



SYNTHESE DE L'APPROCHE DNLR

Vincent MAGNET

(Relu et corrigé par les membres de l'équipe Cunat)

Février 2004

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée
UMR CNRS 7563

Introduction

“Il faut vulgariser la science sans la rendre vulgaire.”

Camille Flammarion.

L’objectif de ces quelques pages est de présenter très succinctement l’approche DNLR en n’évoquant que le minimum de résultats à connaître. L’exposé se divise en deux chapitres. Le premier expose très brièvement les grandes lignes de la Mécanique Statistique, et aboutit à la formulation très importante de la probabilité d’occurrence d’un état d’énergie donnée. Le second présente les points saillants nécessaires à une compréhension générale de l’approche DNLR.

Je tiens à remercier Yves Meshaka, Jean-François Ganghoffer, Rachid Rahouadj, Lamine Dieng, et Christian Cunat pour leurs commentaires pertinents et leurs corrections.

Tables des Matières

Introduction	iii
I Rappel de mécanique statistique	1
I.1 Introduction	1
I.2 Notion de microétat	3
I.3 Notion de manque d'information	3
I.4 L'équilibre	5
I.5 Hypothèse ergodique	6
I.6 Valeurs moyennes et fluctuations	6
I.7 Fonction de partition d'un système	9
I.8 Lien entre fonction de partition et énergie	11
I.9 Lien entre fonction de partition et pression	12
I.10 Lien entre fonction de partition et potentiel chimique	12
I.11 Lien entre fonction de partition et entropie	12
I.12 Probabilité d'occurrence d'un état d'énergie donnée	13
I.13 Ce qu'il faut retenir	14
II L'essentiel de l'approche DNLR	17
II.1 Axiomatique de Callen	17
II.2 Conséquences des postulats	18
II.3 Hypothèses du DNLR	19
II.4 Variables réduites	21
II.5 Les équations d'évolution	22

II.6	Notion d'état relaxé	22
II.7	Loi cinétique	24
II.8	Modélisation des temps de relaxation	25
II.9	Cas non linéaire	27
II.10	Spectre de relaxation	27
II.11	Exemple de la traction uniaxiale isotherme	31
II.12	Ce qu'il faut retenir	33
	Conclusion	35

Chapitre I

Rappel de mécanique statistique

I.1 Introduction

La matière est constituée de particules dont la taille (de l'ordre de 10^{-10} m) est infiniment petite devant la notre (de l'ordre d'1m). Les positions et les vitesses de ces particules ne peuvent être données simultanément avec une précision infinie. En effet, le **principe d'incertitude d'Heisenberg** stipule que si Δq est l'incertitude de mesure sur la position d'une particule, et si Δp est l'incertitude de mesure sur l'impulsion de cette même particule, alors on a forcément l'inégalité :

$$\Delta q \Delta p \geq h \quad (\text{I.1})$$

où h est la constante de Planck. Pour traduire la position d'une particule, on introduit donc en Mécanique Quantique la notion de fonction d'onde, $\psi(t,x,y,z)$, dont le module au carré représente la probabilité $P(t,x,y,z)$ que la particule soit au point (x,y,z) à l'instant t :

$$P(t,x,y,z) = |\psi(t,x,y,z)|^2 \quad (\text{I.2})$$

Cette fonction d'onde introduit de fait la dualité onde-corpuscule pour le statut de la particule. Elle est la solution d'une équation de propagation appelée **équation de Schrödinger**. Pour une particule de masse m dont l'énergie totale vaut E , plongée dans un champ d'énergie potentielle $V(x,y,z)$, cette équation (en régime stationnaire) prend la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x,y,z) + V(x,y,z) \psi(x,y,z) = E \psi(x,y,z) \quad (\text{I.3})$$

ou \hbar est la constante de Planck réduite, soit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Par exemple, dans un atome d'hydrogène constitué d'un couple électron-proton pour lequel on fait l'hypothèse que le proton est fixe, l'énergie potentielle $V(x,y,z)$ représente l'énergie d'attraction exercée par le proton sur l'électron, et E cette même énergie potentielle augmentée de l'énergie cinétique de l'électron. La résolution de l'équation (I.3), complétée par des conditions aux limites particulières, sous-tend que l'énergie E ne peut prendre que des valeurs discrètes.

Exemple I.1 *En guise d'illustration, considérons une particule contenue dans une boîte cubique, où l'énergie potentielle est supposée nulle :*

$$V = 0 \quad \text{sur le volume défini par : } 0 < x < L, 0 < y < L, 0 < z < L \quad (\text{I.4})$$

L'équation de Schrödinger de cette particule s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad \forall (x,y,z) \in [0;L]^3 \quad (\text{I.5})$$

Une résolution possible est donnée par la technique de la séparation des variables :

$$\psi(x,y,z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) \quad (\text{I.6})$$

La probabilité de trouver la particule en dehors de la boîte est nulle, ce qui mène à la condition aux limites : $\psi(x,y,z) = 0$ en dehors de la boîte, soit $\psi_x(x) = 0$ pour $x = 0$ et $x = L$ et des conditions analogues en y et z . Il vient alors :

$$\psi(x,y,z) = C \sin(n_x \frac{\pi}{L}x) \sin(n_y \frac{\pi}{L}y) \sin(n_z \frac{\pi}{L}z) \quad (\text{I.7})$$

où n_x, n_y, n_z sont des entiers strictement positifs. La probabilité de trouver la particule dans la boîte vaut 1, donc on peut trouver la constante C par la condition de normation :

$$\int_{Boite} P(t,x,y,z)dV = \int_0^L \int_0^L \int_0^L |\psi(x,y,z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (\text{I.8})$$

Il vient alors :

$$\psi(x,y,z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin(n_x \frac{\pi}{L}x) \sin(n_y \frac{\pi}{L}y) \sin(n_z \frac{\pi}{L}z) \quad \forall (x,y,z) \in [0;L]^3 \quad (\text{I.9})$$

$$\psi(x,y,z) = 0 \quad \text{ailleurs} \quad (\text{I.10})$$

En réinjectant cette solution dans l'équation initiale (I.5), nous voyons que l'énergie E est donnée par :

$$E = \frac{\pi\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = E_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{I.11})$$

On peut noter que cette énergie dépend des nombres quantiques n_x, n_y, n_z , de la longueur L de la boîte (ou de manière équivalente, de son volume L^3), et de la masse de la particule :

$$E = E(n_x, n_y, n_z, L^3, m) \quad (\text{I.12})$$

La discrétisation de l'énergie, conséquence de l'équation de Schrödinger, implique la notion de **niveaux d'énergie**. Chaque niveau d'énergie représente la donnée de plusieurs nombres quantiques (entiers ou demi entier) qui définissent de manière unique l'état de la particule. Par exemple, citons les nombres quantiques de l'électron :

- n : nombre quantique principal.
- l : nombre quantique secondaire, lié au moment angulaire orbital.
- m : nombre quantique magnétique, lié à la projection du moment angulaire orbital sur l'axe z .
- s : nombre quantique de spin.
- s_z : nombre quantique de spin, lié à la projection du spin sur l'axe z .

Ainsi, l'électron est entièrement déterminé par la donnée d'un quintuplet (n, l, m, s, s_z) qui définit également son niveau d'énergie. Pour reprendre l'image de l'exemple (I.1), la donnée de trois nombres entiers positifs (n_x, n_y, n_z) définit une valeur de l'énergie : par exemple, le triplet $(n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2)$ correspond au niveau d'énergie $E = 6E_0$. Notons que pour une énergie E donnée, le nombre d'état est a priori différent de 1. Ainsi, le niveau d'énergie $E = 6E_0$ est associé aux 3 états quantiques $(n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1)$, $(n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1)$, $(n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2)$. On appelle **dégénérescence** du niveau d'énergie E le nombre d'état(s) quantique(s) d'énergie E . Ainsi la dégénérescence de l'état $E = 6E_0$ est donc 3. **L'état fondamental** est par définition, l'état d'énergie la plus basse. Sa dégénérescence est notée g_0 . Toujours dans notre exemple, $g_0 = 1$, correspondant à l'unique triplet $(n_x = 1, n_y = 1, n_z = 1)$ d'énergie la plus basse $E = 3E_0$.

