } T_1 > T_2 \quad \frac{\delta Q_{2 \leftarrow 1}}{dt} > 0$$

$$\text{si } T_1 < T_2 \quad \frac{\delta Q_{2 \leftarrow 1}}{dt} < 0$$

(Remarque :

En revanche,

$$\text{si } T_1 = T_2 \quad \frac{\delta Q_{2 \leftarrow 1}}{dt} = 0$$

*les deux facteurs de la vitesse sont nuls
et la création d'entropie est nulle)*

La vitesse de production d'entropie due au transfert thermique dans un système discontinu est égale au produit du flux thermique interne irréversible $\frac{\delta Q_{2 \leftarrow 1}}{dt}$ par la fonction $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ dont la valeur supposée non nulle est la cause de l'existence du flux. On appelle force généralisée ou affinité cette fonction d'état qui détermine le flux.

b) État stationnaire : production d'entropie minimale

La cause du flux thermique réside dans la différence entre les températures. Le flux thermique tend à diminuer l'écart entre ces températures.

Le processus irréversible se produisant entraîne la diminution de la vitesse de production d'entropie. Cette vitesse tend vers une valeur minimale positive ou nulle. Lorsque cette valeur minimale est atteinte, le système est dans un état stationnaire et les variables d'état sont alors indépendantes du temps. Pour un système dans un état stationnaire, la production d'entropie est minimale.

Si $\left(\frac{\delta S_{\text{créé},1+2}}{dt}\right)_{\min} = 0$ l'état stationnaire est un état d'équilibre

Si $\left(\frac{\delta S_{\text{créé},1+2}}{dt}\right)_{\min} > 0$ l'état stationnaire est un état de non-équilibre

On a alors, dans cet état stationnaire :

$$\frac{dS_{1+2}}{dt} = 0 = \left(\frac{\delta S_{\text{créé},1+2}}{dt}\right)_{\min} + \left(\frac{\delta S_{e,1+2}}{dt}\right)_{\min}$$

donc dans un état stationnaire de non équilibre :

$$\left(\frac{\delta S_{e,1+2}}{dt}\right)_{\min} < 0$$

Un flux d'entropie est nécessaire pour maintenir l'état stationnaire. L'entropie produite par le système du fait de son état hors équilibre est continuellement évacuée du système vers l'environnement.

(Remarque :

On a donc dans cet état stationnaire de non équilibre :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta S_{e,1+2}}{dt}\right)_{\min} &= -\left(\frac{\delta S_{\text{créé},1+2}}{dt}\right)_{\min} \\ \left(\frac{\delta S_{e,1+2}}{dt}\right)_{\min} &= \frac{\delta Q_{1 \leftarrow \text{ext}}}{dt} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) < 0 \end{aligned}$$

L'énergie interne du système total 1+2 ne change pas dans cet état stationnaire d'où

$\frac{\delta Q_{2 \leftarrow \text{ext}}}{dt} = -\frac{\delta Q_{1 \leftarrow \text{ext}}}{dt}$ mais, en revanche, il y a dégradation d'énergie. Par exemple si $T_1 > T_2$ l'énergie se dégrade en passant de la température T_1 , à laquelle le système l'a reçue de l'extérieur, à la température T_2 , à laquelle le système la restitue à l'extérieur.)

Exercice 1 : principe de création d'entropie minimale

On considère une résistance R_1 parcourue par un courant I_1 , dans l'air ambiant considéré comme un thermostat de température T_a . Le régime est stationnaire.

1) Rappeler l'expression de l'énergie électrique W_{elec} reçu par la résistance pendant la durée Δt et appliquer le premier principe à cette résistance.

2) Déterminer la variation d'entropie de l'air ambiant.

3) En considérant le système global : résistance et air ambiant, déterminer l'entropie créée pas unité de temps.

4) Quelles sont les deux sources d'irréversibilité ?

On considère maintenant deux résistances : R_1 parcourue par un courant I_1 et R_2 parcourue par un courant I_2 , dans l'air ambiant considéré comme un thermostat de température T_a . Le régime est stationnaire.

5) En considérant le système global : résistances et air ambiant, déterminer l'entropie créée pas unité de temps en fonction de R_1 , R_2 , I_1 , I_2 , T_a .

6) Les deux résistances sont placées en parallèle et on pose $I = I_1 + I_2$. Tracer la courbe représentant $\frac{\delta S_{créé}}{\delta t}$ en fonction de I_1 à I constant. Commenter. Quel résultat retrouve-t-on ici ?

Réponses :

1)

$$W_{elec} = R_1 I_1^2 \Delta t$$

Un régime stationnaire, l'énergie interne de la résistance ne change pas.

$$\Delta U = W_{elec} + Q = 0$$

$$Q = -W_{elec}$$

$$Q = -R_1 I_1^2 \Delta t$$

L'air ambiant reçoit donc $-Q = R_1 I_1^2 \Delta t$

2)

Un régime stationnaire, l'entropie de la résistance ne change pas.

$$\Delta S_{R_1} = 0$$

En revanche l'entropie de l'air ambiant augmente de

$$\Delta S_{ambiant} = \frac{R_1 I_1^2 \Delta t}{T_a}$$

3)

En considérant le système global :

Bilan :

$$\Delta S_{R_1 + ambiant} = S_{e, R_1 + ambiant} + S_{créé, R_1 + ambiant}$$

$$\Delta S_{R_1 + ambiant} = 0 + S_{créé, R_1 + ambiant}$$

puisque la somme des termes d'échange pour le système global est nulle.

Expression :

$$\Delta S_{R_1+ambient} = \Delta S_{R_1} + \Delta S_{ambient}$$

$$\Delta S_{R_1+ambient} = 0 + \frac{R_1 I_1^2 \Delta t}{T_a}$$

En conclusion :

$$S_{créé, R_1+ambient} = \frac{R_1 I_1^2}{T_a} \Delta t$$

$$\boxed{\frac{\delta S_{créé}}{\delta t} = \frac{R_1 I_1^2}{T_a}}$$

4)

Il y a deux sources d'irréversibilité : l'effet Joule, et le transfert thermique entre la résistance et le milieu extérieur puisque la résistance est à une température supérieure à T_a .

5)

En utilisant deux fois le résultat précédent :

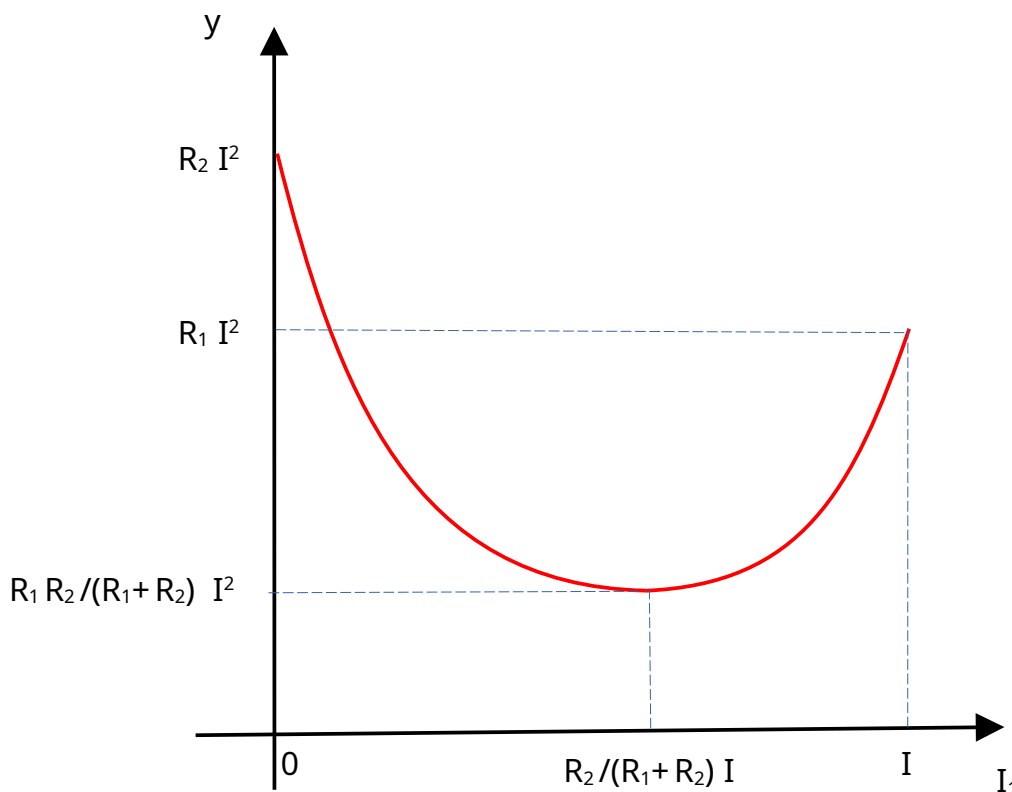
$$\frac{\delta S_{créé}}{\delta t} = \frac{R_1 I_1^2}{T_a} + \frac{R_2 I_2^2}{T_a}$$

6)

En fonction de I_1 :

$$y = T_a \frac{\delta S_{créé}}{\delta t} = R_1 I_1^2 + R_2 (I - I_1)^2$$

Allure de la courbe $y(I_1)$:



Au minimum de création d'entropie, on a :

$$I_1 = \frac{R_2}{(R_1 + R_2)} I$$

$$I_1 = \frac{R_2}{(R_1 + R_2)} (I_1 + I_2)$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{R_1 I_1 = R_2 I_2}$$

On retrouve la loi de répartition des courants établie en électrocinétique à partir de la loi d'Ohm.

On retrouve aussi l'expression de la résistance équivalente puisque l'expression de la puissance dégagée par effet Joule est donnée par :

$$\boxed{y_{min} = \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} I^2}$$

B. Évolution d'un système continu

1 L'évolution se fait dans le sens de la production d'entropie

Tout processus irréversible est caractérisé par une production d'entropie nécessairement positive.

2 Cas particulier des transferts thermiques

On suppose l'existence d'un gradient de température T . Il apparaît un flux thermique qui tend à s'opposer au gradient (phénomène de transport).

Deux situations peuvent alors être envisagées :

-on laisse le système évoluer vers son état d'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, le gradient est nul et le phénomène de transport thermique s'arrête.

-on maintient artificiellement le gradient. Après un certain temps de relaxation, on atteint un état stationnaire dans lequel la température devient indépendante du temps.

Exercice 2 : conduction thermique dans un barreau

Soit un barreau cylindrique homogène et isotrope d'axe Ox , de section Σ , isolé thermiquement sur sa surface latérale. Le problème est unidimensionnel et on note $T(x,t)$ la température.

On étudie la tranche élémentaire entre x et $x+dx$ pendant dt

1) En partant du résultat obtenu pour un système discontinu : $\frac{\delta S_{\text{créé},1+2}}{dt} = \frac{\delta Q_{2\leftarrow 1}}{dt} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0$,

donner l'expression de l'entropie créée par unité de temps en fonction de δQ qui traverse cette tranche dans le sens des x croissants, en fonction de $T(x,t)$ et de $T(x+dx,t)$.

2) On désigne alors le vecteur densité de courant thermique par $\vec{j}_Q = j_Q(x,t) \vec{u}_x$. Montrer que

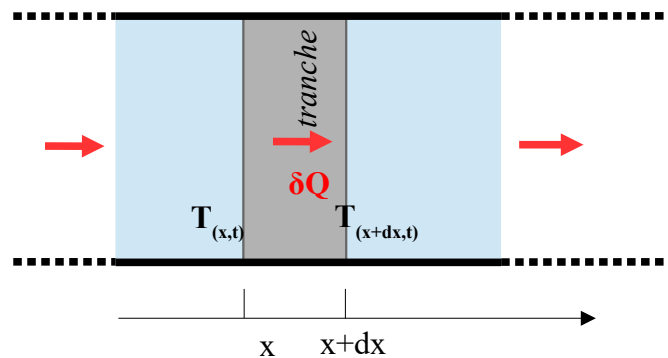
l'entropie créée par unité de temps et de volume peut s'écrire sous la forme $\sigma_s = \vec{j}_Q \times \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right)$.

3) Étudier les différents cas possibles.

Réponses :

1)

On étudie la tranche élémentaire entre x et $x+dx$, entre t et $t+dt$.



Dans le cas discontinu, on avait trouvé :

$$\frac{\delta S_{\text{créé},1+2}}{dt} = \frac{\delta Q_{2\leftarrow 1}}{dt} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

en adaptant cette formule à ce cas continu, on écrira :

$$\boxed{\frac{\delta^2 S_{\text{créé},tranche}}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} \times \left(\frac{1}{T(x+dx,t)} - \frac{1}{T(x,t)} \right)}$$

2)

On a ici :

$$\frac{1}{T(x+dx,t)} - \frac{1}{T(x,t)} = \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) \vec{u}_x dx$$

et

$$\delta Q = j_Q \Sigma dt$$

finalement :

$$\begin{aligned}\frac{\delta^2 S_{\text{créé, tranche}}}{dt} &= j_Q \Sigma \times \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) \vec{u}_x dx \\ &= \vec{j}_Q \times \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) \Sigma dx\end{aligned}$$

Le volume élémentaire de la tranche est $d\tau = \Sigma dx$

$$\frac{\delta^2 S_{\text{créé, tranche}}}{d\tau dt} = \vec{j}_Q \times \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\boxed{\sigma = \vec{j}_Q \times \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right)}$$

3)

On a donc :

$$\sigma = \vec{j}_Q \times \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) \geq 0$$

Dans le cas irréversible :

$$\sigma = \vec{j}_Q \times \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) > 0$$

$$= j_Q \times -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} > 0$$

$$\text{si } \frac{\partial T}{\partial x} < 0 \quad j_Q > 0$$

$$\text{si } \frac{\partial T}{\partial x} > 0 \quad j_Q < 0$$

(Remarque :

En revanche,

$$\text{si } \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad j_Q = 0$$

les deux facteurs du taux volumique de création d'entropie sont nuls sont nuls)

La vitesse de production d'entropie due au transfert thermique dans un système continu est égale au produit du vecteur densité de flux thermique \vec{j}_Q par le gradient $\overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right)$ dont la valeur supposée non nulle est la cause de l'existence du flux. On appelle force généralisée ou affinité ce gradient qui détermine le flux.

La cause du flux thermique réside dans l'existence de ce gradient. Le flux thermique tend à diminuer la valeur du gradient. Le processus irréversible se produisant entraîne la diminution de la vitesse de production d'entropie. Cette vitesse tend vers une valeur minimale positive ou nulle. Lorsque cette valeur minimale est atteinte, le système est dans un état stationnaire et les variables d'état sont alors indépendantes du temps. Pour un système dans un état stationnaire, la production d'entropie est minimale.

Si $\sigma_{\min} = 0$ l'état stationnaire est un état d'équilibre

Si $\sigma_{\min} > 0$ l'état stationnaire est un état de non-équilibre

On a alors, dans cet état stationnaire :

$$\frac{dS}{dt} = 0 = \left(\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dt} \right)_{\text{min}} + \left(\frac{\delta S_e}{dt} \right)_{\text{min}}$$

donc dans un état stationnaire de non équilibre :

$$\left(\frac{\delta S_e}{dt} \right)_{\text{min}} < 0$$

Un flux d'entropie est nécessaire pour maintenir l'état stationnaire. L'entropie produite par le système du fait de son état hors équilibre est continuellement évacuée du système vers l'environnement.

II. Approche théorique de la T.P.I.

T.P.I. : Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles

A. Les deux hypothèses utilisées en T.P.I.

1 Hypothèse de l'équilibre local associé

En TPI, le système est décrit à l'échelle mésoscopique, intermédiaire entre l'échelle atomique (où il ne serait pas possible de définir des grandeurs comme l'entropie ou la pression) et l'échelle macroscopique (où le système serait trop hétérogène pour pouvoir être décrit simplement).

On étudie des systèmes hors équilibre qui présentent des non uniformités spatiales et par conséquent des évolutions temporelles. On suppose que les gradients dans l'espace sont faibles et les variations temporelles des paramètres intensifs sont lentes. Malgré le déséquilibre du système, on peut alors définir des échelles de longueur et de temps sur lesquelles les variables ont localement une valeur d'équilibre. A chaque instant, l'équilibre thermodynamique est réalisé localement (à l'échelle du volume élémentaire), ce qui permet de donner du sens aux différentes grandeurs locales intensives.

Chaque unité de volume élémentaire peut alors être considérée comme approximativement en équilibre du point de vue thermodynamique.

On définit autour de chaque point M de l'espace, un volume élémentaire. En chaque point M de l'espace, pour toute grandeur extensive X , on pourra ainsi définir une densité volumique ρ_X :

$$\rho_X(M, t) \equiv \lim_{V \rightarrow 0} \frac{X}{V}$$

2 Hypothèse de la réponse linéaire

On va définir les forces généralisées ou affinités, qui produisent des processus irréversibles au sein d'un système, et des flux, qui décrivent la réponse du système à ces affinités. Les affinités et les flux sont les quantités fondamentales dans la description des processus irréversibles.

Les flux \vec{j}_X , c'est-à-dire la réponse du système, sont fonction des différentes affinités \vec{F} présentes dans le système. Dans le cas où le système considéré est suffisamment proche de l'équilibre, l'expression des flux est décrite par des lois linéaires.

a) Cas simple d'une seule cause de déséquilibre \vec{F} :

si il y a équilibre, l'affinité $\vec{F} = \vec{0}$ et le flux $\vec{j}_{X, \text{équilibre}} = \vec{0}$

si il y a déséquilibre, l'affinité $\vec{F} \neq \vec{0}$. Pour un faible écart à l'équilibre, le gradient est faible. On fait le développement limité de \vec{j}_X autour de l'équilibre. On peut se contenter d'un développement de Taylor à l'ordre 1, c'est-à-dire une approximation linéaire. La réponse est donc supposée linéaire :

$$\vec{j}_X = L \vec{F}$$

b) Cas de plusieurs causes de déséquilibre \vec{F}_j :

Un flux irréversible déterminé est alors causé, non pas seulement par le type de déséquilibre qui lui est couramment associé (effet direct), mais par le concours éventuel de toutes sortes de déséquilibres de natures diverses (effet indirect). Quand plusieurs phénomènes irréversibles interviennent simultanément ; on dit alors qu'ils sont couplés. Par exemple, si le milieu est simultanément siège de phénomènes de conduction électrique et de conduction thermique, on parle de couplage thermoélectrique.

Le développement limité d'un \vec{j}_{X_i} s'écrit alors :

$$\vec{j}_{X_i} = \sum_j L_{i,j} \vec{F}_j$$

(Si on considère le cas particulier d'un système décrit par deux grandeurs extensives, respectivement indicées 1 et 2 on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} \vec{j}_1 \\ \vec{j}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{F}_1 \\ \vec{F}_2 \end{pmatrix}$$

B. Expression du taux de production d'entropie par unité de temps et de volume

1 Différentielle de l'entropie pour un système macroscopique

Pour un système macroscopique, la différentielle de l'entropie peut s'écrire :

$$dS = \sum_i F_i dX_i$$

Exemple :

On a, par exemple, en travaillant avec les potentiels électrochimiques dans le cas où sont présents des phénomènes électriques, pendant la durée élémentaire dt :

$$dU^* = T dS - P dV + \sum_i \mu_i^* dn_i \quad \text{d'où :}$$

$$dS = \frac{dU^*}{T} + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i^*}{T} dn_i$$

μ_i^* désigne le potentiel électrochimique molaire de l'espèce i

n_i désigne le nombre de moles de l'espèce i

U^* est l'énergie interne électrochimique (ici : l'énergie totale)

(Unités :

μ_i^* en $J mol^{-1}$

n_i en mol)

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU^*}{dt} + \frac{P}{T} \frac{dV}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i^*}{T} \frac{dn_i}{dt}$$

2 Introduction des densités volumiques pour un système continu

Dans le cadre de la TPI, on introduit des densités volumiques : densité volumique d'entropie au point M notée $\rho_S(M, t)$, densité volumique de la grandeur extensive X_i au point M notée $\rho_{X_i}(M, t)$. (Par définition $\rho_V = 1$).

En raison de l'hypothèse d'équilibre uniquement local dans le cadre de la TPI, on utilise des variables locales pour décrire le système avec le postulat suivant : la relation fondamentale qui lie l'entropie S aux grandeurs extensives X_i est valable même si le volume du système est infiniment petit. On obtient la relation fondamentale locale en divisant par V la relation fondamentale $S = S(X_i)$ puis en faisant tendre V vers zéro. On obtient :

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = \sum_i F_i \frac{\partial \rho_{X_i}}{\partial t}$$

Exemple :

Pour l'exemple précédent, on aura :

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial \rho_{U^*}}{\partial t} - \sum_i \frac{\mu_i^*}{T} \frac{\partial \rho_{n_i}}{\partial t}$$

Par construction le volume n'intervient plus. En effet, il n'y a pas de terme en $\frac{P}{T} \frac{\partial \rho_V}{\partial t}$ puisque $\rho_V=1$ et $\frac{\partial \rho_V}{\partial t}=0$.

3 Introduction des équations de bilan local

On tient compte de l'équation de bilan local pour une grandeur extensive :

$$\frac{\partial \rho_X}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_X + \sigma_X$$

où σ_X représente la densité de source de la grandeur extensive X .

→ Si les grandeurs X_i sont conservatives, σ_{X_i} est nul.

Alors :

$$\frac{\partial \rho_{X_i}}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_{X_i}$$

On reporte dans l'équation :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_S}{\partial t} &= \sum_i F_i \frac{\partial \rho_{X_i}}{\partial t} \\ &= -\sum_i F_i \text{div} \vec{j}_{X_i} \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} \text{div} \left(\sum_i F_i \vec{j}_{X_i} \right) &= \sum_i (\overrightarrow{\text{grad}} F_i) \vec{j}_{X_i} + \sum_i F_i (\text{div} \vec{j}_{X_i}) \\ -\sum_i F_i (\text{div} \vec{j}_{X_i}) &= \sum_i (\overrightarrow{\text{grad}} F_i) \vec{j}_{X_i} - \text{div} \left(\sum_i F_i \vec{j}_{X_i} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = \sum_i (\overrightarrow{\text{grad}} F_i) \vec{j}_{X_i} - \text{div} \left(\sum_i F_i \vec{j}_{X_i} \right)$$

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} + \text{div} \left(\sum_i F_i \vec{j}_{X_i} \right) = \sum_i (\overrightarrow{\text{grad}} F_i) \vec{j}_{X_i} \quad \text{équation } (\alpha)$$

→ L'entropie n'est pas conservative

L'équation de bilan local pour l'entropie est la suivante puisque σ_S est non nul :

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = -\text{div}(\vec{j}_S) + \sigma_S$$

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}_S) = \sigma_S \quad \text{équation } (\beta)$$

→ On identifie (α) et (β)

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} + \text{div} \left(\sum_i F_i \vec{j}_{X_i} \right) = \sum_i (\overrightarrow{\text{grad}} F_i) \vec{j}_{X_i} \quad \text{équation } (\alpha)$$

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}_S) = \sigma_S \quad \text{équation } (\beta)$$

On obtient :

1)

$$\vec{j}_S = \sum_i F_i \vec{j}_{X_i}$$

Les différents courants provoquent un courant d'entropie.