I.2 Notion de microétat

Plaçons nous maintenant au coeur de la matière. Considérons donc un système composé d'un nombre N de particules, qui peuvent être des atomes ou des molécules. A notre échelle, il est clair que le nombre N est très grand, de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro $\mathbf{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$. Comme il a été dit précédemment, chaque particule peut être décrite précisément par la donnée de ses nombres quantiques.

On appelle **microétat** du système la donnée des états de toutes les particules dans une configuration donnée. Si les particules sont décrites par n nombres quantiques, il faut donc $n \times N$ nombres pour définir un microétat. Pour une énergie E donnée, le système peut prendre plusieurs configurations internes, et on note $\Omega(E)$ le nombre de microétats accessibles par le système pour une énergie totale E .

I.3 Notion de manque d'information

Pour un système composé de N particules, définissons une fonction I appelée **manque d'information**. Cette fonction, comme son nom l'indique, est censée traduire le degré d'ignorance sur l'état d'un système. Essayons de la construire très intuitivement sur un exemple. Soit un ensemble de N boites vides, et un objet caché dans une des N boites (choisie au hasard, toutes les boites étant équiprobables). Alors :

- Si le nombre de boites M devient plus grand, soit $M > N$, on comprend que l'on sait "encore moins" dans quelle boite se trouve l'objet. Ainsi on peut écrire :

$$I(M) > I(N) \quad \forall \quad M > N \quad (\text{I.13})$$

- Si le nombre de boite vaut 1, alors on sait pertinemment que l'objet se trouve dans la boite. Ainsi, le manque d'information est nul soit :

$$I(1) = 0 \quad (\text{I.14})$$

- Si chaque boite est divisée en M compartiments, l'information manquante est bien entendu $I(MN)$. Mais, il est intéressant de noter que, pour trouver l'objet, on peut opérer

en deux étapes: trouver d'abord la boîte parmi les N , puis trouver le compartiment parmi les M . Il semble raisonnable de poser :

$$I(MN) = I(M) + I(N) \quad (\text{I.15})$$

La combinaison des équations (I.13), (I.14), (I.15) conduit à la forme :

$$I(N) = C \log N \quad (\text{I.16})$$

$$C > 0 \quad (\text{I.17})$$

On peut montrer ([Ngo1]), par une démarche strictement analogue, que la généralisation de l'équation (I.16) au cas où les N boîtes ne sont plus équiprobables devient :

$$I(N) = -C \sum_{i=1}^N P_i \log P_i \quad (\text{I.18})$$

$$C > 0 \quad (\text{I.19})$$

où P_i est la probabilité que l'objet se trouve dans la boîte i . On peut noter que si toutes les boîtes sont équiprobables, alors :

$$P_i = \frac{1}{N} \quad (\text{I.20})$$

et on retrouve la formule (I.16). Pour un système réel composé de N particules (atomes ou molécules), on définit **l'entropie d'information de Shannon** par :

$$S(N) = -k \sum_{i=1}^{\Omega(E)} P_i \log P_i \quad (\text{I.21})$$

(la somme opérant sur tous les microétats i accessibles par le système, soit $i = 1.. \Omega(E)$), où P_i est la probabilité que le système soit dans le microétat i , et k la constante de Boltzmann. Cette entropie d'information mesure donc le degré d'ignorance que l'on a sur le système. Les microétats dépendent bien sûr de l'énergie totale E des N particules, et du volume V qu'elles occupent (pour s'en convaincre, remarquons que dans l'exemple (I.1), les niveaux d'énergies dépendent de L , largeur de la boîte). Ainsi, on retiendra :

$$S = S(E, V, N) \quad (\text{I.22})$$

Il est intéressant de noter que la définition formelle du concept d'entropie (équation (I.21)) à partir de la théorie de l'information conduit à une grandeur additive présentant une dépendance avec les mêmes grandeurs additives que la forme macroscopique issue de la thermodynamique. En effet, l'inversion de la relation fondamentale d'Euler (relation que nous évoquerons plus en détail dans la suite) :

$$E(S, V, N) = T(S, V, N)S - P(S, V, N)V + \mu(S, V, N)N \quad (\text{I.23})$$

(où T est la température, P la pression, μ le potentiel chimique), mène à la relation fondamentale en représentation entropique :

$$S(E, V, N) = \frac{1}{T}(E, V, N)E + \frac{P}{T}(E, V, N)V - \frac{\mu}{T}(S, V, N)N \quad (\text{I.24})$$

C'est finalement le rapprochement des écritures (I.22) et (I.24) qui lie l'approche phénoménologique à l'approche statistique.

I.4 L'équilibre

Un calcul intéressant consiste à chercher la distribution des probabilités P_i telles que l'entropie S soit maximale. Bien entendu, ces probabilités sont assujetties à la condition de normalisation :

$$\sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n = 1 \quad (\text{I.25})$$

où, rappelons le, $\Omega(E)$ est le nombre de microétats auxquels peut accéder le système. Il faut donc maximiser S sous la contrainte (I.25). Pour y parvenir, on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Cette méthode consiste à chercher le maximum de la fonction :

$$F(P_i, \lambda) = S - \lambda \left(\sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n - 1 \right) = -k \sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n \log P_n - \lambda \left(\sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n - 1 \right) \quad (\text{I.26})$$

Soit :

$$\frac{\partial F}{\partial P_i} = -k \log P_i - k - \lambda = 0 \quad \forall i = 1.. \Omega(E) \quad (\text{I.27})$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n - 1 = 0 \quad (\text{I.28})$$

Il vient :

$$P_i = \exp\left(-\frac{k + \lambda}{k}\right) \quad (\text{I.29})$$

Et :

$$\sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n - 1 = 0 = \sum_{n=1}^{\Omega(E)} \exp\left(-\frac{k + \lambda}{k}\right) - 1 = \Omega(E) \exp\left(-\frac{k + \lambda}{k}\right) - 1 = 0 \quad (\text{I.30})$$

D'où :

$$P_i = \frac{1}{\Omega(E)} \quad \forall i = 1.. \Omega(E) \quad (\text{I.31})$$

On admet que l'extremum calculé est un maximum (ceci est dû au fait que $k > 0$). Ainsi, nous avons montré que **l'entropie d'information est maximale si tous les microétats accessibles par le système sont équiprobables**. On dit alors que le système est **à l'équilibre**. Ce résultat constitue le premier postulat de la Mécanique Statistique. On définit **l'entropie de Boltzmann** du système par la valeur de l'entropie statistique à l'équilibre, soit :

$$S(E) = k \log \Omega(E) \quad (\text{I.32})$$

On définit également la **température thermodynamique** du système par l'équation :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (\text{I.33})$$

les indices V, N signifiant que les grandeurs V et N doivent être constantes lors de la dérivation. Tant que le système est à l'équilibre, cette température coïncide avec la température dite thermométrique, c'est à dire celle mesurée par un thermomètre.

I.5 Hypothèse ergodique

Dans la matière, les particules s'entrechoquent de manière aléatoire. Cette agitation fait que, au cours du temps, la matière passe spontanément de certains microétats à d'autres. Si on observe un système à l'équilibre pendant un temps très long, on doit trouver que le temps passé dans chacun des microétats est le même pour tous (c'est ce que nous avons montré dans la section précédente). Pour effectuer des calculs en Mécanique Statistique, on fait l'hypothèse qu'au lieu de considérer un seul système et de suivre son évolution dans le temps, on peut considérer un ensemble de systèmes à un instant donné.