2)

$$\sigma_S = \sum_i (\overrightarrow{\text{grad}} F_i) \vec{j}_{X_i}$$

$$\sigma_S = \sum_i \vec{F}_i \vec{j}_{X_i} \quad \text{avec} \quad \vec{F}_i = \overrightarrow{\text{grad}} F_i$$

La formule est l'équation fondamentale de la thermodynamique irréversible dans un milieu continu.

Les forces thermodynamiques ou affinités mesurent l'écart à l'équilibre. Ces affinités \vec{F}_i sont les gradients des paramètres intensifs locaux F_i . Le gradient de F_i agit comme une force qui génère l'apparition d'un courant \vec{j}_{X_i} de la grandeur X_i , l'affinité est la force motrice des processus de retour à l'équilibre.

Les flux \vec{j}_{X_i} sont les densités de courant des grandeurs extensives. Ils traduisent une vitesse de retour à l'équilibre ou un taux d'évolution induite par le déséquilibre.

Exemple :

Pour l'exemple traité :

→ Des grandeurs conservatives sont :

- la charge :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_E$$

ρ est la densité volumique de charge

\vec{j}_E le vecteur densité de courant électrique

- le nombre de moles de l'espèce i :

$$\frac{\partial \rho_{n_i}}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_{n_i}$$

\vec{j}_{n_i} le vecteur densité de courant des particules i

- l'énergie totale :

$$\frac{\partial \rho_{U^*}}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_{U^*}$$

$$c \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_{U^*}$$

\vec{j}_{U^*} est le vecteur densité de courant d'énergie électrochimique

c étant la capacité thermique par unité de volume, le matériau étant supposé indéformable.

(Remarque :

- expression de dU^* :

$$dU^* = dt \iiint_{\text{volume limité par } \Sigma} c \frac{\partial T}{\partial t} d\tau$$

soit une puissance :

$$P_{U^*} = \iiint_{\text{volume limité par } \Sigma} c \frac{\partial T}{\partial t} d\tau$$

- bilan pour dU^* :

L'énergie totale est conservative. Il y a un terme de transfert ou de flux mais pas de terme de création.

L'énergie reçue par un conducteur à travers la surface (Σ) qui l'entoure pendant la durée dt est :

$$dU^* = -dt \iint_{\Sigma} \vec{j}_{U^*} \cdot \vec{d}\Sigma$$

$$dU^* = -dt \iiint_{\text{volume limité par } \Sigma} \text{div } \vec{j}_{U^*} d\tau$$

soit une puissance :

$$P_{U^*} = - \iiint_{\text{volume limité par } \Sigma} \text{div } \vec{j}_{U^*} d\tau$$

La puissance reçue par le conducteur par unité de volume est donc égale à $-\text{div } \vec{j}_{U^*}$

- En résumé

$$c \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_{U^*}$$

- En thermoélectricité le flux d'énergie totale comporte deux termes : un terme \vec{j}_Q correspondant au flux thermique et un terme proportionnel à \vec{j}_E correspondant à l'énergie transportée par le courant électrique

Voir plus loin : $\vec{j}_{U^*} = \vec{j}_Q - \frac{\mu_e^*}{F} \vec{j}_E$).

→ Dans le cas de l'exemple, on a :

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial \rho_{U^*}}{\partial t} - \sum_i \frac{\mu_i^*}{T} \frac{\partial \rho_{n_i}}{\partial t}$$

donc :

$$\boxed{\vec{j}_S = \frac{1}{T} \vec{j}_{U^*} - \sum_i \frac{\mu_i^*}{T} \vec{j}_{n_i}} \quad (1)$$

Le flux entropique est lié d'une part au flux d'énergie interne (électrochimique) et d'autre part aux flux de diffusion.

$$\boxed{\sigma_S = \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{j}_{U^*} - \sum_i \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \cdot \vec{j}_{n_i}}$$

4 Relations de réciprocité d'Onsager

On a vu :

$$\vec{j}_{X_i} = \sum_j L_{i,j} \vec{F}_j$$

$$\sigma_S = \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{j}_{X_i}$$

d'où

$$\sigma_s = \sum_i \vec{F}_i \times \left(\sum_j L_{i,j} \vec{F}_j \right)$$

$$\sigma_s = \sum_{i,j} L_{i,j} \vec{F}_i \vec{F}_j$$

Les coefficients diagonaux traduisent les effets directs et les coefficients non diagonaux traduisent des effets croisés.

Les relations de réciprocity d'Onsager sont des relations de symétrie exprimant l'égalité des coefficients $L_{i,j}$ et $L_{j,i}$

$$L_{i,j} = L_{j,i}$$

III. Thermoélectricité dans un conducteur électrique

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes associés à la présence simultanée de courant électrique et de courant thermique dans un système, en pratique dans un métal ou un semi-conducteur. Ces effets ont été étudiés en 1854 par W. Thomson (devenu par la suite Lord Kelvin).

A. Les grandeurs électriques et électrochimiques du conducteur

Par exemple, il existe dans un conducteur métallique un seul type de porteurs (des électrons de charge $-e$, de densité volumique ρ_e en mol m^{-3} , la charge d'une mole d'électrons est $-F$ avec F : Faraday).

1 Le potentiel électrique

Le potentiel électrique local est désigné par :

$$\Phi_{\text{elec}}(M, t)$$

2 Le champ électrique

Le champ électrique est défini par :

$$\vec{E}(M, t) = -\overrightarrow{\text{grad}} \Phi_{\text{elec}}(M, t)$$

3 Le potentiel chimique des électrons

Le potentiel chimique local des électrons est :

$$\mu_e(M, t)$$

(ici en J mol^{-1}).

Le potentiel chimique local des électrons en M dépend de la nature du conducteur en M et de la température T en M

4 Le potentiel électrochimique des électrons

Le potentiel électrochimique local est :

$$\mu_e^*(M, t) = \mu_e(M, t) - F \Phi_{\text{elec}}(M, t)$$

5 Le champ électrochimique

Le champ électrochimique est défini par :

$$\vec{E}^* = \frac{1}{F} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e^* = \vec{E} + \frac{1}{F} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e$$

6 Le vecteur densité de courant électrique

En désignant par \vec{j}_{n_e} le vecteur courant de densité d'électrons en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, on a pour le vecteur densité de courant électrique :

$$\boxed{\vec{j}_E = -F \vec{j}_{n_e}}$$

B. Écriture des résultats précédents de la TPI dans le cas du conducteur

1 Le vecteur densité de flux d'énergie

On a obtenu précédemment :

$$\vec{j}_S = \frac{1}{T} \vec{j}_{U^*} - \sum_i \frac{\mu_i^*}{T} \vec{j}_{n_i} \quad (1)$$

On aura :

$$\vec{j}_S = \frac{1}{T} \vec{j}_{U^*} - \frac{\mu_e^*}{T} \vec{j}_{n_e}$$

$$\vec{j}_S = \frac{1}{T} \vec{j}_{U^*} + \frac{\mu_e^*}{T} \frac{\vec{j}_E}{F}$$

puis avec $\vec{j}_Q = T \vec{j}_S$ (flux thermique)

$$\boxed{\vec{j}_{U^*} = \vec{j}_Q - \frac{\mu_e^*}{F} \vec{j}_E} \quad (1')$$

Comme prévisible, le flux d'énergie comporte deux termes : le terme \vec{j}_Q correspondant au flux thermique et un terme proportionnel à \vec{j}_E correspondant à l'énergie transportée par le courant électrique.

2 Entropie créée par unité de temps et unité de volume

On a obtenu précédemment :

$$\sigma_S = \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) \vec{j}_{U^*} - \sum_i \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{\mu_i^*}{T}\right) \vec{j}_{n_i} \quad (2)$$

On aura :

$$\sigma_S = \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) \vec{j}_{U^*} - \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{\mu_e^*}{T}\right) \vec{j}_{n_e}$$

1) On réécrit σ_S en faisant intervenir la densité de flux d'entropie \vec{j}_S avec (1') .

$$\begin{aligned} \sigma_S &= \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) \vec{j}_{U^*} - \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{\mu_e^*}{T}\right) \vec{j}_{n_e} \\ &= (\vec{j}_S T + \vec{j}_{n_e} \mu_e^*) \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) - \vec{j}_{n_e} \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{\mu_e^*}{T}\right) \\ &= \vec{j}_S T \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) - \vec{j}_{n_e} \left[\overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{\mu_e^*}{T}\right) - \mu_e^* \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) \right] \\ &= \vec{j}_S T \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) - \vec{j}_{n_e} \frac{1}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e^* \\ \sigma_S &= -\vec{j}_S \frac{1}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \vec{j}_{n_e} \frac{1}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e^* \end{aligned}$$

2) On réécrit σ_S en faisant intervenir le champ électrochimique \vec{E}^* et la densité de flux électrique \vec{j}_E .

$$\begin{aligned}\sigma_s &= -\vec{j}_s \frac{1}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \vec{j}_{n_e} \frac{1}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e^* \\ &= -\vec{j}_s \frac{1}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \vec{j}_E \frac{1}{F} \frac{1}{T} (F \vec{E}^*)\end{aligned}$$

$$\boxed{\sigma_s = \frac{1}{T} (\vec{j}_s \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + \vec{j}_E \vec{E}^*)} \quad (2')$$

L'expression obtenue pour le taux de production d'entropie contient la somme de deux termes, chacun étant le produit d'une affinité avec le flux surfacique correspondant.

3 Flux et affinités

L'entropie créée par unité de temps et de volume est un processus vectoriel et peut s'écrire sous la forme d'une somme de produits de deux vecteurs : un vecteur densité de courant ou flux surfacique et \vec{j}_{X_i} une « force thermodynamique » ou affinité \vec{F}_i faisant intervenir un gradient. Tout déséquilibre entraîne un flux et une création d'entropie.

Densité de courant \vec{j}_{X_i}	Affinité \vec{F}_i
\vec{j}_s	$-\frac{1}{T} \overrightarrow{\text{grad}} T$
\vec{j}_E	$\frac{1}{T} \vec{E}^*$

Selon l'hypothèse de la réponse linéaire, on écrit :

$$\vec{j}_{X_i} = \sum_j L_{i,j} \vec{F}_j \quad (3)$$

donc ici en mettant le $\frac{1}{T}$ en facteur, on peut poser :

$$\boxed{\vec{j}_s = \frac{1}{T} (L_{SS} \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + L_{SE} \vec{E}^*)} \quad (3')$$

$$\boxed{\vec{j}_E = \frac{1}{T} (L_{ES} \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + L_{EE} \vec{E}^*)} \quad (3'')$$

avec $L_{SE} = L_{ES}$

4 Les coefficients $L_{i,j}$

Au lieu des coefficients cinétiques $L_{i,j}$, on utilise plutôt en pratique les coefficients de transport (qui leur sont reliés). On va considérer les effets directs (loi d'Ohm et loi de Fourier), et expliciter les relations entre les coefficients cinétiques associés et les coefficients de transport correspondants.

Exercice 3 : relations entre les coefficients cinétiques et la conductivité électrique

*On étudie le cas particulier de la **température uniforme** dans un métal **homogène** traversé par un courant électrique.*

Donner les expressions de \vec{j}_E , σ_s , \vec{j}_s , dans ce cas en fonction des coefficients cinétiques. Conclure en introduisant le coefficient de transport \mathcal{Y} intervenant dans la loi d'Ohm.

Réponses :

Le conducteur est à température uniforme, on a donc :

$$\overrightarrow{\text{grad}}(-T) = \vec{0}$$

Le conducteur est homogène, on a donc :

$$\overrightarrow{\text{grad}} \mu_e = \vec{0} \quad (\text{cf température uniforme et conducteur homogène})$$

d'où :

$$\vec{E}^* = \vec{E} + \frac{1}{F} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e$$

$$\vec{E}^* = \vec{E}$$

1)

$$\vec{j}_E = \frac{1}{T} (L_{ES} \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + L_{EE} \vec{E}^*) \quad (3'')$$

devient :

$$\vec{j}_E = \frac{1}{T} L_{EE} \vec{E}$$

La loi d'Ohm s'écrit :

$$\vec{j}_E = \gamma \vec{E}$$

On a donc :

$$\boxed{L_{EE} = \gamma T}$$

On a obtenu l'un des quatre coefficients cinétiques.

2)

$$\sigma_S = \frac{1}{T} (\vec{j}_S \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + \vec{j}_E \vec{E}^*) \quad (2')$$

devient :

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \vec{j}_E \vec{E} = \frac{1}{T} \gamma \vec{E}^2 = \frac{1}{T} \frac{\vec{j}_E^2}{\gamma}$$

On retrouve le taux de production d'entropie par effet joule.

$$\boxed{\sigma_S = \frac{1}{T} \frac{\vec{j}_E^2}{\gamma}}$$

3)

$$\vec{j}_S = \frac{1}{T} (L_{SS} \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + L_{SE} \vec{E}^*) \quad (3')$$

devient (conducteur à température uniforme) :

$$\vec{j}_S = \frac{1}{T} L_{SE} \vec{E}^* \quad \text{et} \quad \vec{j}_E = \frac{1}{T} L_{EE} \vec{E}^*$$

$$\boxed{\vec{j}_S = \frac{L_{SE}}{L_{EE}} \vec{j}_E}$$

À température uniforme, un courant électrique de densité \vec{j}_E s'accompagne d'un flux d'entropie \vec{j}_S .

Exercice 4 : relations entre les coefficients cinétiques et la conductivité thermique

On étudie le cas particulier du circuit ouvert.

Donner les expressions de \vec{j}_E , \vec{j}_Q , σ_s , en utilisant notamment les coefficients cinétiques. Conclure en introduisant le coefficient de transport λ intervenant dans la loi de Fourier.

Réponses :

Le circuit étant ouvert :

$$\vec{j}_E = \vec{0}$$

1)

$$\vec{j}_E = \frac{1}{T} (L_{ES} \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + L_{EE} \vec{E}^*)$$

$$\vec{0} = \frac{1}{T} (-L_{ES} \overrightarrow{\text{grad}}(T) + L_{EE} \vec{E}^*)$$

On en déduit l'expression de \vec{E}^*

$$\boxed{\vec{E}^* = \frac{L_{ES}}{L_{EE}} \overrightarrow{\text{grad}}(T)}$$

Le gradient de température est à l'origine d'un champ électrochimique \vec{E}^* .

2)

$$\vec{j}_S = \frac{1}{T} (L_{SS} \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + L_{SE} \vec{E}^*)$$

On reporte \vec{E}^* dans \vec{j}_S :

$$= \frac{1}{T} (-L_{SS} \overrightarrow{\text{grad}}(T) + L_{SE} \frac{L_{ES}}{L_{EE}} \overrightarrow{\text{grad}}(T))$$

$$= \frac{1}{T} \frac{L_{SE} L_{ES} - L_{SS} L_{EE}}{L_{EE}} \overrightarrow{\text{grad}}(T)$$

avec $\vec{j}_Q = T \vec{j}_S$

$$\vec{j}_Q = - \frac{L_{SS} L_{EE} - L_{ES}^2}{L_{EE}} \overrightarrow{\text{grad}}(T)$$

On retrouve la loi de Fourier :

$$\vec{j}_Q = - \frac{L_{SS} L_{EE} - L_{ES}^2}{L_{EE}} \overrightarrow{\text{grad}}(T)$$

$$\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)$$

avec :

$$\lambda = \frac{L_{SS}L_{EE} - L_{ES}^2}{L_{EE}}$$

3)

$$\sigma_s = \frac{1}{T} (\vec{j}_s \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + \vec{j}_E \vec{E}^*)$$

$$\sigma_s = -\frac{\vec{j}_s \overrightarrow{\text{grad}}(T)}{T}$$

avec :

$$\vec{j}_s = \frac{\vec{j}_Q}{T}$$

$$= -\lambda \frac{\overrightarrow{\text{grad}}(T)}{T}$$

Finalement :

$$\sigma_s = \lambda \left(\frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T} \right)^2$$

On trouve le taux volumique de production d'entropie dû à la conduction thermique.

Outre \mathcal{Y} (conductivité électrique), λ (conductivité thermique), on définit alors un troisième coefficient ε (en $V K^{-1}$) tel que, à courant électrique nul, $\frac{\vec{E}^*}{\overrightarrow{\text{grad}} T} = \varepsilon$. ε désigne le pouvoir thermoélectrique.

Exercice 5 : expression des coefficients cinétiques

1) Exprimer les coefficients cinétiques en fonction de \mathcal{Y} , λ , ε et de T .

2) En déduire \vec{j}_Q et \vec{j}_E en fonction de \mathcal{Y} , λ , ε et de T , $\overrightarrow{\text{grad}} T$, \vec{E}^* , pour un conducteur.

Réponses :

1)

On a vu dans l'exercice 3 :

$$\mathcal{Y} = \frac{L_{EE}}{T}$$

On a vu dans l'exercice 4 :

$$\vec{E}^* = \frac{L_{ES}}{L_{EE}} \overrightarrow{\text{grad}}(T) \text{ si } \vec{j}_E = \vec{0} \text{ donc } \varepsilon = \frac{L_{ES}}{L_{EE}}$$

On a vu dans l'exercice 4 :

$$\lambda = \frac{L_{SS}L_{EE} - L_{ES}^2}{L_{EE}}$$

Finalement :

$$L_{EE} = \gamma T$$

et :

$$L_{ES} = L_{SE} = \varepsilon L_{EE}$$

$$L_{ES} = L_{SEE} = \varepsilon \gamma T$$

et :

$$L_{SS} L_{EE} - L_{ES}^2 = \lambda L_{EE}$$

$$L_{SS} = \lambda + \frac{L_{ES}^2}{L_{EE}}$$

$$L_{SS} = \lambda + \varepsilon^2 \gamma T$$

2)

$$\begin{aligned} \vec{j}_S &= \frac{1}{T} (L_{SS} \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + L_{SE} \vec{E}^*) \\ &= \frac{1}{T} (-(\lambda + \varepsilon^2 \gamma T) \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon \gamma T \vec{E}^*) \end{aligned}$$

$$\vec{j}_Q = -(\lambda + \varepsilon^2 \gamma T) \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon \gamma T \vec{E}^*$$

et :

$$\vec{j}_E = \frac{1}{T} (L_{ES} \overrightarrow{\text{grad}}(-T) + L_{EE} \vec{E}^*)$$

$$\vec{j}_E = \frac{1}{T} (-\varepsilon \gamma T \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \gamma T \vec{E}^*)$$

$$\vec{j}_E = -\varepsilon \gamma \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \gamma \vec{E}^*$$

On peut aussi écrire :

$$\vec{E}^* = \frac{\vec{j}_E}{\gamma} + \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}} T$$

On obtient finalement :

$$\begin{pmatrix} \vec{j}_E \\ \vec{j}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma & -\varepsilon \gamma \\ \varepsilon \gamma T & -(\varepsilon^2 \gamma T + \lambda) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}^* \\ \overrightarrow{\text{grad}} T \end{pmatrix}$$

5 Commentaires à propos du pouvoir thermoélectrique

a) *le pouvoir thermoélectrique traduit le flux thermique dû à la circulation d'un courant électrique*

Dans le cas d'un circuit ouvert, on retrouve la loi de Fourier :

$$\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)$$

En présence de courant électrique, il y a un terme complémentaire pour le flux thermique :

$$\begin{aligned}\vec{j}_Q &= -(\lambda + \varepsilon^2 \gamma T) \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon \gamma T \vec{E}^* \\ &= -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon T (\gamma \vec{E}^* - \varepsilon \gamma \overrightarrow{\text{grad}}(T))\end{aligned}$$

$$\boxed{\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon T \vec{j}_E}$$

Le flux thermique apparaît comme la somme de deux termes.

Le premier : $-\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$ correspond au transport thermique par conduction thermique proportionnel au gradient de température.