Exemple I.2 Soit un dé à 6 faces équiprobables. Considérons une suite de N lancers effectués toutes les $\Delta t = 10$ secondes, et notons X la variable aléatoire "résultat du lancer" :

$t = i\Delta t$	10	20	30	40	50	...	N
$X(i\Delta t)$	4	2	1	5	1	...	6

Considérons maintenant l'expérience qui consiste à lancer N dés d'un seul coup, à un instant donné, et notons X_i la variable aléatoire "résultat du $i^{\text{ème}}$ dé" :

numéro du dé	1	2	3	4	...	N
X_i	4	2	1	5	...	2

Il est clair que pour N grand, les résultats des deux expériences seront quasiment identiques : $X(i\Delta t) = X_i \quad \forall \quad i = 1..N$.

Pour les systèmes macroscopiques, nous avons vu que le nombre de particules est de l'ordre du nombre d'Avogadro, très grand devant l'unité. L'approximation faite dans l'exemple (I.2) est donc raisonnable. Le second postulat de la Mécanique Statistique s'énonce donc : **La moyenne dans le temps d'une grandeur est égale à la moyenne de cette grandeur prise sur un ensemble de systèmes à un instant donné.**

I.6 Valeurs moyennes et fluctuations

Comme un système accède, au cours du temps, à différents microétats, les grandeurs physiques associées sont susceptibles de varier. Ces variations sont appelées **fluctuations**. On définit la **valeur moyenne** $\langle X \rangle$ d'une grandeur X_i (associé à un microétat i) la moyenne temporelle de cette grandeur. D'après le paragraphe précédent, cette moyenne correspond à celle calculée sur tous les microétats accessibles au système :

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega(E)} P_i X_i \tag{I.34}$$

On peut montrer que pour un système comportant un grand nombre de particules, l'ordre de grandeur de la variation relative d'une propriété thermodynamique X (comme la pression, la température) est très petite. Pour illustrer simplement ce propos, considérons un réseau linéaire de N fermions, chacun étant supposé complètement décrit par un seul nombre quantique : le nombre quantique de spin s_z , dont les deux valeurs possibles (supposées équiprobables)

sont $+1/2$ et $-1/2$. Un microétat possible de ce système est donc donné par une suite de N valeurs $+1/2$ et $-1/2$:

1	2	3	N-2	N-1	N
$+1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$+1/2$	$-1/2$	$+1/2$

(I.35)

On définit le spin total S_z comme étant la somme de tous les spins :

$$S_z = \sum_{i=1}^N s_z \tag{I.36}$$

Calculons la distribution de probabilité du spin total dans le cas $N = 4$. L'ensemble des $2^N = 16$ cas possibles est donné par le tableau suivant, où les valeurs $+1/2$ et $-1/2$ ont été notées $+$ et $-$:

cas n°1 (+ + + +)	cas n°5 (- + + +)	cas n°9 (+ + - -)	cas n°13 (- + - -)
cas n°2 (+ + + -)	cas n°6 (- - + +)	cas n°10 (+ - + -)	cas n°14 (- - + -)
cas n°3 (+ + - +)	cas n°7 (- + - +)	cas n°11 (+ - - +)	cas n°15 (- - - +)
cas n°4 (+ - + +)	cas n°8 (- + + -)	cas n°12 (+ - - -)	cas n°16 (- - - -)

(I.37)

Le spin total prend donc les valeurs :

Valeur de S_z	Cas associés	Nombre de réalisations possibles
-2	16	1
-1	12, 13, 14, 15	4
0	6, 7, 8, 9, 10, 11	6
1	2, 3, 4, 5	4
2	1	1

(I.38)

En divisant le nombre de réalisations possibles par le nombre total d'états accessibles par le système (ici 16), on obtient les probabilités d'occurrence pour toutes les valeurs du spin total :

Valeur du spin	Probabilité
-2	$\frac{1}{16}$
-1	$\frac{1}{4}$
0	$\frac{3}{8}$
1	$\frac{1}{4}$
2	$\frac{1}{16}$

(I.39)

Ces valeurs ont été reportées sur le graphique de la figure (I.1).

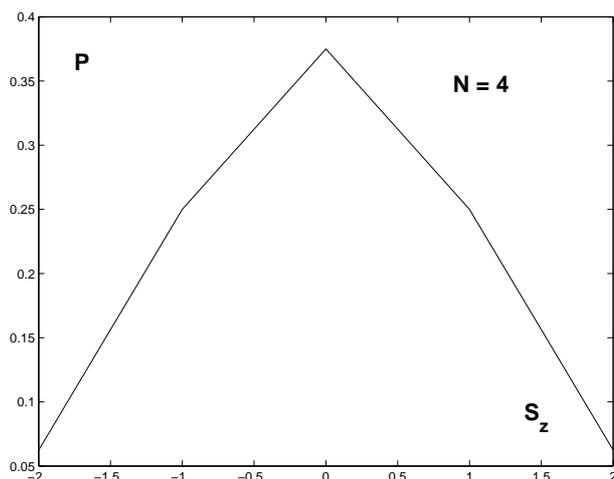


FIG. I.1 – Distribution de probabilité pour les différentes valeurs du spin total pour $N = 4$

De manière générale, si n_+ et n_- désignent respectivement le nombre de particules ayant un spin positif et négatif, alors la probabilité d’avoir n_+ spins positifs (ou n_- spins négatifs) s’écrit :

$$P(n_+) = P(n_-) = C_N^{n_+} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (\text{I.40})$$

La valeur correspondante du spin total est :

$$S_z = \frac{n_+}{2} - \frac{n_-}{2} = \frac{n_+}{2} - \frac{(N - n_+)}{2} \quad (\text{I.41})$$

Lorsque le nombre de particules N augmente, il est intéressant de noter que la courbe de la figure (I.1)), représentation des équations (I.40) et (I.41) lorsque n_+ décrit l’intervalle $1..N$, reste centrée autour de la valeur moyenne (ici 0) mais devient de plus en plus “piquée”. La figure (I.2) montre par exemple la distribution de probabilité du spin total pour 500 particules.

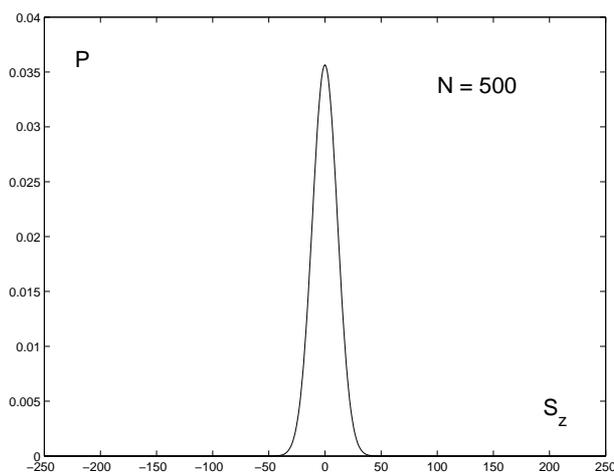


FIG. I.2 – Distribution de probabilité pour les différentes valeurs du spin total pour $N = 500$

La probabilité $P(n_+)$ que n_+ particules ait un spin positif, donnée par l'équation (I.40), décrit une courbe analogue à celle de la figure (I.2), tracée dans la figure (I.3).