Le second : $\varepsilon T \vec{j}_E$ résulte du transport thermique par convection dû aux charges électriques. Le coefficient ε traduit ici le flux thermique ou le flux d'entropie dû à la circulation d'un courant électrique, même en l'absence d'un gradient de température. Pour interpréter cet effet, on parle d'entropie transportée par les électrons (cette expression peut prêter à confusion : l'entropie d'une particule élémentaire est une notion dépourvue de sens). Tout se passe comme si chaque mole d'électrons libres transportait avec elle une entropie : $-\varepsilon F$.

b) le pouvoir thermoélectrique traduit la tension électrique proportionnelle au terme de gradient de température

Pour un conducteur homogène de température uniforme traversé par un courant électrique, on retrouve la loi d'Ohm :

$$\vec{E}^* = \frac{\vec{j}_E}{\gamma} \text{ donc :}$$

$$\vec{E} = \frac{\vec{j}_E}{\gamma}$$

Si la température n'est pas uniforme, il y a un terme complémentaire pour le champ \vec{E}^*

On a :

$$\vec{j}_E = -\varepsilon \gamma \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \gamma \vec{E}^*$$

$$\vec{j}_E = -\varepsilon \gamma \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \gamma \left(\vec{E} + \frac{1}{F} \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_e) \right)$$

d'où :

$$\boxed{\vec{E}^* = \frac{\vec{j}_E}{\gamma} + \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}} T}$$

$$\vec{E} = \frac{\vec{j}_E}{\gamma} + \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \frac{1}{F} \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_e)$$

c) Retour sur le taux volumique de création d'entropie

On avait :

$$\sigma_S = \frac{1}{T} (-\vec{j}_S \overrightarrow{\text{grad}} T + \vec{j}_E \vec{E}^*)$$

avec :

$$\vec{E}^* = \frac{\vec{j}_E}{\gamma} + \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}} T \text{ (dépend de } \varepsilon \text{)}$$

et :

$$\vec{j}_S = \frac{\vec{j}_Q}{T} = -\lambda \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T} + \varepsilon \vec{j}_E \quad (\text{dépend de } \varepsilon)$$

donc :

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \left[-\left(-\lambda \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T} + \varepsilon \vec{j}_E \right) \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \vec{j}_E \left(\frac{\vec{j}_E}{\mathcal{Y}} + \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}} T \right) \right]$$

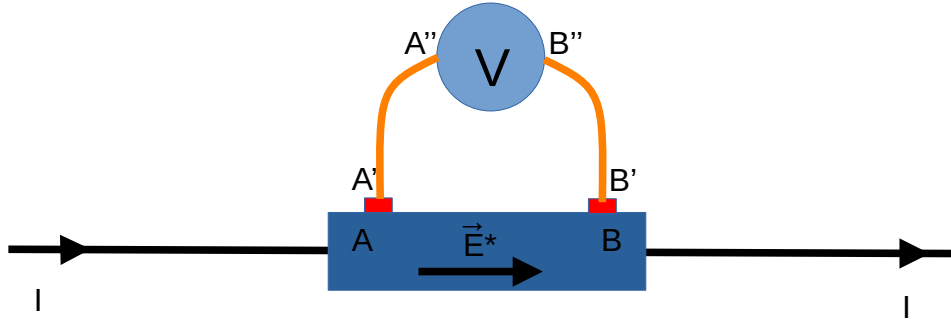
$$\boxed{\sigma_s = \lambda \left(\frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T} \right)^2 + \frac{1}{\mathcal{Y}} \frac{\vec{j}_E^2}{T}}$$

On trouve la somme de deux termes, chacun étant positif. On a obtenu chacun de ces termes plus haut dans le cas de la conduction thermique (exercice 4) et dans le cas de la conduction électrique (exercice 3).

ε n'intervient pas dans la création d'entropie : ε pourra alors être soit positif, soit négatif. Les différents effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson) font intervenir ε . Ce sont des effets réversibles.

Exercice 6: que mesure un voltmètre ?

On veut mesurer la tension $\Phi_{\text{elec},A} - \Phi_{\text{elec},B}$, A et B étant deux points du conducteur étudié, traversé par un courant d'intensité I . Ce conducteur est, a priori, quelconque donc non homogène et n'est pas à température uniforme. A est à la température T_A et B à la température T_B .



Le protocole de mesure nécessite que le voltmètre soit connecté par deux fils conducteurs $A'A''$ et $B'B''$, de même nature, les points de connexion des fils de mesure au voltmètre : A'' et B'' étant à la même température T_0 .

On a modélisé les contacts des fils de mesure au conducteur par deux soudures AA' et BB' .

On se place en régime permanent.

En réalité, le voltmètre indique $\Delta\Phi_{\text{elec}} = \Phi_{\text{elec}}(A'') - \Phi_{\text{elec}}(B'')$.

Le pouvoir thermoélectrique des fils de mesure est noté $\varepsilon_{\text{fils}}$.

Le pouvoir thermoélectrique du conducteur étudié est noté ε .

1) Exprimer $\Delta\Phi_{\text{elec}}$ en fonction de $\mu_e^(A'')$, $\mu_e^*(B'')$ et F .*

2) Écrire le résultat précédent en fonction de la circulation de $\overrightarrow{\text{grad}} \mu_e^$ entre A'' et B'' .*

3) En déduire qu'un voltmètre mesure la circulation du champ électrochimique entre ses bornes.

4) Décomposer l'intégrale précédente en 5 intégrales puis en 3, en supposant que la taille des soudures est très faible.

5) Le voltmètre est supposé idéal. Montrer que l'indication du voltmètre est sensible aux différences de température entre les fils de mesure.

6) Montrer que l'indication du voltmètre est sensible aux différences de température dans le conducteur étudié.

7) A quelles conditions retrouve-t-on la valeur attendue pour $\Delta\Phi_{\text{elec}}$.

Réponses :

1)

$$\Delta\Phi_{\text{elec}} = \Phi_{\text{elec}}(A'') - \Phi_{\text{elec}}(B'')$$

par définition du potentiel électrochimique, on a :

$$\mu_e^*(A'') = \mu_e(A'') - F\Phi_{\text{elec}}(A'')$$

$$\mu_e^*(B'') = \mu_e(B'') - F\Phi_{\text{elec}}(B'')$$

avec $\mu_e(A'') = \mu_e(B'')$ (fils de mesure de même nature, et températures identiques)

Donc :

$$\Delta \Phi_{elec} = -\frac{1}{F} (\mu_e^* (A'') - \mu_e^* (B''))$$

2)

$$\begin{aligned} \Delta \Phi_{elec} &= \frac{1}{F} (\mu_e^* (B'') - \mu_e^* (A'')) \\ &= \frac{1}{F} \int_{A''}^{B''} d\mu_e^* \end{aligned}$$

$$\Delta \Phi_{elec} = \frac{1}{F} \int_{A''}^{B''} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e^* \cdot \vec{dl}$$

3)

On peut alors écrire par définition du champ électrochimique :

$$\Delta \Phi_{elec} = \int_{A''}^{B''} \vec{E}^* \cdot \vec{dl}$$

Le voltmètre mesure la circulation du champ électrochimique \vec{E}^* entre ses bornes et non pas celle du champ électrique \vec{E} .

4)

$$\begin{aligned} \Delta \Phi_{elec} &= \int_{A''}^{B''} \vec{E}^* \cdot \vec{dl} \\ &= \left(\int_{A''}^{A'} + \int_{A'}^A + \int_A^B + \int_B^{B'} + \int_{B'}^{B''} \right) \vec{E}^* \cdot \vec{dl} \\ &= \left(\int_B^{B'} - \int_A^{A'} \right) \vec{E}^* \cdot \vec{dl} + \left(\int_{A''}^{A'} + \int_{B'}^{B''} \right) \vec{E}^* \cdot \vec{dl} + \int_A^B \vec{E}^* \cdot \vec{dl} \end{aligned}$$

Si la taille des soudures est faible, on néglige le terme $\left(\int_B^{B'} - \int_A^{A'} \right) \vec{E}^* \cdot \vec{dl}$, ce qui revient à supposer la continuité du potentiel électrochimique μ_e^* au niveau des soudures puisque $\vec{E}^* = \frac{1}{F} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e^*$.

$$\Delta \Phi_{elec} = \int_A^B \vec{E}^* \cdot \vec{dl} + \left(\int_{A''}^{A'} + \int_{B'}^{B''} \right) \vec{E}^* \cdot \vec{dl}$$

5)

Le terme $\left(\int_{A''}^{A'} + \int_{B'}^{B''} \right) \vec{E}^* \cdot \vec{dl}$ concerne les deux fils de mesure.

Le voltmètre idéal impose un courant nul en tout point des deux fils de mesure. On a vu que pour un métal homogène :

$$\vec{E}^* = \frac{\vec{j}_E}{\gamma} + \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}} T$$

donc ici dans les fils de mesure :

$$\vec{E}^* = \varepsilon_{\text{fils}} \overrightarrow{\text{grad}} T$$

$$\vec{E} * \vec{dl} = \varepsilon_{\text{fils}} \overrightarrow{\text{grad}} T \vec{dl} = \varepsilon_{\text{fils}} dT$$

donc :

$$\left(\int_{A''}^{A'} + \int_{B'}^{B''} \right) \vec{E} * \vec{dl} = \left(\int_{A''}^{A'} + \int_{B'}^{B''} \right) \varepsilon_{\text{fils}} dT$$

$$= \left(\int_{T_0}^{T_A} + \int_{T_B}^{T_0} \right) \varepsilon_{\text{fils}} dT$$

$$\left(\int_{A''}^{A'} + \int_{B'}^{B''} \right) \vec{E} * \vec{dl} = \int_{T_B}^{T_A} \varepsilon_{\text{fils}} dT$$

$$\Delta \Phi_{\text{elec}} = \int_A^B \vec{E} * \vec{dl} + \int_{T_B}^{T_A} \varepsilon_{\text{fils}} dT$$

Le voltmètre est sensible aux différences de température entre les fils de mesure.

6)

Le terme $\int_A^B \vec{E} * \vec{dl}$ concerne le conducteur étudié.

$$\int_A^B \vec{E} * \vec{dl} = \int_A^B \frac{\vec{j}_E}{\gamma} \vec{dl} + \int_A^B \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}} T \vec{dl}$$

$$= \int_A^B \frac{\vec{j}_E}{\gamma} \vec{dl} + \int_{T_A}^{T_B} \varepsilon dT$$

$$\Delta \Phi_{\text{elec}} = \int_{T_A}^{T_B} (\varepsilon - \varepsilon_{\text{fils}}) dT + \int_A^B \frac{\vec{j}_E}{\gamma} \vec{dl}$$

Le voltmètre est aussi sensible aux différences de température dans le conducteur.

7)

A température uniforme, on a :

$$\Delta \Phi_{\text{elec}} = \int_A^B \frac{\vec{j}_E}{\gamma} \vec{dl}$$

$$\Delta \Phi_{\text{elec}} = \int_A^B \vec{E} * \vec{dl}$$

et si le conducteur est de plus homogène, on retrouve :

$$\Delta \Phi_{\text{elec}} = \int_A^B \vec{E} \vec{dl} = \Phi_{\text{elec}}(A) - \Phi_{\text{elec}}(B)$$

Bibliographie :

Physique des transports, Thierry Hocquet

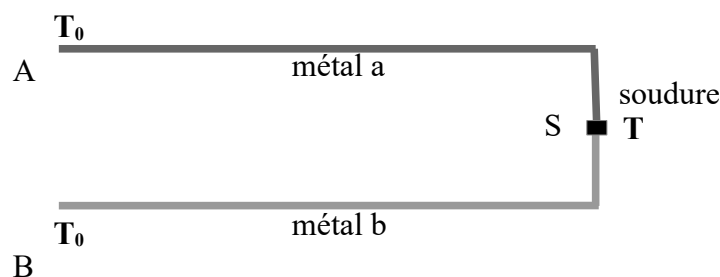
IV. Effets Seebeck, Peltier, Thomson

A. Description

1 L'effet Seebeck

L'effet Seebeck est la possibilité d'observer une différence de potentiel entre deux points d'un circuit, sans circulation d'un courant, lorsqu'il existe une différence de température entre ces deux points. L'effet Seebeck correspond donc à la conversion $\Delta T \rightarrow \Delta \Phi_{elec}$.

Le dispositif le plus simple est le suivant : on prend deux fils conducteurs (a) et (b) de métaux différents. Ces fils sont soudés en un point S . La température de la soudure est T et la température des deux autres extrémités des fils est T_0 . Il apparaît une ddp entre ces deux extrémités A et B .



On imagine un voltmètre avec ses fils de connexion à la température T_0 placé entre A et B . La circulation du champ électromoteur dans les fils de connexion n'intervient donc pas et le voltmètre mesure :

$$\Delta \Phi_{elec} = \Phi_{elec}(A) - \Phi_{elec}(B) = \int_A^B \vec{E} * \vec{dl} = \int_A^B d\mu_e *$$

Le courant étant nul en tout point $\vec{E} * = \frac{\vec{j}_E}{\gamma} + \varepsilon \overrightarrow{grad} T$ devient $\vec{E} * = \varepsilon \overrightarrow{grad} T$.

$$\begin{aligned} \Delta \Phi_{elec} &= \int_A^B \varepsilon \overrightarrow{grad} T \vec{dl} \\ &= \int_A^B \varepsilon dT \end{aligned}$$

Puisque il y a continuité du potentiel électrochimique à la soudure en S (voir exercice précédent)

$$\Delta \Phi_{elec} = \int_{T_0}^T \varepsilon_a dT + \int_T^{T_0} \varepsilon_b dT$$

$$\Delta \Phi_{elec} = \int_{T_0}^T (\varepsilon_a - \varepsilon_b) dT$$

Si les pouvoirs thermoélectriques peuvent être considérés comme dépendant peu de la température :

$$\Delta \Phi_{elec} = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \Delta T \text{ avec } \Delta T = T - T_0.$$

La soudure se comporte alors comme un générateur de force électromotrice :

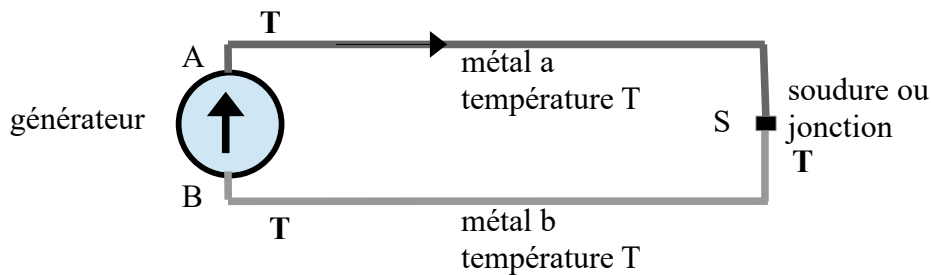
$$f.e.m. = (\varepsilon_a - \varepsilon_b)(T - T_0)$$

2 L'effet Peltier

L'effet Peltier est l'effet thermique qui accompagne le passage d'un courant électrique à travers la jonction de deux métaux différents à la même température. L'expérience montre que lorsque la jonction est parcourue par un courant électrique, il apparaît au niveau de la jonction, et en l'absence de gradient thermique, un transfert thermique autre que l'effet Joule. L'effet Peltier permettra alors la conversion $\Delta \Phi_{elec} \rightarrow \Delta T$.

Le dispositif le plus simple est le suivant : on prend deux fils conducteurs (a) et (b) de métaux différents. Ces fils sont soudés en un point S . L'ensemble est à la température T . Le générateur envoie une intensité électrique I . On se place en régime permanent.

La jonction reçoit une puissance thermique (algébrique) notée $P_{Peltier}$.



Au niveau de la jonction :

- le flux électrique entrant est I_a et le flux électrique sortant est I_b . Il y a conservation du flux électrique donc $I_a = I_b = I$ (cf. Conservation de la charge en régime permanent).
- le flux thermique entrant est P_a et le flux thermique sortant est P_b .

En effet, le gradient thermique étant nul en tout point du métal a ou du métal b , on a dans chaque métal :

$$\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T + \varepsilon T \vec{j}_E = \varepsilon T \vec{j}_E$$

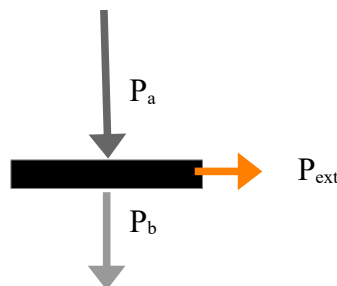
Si la section du fil considéré est Σ :

$$\iint_{\Sigma} \vec{j}_Q d\vec{\Sigma} = \varepsilon T \iint_{\Sigma} \vec{j}_E d\vec{\Sigma}$$

En désignant la puissance thermique par P :

$$P = \varepsilon T I$$

On a donc $P_a = \varepsilon_a T I$ et $P_b = \varepsilon_b T I$



En vertu de la conservation de l'énergie en régime permanent, si on désigne par P_{ext} le flux thermique sortant vers l'extérieur au niveau de la jonction, on aura $P_a - P_b - P_{ext} = 0$.

La puissance thermique (algébrique) **fournie par la jonction** vers l'extérieur ou puissance Peltier est donc :

$$P_{Peltier} = P_a - P_b$$

$$P_{\text{Peltier}} = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) T I$$

$$P_{\text{Peltier}} = \varepsilon_{ab} T I$$

(Convention pour cette formule : l'intensité va du conducteur a au conducteur b . La puissance thermique Peltier est comptée positive si elle est fournie à l'extérieur).

Cette puissance peut donc être positive ou négative. Contrairement à l'effet Joule, l'effet Peltier est algébrique: s'il produit un réchauffement thermique de l'extérieur quand le courant passe dans un sens, il y a refroidissement si le courant est inversé.

(Remarque :

on n'a pas considéré ici, l'effet Joule se produisant dans les fils)

3 L'effet Thomson

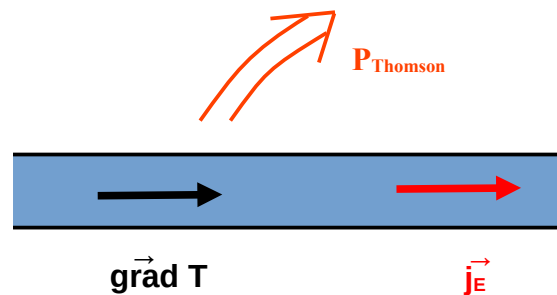
a) Description

Lorsque un courant électrique parcourt un matériau homogène soumis à un gradient de température, on observe une source thermique au sein du matériau en plus de l'effet Joule. L'effet Thomson est le dégagement thermique réversible qui a lieu à l'intérieur d'un conducteur traversé par un courant, lorsqu'il est soumis à un gradient de température.

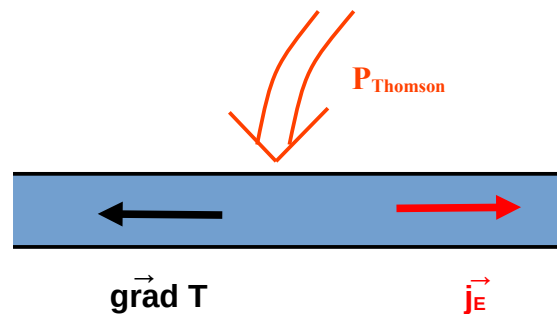
Le coefficient Thomson α est défini comme la puissance Thomson par unité de densité de courant électrique et par unité de gradient de température.

Par exemple dans le cas $\alpha > 0$:

-la puissance Thomson est fournie au milieu extérieur si \vec{j}_E et $\vec{\text{grad}} T$ sont de même sens.



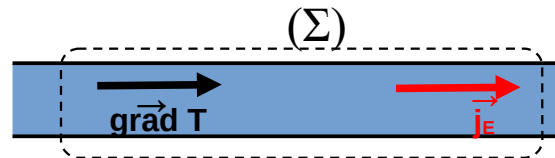
-la puissance Thomson est prise au milieu extérieur si \vec{j}_E et $\vec{\text{grad}} T$ sont de sens contraire.



On observe également un transfert thermique dû à l'effet Joule puisqu'un courant électrique est présent. L'effet

Thomson est en général difficile à mettre en évidence car il est faible devant l'échauffement Joule.

b) Démonstration



On détermine la puissance totale reçue par le conducteur étudié par unité de volume, en désignant par U^* l'énergie électrochimique.

$$\begin{aligned} c \frac{\partial T}{\partial t} &= -\operatorname{div} \vec{j}_{U^*} \\ &= -\operatorname{div} \left(\vec{j}_Q - \frac{\mu_e^*}{F} \vec{j}_E \right) \\ &= -\operatorname{div}(\vec{j}_Q) + \frac{\mu_e^*}{F} \operatorname{div}(\vec{j}_E) + \vec{j}_E \overrightarrow{\operatorname{grad}} \left(\frac{\mu_e^*}{F} \right) \end{aligned}$$

Remarque :

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{B}) = \mu_0 \vec{j}_E + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

Dans le cadre de l'approximation des régimes quasi stationnaires, le courant de déplacement est négligeable et il reste

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{B}) \approx \mu_0 \vec{j}_E$$

d'où

$$\operatorname{div} \vec{j}_E \approx 0$$

$$\begin{aligned} &= -\operatorname{div}(\vec{j}_Q) + \vec{j}_E \overrightarrow{\operatorname{grad}} \left(\frac{\mu_e^*}{F} \right) \\ &= -\operatorname{div}(\vec{j}_Q) + \vec{j}_E \vec{E}^* \\ &= -\operatorname{div}(-\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T + \varepsilon T \vec{j}_E) + \vec{j}_E \left(\frac{\vec{j}_E}{\gamma} + \varepsilon \overrightarrow{\operatorname{grad}} T \right) \\ &= \operatorname{div}(\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T) + \frac{\vec{j}_E^2}{\gamma} + \vec{j}_E \varepsilon \overrightarrow{\operatorname{grad}} T - \operatorname{div}(\varepsilon T \vec{j}_E) \\ &= \operatorname{div}(\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T) + \frac{\vec{j}_E^2}{\gamma} + \vec{j}_E \varepsilon \overrightarrow{\operatorname{grad}} T - \vec{j}_E \overrightarrow{\operatorname{grad}}(\varepsilon T) \end{aligned}$$

$$\boxed{c \frac{\partial T}{\partial t} - \operatorname{div}(\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T) = \frac{\vec{j}_E^2}{\gamma} - \vec{j}_E T \overrightarrow{\operatorname{grad}} \varepsilon}$$

Dans cette équation de la « chaleur », le terme $\operatorname{div}(\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T)$ correspond à la puissance reçue par diffusion thermique. (Si λ est constant, on retrouve $\lambda \times \text{laplacien}(T)$). Le second membre de cette équation

$\frac{\vec{j}_E^2}{\gamma} - \vec{j}_E T \overrightarrow{\text{grad}} \varepsilon$ correspond alors au terme de source thermique.

- Le terme $\frac{\vec{j}_E^2}{\gamma}$ correspond à la puissance (positive) apparue par unité de volume due à l'effet Joule.

- Le terme $-\vec{j}_E T \overrightarrow{\text{grad}} \varepsilon$ est lié aux variations spatiales de ε .

On écrit :

$$\frac{dP_{\text{Thomson}}}{d\tau} = -\vec{j}_E T \overrightarrow{\text{grad}} \varepsilon$$

Ce terme représente la puissance volumique (algébrique) apparue lorsqu'un courant électrique de densité \vec{j}_E traverse le gradient de ε .

Le matériau étant homogène, les variations spatiales de ε sont uniquement dues aux variations spatiales de la température.

$$\frac{dP_{\text{Thomson}}}{d\tau} = -\vec{j}_E T \overrightarrow{\text{grad}} T \frac{d\varepsilon}{dT}$$

Finalement :

$$\boxed{\frac{dP_{\text{Thomson}}}{d\tau} = -\alpha \vec{j}_E \overrightarrow{\text{grad}} T} \quad \text{avec :} \quad \boxed{\alpha = T \frac{d\varepsilon}{dT}}$$

L'effet Thomson est linéaire en \vec{j}_E contrairement à l'effet Joule. Le sens du transfert thermique s'inverse selon le sens de \vec{j}_E .

Dans le cas de conduction thermique pure ($\vec{j}_E = \vec{0}$) ou dans le cas d'un métal isotherme parcouru par un courant électrique ($\overrightarrow{\text{grad}} T = \vec{0}$), l'effet Thomson n'intervient donc pas.

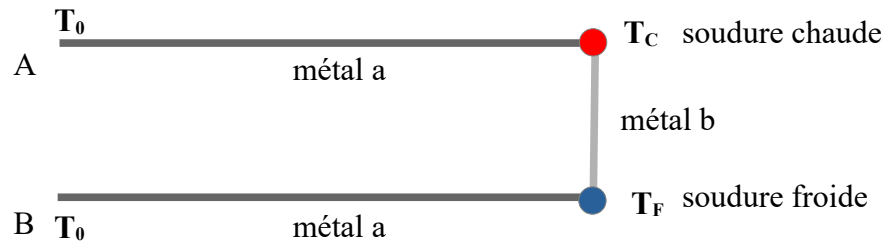
(Remarque :

Les variations spatiales du pouvoir thermoélectrique peuvent avoir deux causes :

1) D'abord une inhomogénéité de l'échantillon, notamment au niveau de la soudure entre deux matériaux différents. C'est l'effet Peltier. Dans l'effet Peltier, la discontinuité de ε engendre un transfert thermique.

2) Ensuite, dans un matériau homogène, si l'on tient compte de la dépendance du pouvoir thermoélectrique en température, il vient un terme en $\frac{d\varepsilon}{dT}$. C'est l'effet Thomson. L'effet Thomson est dû à la variation du coefficient Seebeck ε avec la température.

L'effet Thomson peut être vu comme une manifestation continue de l'effet Peltier).

*Exercice 7 : thermocouple (effet Seebeck)**On réalise le thermocouple suivant :**Déterminer $\Delta\Phi_{\text{elec}}$ entre A et B .*

En procédant comme précédemment (voir : effet Seebeck):

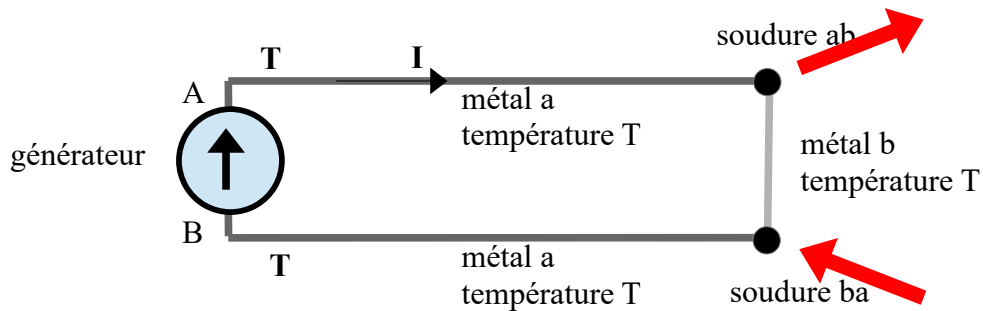
$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{\text{elec}} &= \Phi_{\text{elec}}(A) - \Phi_{\text{elec}}(B) = \int_A^B \vec{E} * \vec{dl} \\ &= \int_{T_0}^{T_C} \varepsilon_a dT + \int_{T_C}^{T_F} \varepsilon_b dT + \int_{T_F}^{T_0} \varepsilon_a dT \\ &= \int_{T_F}^{T_C} \varepsilon_a dT + \int_{T_C}^{T_F} \varepsilon_b dT \\ \Delta\Phi_{\text{elec}} &= \int_{T_F}^{T_C} (\varepsilon_a - \varepsilon_b) dT \end{aligned}$$

Si les pouvoirs thermoélectriques peuvent être considérés comme dépendant peu de la température :

$$\boxed{\Delta\Phi_{\text{elec}} = (\varepsilon_a - \varepsilon_b)(T_C - T_F)} .$$

La mesure de $\Delta\Phi_{\text{elec}}$ permet donc de déterminer $\Delta T = T_C - T_F$ donc T_C si T_F est fixé.

Exercice 8 : principe de pompe à chaleur et réfrigérateur grâce à l'effet Peltier



- 1) Étudier les transferts thermiques aux deux soudures en supposant $\varepsilon_a > \varepsilon_b$.
- 2) Quelles utilisations peut-on envisager ?

Réponses :

1) En utilisant les résultats précédents (voir effet Peltier) :

-à la jonction ab :

$$P_{\text{Peltier } ab} = \varepsilon_{ab} T I > 0$$

Il y a transfert thermique de la jonction vers l'extérieur.

-à la jonction ba :

$$P_{\text{Peltier } ba} = \varepsilon_{ba} T I$$

$$P_{\text{Peltier } ba} = -\varepsilon_{ab} T I < 0$$

Il y a transfert thermique de l'extérieur vers la jonction.

On a :
$$P_{\text{Peltier } ab} = -P_{\text{Peltier } ba}$$

2) Si la jonction ba est plongée dans le milieu ambiant et la jonction ab dans un système à réchauffer, le système transfère de l'énergie de l'ambiant vers le système (principe d'une pompe à chaleur)

Si la jonction ab est plongée dans le milieu ambiant et la jonction ba dans un système à refroidir, le système transfère de l'énergie du système vers l'ambiant (principe d'un réfrigérateur)

Ce dispositif ne génère pas de vibration, aucune pièce mécanique n'étant en mouvement.

(Remarque : on n'a pas tenu compte ici de l'existence de l'effet joule dans les fils a et b)

B. Approche qualitative de l'interprétation physique des différents effets thermoélectriques (cas simples)

Les effets thermoélectriques sont liés à la présence simultanée de courant électrique et de courant thermique dans un solide.

Ce solide doit être un bon conducteur électrique mais un mauvais conducteur thermique (car il ne faut pas que la température dans le solide s'homogénéise trop vite). Le métal ne conviendra pas car sa conductivité thermique est trop grande. Le semi-conducteur (intrinsèque), à priori, ne convient pas car sa conductivité électrique est trop faible.

On utilisera des semi-conducteurs dopés.

Pour comprendre ces phénomènes, on fait appel à la théorie des bandes.

1 Premières notions de la théorie des bandes

a) Distribution de Fermi-Dirac

La température affecte la répartition des électrons sur les niveaux d'énergie. Les électrons étant des fermions, la probabilité pour un électron, libéré par les atomes, de posséder une énergie E à la température T fait intervenir la distribution de Fermi-Dirac $f(E, T)$:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \frac{E - \mu_e(T)}{k_B T}}$$

$\mu_e(T)$ est le potentiel chimique des électrons, **relatif à un électron**. On l'appelle aussi: énergie du niveau de Fermi à la température T .

(Remarque :

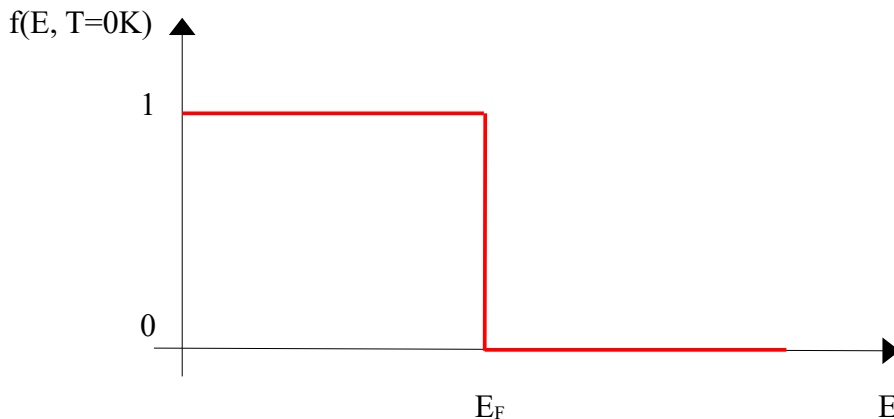
*Dans tout le cours qui précède on a préféré définir le potentiel chimique **relatif à une mole**)*

Il existe un niveau d'énergie appelé niveau ou énergie de Fermi tel que, à 0 K, tous les niveaux dont l'énergie est inférieure sont pleins, tous ceux dont l'énergie est supérieure sont vides. Cette répartition énergétique des électrons évolue en fonction de la température.

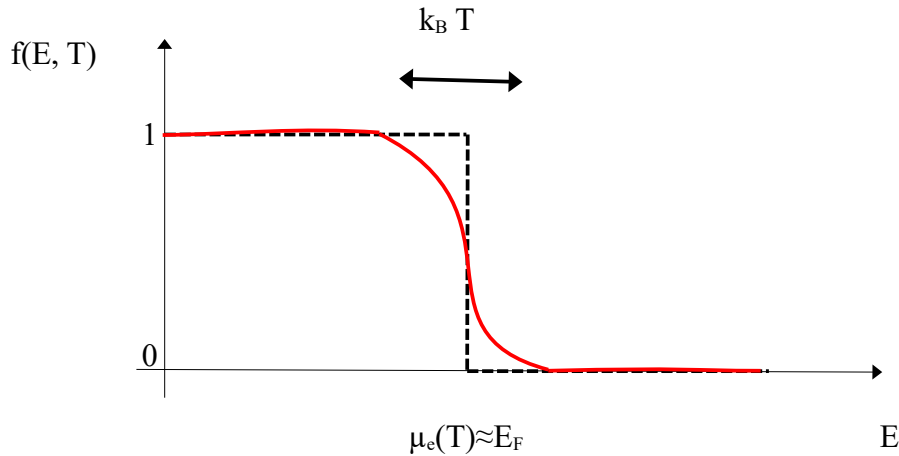
En effet, à des températures basses, la distribution de Fermi-Dirac tend vers la fonction créneau. On pose $\mu_e(T=0 K) = E_F$ (énergie du niveau de Fermi à 0 K)

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(E, T) = \begin{cases} 1 & \text{si } E < E_F \\ 0 & \text{si } E > E_F \end{cases}$$

A $T=0 K$, tous les états jusqu'à E_F sont remplis.



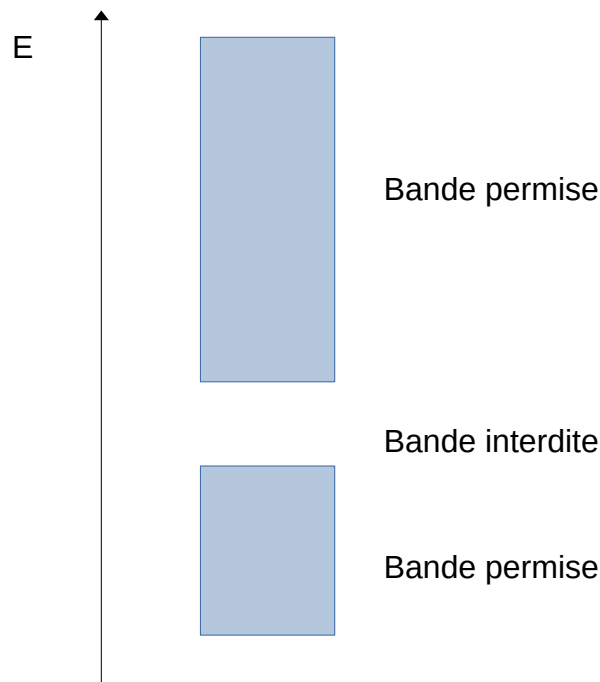
A des températures plus élevées, proche de la température ambiante, le potentiel chimique reste proche de l'énergie du niveau de Fermi E_F à température nulle: $\mu_e(T) \approx E_F$. L'énergie cinétique des électrons augmente à cause de l'agitation thermique. Certains états peuvent alors être occupés alors que d'autres seront dépeuplés.. L'énergie thermique $k_B T$ étant nettement inférieure à $\mu_e(T)$, l'agitation thermique ne pourra amener que les états d'énergie proches de E_F à peupler les états vides au delà de E_F .



Le potentiel chimique $\mu_e(T)$ correspond à l'énergie du niveau pour lequel $f(E, T) = 1/2$.

b) Théorie des bandes

Il existe un potentiel périodique autour des ions du réseau. Chaque atome possède des niveaux d'énergie déterminés par la résolution de l'équation de Schrödinger. Les atomes étant séparés, ces niveaux d'énergie sont identiques pour les N atomes : les niveaux d'énergie sont N fois dégénérés. Il y a apparition de bandes d'énergie. Les électrons sont distribués en bandes d'énergie permises séparées par des bandes interdites.

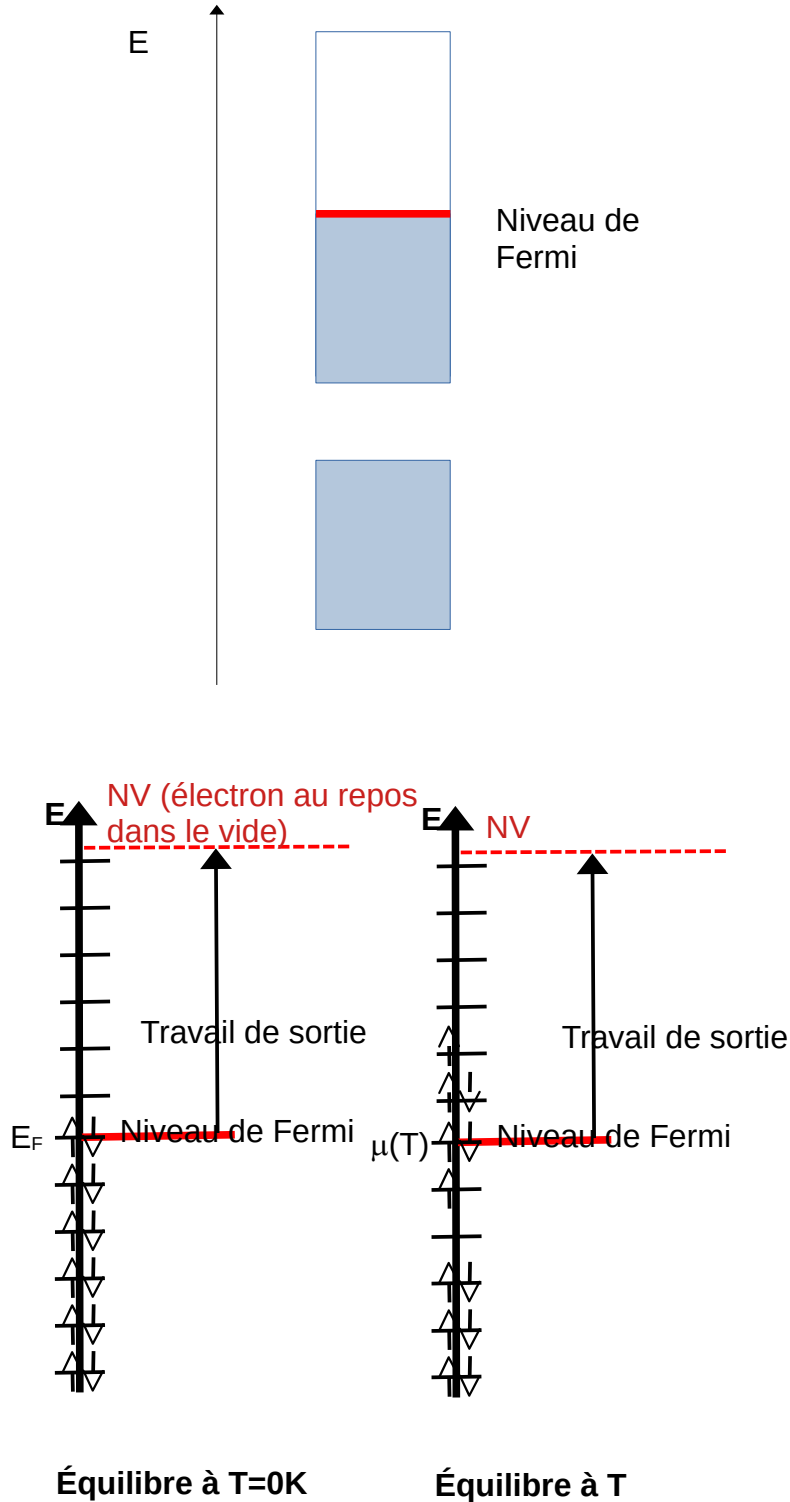


Électrons dans un potentiel périodique

c) *Les deux cas possibles*

- ◆ Premier cas : le niveau de Fermi est à l'intérieur d'une bande d'énergie permise.

Dans ce cas, si l'on applique un champ électrique, un courant peut circuler, car il existe de nombreux niveaux d'énergie vacants où les électrons peuvent se placer. Le corps est un **conducteur électrique (métal)**.



Dans le métal, l'électron de conduction est soumis à un ensemble de forces d'interaction dont la résultante est nulle, il peut se déplacer librement. **Une caractéristique essentielle du métal est que sa concentration en électrons quasi libres est très grande.** Lorsque l'on applique un champ électrique, un courant peut circuler, car

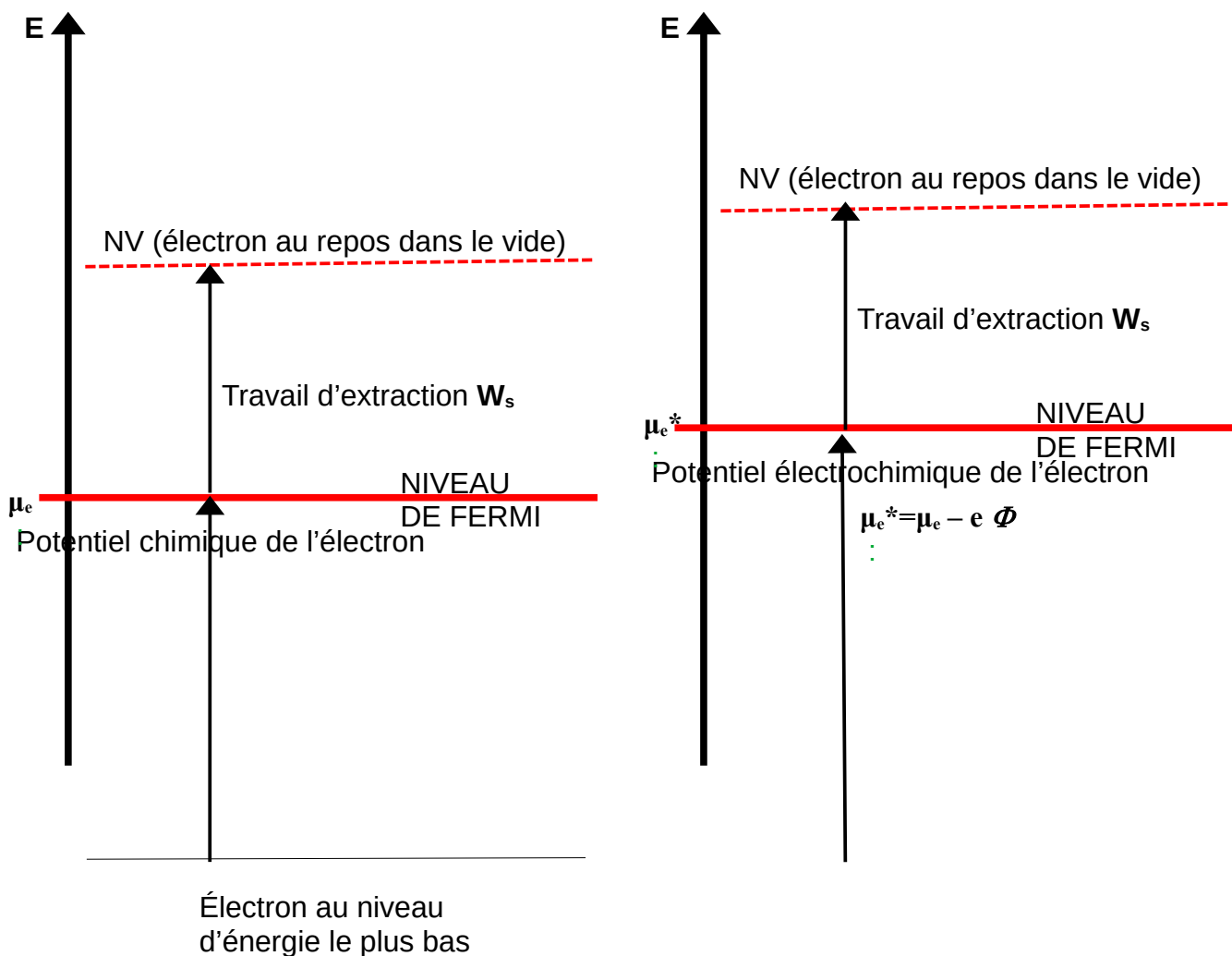
il existe de nombreux niveaux d'énergie vacants où les électrons peuvent se placer.

Quand l'électron arrive à la surface du métal, la compensation des forces d'interaction entre-elles n'est plus totale, l'électron est retenu à l'intérieur du métal. Pour extraire un électron du métal, il faudra donc lui fournir de l'énergie (travail d'extraction ou travail de sortie). On appelle « Niveau du Vide » NV, l'énergie d'un électron extrait du corps et sans vitesse initiale. C'est l'énergie de l'électron dans le vide au voisinage du corps étudié.

On appelle **travail de sortie** l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de Fermi pour l'arracher du métal et l'amener au niveau du vide NV. C'est **une constante physique du métal** considéré.

(Remarque :

Niveaux d'énergie pour l'électron dans le cas d'un métal :



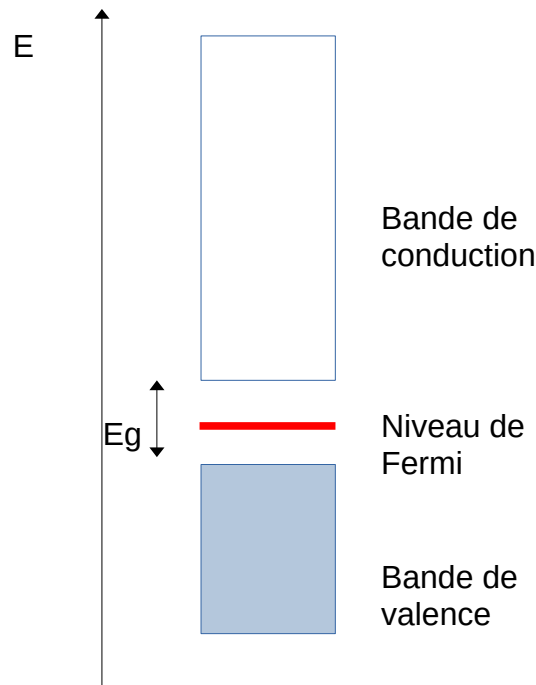
Niveaux d'énergie pour un métal en équilibre au potentiel électrostatique nul

Niveaux d'énergie pour un métal en équilibre au potentiel électrostatique Φ

♦ Second cas : le niveau de Fermi est à l'intérieur d'une bande d'énergie interdite.