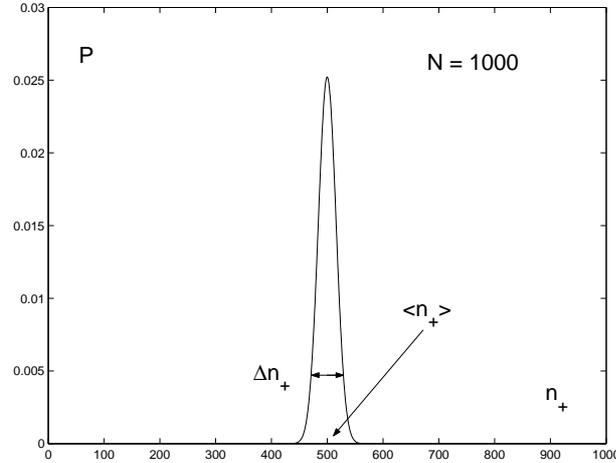


FIG. I.3 – Distribution de probabilité des microétats pour $N = 500$

L'espérance et la variance de n_+ sont données par les expressions usuelles d'une distribution binômiale ([Rie1]) :

$$\langle n_+ \rangle = \frac{N}{2} \quad \text{et} \quad (\Delta n_+)^2 = \frac{N}{4} \quad (\text{I.42})$$

La dispersion relative s'écrit donc :

$$\frac{\Delta n_+}{\langle n_+ \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{I.43})$$

Pour N de l'ordre du nombre d'Avogadro $\mathbf{N} = 6.02 \cdot 10^{23}$, nous avons :

$$\frac{\Delta n_+}{\langle n_+ \rangle} \approx 10^{-12} \quad (\text{I.44})$$

Nous voyons sur cet exemple que, dans l'ensemble des microétats accessibles par un système, seule une infime partie a une probabilité non négligeable d'apparaître au cours du temps. Les grandeurs macroscopiques moyennes, définies par l'équation (I.34), sont donc elles aussi extrêmement concentrées autour de leur valeur la plus probable. On pourra retenir, pour une grandeur macroscopique X de moyenne $\langle X \rangle$, de variation ΔX , et de distribution de probabilité quelconque, le même ordre de grandeur que dans l'équation (I.44), soit :

$$\frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \approx 10^{-12} \quad (\text{I.45})$$

Par abus de notations, on notera parfois E la valeur moyenne de l'énergie $\langle E \rangle$, P la valeur moyenne de la pression $\langle P \rangle$, etc...

I.7 Fonction de partition d'un système

Considérons maintenant un système dont on suppose l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ connue. A l'équilibre, nous avons vu que son entropie d'information doit être maximale, compte tenu

des deux contraintes retenues dans cet exposé :

- Normalisation des probabilités :

$$\sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n = 1 \quad (\text{I.46})$$

- Définition de la valeur moyenne de l'énergie, compte tenu de la probabilité P_i et de l'énergie E_i du microétat i :

$$\sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n E_n = \langle E \rangle \quad (\text{I.47})$$

Comme précédemment, calculons l'extremum de l'entropie d'information, toujours avec la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Cherchons donc le maximum de la fonction :

$$F(P_i, \lambda_1, \lambda_2) = -k \sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n \log P_n - \lambda_1 \left(\sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n E_n - \langle E \rangle \right) \quad (\text{I.48})$$

La condition d'extremum est clairement donnée par les conditions :

$$\frac{\partial F}{\partial P_i} = 0 \quad \forall \quad i = 1..N \quad (\text{I.49})$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_1} = 0 \quad (\text{I.50})$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_2} = 0 \quad (\text{I.51})$$

Le calcul (analogue à celui de la section (I.4)) mène, à :

$$-k \log P_i - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_i = 0 \quad (\text{I.52})$$

$$\sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n = 1 \quad (\text{I.53})$$

$$\sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n E_n = \langle E \rangle \quad (\text{I.54})$$

L'équation (I.52) permet d'écrire :

$$P_i = \exp\left(-1 - \frac{\lambda_1}{k}\right) \exp\left(-\frac{\lambda_2}{k} E_i\right) \quad (\text{I.55})$$

Compte tenu de (I.53), il vient :

$$\exp\left(-1 - \frac{\lambda_1}{k}\right) = \frac{1}{\sum_{n=1}^{\Omega(E)} \exp\left(-\frac{\lambda_2}{k} E_n\right)} \quad (\text{I.56})$$

d'où :

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\lambda_2}{k} E_i\right) \quad (\text{I.57})$$

avec :

$$Z = \sum_{i=n}^{\Omega(E)} \exp\left(-\frac{\lambda_2}{k} E_n\right) \quad (\text{I.58})$$

Le multiplicateur de Lagrange λ_2 s'obtient par le calcul de l'entropie d'information de Shannon :

$$S = -k \sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n \log P_n = k(\log Z + \frac{\lambda_2}{k} \sum_{n=1}^{\Omega(E)} P_n E_n) = k(\log Z + \frac{\lambda_2}{k} \langle E \rangle) \quad (\text{I.59})$$

Comme cette entropie d'information est maximale (c'est le but de notre calcul), elle peut être identifiée à l'entropie de Boltzmann. L'équation (I.59), associée à la définition (I.33) de la température thermodynamique conduit à l'égalité :

$$\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} = \frac{1}{T} = \lambda_2 \quad (\text{I.60})$$

Finalement, on pourra donc retenir :

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (\text{I.61})$$

avec :

$$Z = \sum_{n=1}^{\Omega(E)} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (\text{I.62})$$

La distribution de probabilités de l'équation (I.61) est appelée **distribution de Gibbs**. Par définition, Z est appelée **fonction de partition du système, ou somme d'états**. Elle joue un rôle très important car nous allons voir que toutes les grandeurs thermodynamiques macroscopiques sont reliée à elle. Notons que cette fonction de partition dépend de la température T , du nombre de particules N , et des niveaux d'énergies E_i qui eux mêmes dépendent du volume et du nombre de particules N . On retiendra donc :

$$Z = Z(T, V, N) \quad (\text{I.63})$$

I.8 Lien entre fonction de partition et énergie

Par exemple, montrons le lien entre l'énergie moyenne et la fonction de partition. Nous avons :

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega(E)} P_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{\Omega(E)} E_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (\text{I.64})$$

Or, il est intéressant de remarquer que :

$$\sum_{i=1}^{\Omega(E)} E_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) = -k \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \sum_{i=1}^{\Omega(E)} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) = -k \frac{\partial Z}{\partial \frac{1}{T}} \quad (\text{I.65})$$

Ainsi nous avons :

$$\langle E \rangle = -k \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \frac{1}{T}} = -k \frac{\partial \log Z}{\partial \frac{1}{T}} \quad (\text{I.66})$$

Soit :

$$\langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T} \quad (\text{I.67})$$

I.9 Lien entre fonction de partition et pression

De manière équivalente, en définissant la pression élémentaire Π_i du microétat i par :

$$\Pi_i = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (\text{I.68})$$

La pression moyenne est là encore donnée par la formule :

$$\langle P \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega(E)} P_i \Pi_i = -\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{\Omega(E)} \frac{\partial E_i}{\partial V} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) = \frac{kT}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_{i=1}^{\Omega(E)} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} \quad (\text{I.69})$$

Soit :

$$\langle P \rangle = kT \frac{\partial \log Z}{\partial V} \quad (\text{I.70})$$

I.10 Lien entre fonction de partition et potentiel chimique

Comme précédemment, on définit le potentiel chimique μ_i du microétat i par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial N}\right)_{V,T} \quad (\text{I.71})$$

Le potentiel chimique moyen est donné par la formule :

$$\langle \mu \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega(E)} P_i \mu_i = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{\Omega(E)} \frac{\partial E_i}{\partial N} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) = -\frac{kT}{Z} \frac{\partial}{\partial N} \sum_{i=1}^{\Omega(E)} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) = -\frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial N} \quad (\text{I.72})$$

Soit :

$$\langle \mu \rangle = -kT \frac{\partial \log Z}{\partial N} \quad (\text{I.73})$$

I.11 Lien entre fonction de partition et entropie

La différentielle totale de $\log Z$ s'écrit :

$$d \log Z = \frac{\partial \log Z}{\partial T} dT + \frac{\partial \log Z}{\partial V} dV + \frac{\partial \log Z}{\partial N} dN \quad (\text{I.74})$$

Soit, compte tenu des équations (I.67), (I.70), et (I.73) peut se réécrire :

$$d \log Z = \frac{\langle E \rangle}{kT^2} dT + \frac{\langle P \rangle}{kT} dV - \frac{\langle \mu \rangle}{kT} dN = -\langle E \rangle d\left(\frac{1}{kT}\right) + \frac{\langle P \rangle}{kT} dV - \frac{\langle \mu \rangle}{kT} dN \quad (\text{I.75})$$