Ce cas peut se subdiviser en deux selon la largeur E_g de la bande interdite.

- si l'énergie de gap E_g est très grande par rapport à l'énergie thermique $k_B T$, l'agitation thermique ne peut amener un électron dans la bande d'énergie supérieure. Ce corps est un **isolant électrique**.
- sinon, il sera possible à un électron de passer de la bande de valence à la bande supérieure (bande de conduction). Ce corps est un **semi-conducteur**.



2 Les semi-conducteurs

a) *Semi-conducteur intrinsèque*

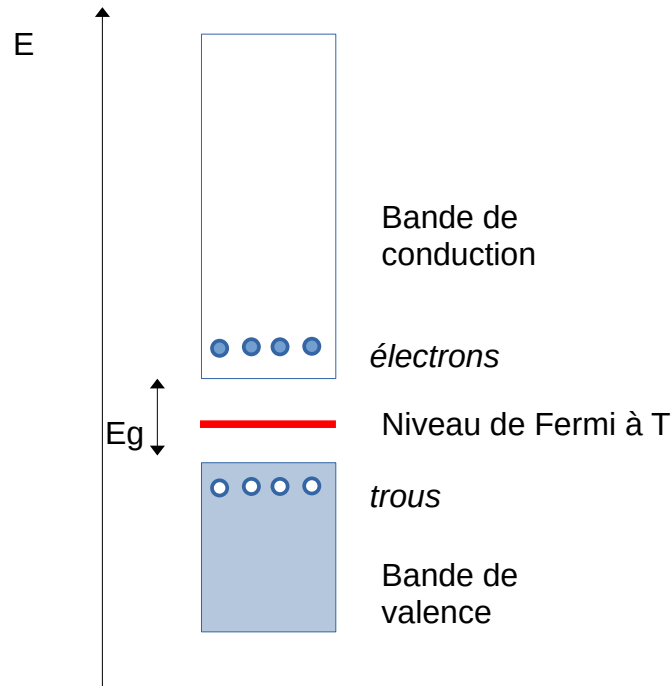
Exemple : SiC (quatre électrons sur la dernière couche électronique pour Si et pour C).

La bande interdite est de largeur suffisamment faible pour que certains électrons par agitation thermique puissent passer de la bande de valence dans la bande de conduction. En passant dans la bande de conduction, l'électron devient mobile comme dans un conducteur mais il laisse un « trou » dans la bande de valence. Ce « trou » peut être rempli par un électron et se retrouve alors dans une autre position. On peut voir les « trous » comme des quasi-particules chargées positivement qui se déplacent dans la bande de valence.

Le niveau de Fermi E_F au zéro absolu se trouve au milieu de la bande interdite. C'est l'énergie maximale des états occupés par les électrons au zéro absolu dont la valeur dépend du type de semi-conducteur. À $T \neq 0$ le niveau de Fermi reste proche du milieu du gap.

Sous l'effet d'un champ électrique externe, électrons de conduction dans la bande de conduction et « trous » dans la bande de valence se déplaceront dans une direction opposée et participeront ensemble à la conduction. **La conduction électrique est causée par les électrons se déplaçant dans la bande de conduction et par les trous dans la bande de valence.** Le nombre d'électrons reste petit dans la bande de conduction, idem pour le nombre de trous dans la bande de valence.

Le matériau est conducteur mais ne conduit pas très bien le courant électrique.



Semi-conducteur intrinsèque en équilibre à T

b) *Semi-conducteur extrinsèque*

Les qualités électriques des semi-conducteurs intrinsèques peuvent être grandement améliorées en dopant ces derniers, c'est-à-dire en insérant périodiquement un autre atome à la place d'un atome de la matrice originelle dans la chaîne cristalline. On parle alors de semi-conducteurs extrinsèques. Pour les semi-conducteurs, la position du niveau de Fermi dépend du dopage et le travail de sortie n'est pas une constante physique du matériau.

♦ *Semi-conducteur extrinsèque de type n*

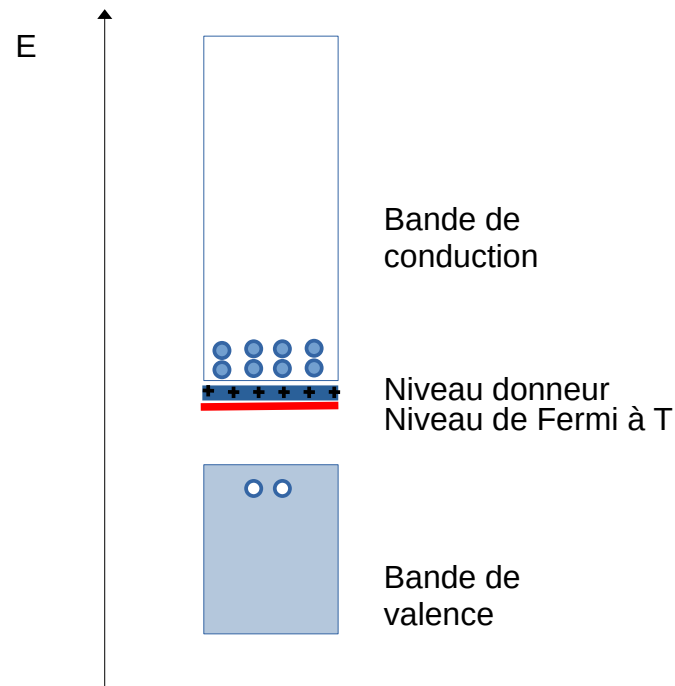
Exemple : SiC dans lequel un atome de carbone est remplacé périodiquement par un atome d'azote (cinq électrons sur la dernière couche électronique pour N qui apporte un électron supplémentaire, non utilisé par les liaisons et donc quasi libre).

Le dopage permet l'apport en excès d'électrons par rapport à la structure originelle. Il apparaît un niveau d'énergie supplémentaire appelé, niveau donneur. Le niveau de Fermi quitte le milieu de la bande interdite pour se rapprocher de la bande de conduction.

Les électrons du niveau donneur peuvent être excités thermiquement dans la bande de conduction. On a donc beaucoup plus d'électrons dans la bande de conduction, ce qui favorise la conduction dans la bande de conduction.

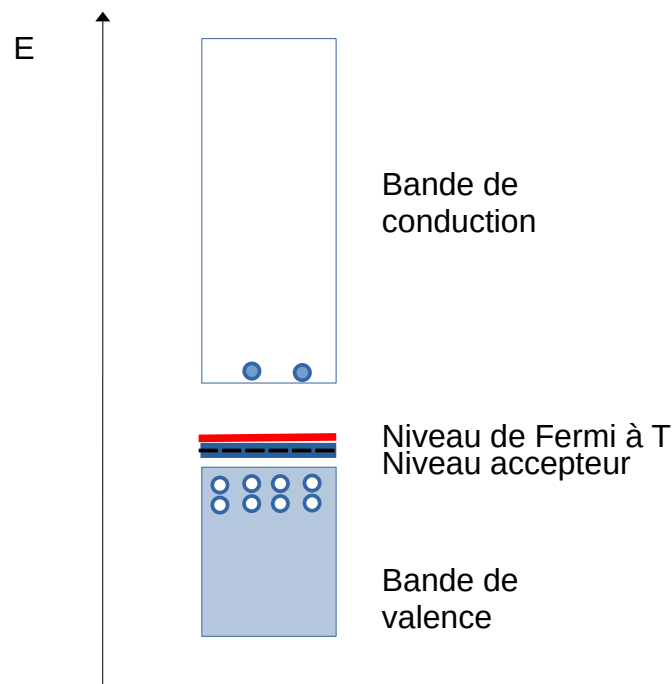
Les électrons sont maintenant porteurs majoritaires et les trous porteurs minoritaires.

L'ion du donneur se place au niveau donneur, un peu au-dessous du bas de la bande de conduction. À la température ordinaire, le niveau de Fermi d'un semi-conducteur dopé n est au-dessus de celui de la même substance à l'état pur (intrinsèque).



*Semi-conducteur dopé de type n
en équilibre à T*

◆ Semi-conducteur extrinsèque de type p



*Semi-conducteur dopé de type p
en équilibre à T*

Exemple : *AsGa* (quatre électrons en moyenne sur la dernière couche électronique pour chaque atome) dans lequel un atome d'arsenic est remplacé périodiquement par un atome de cadmium (deux électrons sur la dernière couche électronique pour *Cd* qui apporte deux trous supplémentaires).

Le dopage permet l'apport en excès de trous par rapport à la structure originelle. Il apparaît un niveau d'énergie supplémentaire appelé, niveau accepteur. Le niveau de Fermi quitte le milieu de la bande interdite pour se rapprocher de la bande de valence. **Les électrons de la bande de valence peuvent être excités thermiquement au niveau accepteur. On a donc beaucoup plus de trous dans la bande de valence, ce qui favorise la conduction dans la bande de valence.**

Les électrons sont maintenant porteurs minoritaires et les trous porteurs majoritaires.

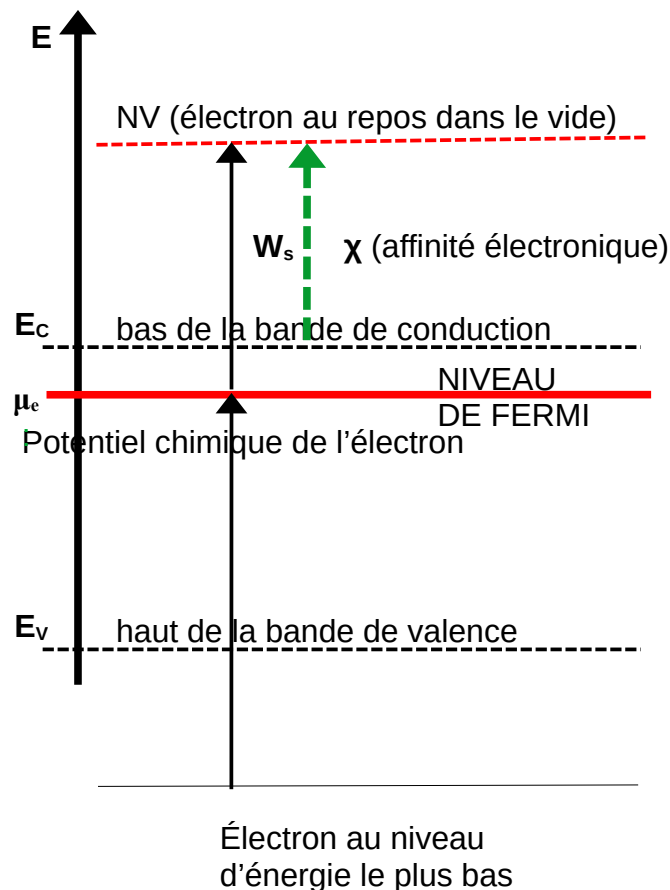
L'ion de l'accepteur se place au niveau accepteur, un peu au-dessus du haut de la bande de valence. À la température ordinaire, le niveau de Fermi d'un semi-conducteur dopé p est en-dessous de celui de la même substance à l'état pur (intrinsèque).

♦ Affinité électronique

Dans le cas d'un semi-conducteur, le travail de sortie Φ_s est défini de la même manière que pour un métal, mais ce n'est pas un paramètre spécifique pour les semi-conducteurs car le niveau de Fermi varie avec le niveau de dopage du semi-conducteur.

Un nouveau paramètre est introduit qui est l'**affinité électronique** χ , celui-ci représente l'énergie nécessaire pour extraire un électron situé en bas de la bande de conduction et l'envoyer jusqu'au niveau du vide NV . C'est une **constante physique du semi-conducteur considéré**.

(Remarque : niveaux d'énergie pour l'électron dans le cas d'un semi-conducteur



*Niveaux d'énergie pour un semi-conducteur
(ici dopé n) au potentiel électrostatique nul*

)

3 Jonctions entre deux matériaux

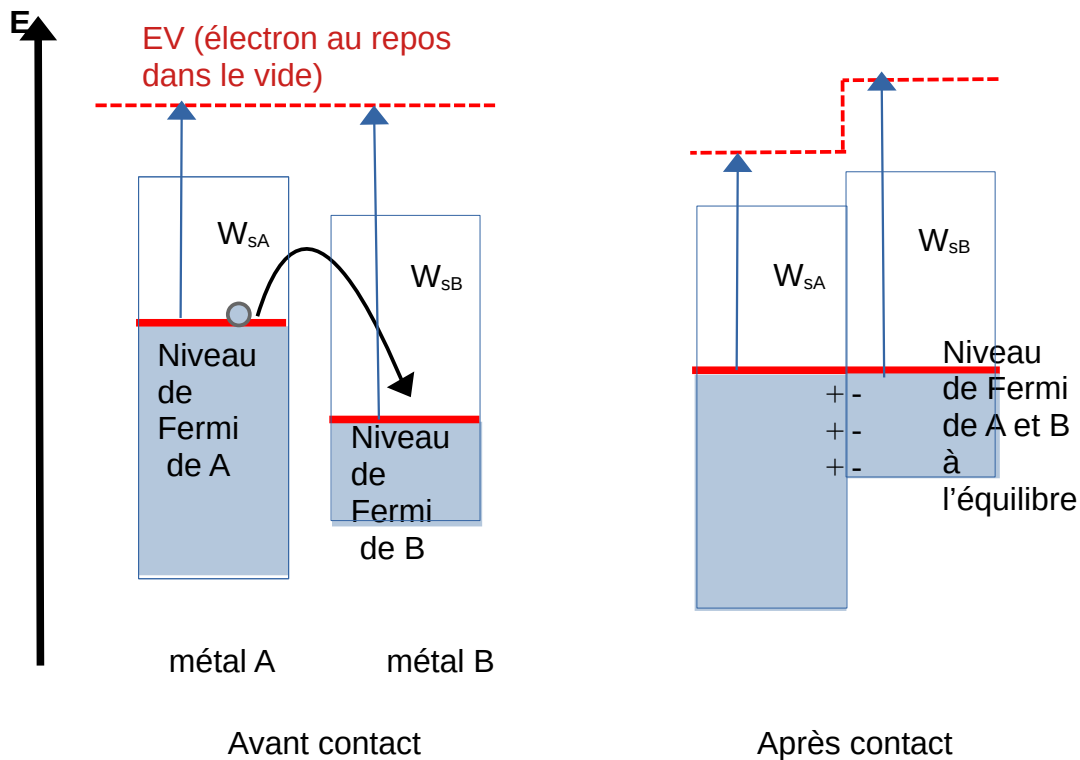
Si les potentiels électrochimiques des électrons des deux régions sont différents, il n’y a pas d’équilibre et des électrons pourront voyager de la région de potentiel électrochimique plus élevé (niveau de Fermi plus haut) vers la région de potentiel électrochimique plus faible. L’équilibre énergétique est assuré par l’égalisation des potentiels électrochimiques c’est-à-dire de leurs niveaux de Fermi. Quelle que soit la nature du matériau (homogène ou non), **le niveau de Fermi est le même partout à l’équilibre thermodynamique**. S’il n’en était pas ainsi, les probabilités de Fermi resteraient inégales dans les deux régions considérées et des électrons passeraient d’une région à l’autre jusqu’à établir cette égalité des niveaux.

Pour comparer deux matériaux, en l’absence de contact, on choisit une référence commune aux deux matériaux pour les niveaux d’énergie: le niveau zéro d’énergie choisi est l’énergie d’un électron de vitesse nulle dans le vide (EV).

Pour deux matériaux en contact à l’équilibre thermodynamique, c’est le niveau de Fermi qui est commun aux deux matériaux.

a) Métal-métal

◆ Équilibre

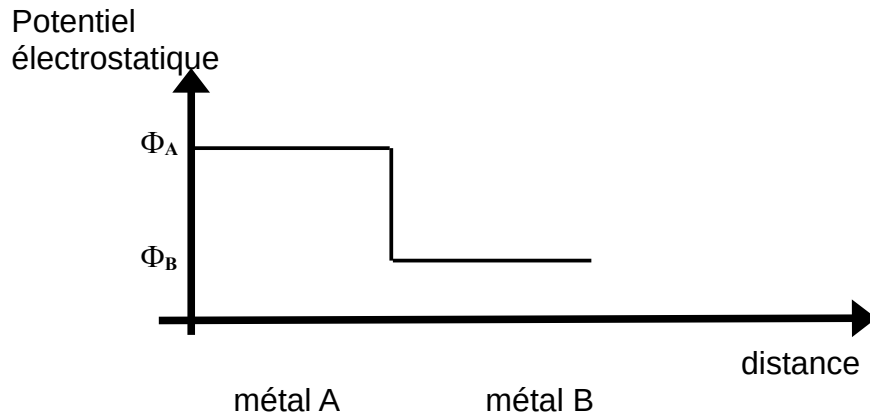


métal A	+	-	métal B
	+	-	
	+	-	

Si il existe dans le métal A des électrons dont les énergies sont plus élevées que les énergies de niveaux vides du métal B, des électrons vont donc passer de A dans B. Le niveau de Fermi de A va diminuer et le niveau de Fermi de B va augmenter.

L’équilibre sera atteint quand le niveau de Fermi des deux métaux sera identique.

Le potentiel électrochimique des électrons est alors le même dans les deux métaux à l’équilibre.



Potential à la jonction à l'équilibre

(Remarque :

Il apparaît une ddp de contact (ddp Volta) $\Delta\Phi$ non mesurable avec un voltmètre habituel (puisque ce voltmètre est sensible à une ddp électrochimique et non pas à une ddp électrostatique seule)..

$$(\mu_e^*)_A = (\mu_e^*)_B$$

$$(\mu_e)_A - e\Phi_A = (\mu_e)_B - e\Phi_B$$

$$\Delta\Phi = \Phi_A - \Phi_B = \frac{(\mu_e)_A - (\mu_e)_B}{e} \text{ ou}$$

$$\Delta\Phi = \Phi_A - \Phi_B = - \frac{(W_S)_A - (W_S)_B}{e}$$

♦ Non-équilibre

On suppose ici qu'un courant électrique passe dans les métaux et à travers la jonction entre eux. Seuls les électrons proches du niveau de Fermi participent à la conduction. Le système n'est plus en équilibre. Certes le potentiel électrochimique des électrons ne varie pas lorsqu'ils passent à travers la jonction d'un métal dans l'autre, mais il n'en est pas de même de leur énergie moyenne, car le nombre d'états quantiques entre E et E+dE est différent pour le métal A et le métal B. Le courant d'énergie transporté par les électrons n'est donc pas conservé à la traversée de la jonction. Il en résulte à la jonction un échange d'énergie réversible: c'est l'**effet Peltier**.

(Un phénomène identique se produit si la jonction est constituée de deux échantillons du même métal, mais à des températures différentes, car l'énergie moyenne des électrons dépend (faiblement) de la température. Dans un conducteur, à température non uniforme, parcouru par un courant, il se produit un dégagement ou une absorption de chaleur, proportionnel au courant, et qui change de sens avec lui ; c'est l'**effet Thomson**).

(Remarque :

Pour obtenir des effets thermoélectroniques plus importants, on utilise des semi-conducteurs. Il n'y aura pas de jonctions métal-métal dans le module Peltier étudié par la suite).

b) *Semi-conducteur de type n et semi-conducteur de type p*

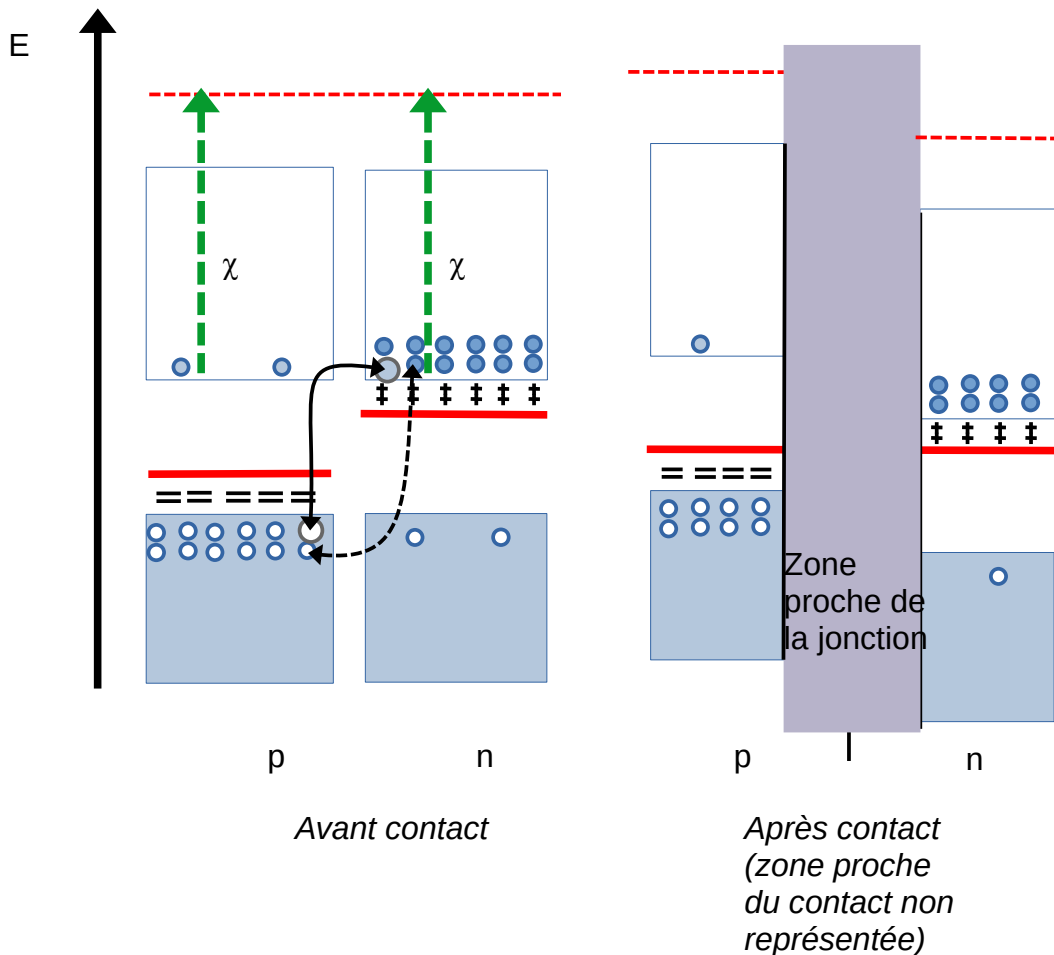
♦ Équilibre

(Remarque

On considère ici, une homojonction entre deux matériaux réalisés à partir du même semi-conducteur de sorte que les bandes de valence et de conduction sont les mêmes).

On considère une jonction isotherme, en l'absence de tout champ extérieur.

Au départ, le niveau de Fermi du semi-conducteur p est en dessous du niveau de Fermi du semi-conducteur n . Lors de la mise en contact de deux semi-conducteurs, il y a recombinaison électrons-trous jusqu'à ce que les niveaux de Fermi (donc les potentiels électrochimiques) soient égaux.



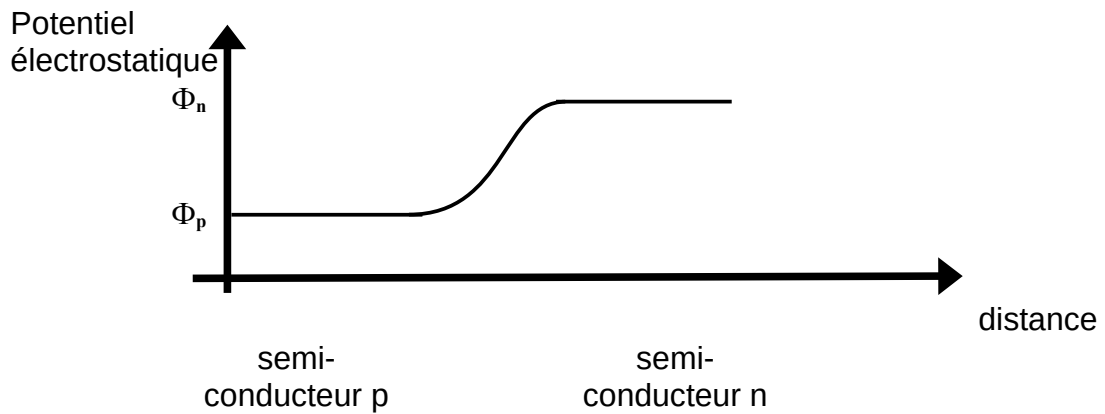
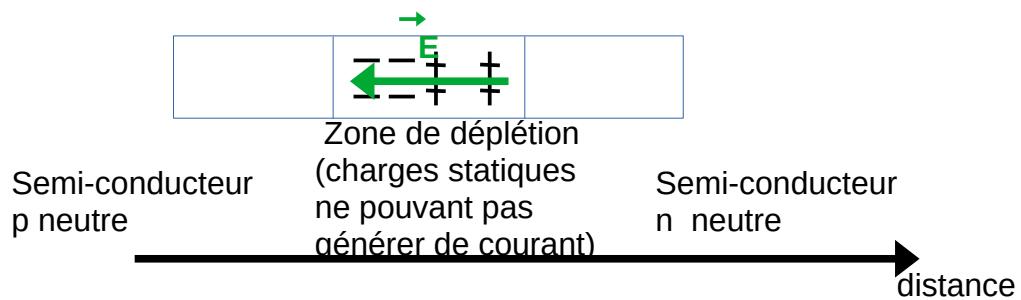
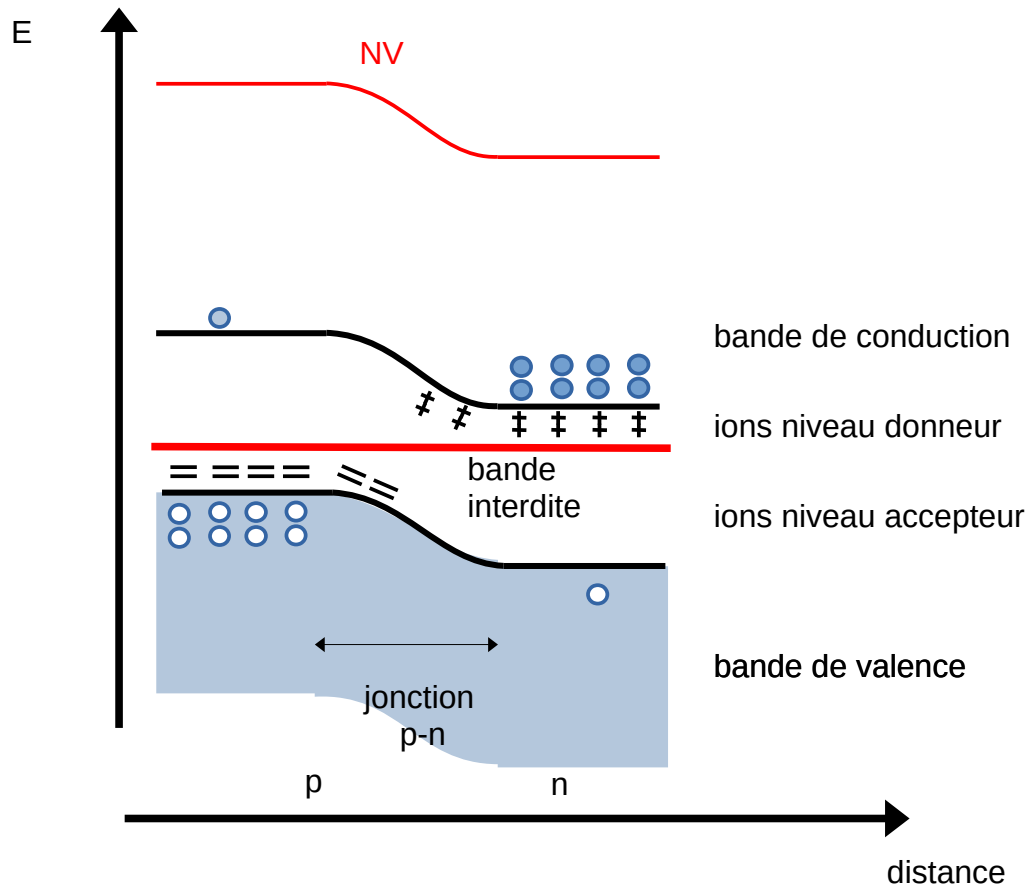
Les électrons, porteurs majoritaires de la région n qui se trouvent au voisinage de la jonction, tendent à diffuser vers la région p formant un courant de diffusion. Quand un électron arrive du côté p , il se recombine avec un trou, et, en disparaissant, il laisse du côté n un atome donneur ionisé positivement non compensé électriquement.

Les trous, porteurs majoritaires de la région p qui se trouvent au voisinage de la jonction tendent à diffuser vers la région n où ils sont peu nombreux, donnant naissance à un courant de diffusion. Quand un trou arrive du côté n , il se recombine avec un électron libre, et, en disparaissant, il laisse du côté p un atome accepteur ionisé négativement non compensé électriquement.

Le bord de la région p va ainsi voir ses trous disparaître progressivement, alors que celui de la région n s'appauvrit en électrons.

La couche de charges négatives coté p et la couche de charges positives coté n , dues à la présence des ions fixes des atomes accepteurs et donneurs, crée **un champ électrique intense dirigé de n vers p** qui finit par empêcher la diffusion et maintient la séparation des trous coté p et des électrons coté n .

Loin de la zone de jonction on retrouve donc la structure initiale des semi-conducteurs n et p . Entre les régions p et n "normales", il reste une zone sans trous ni électrons. Cette **zone de déplétion (zone désertée par recombinaison des porteurs libres)** est composée d'une zone chargée positivement collée à une zone de charge négative.



Schémas simplifiés de la jonction à l'équilibre

À cause de la double couche de charge dans la zone de déplétion, le potentiel électrostatique varie dans la zone de la jonction. Il existe une ddp « interne » associée au champ électrique interne dans la zone de transition.

♦ Non-équilibre

On étudie le comportement de la jonction hors équilibre thermodynamique (soumis à une tension extérieure), Les trous et les électrons se déplacent et génèrent ainsi le courant de conduction.

En polarisation directe (le semi conducteur p au potentiel le plus élevé du générateur et le semi conducteur n au potentiel le moins élevé du générateur) la barrière de potentiel qui existait à l'équilibre est plus faible. Une polarisation directe permet à un flot important de porteurs initialement majoritaires de chaque région peuvent surmonter la barrière et diffuser à travers la zone de transition, donnant naissance à un courant direct allant de la région p à la région n . Le courant passe. Les flots de porteurs initialement minoritaires sont peu affectés.

Dans le cas contraire, en polarisation indirecte, la barrière de potentiel est plus élevée et peut annuler pratiquement le courant de diffusion des porteurs initialement majoritaires qui ne peuvent surmonter la barrière. Il reste un courant inverse dû aux porteurs initialement minoritaires qui dépend essentiellement de la nature du semi-conducteur et de la température. Le courant ne passe quasiment pas.

La jonction p-n a donc un effet redresseur. Elle ne laisse passer le courant que si elle est polarisée dans le sens direct.

(Remarque :

Pour obtenir des effets thermoélectroniques plus importants, on utilise des semi-conducteurs. Dans un module Peltier, il faut que le courant puisse passer dans les deux sens.

En raison des propriétés redresseuses de la jonction p-n, on procède en interposant du métal entre les semi-conducteurs p et n, dans des conditions telles que les effets de redressement aux jonctions disparaissent).

c) **Semi-conducteur et métal**

Dans la structure métal-semi-conducteur, un seul type de porteurs (électrons ou trous) participe de façon importante à la conduction du courant et détermine les conditions de fonctionnement du dispositif.

On s'intéressera ici aux seuls cas de contacts dit « ohmiques » qui ne font pas intervenir de propriétés redresseuses. Il n'existe donc aucune zone dépourvue de porteurs majoritaires dans la structure. Cette dernière va conduire l'électricité dès qu'une tension sera appliquée.

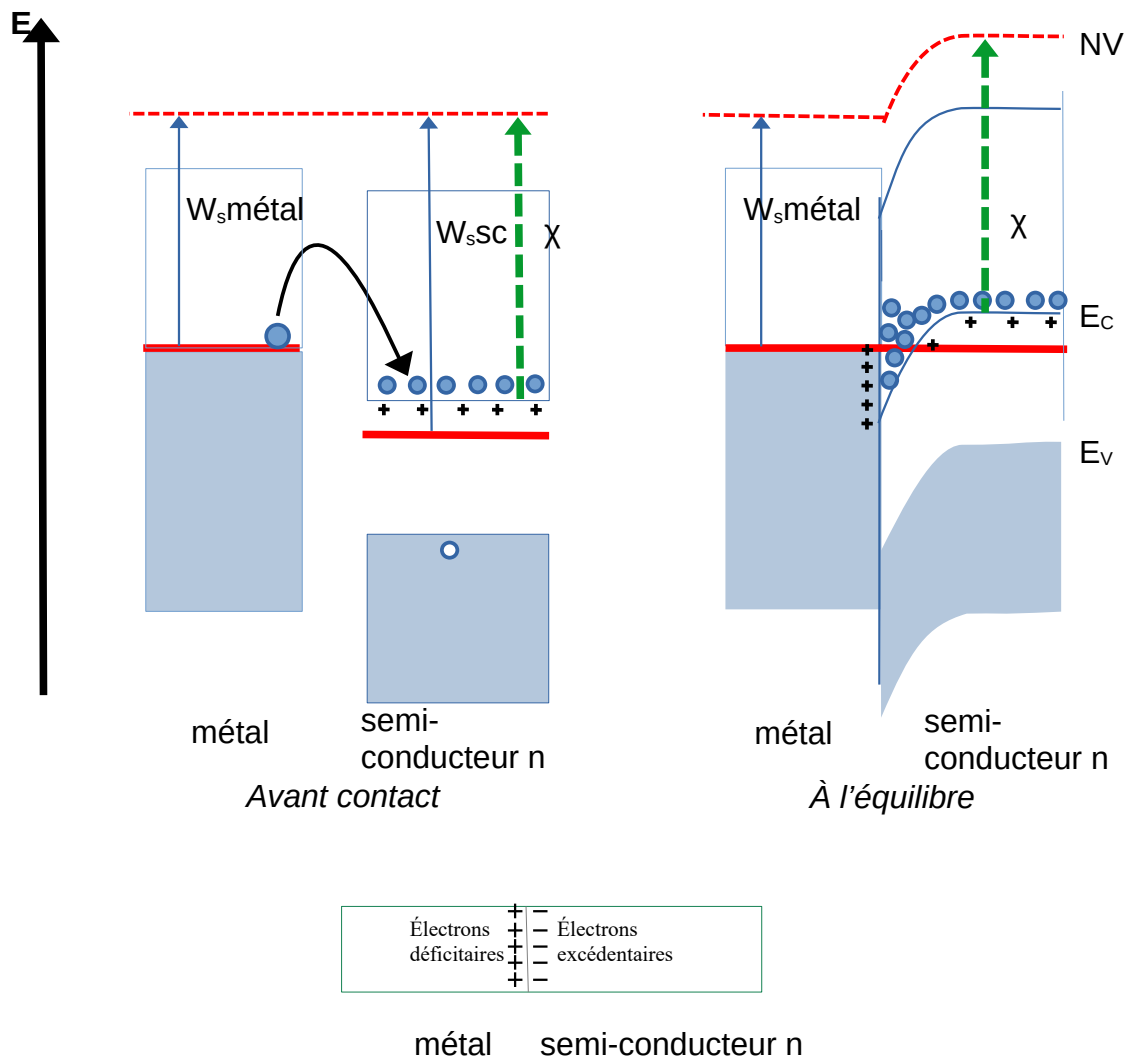
♦ Contact ohmique entre un semi-conducteur de type n et un métal

C'est le cas où **le niveau de Fermi du métal est supérieur à celui du semi-conducteur de type n**. Lorsqu'on met en contact les deux matériaux, les électrons migrent du métal vers le semi-conducteur. Du côté du métal, il apparaît une zone de déficit de porteurs négatifs. Dans le matériau semi-conducteur un excès de porteurs négatifs apparaît. Une zone d'accumulation d'électrons se forme dans le semi-conducteur au voisinage de l'interface jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique et donc un niveau de Fermi constant dans toute la structure.

Le semi-conducteur se charge négativement et le métal positivement mais la zone de charge d'espace est très faible du fait de la très grande concentration électronique dans le métal. L'absence de zone désertée ne limite pas le courant (pas d'effet redresseur).

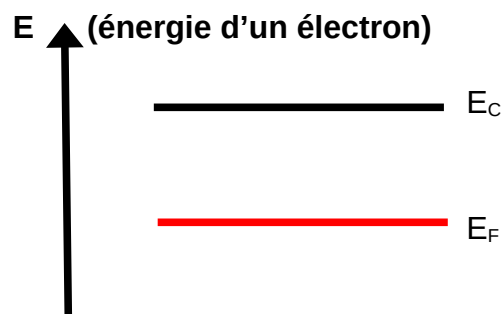
Le champ électrique induit provoque la courbure des bandes d'énergie du semi-conducteur vers le bas.

Il n'existe donc aucune zone dépourvue de porteurs majoritaires dans la structure. Lorsqu'un courant électrique passe à travers la jonction, les électrons passant du métal vers le semi-conducteur n absorbent de l'énergie et les électrons passant du semi-conducteur n au métal émettent de l'énergie (**effet Peltier**).



En résumé, si le courant issu d'un générateur passe par une jonction métal semi-conducteur n.

Lorsque le courant passe du métal au semi conducteur de type n , les électrons passant du semi-conducteur (niveau E_C) au métal (niveau E_F) **émettent de l'énergie**, il y a échauffement du milieu extérieur au niveau de la jonction.



Lorsque le courant passe du semi-conducteur n au métal, les électrons passant du métal (niveau E_F) au semi-conducteur (niveau E_C) **absorbent de l'énergie**, il y a refroidissement du milieu extérieur au niveau de la jonction.

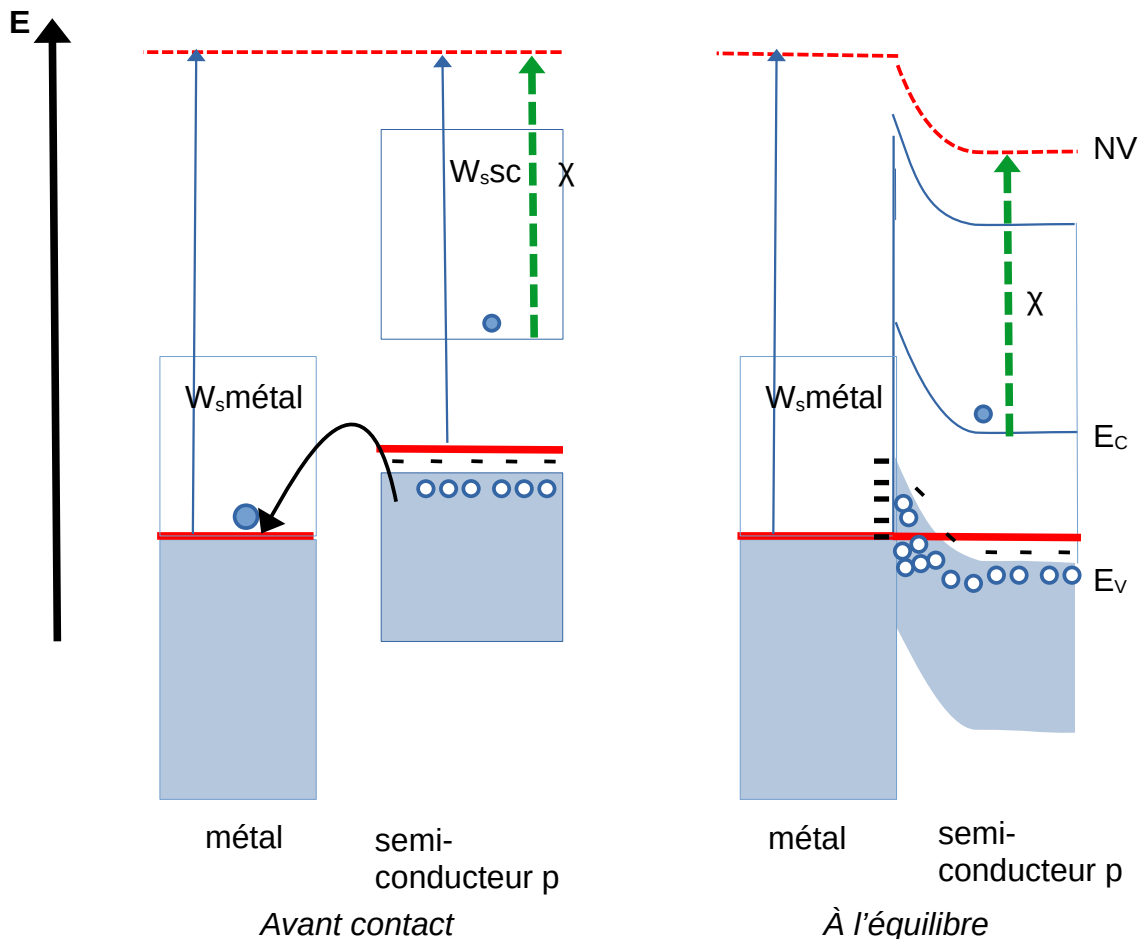
♦ Contact ohmique entre un semi-conducteur de type p et un métal

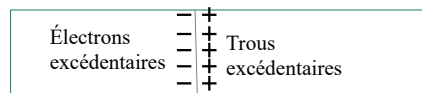
C'est le cas où **le niveau de Fermi du métal est inférieur à celui du semi-conducteur de type p** . Lorsqu'on met en contact les deux matériaux, les électrons de valence du semi-conducteur situés près de l'interface migrent vers le métal en laissant derrière eux des trous dans le semi-conducteur. Une zone d'accumulation de porteurs majoritaires (trous) se forme dans le semi-conducteur au voisinage de l'interface jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique et donc un niveau de Fermi constant dans toute la structure. **Le surplus d'électrons du côté métal se concentre sur une zone très mince car la densité d'états d'énergie disponibles dans le métal est très grande.**

Le semi-conducteur se charge positivement et le métal négativement.

Le champ électrique induit provoque la courbure des bandes d'énergie du semi-conducteur.

Il n'existe donc aucune zone dépourvue de porteurs majoritaires dans la structure. Cette dernière va conduire l'électricité dès qu'une tension sera appliquée. Le contact est ohmique.



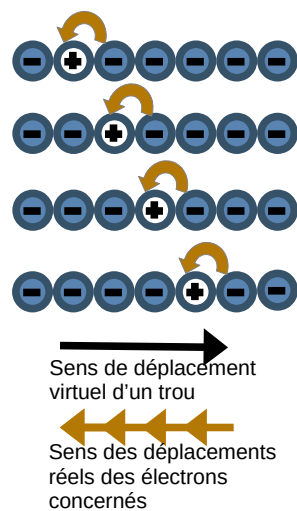


métal semi-conducteur p

(Remarque :

L'énergie associée aux trous dans un semi-conducteur varie en sens inverse par rapport à celle des électrons.

En effet, si on envisage le déplacement (virtuel) d'un trou, celui-ci correspond aux déplacements (réels) d'électrons se déplaçant en sens opposé qui viennent combler successivement ce trou en laissant une nouvelle lacune (trou) dans la bande de valence.

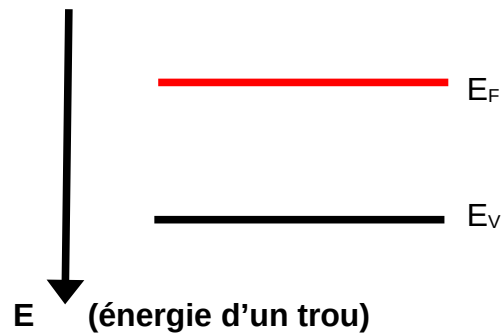


Le mouvement inverse des électrons pour remplir ces trous implique donc une variation inverse de l'énergie des trous par rapport à celle des électrons dans le matériau semi-conducteur.