Or, nous avons :

$$d\left(\frac{\langle E \rangle}{kT}\right) = \langle E \rangle d\left(\frac{1}{kT}\right) + \frac{1}{kT} d\langle E \rangle \quad (\text{I.76})$$

L'ajout de (I.75) et (I.76) mène à :

$$d(\log Z + \frac{\langle E \rangle}{kT}) = \frac{1}{kT}(d\langle E \rangle + \langle P \rangle dV - \langle \mu \rangle dN) \quad (\text{I.77})$$

Compte tenu de l'identité thermodynamique (admise ici) :

$$d\langle E \rangle = TdS - \langle P \rangle dV + \langle \mu \rangle dN \quad (\text{I.78})$$

l'équation (I.77) peut se réécrire sous la forme :

$$dS = kd(\log Z + \frac{\langle E \rangle}{kT}) \quad (\text{I.79})$$

ce qui mène à :

$$S = k(\log Z + \frac{\langle E \rangle}{kT}) + C \quad (\text{I.80})$$

La constante C s'obtient en évoquant le troisième principe de la thermodynamique, qui stipule que quand T tend vers 0, l'entropie doit tendre vers la valeur $k \log g_0$, où g_0 est la dégénérescence de l'état fondamental. Quand la température T tend vers 0, l'énergie du système devient de plus en plus petite, et la matière ne peut accéder qu'à l'état fondamental d'énergie E_0 . Rappelons que le nombre de microétats associé à cette énergie est g_0 . La fonction de partition Z s'écrit donc :

$$Z = g_0 \exp(-\frac{E_0}{RT}) \quad (\text{I.81})$$

Proche de $T = 0$, l'entropie peut donc se réécrire :

$$S = k(\log(g_0 \exp(-\frac{E_0}{RT})) + \frac{E_0}{RT}) + C = k \log g_0 + C \quad (\text{I.82})$$

Pour respecter la limite $k \log g_0$, la constante C de l'équation (I.80) doit être nulle et :

$$S = k(\log Z + \frac{\langle E \rangle}{kT}) \quad (\text{I.83})$$

Nous voyons donc que la connaissance de la fonction de partition permet d'aboutir à l'énergie, la pression, le potentiel chimique, et l'entropie.

I.12 Probabilité d'occurrence d'un état d'énergie donnée

Cherchons la probabilité qu'un système à l'équilibre d'énergie $\langle E \rangle$ accède à un état d'énergie E . L'équation (I.83) peut se réécrire :

$$\langle E \rangle - TS = -kT \log Z \quad (\text{I.84})$$

Le premier membre correspond exactement à la définition de l'énergie libre de Helmholtz :

$$\langle F \rangle = \langle E \rangle - TS \quad (\text{I.85})$$

Il vient donc :

$$Z = \exp(-\frac{\langle F \rangle}{kT}) \quad (\text{I.86})$$

D'après la formule (I.61), la probabilité que le système soit dans le microétat i d'énergie E_i est :

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (\text{I.87})$$

La probabilité que le système ait l'énergie E_i est donc donné par :

$$P(E_i) = g_i P_i = \frac{g_i}{Z} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (\text{I.88})$$

où g_i est la dégénérescence de l'état i . Quand N est très grand, les niveaux d'énergie sont infiniment petits devant l'énergie totale du système et on peut approximer la formule (I.88) par la formule :

$$P(E) = \frac{\Omega(E)}{Z} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (\text{I.89})$$

où $\Omega(E)$ est le nombre de microétats compris entre E et $E + \delta E$. Comme nous avons :

$$S(E) = k \log \Omega(E) \implies \Omega(E) = \exp \frac{S(E)}{k} \quad (\text{I.90})$$

La probabilité que le système ait l'énergie E est donc donné par :

$$P(E) = \frac{\Omega(E)}{Z} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) = \frac{\Omega(E)}{\exp(-\langle F \rangle / kT)} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) = \frac{\exp \frac{S(E)}{k}}{\exp(-\langle F \rangle / kT)} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (\text{I.91})$$

Comme l'énergie libre est définie par $F = F(E) = E - TS(E)$, il vient :

$$P(E) = \frac{\exp(-\frac{F}{kT})}{\exp(-\frac{\langle F \rangle}{kT})} = \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \quad (\text{I.92})$$

où $\Delta F = F - \langle F \rangle$ représente la variation d'énergie libre du système pour qu'il passe de l'équilibre d'énergie $\langle E \rangle$ à l'état excité d'énergie E . Nous verrons dans la suite que cette relation joue un rôle primordial dans la modélisation des temps de relaxation et du spectre associé.

I.13 Ce qu'il faut retenir

Les principaux points à retenir :

- Dans la matière, les particules élémentaires sont décrites à l'aide de l'équation de Schrödinger, qui contient en elle-même la dualité onde-corpuscule. Cette équation rend compte d'une discrétisation de l'énergie en niveaux d'énergie.
- La donnée de tous les nombres quantiques des N particules qui constitue un système forme un microétat.
- L'entropie d'information d'un système à l'équilibre est la quantité :

$$S(N) = -k \sum_{i=1}^{\Omega(E)} P_i \log P_i \quad (\text{I.93})$$

la somme opérant sur tous les microétats i accessibles par le système, où P_i est la probabilité que le système soit dans le microétat i , et k la constante de Boltzmann.

- **Postulat 1 de la Mécanique Statistique :** L'entropie d'information d'un système à l'équilibre est maximale. Ceci revient à dire que tous les microétats sont équiprobables.
- **Postulat 2 de la Mécanique Statistique :** La moyenne temporelle d'une grandeur est égale à la moyenne de cette grandeur sur un ensemble de systèmes à un instant donné. Il s'agit de l'hypothèse d'ergodicité propre à l'équilibre.
- La fonction de partition Z du système permet de retrouver toutes les grandeurs thermodynamiques classiques.
- Les fluctuations des grandeurs thermodynamiques sont tellement faibles qu'elles ne sont en général pas mesurables à notre échelle.
- La probabilité que le système ait l'énergie E alors qu'il est à l'équilibre à l'énergie $\langle E \rangle$ vaut :

$$P(E) = \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \quad (\text{I.94})$$

où $\Delta F = F - \langle F \rangle$ représente la variation d'énergie libre associée.

Chapitre II

L'essentiel de l'approche DNLR

II.1 Axiomatique de Callen

La thermodynamique phénoménologique n'étudie que la traduction macroscopique des échanges d'énergie à l'échelle microscopique. Elle s'appuie sur une axiomatique précise fondée sur l'entropie (ou de manière équivalente sur l'énergie) (voir entre autres [Cal1]). Donnons une idée de ces axiomes :

Pour tout système thermodynamique à l'équilibre :

- il existe un jeu de n variables indépendantes $\bar{y} = \{y_i\}$, toutes extensives, dont la donnée suffit à décrire complètement l'état du système.
- il existe une fonction extensive $E(\bar{y})$, appelée énergie interne, qui contient toute l'information thermodynamique du système.
- l'énergie est une grandeur conservée. Sa différentielle reste donc exacte au cours du temps, et les conditions de Schwartz :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial y_i \partial y_j} = \frac{\partial^2 E}{\partial y_j \partial y_i} \quad (\text{II.1})$$

sont valables à tout instant.

En Mécanique du Solide, on se restreint à trois formes d'énergie traduites par les trois extensivités :

- La **déformation pondérée du volume** $V\varepsilon$, traduisant l'énergie mécanique (la déformation seule ε n'est pas extensive, et ne peut donc pas être prise comme véritable argument de l'énergie interne). On fait l'hypothèse des petites perturbations, de sorte que la valeur du volume V reste sensiblement égale à sa valeur en configuration initiale V_0 .
- L'**entropie** S , traduisant l'énergie calorifique.
- Le **nombre de moles** du système N , traduisant l'énergie chimique.