Par exemple ici, si un électron passe du niveau d'énergie E_V au niveau d'énergie E_F , son énergie augmente alors que si un trou passe du niveau d'énergie E_V au niveau d'énergie E_F , son énergie diminue).

Lorsqu'un courant électrique passe à travers la jonction, les trous passant du semi-conducteur p au métal émettent de l'énergie et les trous passant du métal au semi-conducteur p absorbent de l'énergie (**effet Peltier**).

En résumé, si le courant issu d'un générateur passe par une jonction métal semi-conducteur p .

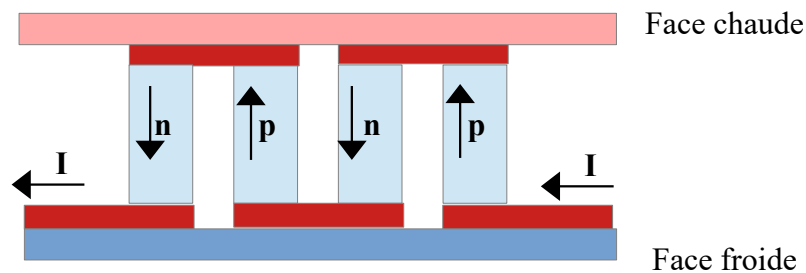


Lorsque le courant passe du semi-conducteur p au métal, les trous passant du semi-conducteur (niveau E_V) au métal (niveau E_F) **émettent** de l'énergie, il y a échauffement du milieu extérieur au niveau de la jonction.

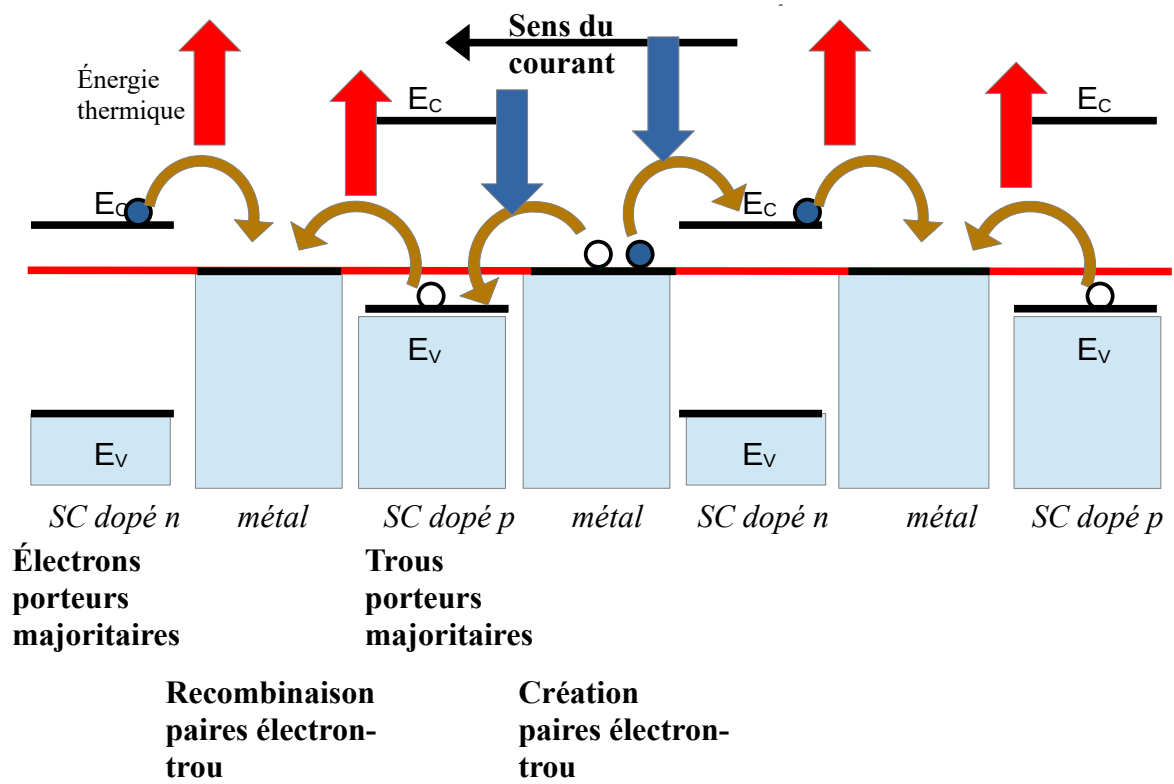
Lorsque le courant passe du métal au semi-conducteur de type p , les trous passant du métal (niveau E_F) au semi-conducteur (niveau E_V) **absorbent** de l'énergie, il y a refroidissement du milieu extérieur au niveau de la jonction.

♦ Module Peltier

Un module Peltier est l'assemblage de deux semi-conducteurs, l'un dopé n et l'autre dopé p , relié par une partie métallique généralement du cuivre. Les semi-conducteurs ne sont donc pas directement en contact.



On schématise ci-dessous (de façon extrêmement simplifiée) le cheminement du courant dû aux porteurs majoritaires. Les flèches rouges correspondent au transfert thermique vers l'extérieur et les flèches bleues au transfert thermique en sens inverse.



(Remarque :

Il faudrait notamment tenir compte de l'inclinaison des bandes due au potentiel électrostatique et au fait qu'un semi-conducteur est soumis à un gradient de température).

V. Problème : réfrigérateur à effet Peltier

Le problème traité ci-dessous est inspiré de :

Concours Centrale-SupÉlec MP Physique-Chimie 2005

Concours E3A PSI Physique-Chimie 2006

Concours École de l'Air PC/PSI Sciences Physiques 2006

(Le Concours Centrale-SupÉlec TSI Physique-Chimie 2014 étudie plutôt un module Seebeck)

Première partie : relations

Dans certaines circonstances expérimentales, le passage d'un courant électrique peut donner lieu à un flux thermique (sans rapport avec l'effet Joule). Une application importante est l'effet Peltier (glacière thermoélectrique à brancher sur la prise allume-cigare d'une voiture, réfrigération de circuit électronique).

On donne les résultats suivants :

α) Lorsqu'un milieu est simultanément le siège de phénomènes de conduction électrique et de conduction thermique, l'entropie créée par unité de temps et de volume de matériau s'écrit :

$\sigma_s = \vec{j}_Q \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) + \vec{j}_E \frac{\vec{E}^*}{T}$ avec $\vec{E}^* = \vec{E} + \frac{1}{F} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e$ (μ_e potentiel chimique local des électrons en M dépend de la nature du conducteur en M et de la température T en M). Les forces thermodynamiques sont $\vec{F}_Q = \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\vec{F}_E = \frac{1}{T} \vec{E}^*$.

β) En utilisant les relations de linéarité, on peut poser :

$$\vec{j}_Q = L_{QQ} \vec{F}_Q + L_{QE} \vec{F}_E$$

$$\vec{j}_E = L_{EQ} \vec{F}_Q + L_{EE} \vec{F}_E$$

γ) On donne la relation d'Onsager : $L_{QE} = L_{EQ}$.

1) On considère un matériau homogène de conductivité thermique λ , de conductivité électrique \mathcal{Y} , de pouvoir thermoélectrique ε (ε est défini, à courant électrique nul, par $\frac{\vec{E}^*}{\text{grad}T} = \varepsilon$). On exprimera les résultats en fonction de λ , \mathcal{Y} , ε et T.

1.a) En se plaçant dans le cas d'un champ de température uniforme, exprimer L_{EE} .

1.b) En se plaçant à courant électrique nul, exprimer L_{EQ} et L_{QQ} .

1.c) Exprimer \vec{j}_Q et \vec{j}_E en fonction des forces thermodynamiques et des coefficients λ , \mathcal{Y} , ε .

2) En déduire la relation : $\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon T \vec{j}_E$.

3) En déduire l'expression du taux volumique de création d'entropie en fonction de λ , \mathcal{Y} , ε , \vec{j}_E et T.

Réponses :

1.a)

La température est uniforme donc $\vec{F}_Q = \vec{0}$ et $\vec{E}^* = \vec{E} + \frac{1}{F} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_e = \vec{E}$ car μ_e est uniforme pour un matériau homogène à température constante.

$$\vec{j}_Q = L_{QE} \vec{F}_E = L_{QE} \frac{\vec{E}}{T}$$

$$\vec{j}_E = L_{QE} \vec{F}_E = L_{EE} \frac{\vec{E}}{T}$$

On a aussi

$$\vec{j}_E = \gamma \vec{E}$$

donc

$$\boxed{L_{EE} = \gamma T}$$

1.b)

Le courant électrique est nul donc :

$$\vec{E}^* = \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}} T \text{ soit}$$

$$\vec{F}_E = \frac{1}{T} \vec{E}^* = \varepsilon \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T}$$

On a aussi :

$$\vec{j}_E = L_{EQ} \vec{F}_Q + L_{EE} \vec{F}_E = \vec{0} \text{ soit :}$$

$$L_{EQ} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{EE} \varepsilon \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T} = \vec{0}$$

$$\frac{L_{EQ}}{L_{EE}} = \varepsilon T$$

$$\boxed{L_{EQ} = L_{QE} = \varepsilon \gamma T^2}$$

On pourra ici, en l'absence de courant électrique, appliquer la loi de Fourier

$$\vec{j}_Q = L_{QQ} \vec{F}_Q + L_{QE} \vec{F}_E$$

$$\vec{j}_Q = L_{QQ} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{QE} \varepsilon \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T}$$

$$-\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T = L_{QQ} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) + \varepsilon^2 \gamma T^2 \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T}$$

$$\boxed{L_{QQ} = \lambda T^2 + \varepsilon^2 \gamma T^3}$$

1.c)

$$\vec{j}_Q = L_{QQ} \vec{F}_Q + L_{QE} \vec{F}_E$$

$$= (\lambda T^2 + \varepsilon^2 \gamma T^3) \vec{F}_Q + (\varepsilon \gamma T^2) \vec{F}_E$$

$$= (\lambda T^2 + \varepsilon^2 \gamma T^3) \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) + (\varepsilon \gamma T^2) \frac{1}{T} \vec{E}^*$$

$$\boxed{\vec{j}_Q = -(\lambda + \varepsilon^2 \gamma T) \overrightarrow{\text{grad}}(T) + (\varepsilon \gamma T) \vec{E}^*}$$

et :

$$\vec{j}_E = L_{EQ} \vec{F}_Q + L_{EE} \vec{F}_E$$

$$= (\varepsilon \gamma T^2) \vec{F}_Q + (\gamma T) \vec{F}_E$$

$$=(\varepsilon \gamma T^2) \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) + (\gamma T) \frac{1}{T} \vec{E}^*$$

$$\boxed{\vec{j}_E = -(\varepsilon \gamma) \overrightarrow{\text{grad}}(T) + (\gamma) \vec{E}^*}$$

2)

$$\begin{aligned} \vec{j}_Q &= -(\lambda + \varepsilon^2 \gamma T) \overrightarrow{\text{grad}}(T) + (\varepsilon \gamma T) \vec{E}^* \\ &= -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \varepsilon^2 \gamma T \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon \gamma T \vec{E}^* \\ &= -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon T (-\varepsilon \gamma \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \gamma \vec{E}^*) \end{aligned}$$

$$\boxed{\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon T \vec{j}_E}$$

3)

On sait que :

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \vec{j}_Q \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) + \vec{j}_E \frac{\vec{E}^*}{T} \\ &= (-\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon T \vec{j}_E) \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) + \vec{j}_E \frac{\vec{E}^*}{T} \end{aligned}$$

De plus, on a :

$$\vec{j}_E = -(\varepsilon \gamma) \overrightarrow{\text{grad}}(T) + (\gamma) \vec{E}^* \quad \text{d'où : } \vec{E}^* = \frac{\vec{j}_E}{\gamma} + \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}}(T)$$

Finalement :

$$\begin{aligned} \sigma_s &= (-\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon T \vec{j}_E) \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) + \vec{j}_E \frac{\vec{E}^*}{T} \\ &= (-\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon T \vec{j}_E) \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\vec{j}_E}{T} \left(\frac{\vec{j}_E}{\gamma} + \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}}(T)\right) \end{aligned}$$

$$\boxed{\sigma_s = \frac{1}{T} \left(\frac{\lambda}{T} (\overrightarrow{\text{grad}}(T))^2 + \frac{(\vec{j}_E)^2}{\gamma} \right)}$$

 ε donc l'effet Peltier n'intervient pas.

Deuxième partie : jonction

On considère une jonction entre deux conducteurs électriques A et B de nature différente, de section Σ . Le régime est stationnaire. Lorsque la jonction est parcourue par un courant électrique, il apparaît au niveau de la jonction, et en l'absence de gradient thermique, un transfert thermique autre que l'effet Joule.

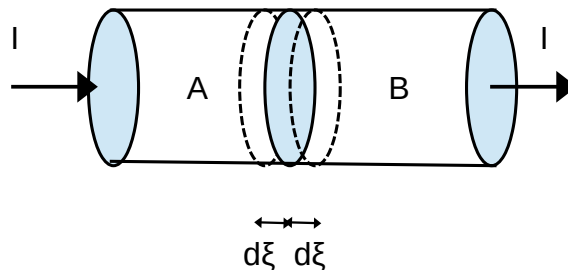
On note ε_A et ε_B les coefficients thermoélectriques des deux conducteurs constituant la jonction. On pourra poser $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A - \varepsilon_B$.

4) On considère un volume élémentaire au niveau de la jonction. Ce volume est constitué de part et d'autre de la surface de séparation entre A et B de deux cylindres de longueur élémentaire $d\xi$ et de section Σ . La température à la jonction est T_{AB} , le volume élémentaire considéré est à la température T_{AB} . Les conducteurs A et B sont parcourus par une intensité I de A vers B, répartie uniformément. On note dR_A et dR_B les résistances des deux cylindres élémentaires et dP_{lat} la puissance élémentaire perdue à travers la surface latérale du volume élémentaire. On suppose le problème unidimensionnel au sein de chaque conducteur.

4a) Faire un bilan d'énergie pour le système.

4b) En déduire que la puissance thermique associée à l'effet Peltier cédée par la jonction est donnée par l'expression : $P_{\text{Peltier}} = T \varepsilon_{AB} I$.

5) Que se passe-t-il lorsqu'on inverse le sens du courant ?



Réponses :

4a)

Bilan d'énergie pendant dt pour le cylindre élémentaire de hauteur $2d\xi$, à pression constante par exemple :

$$d^2 H = \delta^2 Q_{\text{reçue}} + \delta^2 Q_{\text{produite}}$$

$$d^2 H = (j_{Q,A} \Sigma dt - j_{Q,B} \Sigma dt - dP_{lat} dt) + (dR_A I^2 dt + dR_B I^2 dt)$$

En régime stationnaire $d^2 H = 0$.

En l'absence de gradient de température $\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon T \vec{j}_E = \varepsilon T \vec{j}_E$.

Enfin \vec{j}_E est conservé à la traversée de la jonction avec $j_E S = I$.

Finalement :

$$d^2 H = (j_{Q,A} \Sigma dt - j_{Q,B} \Sigma dt - dP_{lat} dt) + (dR_A I^2 dt + dR_B I^2 dt) \text{ devient :}$$

$$0 = \varepsilon_A T_{AB} I dt - \varepsilon_B T_{AB} I dt - dP_{lat} dt + (dR_A + dR_B) I^2 dt$$

$$dP_{lat} = (\varepsilon_A - \varepsilon_B) T_{AB} I + (dR_A + dR_B) I^2$$

$$\boxed{dP_{lat} = \varepsilon_{AB} T_{AB} I + (dR_A + dR_B) I^2}$$

4b)

La puissance perdue par la surface latérale comporte donc deux termes :

-la puissance Joule :

$$dP_{lat, Joule} = (dR_A + dR_B) I^2$$

-la puissance Peltier :

$$dP_{lat, Peltier} = \varepsilon_{AB} T_{AB} I$$

(puissance cédée à l'extérieur par la jonction, le courant va de A vers B)

5)

Si on inverse le sens du courant

$$dP_{lat, Peltier} = \varepsilon_{BA} T_{AB} I$$

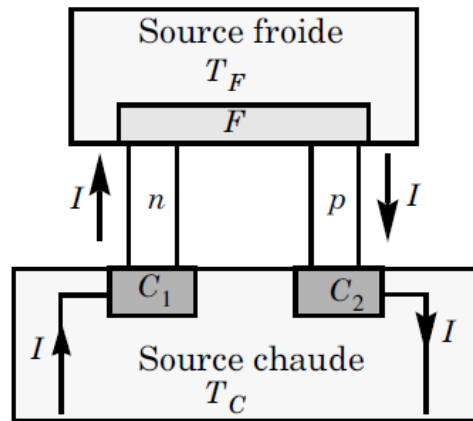
$$dP_{lat, Peltier} = -\varepsilon_{AB} T_{AB} I$$

Le sens du transfert thermique Peltier avec l'extérieur s'inverse.

Cela s'explique par le fait que l'effet Peltier est réversible.

Troisième partie : cas idéal

On considère un « module à effet Peltier » constitué comme suit (voir figure) : deux barreaux cylindriques semi-conducteurs n et p sont reliés d'une part à une source froide de température T_F par l'intermédiaire d'une plaque métallique F (dont la température vaut T_F), et d'autre part à une source chaude de température T_C , par l'intermédiaire de deux conducteurs dénommés C_1 et C_2 .



Les jonctions $n-F$ et $F-p$ sont à la température T_F ; les jonctions C_1-n et $p-C_2$ sont toutes deux à la température T_C . Les parois latérales des deux barreaux semi-conducteurs sont supposées adiabatiques. La section d'un barreau est notée Σ . On suppose le problème unidimensionnel au sein de chaque barreau. L'ensemble est parcouru par un courant électrique I permanent délivré par un générateur. Le fonctionnement est stationnaire.

On note ε_n et ε_p les pouvoirs thermoélectriques des semi-conducteurs n et p . On posera $\varepsilon_{pn} = \varepsilon_p - \varepsilon_n$. On pourra désigner le pouvoir thermoélectrique du métal (F, C_1, C_2) par ε_M .

6) On suppose ici que les seuls phénomènes thermiques à prendre en compte sont les effets Peltier au niveau des différentes jonctions.

6.a) Quelle est la puissance « algébriquement reçue » par la source froide $P_{\text{Peltier, source froide}}$.

Quelle est la puissance « algébriquement reçue » par la source chaude $P_{\text{Peltier, sourcechaude}}$.

Quelle est la puissance fournie par le générateur électrique au module à effet Peltier $P_{\text{générateur}}$.

6.b) On suppose que le dispositif est utilisé en réfrigérateur. Quelle est la condition à vérifier et exprimer l'efficacité du réfrigérateur en fonction des températures. Conclure.

7) On donne les valeurs numériques suivantes :

$$\varepsilon_p = 200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1} ; \quad \varepsilon_n = -190 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1} ; \quad T_F = 273 \text{ K} ; \quad T_C = 293 \text{ K} \quad \text{et} \quad I = 5 \text{ A}$$

Calculer numériquement $P_{\text{Peltier, source froide}}$, $P_{\text{Peltier, sourcechaude}}$ et $P_{\text{générateur}}$.

Calculer l'efficacité du dispositif utilisé en réfrigérateur.

Réponses :

6.a)

-Source froide :

au niveau de la jonction $n-F$, elle reçoit $P_{\text{Peltier, nF}} = (\varepsilon_n - \varepsilon_M) T_F I$

au niveau de la jonction $F-p$, elle reçoit $P_{\text{Peltier}, Fp} = (\varepsilon_M - \varepsilon_p) T_F I$

soit au total :

$$P_{\text{Peltier}, \text{source froide}} = \varepsilon_{np} T_F I$$

-Source chaude :

au niveau de la jonction, $p-C_2$ elle reçoit $P_{\text{Peltier}, pC} = (\varepsilon_p - \varepsilon_M) T_C I$

au niveau de la jonction, C_1-n elle reçoit $P_{\text{Peltier}, Cn} = (\varepsilon_M - \varepsilon_n) T_C I$

soit au total :

$$P_{\text{Peltier}, \text{source chaude}} = \varepsilon_{pn} T_C I$$

-Générateur électrique :

Il fournit la puissance $P_{\text{générateur}}$

$$P_{\text{générateur}} = P_{\text{Peltier}, \text{source froide}} + P_{\text{Peltier}, \text{source chaude}}$$

$$P_{\text{générateur}} = \varepsilon_{pn} (T_C - T_F) I$$

6b)

Dispositif réfrigérateur

La source froide doit perdre de l'énergie

$$P_{\text{Peltier}, \text{source froide}} = \varepsilon_{np} T_F I < 0$$

Il faut donc que :

$$\varepsilon_{pn} = (\varepsilon_p - \varepsilon_n) > 0$$

L'efficacité est définie par :

$$e_f = - \frac{P_{\text{Peltier}, \text{source froide}}}{P_{\text{générateur}}}$$

$$e_f = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

On retrouve l'efficacité maximale de Carnot, ce qui était attendu puisque on n'a tenu compte que de l'effet Peltier qui est réversible.

7)

Applications numériques

$$\varepsilon_{pn} = \varepsilon_p - \varepsilon_n$$

$$\varepsilon_{pn} = 200 \cdot 10^{-6} + 190 \cdot 10^{-6}$$

$$\varepsilon_{pn} = 390 \cdot 10^{-6} \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$P_{\text{Peltier}, \text{source froide}} = -\varepsilon_{pn} T_F I \\ = -390 \cdot 10^{-6} \times 273 \times 5$$

$$P_{\text{Peltier}, \text{source froide}} = -0,532 \text{ W}$$

$$P_{\text{Peltier}, \text{source chaude}} = \varepsilon_{pn} T_C I$$

$$P_{\text{Peltier}, \text{source chaude}} = 390 \cdot 10^{-6} \times 293 \times 5$$

$$P_{\text{Peltier}, \text{source chaude}} = 0,571 \text{ W}$$

$$P_{\text{générateur}} = \varepsilon_{pn} (T_C - T_F) I$$

$$P_{\text{générateur}} = 390 \cdot 10^{-6} \times (293 - 273) \times 5$$

$$P_{\text{générateur}} = 0,039 \text{ W}$$

$$e_f = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

$$e_f = \frac{273}{293 - 273}$$

$$e_f = 13,65$$

Quatrième partie : température dans un barreau semi-conducteur

Dans la suite, on tiendra compte de l'effet Joule et de la conduction thermique dans les barreaux semi-conducteurs.