L'énergie interne $E = E(V\varepsilon, S, N)$ contient donc toute l'information sur le système (si le système contient plusieurs constituants, alors il faut noter $E = E(V\varepsilon, S, N_k)$).

II.2 Conséquences des postulats

La définition même de l'extensité stipule que si la taille du système est affectée d'un facteur λ , alors il en est de même pour toutes les grandeurs extensives du système. Le premier axiome de Callen mène donc à l'égalité d'Euler :

$$E(\lambda V_\varepsilon, \lambda S, \lambda N) = \lambda E(V_\varepsilon, S, N) \quad \forall \lambda \quad (\text{II.2})$$

La dérivation par rapport à λ de l'équation (II.2) conduit à :

$$\frac{\partial E}{\partial(V_\varepsilon)}(\lambda V_\varepsilon, \lambda S, \lambda N)V_\varepsilon + \frac{\partial E}{\partial S}(\lambda V_\varepsilon, \lambda S, \lambda N)S + \frac{\partial E}{\partial N}(\lambda V_\varepsilon, \lambda S, \lambda N)N = E(V_\varepsilon, S, N) \quad \forall \lambda \quad (\text{II.3})$$

En particulier, pour $\lambda = 1$, on obtient :

$$\frac{\partial E}{\partial(V_\varepsilon)}(V_\varepsilon, S, N)V_\varepsilon + \frac{\partial E}{\partial S}(V_\varepsilon, S, N)S + \frac{\partial E}{\partial N}(V_\varepsilon, S, N)N = E(V_\varepsilon, S, N) \quad (\text{II.4})$$

Soit :

$$E(V_\varepsilon, S, N) = \sigma(V_\varepsilon, S, N)V_\varepsilon + T(V_\varepsilon, S, N)S + \mu(V_\varepsilon, S, N)N \quad (\text{II.5})$$

avec par définition :

$$\sigma(V_\varepsilon, S, N) = \frac{\partial E}{\partial(V_\varepsilon)}(V_\varepsilon, S, N) \quad \text{la contrainte} \quad (\text{II.6})$$

$$T(V_\varepsilon, S, N) = \frac{\partial E}{\partial S}(V_\varepsilon, S, N) \quad \text{la température} \quad (\text{II.7})$$

$$\mu(V_\varepsilon, S, N) = \frac{\partial E}{\partial N}(V_\varepsilon, S, N) \quad \text{le potentiel chimique} \quad (\text{II.8})$$

Ces variables sont intensives (on les appelle **intensités**), c'est à dire qu'elles ne changent pas si la taille du système change. Elles sont totalement contrôlées par les variables V_ε , S , et N . Pour simplifier les notations, on omettra de noter cette dépendance. L'équation (II.5) s'appelle la **relation fondamentale d'Euler**, et contient toute l'information thermodynamique sur le système. Les relations (II.6), (II.7) et (II.8) constituent les **équations d'état** du système. La donnée de ces trois relations est strictement équivalente à la donnée de la relation fondamentale d'Euler. La différentiation de l'énergie $E(V_\varepsilon, S, N)$ constitue la **relation fondamentale de Gibbs** :

$$dE = \sigma d(V_\varepsilon) + TdS + \mu dN \quad (\text{II.9})$$

La différentiation de l'équation (II.4) mène à :

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\partial E}{\partial(V_\varepsilon)}\right)V_\varepsilon + d\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)S + d\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)N + \left(\frac{\partial E}{\partial(V_\varepsilon)}\right)d(V_\varepsilon) + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)dS + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)dN \\ = \\ \left(\frac{\partial E}{\partial(V_\varepsilon)}\right)d(V_\varepsilon) + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)dS + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)dN \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

c'est à dire, après simplification et introduction des intensités :

$$(V_\varepsilon)d\sigma + SdT + Nd\mu = 0 \quad (\text{II.11})$$

Cette équation montre que les intensités ne sont pas libres de varier de manière quelconque. Il s'agit de la **relation de Gibbs-Duhem**, qui, couplée à la relation fondamentale de Gibbs, constitue une véritable fondation de la thermodynamique. Notons que cette relation, moins popularisée que celle de Gibbs, se trouve être à la base même des principes variationnels fondés sur la thermodynamique.

II.3 Hypothèses du DNLR

L'axiomatique précédente n'est censé décrire que les systèmes à l'équilibre. La stratégie DNLR s'appuie sur le postulat suivant : **la relation d'Euler reste valide pour les situations hors équilibre**. La première conséquence de ce postulat est de prolonger la signification de l'entropie hors équilibre, quand bien même elle n'a pas la même signification qu'à l'équilibre. L'entropie S est alors vue comme l'extensité associée à l'énergie calorifique. D'autre part, pour que le potentiel énergie interne E continue d'exister hors de l'équilibre, il convient de "remplacer" le jeu de variables usuel V, ε, S, N_k par un jeu de variables plus complet contenant des variables internes Z_k , représentant l'évolution irréversible de la microstructure. Pour bien comprendre, analysons plus précisément les variables N_k . Elles peuvent se scinder en trois termes :

$$N_k = N_k^0 + N_k^e + N_k^i \quad \text{soit} \quad dN_k = dN_k^e + dN_k^i \quad (\text{II.12})$$

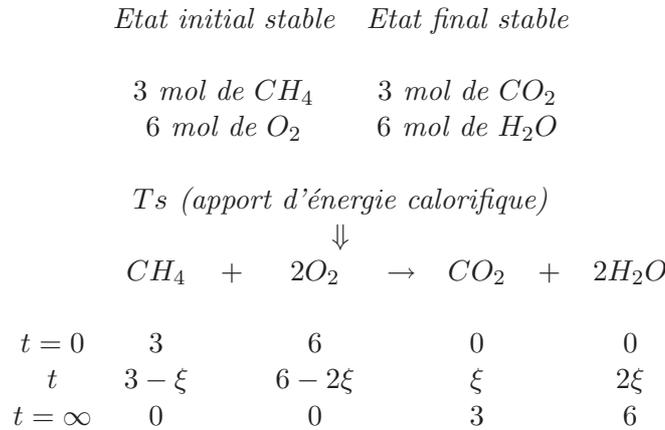
où N_k^0 est le nombre de moles de l'espèce k à l'instant initial, N_k^e (e comme "échange") est le nombre de mole échangé par le système avec le milieu extérieur, et N_k^i (i comme "interne") le nombre de mole produit par les réactions chimiques au sein même du système. On suppose dans toute la suite que le système n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, soit $N_k^e = 0$ (ce qui est le cas pour la plupart des expériences classiques : traction/compression simple, relaxation,..etc..). Les variables N_k^i sont quant à elles données par :

$$N_k^i = \sum_j \nu_{jk} \xi_j \quad (\text{II.13})$$

où ν_{kj} est le coefficient stoechiométrique de l'espèce k dans la réaction j , et ξ_j le degré d'avancement de la réaction j . On se trouve donc ici dans le cadre de la réaction chimique de De Donder.

Exemple II.1 *En guise d'illustration, considérons la combustion du méthane (supposée complète) par le dioxygène. Si on chauffe suffisamment le méthane, initialement en équilibre stable avec le dioxygène, la réaction peut débiter, et ξ , degré d'avancement de la réaction, désigne le*

nombre de mole de dioxyde de carbone déjà apparu à l'instant t :



Les nombres de moles des espèces H_2O et CO_2 sont donc donnés par $N_{H_2O}^i = 2\xi$ et $N_{CO_2}^i = \xi$.

On appelle **énergie d'activation d'une réaction** l'énergie minimale à fournir pour que la réaction puisse débiter. De manière générale, un système en équilibre peut parfois rejoindre un autre état d'équilibre si on lui fournit de l'énergie. La figure (II.1) illustre ceci. En effet, si l'énergie cinétique E_{c0} fournie à la bille est inférieure à la barrière de potentiel ΔE_p , la bille ne peut rejoindre l'état métastable E_2 et reste dans son état métastable E_1 .

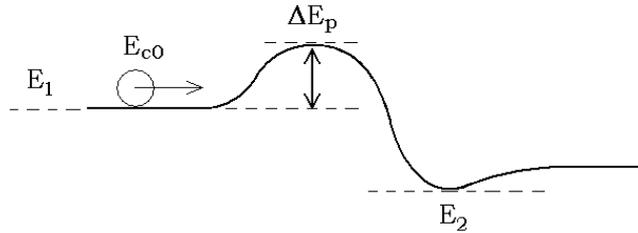


FIG. II.1 – Une bille roulant sur un plan à l'approche d'une colline

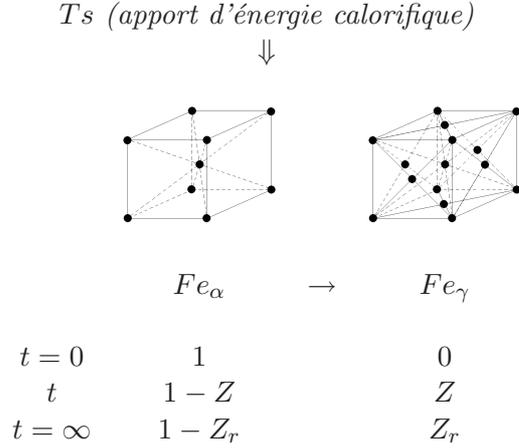
En accord avec cette remarque, si on fournit suffisamment d'énergie à un système mécanique, la configuration interne de la matière est susceptible de changer. Le système n'étant plus à l'équilibre, les probabilités de tous les microétats ne sont a priori plus les mêmes, et certains microétats vont être privilégiés par rapport aux autres (ce sont bien entendu les plus probables). Le passage des microétats d'équilibre initialement stables (puis devenus instables) vers des microétats stables correspond à une réorganisation interne de la matière, qui peut être décrite par les outils de la réaction chimique. Les variables internes Z_k (rendues spécifiques) introduites dans l'approche DNLR sont en fait les degrés d'avancement (sans dimension, soit $[Z_j] = 1$) de ces réactions. Elles sont fondamentalement extensives, car correspondantes aux extensivités N_k^i . Les réactions associées ne sont pas toutes des réactions chimiques au sens classique :



où les réactifs et les produits sont des éléments bien déterminés (comme CO_2 , H_2O , etc...). En effet, les stoechiométries sont souvent mal définies. Ces réactions, ces réorganisations internes,

sont appelées des **processus** ou des **modes**.

Exemple II.2 *Considérons une mole de fer pur en équilibre à 900°C. Sa structure cristalline est de type cubique centrée, et on parle de fer en phase α . A $t = 0$, on commence à chauffer l'échantillon. Aux alentours de 960°C, la phase α devient instable et la matière se "réarrange" pour adopter une structure cristalline de type cubique faces centrée. Il s'agit de la phase γ .*



On note Z_r la valeur finale de Z . Cette valeur sera commentée plus en détail dans la suite.

Les réactions chimiques dites "classiques" (dont la stoechiométrie est parfaitement connue) peuvent être vues comme des cas particuliers de processus. Ainsi, toujours sous l'hypothèse $N_k^e = 0$, nous pourrions écrire :

$$E = E(V, \varepsilon, S, Z_j) \quad (\text{II.15})$$

La force thermodynamique A_i associée à la variable interne Z_i est appelée, selon la définition de De Donder ([DeD1]), **affinité généralisée** :

$$A_i(V, \varepsilon, S, Z_j) = -\frac{\partial E}{\partial Z_i}(V, \varepsilon, S, Z_j) \quad (\text{II.16})$$

Les affinités sont liées aux potentiels chimiques par la relation :

$$A_i = \sum_k \nu_{ki} \mu_k \quad (\text{II.17})$$

II.4 Variables réduites

Il est coutume, en pratique, de travailler avec des grandeurs spécifiques, c'est-à-dire ramenée au volume. Soit donc :

$$\varepsilon = \frac{V\varepsilon}{V} \quad s = \frac{S}{V} \quad z_k = \frac{Z_k}{V} \quad e = \frac{E}{V} \quad (\text{II.18})$$

Ainsi la relation :

$$E(V, \varepsilon, S, Z_k) = \sigma(V, \varepsilon, S, Z_k)V\varepsilon + T(V, \varepsilon, S, Z_k)S - \sum_k A_k(V, \varepsilon, S, Z_k)Z_k \quad (\text{II.19})$$

devient, après division par le volume V :

$$e(\varepsilon, s, z_k) = \sigma(\varepsilon, s, z_k)\varepsilon + T(\varepsilon, s, z_k)s - \sum_k A_k(\varepsilon, s, z_k)z_k \quad (\text{II.20})$$

Il faut noter que les nouvelles variables spécifiques ε, s, z_k ne sont **pas extensives**, mais qu'elles ne sauraient être apparentées aux extensivités thermodynamiques T , σ , et μ .

II.5 Les équations d'évolution

La dérivation des forces thermodynamiques qui constituent les équations d'états du système :

$$\sigma(\varepsilon, s, z_j) = \frac{\partial e}{\partial \varepsilon}(\varepsilon, s, z_j) \quad (\text{II.21})$$

$$T(\varepsilon, s, z_j) = \frac{\partial e}{\partial s}(\varepsilon, s, z_j) \quad (\text{II.22})$$

$$-A_i(\varepsilon, s, z_j) = \frac{\partial e}{\partial z_i}(\varepsilon, s, z_j) \quad (\text{II.23})$$

par rapport au temps mène au système d'équations :

$$\begin{pmatrix} \dot{\sigma} \\ \dot{T} \\ -\dot{A}_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{\varepsilon\varepsilon} & e_{s\varepsilon} & e_{z_k\varepsilon} \\ e_{\varepsilon s} & e_{ss} & e_{z_k s} \\ e_{\varepsilon z_k} & e_{s z_k} & e_{z_k z_k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\varepsilon} \\ \dot{s} \\ \dot{z}_k \end{pmatrix} \quad (\text{II.24})$$

ou les indices désignent la dérivation partielle. Pour synthétiser les notations, on introduit le vecteur $\bar{y} = (\varepsilon, s)^T$ des variables contrôlées, $\bar{z} = (z_j)$ le vecteur des variables internes, $\bar{Y} = (\sigma, T)^T$ le vecteur des observables et $\bar{A} = (A_j)$ le vecteur des affinités généralisées. Le système peut donc se réécrire :

$$\begin{pmatrix} \dot{\bar{Y}} \\ -\dot{\bar{A}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{a}^u & \bar{b} \\ \bar{b}^T & \bar{g} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\bar{y}} \\ \dot{\bar{z}} \end{pmatrix} \quad (\text{II.25})$$

où $\bar{a}^u = \frac{\partial^2 e}{\partial \bar{y} \partial \bar{y}}$ est appelée **matrice de Tisza**, $\bar{b} = \frac{\partial^2 e}{\partial \bar{y} \partial \bar{z}}$ **matrice de couplage**, et $\bar{g} = \frac{\partial^2 e}{\partial \bar{z} \partial \bar{z}}$ **matrice de dissipation**.

Au voisinage de l'équilibre, il est raisonnable de supposer ces trois matrices **constantes**.