On note :

λ_n et λ_p les conductivités thermiques, supposées indépendantes de la température, des semi-conducteurs n et p .

γ_n et γ_p leurs conductivités électriques, également indépendantes de la température.

Σ leur section

L leur longueur.

On suppose le problème unidimensionnel au sein de chaque barreau. Le fonctionnement est stationnaire.

8) On considère ici le barreau semi-conducteur de type n . On rappelle que la paroi latérale du barreau est supposée adiabatique. L'axe du barreau est Ox de vecteur unitaire \vec{u}_x .

La jonction C₁-n (température T_C) est située en x=0 et la jonction n-F (température T_F) en x=L .

8.a) On suppose momentanément que les pouvoirs thermoélectriques dépendent de la température.

En effectuant un bilan d'entropie sur une tranche d'épaisseur dx , déterminer l'équation différentielle vérifiée par la température T(x) au sein du barreau.

8.b)) Dans le domaine des températures envisagées, on considère les pouvoirs thermoélectriques indépendants de la température. Déterminer le champ de température T(x) dans le semi-conducteur n .

9) En déduire l'expression de la densité de courant de flux thermique $\vec{j}_Q(x)$ dans le semi-conducteur n .

Réponses :

8. a)

Bilan d'entropie

$$d^2 S = \delta^2 S_{\text{échange}} + \delta^2 S_{\text{créé}}$$

$$= (j_S \Sigma dt)_x - (j_S \Sigma dt)_{x+dx} + \sigma_S \Sigma dx dt$$

$$0 = -\frac{dj_S}{dx} + \sigma_S$$

$$\text{avec } \sigma_S = \frac{1}{T} \left(\frac{\lambda_n}{T} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 + \frac{j_E^2}{\gamma_n} \right) \text{ et } j_S = \frac{j_Q}{T} = -\lambda_n \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} + \varepsilon_n j_E \text{ et } j_E = \frac{I}{\Sigma}$$

$$0 = -\frac{d}{dx} \left(-\lambda_n \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} + \varepsilon_n j_E \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\lambda_n}{T} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 + \frac{(j_E)^2}{\gamma_n} \right)$$

$$0 = -\frac{d}{dx} \left(-\lambda_n \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} + \varepsilon_n \frac{I}{\Sigma} \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\lambda_n}{T} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 + \frac{I^2}{\Sigma^2 \gamma_n} \right)$$

$$0 = \frac{\lambda_n}{T} \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{1}{T} \frac{I^2}{\Sigma^2 \gamma_n} - \frac{d \varepsilon_n}{dx} \frac{I}{\Sigma}$$

finalement :

$$\lambda_n \frac{d^2 T}{dx^2} - T \frac{d \varepsilon_n I}{dx \Sigma} = - \frac{I^2}{\Sigma^2 \gamma_n}$$

8.b)

L'équation différentielle devient

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = - \frac{I^2}{\Sigma^2 \gamma_n \lambda_n}$$

$$\frac{dT}{dx} = - \frac{I^2}{\Sigma^2 \gamma_n \lambda_n} x + A$$

$$T(x) = - \frac{I^2}{\Sigma^2 \gamma_n \lambda_n} \frac{x^2}{2} + Ax + B$$

On utilise les conditions aux limites pour déterminer A et B

en $x=0$:

$$T_C = 0 + 0 + B$$

en $x=L$

$$T_F = - \frac{I^2}{\Sigma^2 \gamma_n \lambda_n} \frac{L^2}{2} + AL + B$$

finalement :

$$T_C - T(x) = - \frac{I^2 L^2}{2 \Sigma^2 \gamma_n \lambda_n} \frac{x}{L} \left(1 - \frac{x}{L}\right) + (T_C - T_F) \frac{x}{L}$$

9)

On a :

$$\vec{j}_Q = -\lambda_n \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \varepsilon_n T \vec{j}_E$$

$$\vec{j}_Q = \left(-\lambda_n \frac{dT}{dx} + \varepsilon_n T \frac{I}{\Sigma}\right) \vec{u}_x$$

$$\text{avec : } - \frac{dT}{dx} = - \frac{I^2 L}{2 \Sigma^2 \gamma_n \lambda_n} \left(1 - 2 \frac{x}{L}\right) + \frac{(T_C - T_F)}{L}$$

$$\vec{j}_Q = \left(- \frac{I^2 L}{2 \Sigma^2 \gamma_n} \left(1 - 2 \frac{x}{L}\right) + \lambda_n \frac{(T_C - T_F)}{L} + \varepsilon_n T \frac{I}{\Sigma}\right) \vec{u}_x$$

Cinquième partie : puissance reçue par la source froide

10) Donner l'expression de la puissance thermique fournie à la source froide par le barreau semi-conducteur n . Identifier chacun des termes et en donner le sens physique.

11) Donner l'expression de la puissance thermique fournie à la source froide par le barreau semi-conducteur p .

12) On étudie la puissance totale $P_{\text{source froide}}$ fournie à la source froide.

12.a) Montrer que $P_{\text{source froide}}$ peut s'écrire $P_{\text{source froide}} = \frac{1}{2} R I^2 + G(T_C - T_F) + \varepsilon_{pn} I T_F$.

12.b) Que représentent les grandeurs R et G ? Commenter.

12.c) On donne les valeurs numériques suivantes :

$$\gamma_n = 7,1 \times 10^4 \Omega^{-1} m^{-1}$$

$$\gamma_p = 8,3 \times 10^4 \Omega^{-1} m^{-1}$$

$$\lambda_n = 1,25 W m^{-1} K^{-1}$$

$$\lambda_p = 1,15 W m^{-1} K^{-1}$$

$$L = 5 mm$$

$$\Sigma = 25 mm^2$$

Calculer R et G . Commenter.

13) Calculer numériquement $P_{\text{source froide}}$ pour $T_C = 293 K$ et $I = 5 A$.

On envisagera les deux cas suivants :

$$T_F = 273 K \text{ et}$$

$$T_F = 253 K$$

Commenter.

Réponses :

10)

La puissance fournie à la source froide par le barreau est obtenue en déterminant le flux de $(\vec{j}_Q)_{x=L}$ à travers la section Σ du barreau.

$$P_{\text{source froide},n} = \left(-\frac{I^2 L}{2 \Sigma^2 \gamma_n} \left(1 - 2 \frac{L}{L} \right) + \lambda_n \frac{(T_C - T_F)}{L} + \varepsilon_n T_F \frac{I}{\Sigma} \right) \times \Sigma$$

$$P_{\text{source froide},n} = \frac{1}{2} \left(\frac{L}{\gamma_n \Sigma} \right) I^2 + \left(\lambda_n \frac{\Sigma}{L} \right) (T_C - T_F) + \varepsilon_n I T_F$$

En posant :

R_n : résistance électrique du barreau

G_n : conductance thermique du barreau

on a obtenu :

$$P_{\text{source froide},n} = \frac{1}{2} R_n I^2 + G_n (T_C - T_F) + \varepsilon_n I T_F$$

L'effet Joule produit dans le barreau est $P_{\text{Joule}} = R_n I^2$. Le barreau étant isolé sur sa surface latérale et en fonctionnement stationnaire, cet effet Joule doit être évacué. La moitié est évacuée dans la source froide au ni-

veau de la jonction $n-F$ et l'autre moitié dans la source chaude au niveau de la jonction $C_1 n$.

Le deuxième terme correspond à la puissance correspondant à la conduction thermique. La source froide reçoit $P_{thermique} = G_n(T_C - T_F)$. Cette puissance provient de la source chaude.

Le troisième terme correspond à la puissance Peltier $P_{Peltier} = \varepsilon_n I T_F$ provenant du barreau au niveau de jonction avec la source froide. Si on considère la puissance Peltier $\varepsilon_M I T_F$ arrivant dans le métal de la source froide au niveau de la jonction, on retrouve que la puissance Peltier émise par la jonction vaut

$$P_{Peltier, jonction} = (\varepsilon_n - \varepsilon_M) I T_F = \varepsilon_{nM} I T_F.$$

11)

On utilise le résultat précédent avec :

$$\lambda_n \rightarrow \lambda_p$$

$$\gamma_n \rightarrow \gamma_p$$

$$\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_p$$

$$I \rightarrow -I$$

$$P_{source\ froide, p} = \frac{1}{2} \left(\frac{L}{\gamma_p \Sigma} \right) I^2 + \left(\lambda_p \frac{\Sigma}{L} \right) (T_C - T_F) - \varepsilon_p I T_F$$

$$P_{source\ froide, p} = \frac{1}{2} R_p I^2 + G_p (T_C - T_F) - \varepsilon_p I T_F$$

12.a)

La puissance totale fournie à la source froide vaut :

$$P_{source\ froide} = P_{source\ froide, n} + P_{source\ froide, p}$$

$$P_{source\ froide} = \frac{1}{2} (R_n + R_p) I^2 + (G_n + G_p) (T_C - T_F) + (\varepsilon_n - \varepsilon_p) I T_F$$

$$P_{source\ froide} = \frac{1}{2} R I^2 + G (T_C - T_F) - \varepsilon_{pn} I T_F$$

12.b)

R désigne la résistance électrique des 2 barres de semi-conducteur en série (parcourues par la même intensité I)

G désigne la conductance thermique 2 barres de semi-conducteur en parallèle (soumises à la même différence de température)

12.c)

$$R = R_n + R_p$$

$$R = \frac{L}{\Sigma} \left(\frac{1}{\gamma_n} + \frac{1}{\gamma_p} \right)$$

$$R = \frac{5 \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-6}} \left(\frac{1}{7,1 \times 10^4} + \frac{1}{8,3 \times 10^4} \right)$$

$$R = 5,23 \times 10^{-3} \Omega$$

$$G = G_n + G_p$$

$$G = \frac{\Sigma}{L} (\lambda_n + \lambda_p)$$

$$G = \frac{25 \times 10^{-6}}{5 \times 10^{-3}} (1,25 + 1,15)$$

$$G = 0,012 \text{ W K}^{-1}$$

Les deux termes $\frac{1}{2}RI^2$ et $G(T_C - T_F)$ sont des termes « parasites » par rapport à l'effet Peltier, dus à l'irréversibilité.

Pour se rapprocher de la réversibilité, on doit donc réduire R au minimum. Il faudra notamment choisir de bons conducteurs électriques et soigner la qualité des jonctions et des soudures des fils d'alimentation pour éviter des résistances électriques supplémentaires.

On a aussi intérêt à diminuer le terme de conduction thermique en choisissant de mauvais conducteurs thermiques et réduisant la différence de température $(T_C - T_F)$.

13)

$$P_{\text{source froide}} = \frac{1}{2}RI^2 + G(T_C - T_F) - \varepsilon_{pn}IT_F$$

$$P_{\text{source froide}} = \frac{1}{2} \times 5,23 \times 10^{-3} \times 5^2 + 0,012 \times (293 - T_F) - 390 \times 10^{-6} \times 5 \times T_F$$

Pour $T_F = 273 \text{ K}$:

$$P_{\text{source froide}, T_F=273 \text{ K}} = 0,065 + 0,240 - 0,532$$

$$P_{\text{source froide}, T_F=273 \text{ K}} = -0,227 \text{ W} < 0$$

Le système fonctionne en réfrigérateur : il prend de l'énergie à la source froide

Pour $T_F = 253 \text{ K}$:

$$P_{\text{source froide}, T_F=253 \text{ K}} = 0,065 + 0,480 - 0,493$$

$$P_{\text{source froide}, T_F=253 \text{ K}} = 0,052 \text{ W} > 0$$

Le système ne fonctionne plus en réfrigérateur puisqu'il fournit de l'énergie à la source froide

Sixième partie : optimisation

- 14) Pour un courant I et une température T_C fixés, déterminer la température minimale $T_{F,min}$ que permet d'atteindre ce réfrigérateur. Application numérique pour $I=5\text{ A}$ et $T_C=293\text{ K}$
- 15) Pour la température T_C fixée, on désigne par I_{opt} la valeur optimale de l'intensité du courant qui permet d'abaisser au maximum T_F . Quelle est la relation que doit vérifier I_{opt} . Donner son expression et sa valeur numérique pour $T_C=293\text{ K}$.
- 16) Déterminer l'expression de T_{opt} la valeur de $T_{F,min}$ pour $I=I_{opt}$ en fonction de R , I_{opt} et ε_{pn} . Application numérique : Calculer T_{opt} pour $T_C=293\text{ K}$.
- 17) Pour cette valeur I_{opt} , on atteint la valeur maximale de $\Delta T=T_C-T_F$ notée ΔT_{max} . Déterminer ΔT_{max} en fonction de R , G , ε_{pn} et T_{opt} . Montrer que $\Delta T_{max}=\frac{1}{2}ZT_{opt}^2$. Donner l'expression de Z en fonction de R , G , ε_{pn} . Le paramètre Z permet d'évaluer la qualité thermoélectrique du matériau utilisé dans la réalisation du couple Peltier. Commenter l'expression de Z .
- 18) A. N. Calculer Z et ΔT_{max} .

Réponses :

14)

On doit avoir :

$$P_{\text{source froide}} = \frac{1}{2}RI^2 + G(T_C - T_F) - \varepsilon_{pn}IT_F < 0$$

$$\left(\frac{1}{2}RI^2 + GT_C\right) - T_F(G + \varepsilon_{pn}I) < 0$$

$$T_F > T_{F,min} = \frac{\left(\frac{1}{2}RI^2 + GT_C\right)}{(G + \varepsilon_{pn}I)}$$

A.N.

$$T_{F,min} = \frac{\left(\frac{1}{2} \times 5,23 \times 10^{-3} \times 5^2 + 0,012 \times 293\right)}{(0,012 + 390 \times 10^{-6} \times 5)}$$

$$T_{F,min} = 256,7\text{ K}$$

15)

Pour obtenir la valeur de $I=I_{opt}$ qui rend cette valeur minimale à T_C fixé, on cherche la valeur de I qui annule la dérivée.

$$T_{F,min}(I) = \frac{\left(\frac{1}{2}RI^2 + GT_C\right)}{(G + \varepsilon_{pn}I)}$$

(Remarque : on obtient bien un minimum puisque $T_{F,min}(I=0)=T_C$ et $T_{F,min}(I=\infty)=\infty$)

$$\frac{dT_{F,\min}}{dI} = \frac{RI}{(G + \varepsilon_{pn} I)} - \frac{\left(\frac{1}{2} R I^2 + G T_C\right)}{(G + \varepsilon_{pn} I)^2} \varepsilon_{pn}$$

I_{opt} vérifie donc l'équation du second degré :

$$RI_{opt} \times (G + \varepsilon_{pn} I_{opt}) = \left(\frac{1}{2} R I_{opt}^2 + G T_C\right) \varepsilon_{pn}$$

Après calculs, on obtient la racine positive :

$$I_{opt} = \frac{G}{\varepsilon_{pn}} \times \left(\sqrt{1 + \frac{2 T_C \varepsilon_{pn}^2}{R G}} - 1 \right)$$

A.N.

$$I_{opt} = \frac{0,012}{390 \times 10^{-6}} \times \left(\sqrt{1 + \frac{2 \times 293 \times (390 \times 10^{-6})^2}{5,23 \times 10^{-3} \times 0,012}} - 1 \right)$$

$$I_{opt} = 17,1 \text{ A}$$

16)

On a vu que :

$$T_{F,\min}(I) = \frac{\left(\frac{1}{2} R I^2 + G T_C\right)}{(G + \varepsilon_{pn} I)}$$

On cherche

$$T_{opt} = T_{F,\min}(I_{opt}) = \frac{\left(\frac{1}{2} R I_{opt}^2 + G T_C\right)}{(G + \varepsilon_{pn} I_{opt})}$$

d'où, en partant de l'équation du second degré donnant I_{opt} , on obtient immédiatement :

$$T_{opt} = \frac{R I_{opt}}{\varepsilon_{pn}}$$

A.N.

$$T_{opt} = \frac{5,23 \times 10^{-3} \times 17,1}{390 \times 10^{-6}}$$

$$T_{opt} = 229,3 \text{ K}$$

17)

On a

$$T_{opt} = \frac{\left(\frac{1}{2} R I_{opt}^2 + G T_C\right)}{(G + \varepsilon_{pn} I_{opt})}$$

donc :

$$T_C = \frac{T_{opt}}{G} (G + \varepsilon_{pn} I_{opt}) - \frac{1}{2} \frac{R}{G} I_{opt}^2$$

$$= \frac{T_{opt}}{G} \left(G + \varepsilon_{pn}^2 \frac{T_{opt}}{R} \right) - \frac{1}{2} \frac{R}{G} T_{opt}^2 \frac{\varepsilon_{pn}^2}{R^2}$$

$$T_C = T_{opt} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{pn}^2}{RG} T_{opt}^2$$

$$\Delta T_{max} = \frac{1}{2} Z T_{opt}^2$$

avec :

$$Z = \frac{\varepsilon_{pn}^2}{RG}$$

Cette expression montre que pour obtenir un écart thermique le plus grand possible, il faut choisir un couple présentant des pertes ohmiques et une conductibilité thermique les plus faibles possibles et un pouvoir thermo-électrique le plus grand possible.

18)

A.N.

$$Z = \frac{(390 \times 10^{-6})^2}{5,23 \times 10^{-3} \times 0,012}$$

$$Z = 2,43 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta T_{max} = \frac{1}{2} \times 2,43 \times 10^{-3} \times 229,3^2$$

$$\Delta T_{max} = 63,7 \text{ K}$$

Septième partie : efficacité du réfrigérateur à effet Peltier

19) Puissances :

19.a) Donner l'expression de la puissance totale fournie à la source chaude.

19.b) En déduire l'expression de la puissance électrique fournie par le générateur au module à effet Peltier. Application numérique pour $T_F=273\text{ K}$, $T_C=293\text{ K}$ et $I=5\text{ A}$

20) Efficacité :

20.a) Que vaut l'efficacité du réfrigérateur à effet Peltier

Quelles sont ici les causes d'irréversibilité dans le fonctionnement du réfrigérateur ?

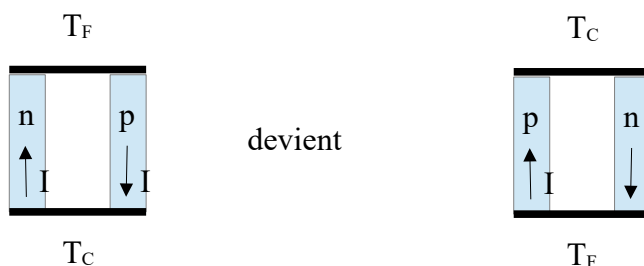
20.b) Montrer que le module à effet Peltier se comporte comme un générateur de tension continue dont on précisera la force électromotrice U ainsi que la résistance interne r ; représenter son schéma électrique équivalent. Calculer U et r .

Réponses :

19.a)

$$P_{\text{source froide}} = \frac{1}{2} R I^2 + G(T_C - T_F) - \varepsilon_{pn} I T_F$$

On peut en déduire $P_{\text{source chaude}}$ par analogie



avec :

$$T_F \rightarrow T_C$$

$$T_C \rightarrow T_F$$

$$n \rightarrow p$$

$$p \rightarrow n$$

$$P_{\text{source chaude}} = \frac{1}{2} R I^2 - G(T_C - T_F) + \varepsilon_{pn} I T_C$$

19.b)

Le générateur électrique fournit la puissance $P_{\text{générateur}}$

$$P_{\text{générateur}} = P_{\text{source froide}} + P_{\text{source chaude}}$$

$$P_{\text{générateur}} = R I^2 + \varepsilon_{pn} (T_C - T_F) I$$

A.N.

$$P_{\text{générateur}} = 5,23 \times 10^{-3} \times 5^2 + 390 \times 10^{-6} \times (293 - 273) \times 5$$

$$P_{\text{générateur}} = 0,170\text{ W}$$

20.a)

L'efficacité du réfrigérateur à effet Peltier est définie par :

$$e_f = - \frac{P_{\text{source froide}}}{P_{\text{générateur}}}$$

$$e_f = - \frac{\frac{1}{2} R I^2 + G(T_C - T_F) - \varepsilon_{pn} I T_F}{R I^2 + \varepsilon_{pn} (T_C - T_F) I}$$

A.N.

$$e_f = - \frac{-0,227}{0,170}$$

$$e_f = 1,34$$

On avait

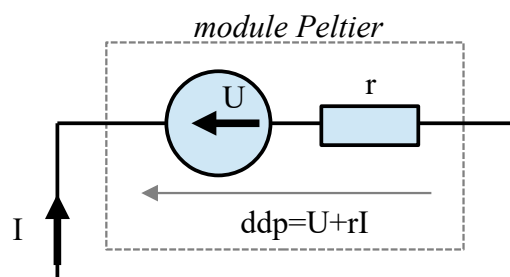
$$e_{f, \text{réversible}} = \frac{T_F}{T_C - T_F} = 13,65$$

Les causes d'irréversibilité sont l'effet joule et la conduction thermique dans les barreaux.

20.b)

La puissance reçue par le module Peltier est égale à la puissance fournie par le générateur extérieur.

$$P_{\text{reçue par le module}} = R I^2 + \varepsilon_{pn} (T_C - T_F) I$$



En convention récepteur :

$$P_{\text{reçue par le module}} = ddp \times I$$

$$P_{\text{reçue par le module}} = r I^2 + U I$$

d'où :

$$r = R = 5,23 \times 10^{-3} \Omega$$

$$U = \varepsilon_{pn} (T_C - T_F) = 7,8 \times 10^{-3} V$$

Huitième partie : assemblage de plusieurs modules

17.a) On souhaite obtenir une puissance de réfrigération de 50 W . Combien faut-il utiliser de modules ?

17.b) Comment qualifier le montage du point de vue électrique ? du point de vue thermique ?

Réponses :

17.a)

Pour un module, la puissance de réfrigération est de $0,227 \text{ W}$. Il faut donc utiliser $\frac{50}{0,227} = 221$ modules.

17.b)

Ces modules (identiques) sont traversés par la même intensité de 5 A , on peut envisager :

un montage en série du point de vue électrique

(un montage en parallèle exigerait de la part du générateur extérieur une intensité énorme).

Ces modules sont soumis à la même différence de température $T_C - T_F$, on a donc :

un montage en parallèle du point de vue thermique