II.6 Notion d'état relaxé

En général, les intensités d'un système contrôlé par ses extensivités maintenues constantes évoluent spontanément de manière à s'équilibrer avec cet environnement. Pour un système mécanique décrit par une énergie $e(\varepsilon, s, z_j)$, on définit **l'état relaxé** comme étant un état de réorganisation interne stationnaire. Il correspond à une perte d'autonomie des réactions chimiques qui deviennent alors totalement contrôlées par l'histoire du chargement. Pour s'en convaincre, nous pouvons écrire :

$$N_k = N_k^0 + N_k^e + N_k^i \quad (\text{II.26})$$

Les nombres de moles initiaux N_k^0 sont fixés par les conditions initiales du problème, et les nombres de moles échangés N_k^e sont quant à eux fixés par les conditions limites du problème. L'évolution des nombres de moles internes N_k^i est donnée par :

$$N_k^i = \int_0^t \nu_{ki} \dot{z}_i dt \quad (\text{II.27})$$

Cette évolution est totalement libre jusqu'à la condition $\dot{A}_i = 0$.

Exemple II.3 Soit une éprouvette de traction longitudinale, sur laquelle on impose un trajet de déformation unidirectionnelle $\varepsilon(t)$ comme indiqué dans la figure (II.2).

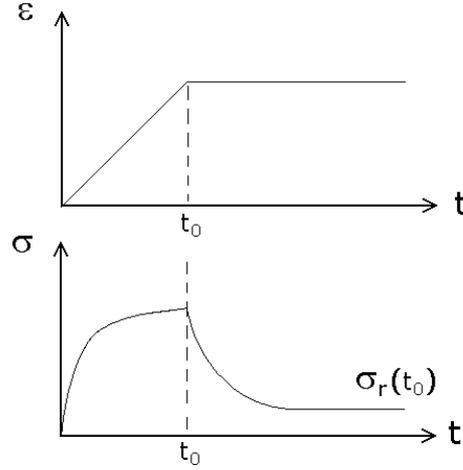


FIG. II.2 – Courbe de relaxation de contrainte d'une éprouvette longitudinale

Dès que l'on bloque la déformation à un instant t_0 , la contrainte évolue spontanément vers une constante σ_r , appelée contrainte relaxée, pour laquelle les affinités vérifient $\dot{A}_i = 0$. Cette constante σ_r dépend évidemment de l'état microstructural au moment où l'on a bloqué la déformation. Ainsi, il faut retenir que σ_r dépend de l'histoire du système. L'étude du temps caractéristique d'établissement de cet état relaxé constitue un étape très importante dans la stratégie DNLR.

Revenons au fait que l'état relaxé est caractérisé par la condition :

$$\dot{\bar{A}}^r = 0 \quad (\text{II.28})$$

La deuxième équation du système (II.25) implique la relation :

$$\dot{\bar{z}}^r = -\bar{g}^{-1} \bar{b}^T \dot{\bar{y}} \quad (\text{II.29})$$

où l'on remarque que les degrés d'avancement $\dot{\bar{z}}^r$ sont totalement contrôlés par les extensités $\dot{\bar{y}}$. On peut réinjecter l'équation (II.29) dans la deuxième équation de (II.25) pour obtenir la relation :

$$\dot{\bar{A}} = -\bar{g}(\dot{\bar{z}} - \dot{\bar{z}}^r) \quad (\text{II.30})$$

Les matrices intervenant dans l'équation (II.32) étant constantes, on peut intégrer cette équation entre 0 et t sous la forme :

$$\bar{A} - \bar{A}(0) = -\bar{g}(\bar{z} - \bar{z}^r) + \bar{g}(\bar{z} - \bar{z}^r)(0) \quad (\text{II.31})$$

En supposant que :

$$\bar{A}(0) = -\bar{g}(\bar{z} - \bar{z}^r)(0) \quad (\text{II.32})$$

Il vient :

$$\bar{A} = -\bar{g}(\bar{z} - \bar{z}^r) \quad (\text{II.33})$$

On pourra prêter une attention particulière à la remarque suivante :

- Un état relaxé correspond à un état de réorganisation stationnaire. Il est caractérisé par $\dot{\bar{A}} = 0$.
- Un état d'équilibre vérifie $\dot{\bar{A}} = 0$ et $\bar{A} = 0$.

II.7 Loi cinétique

Lors d'une expérience, les variables internes z_j n'ont pas le statut de variables contrôlables. Elles sont le fruit d'une réaction de la matière en réponse au chargement. Du point de vue calculatoire, l'examen du système d'équations (II.25) montre que les inconnues $(\bar{Y}, \bar{A}, \bar{z})$ sont en surnombre devant le nombre d'équations. Il convient donc de compléter les équations constitutives par une loi de cinétique pour les variables internes. Une première approximation est donnée par une cinétique linéaire :

$$\dot{\bar{z}} = \bar{L}\bar{A} \quad (\text{II.34})$$

où les coefficients de la matrice \bar{L} (constants, et symétriques conformément au théorème d'Onsager) sont les **coefficients cinétiques**. En combinant les équations (II.34) et (II.33), il vient :

$$\dot{\bar{z}} = -\bar{\tau}^{-1}(\bar{z} - \bar{z}^r) \quad \text{avec} \quad \bar{\tau}^{-1} = \bar{L}\bar{g} \quad (\text{II.35})$$

Les coefficients de la matrice $\bar{\tau}$ ainsi construite ont la dimension d'un temps. Les matrices \bar{L} et \bar{g} étant symétriques, on montre qu'il est toujours possible de diagonaliser la matrice $\bar{\tau}$. Nous retiendrons donc qu'il est toujours possible de découpler les processus d'évolution de chaque variable interne et donc d'écrire :

$$\dot{\bar{z}}_j = -\frac{\bar{z}_j - \bar{z}_j^r}{\tau_j} \quad (\text{II.36})$$

où τ_j ($j^{\text{ème}}$ valeur propre de $\bar{\tau}$) est le **temps de relaxation du processus j** . Il correspond physiquement au temps caractéristique de passage d'un état initialement métastable à un autre état métastable lorsque la barrière d'énergie activation a été franchie. C'est donc le temps caractéristique d'accomplissement des réactions chimiques évoquées dans l'exemple (II.2).

II.8 Modélisation des temps de relaxation

La modélisation des temps de relaxation est un point clef de l'approche DNLR. Comme nous l'avons dit, lorsqu'on fournit de l'énergie à un système mécanique en équilibre, l'état d'équilibre est excité, et il est possible (si on fournit suffisamment d'énergie) que la configuration interne soit modifiée. On désigne par temps de relaxation du mode j (noté τ_j) le temps caractéristique d'établissement de l'état final du mode j . On postule que ces temps de relaxation sont définis par :

$$\tau_j = \frac{1}{\nu_j P_j} \quad (\text{II.37})$$

où ν_j est la fréquence de saut vers l'état final j et P_j la probabilité d'occurrence de ce saut. Voyons, sur une analogie, comment comprendre cette formule. Imaginons N billes roulant sur un plan au pied d'une colline. Si les directions des particules sont désordonnées, la probabilité qu'elle franchisse la colline est faible et il faudra attendre longtemps avant que les N particules l'aient franchi (voir la (Fig II.3)).

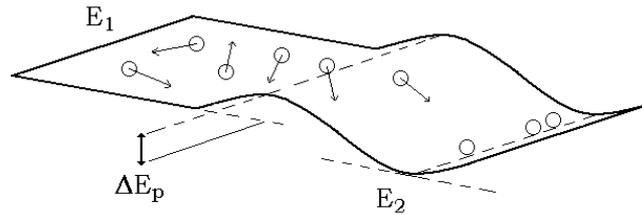


FIG. II.3 – Probabilité faible du passage de l'état 1 à l'état 2 (temps de relaxation grand)

En revanche, si toutes les particules ont des directions semblables, il faudra attendre moins de temps pour qu'elles aient toutes franchi la colline (voir la (Fig II.4)).

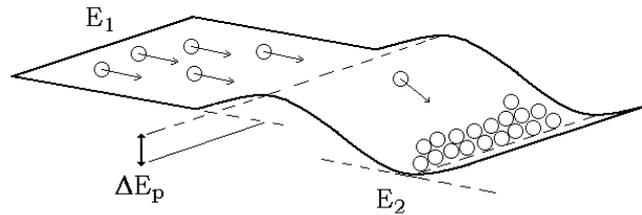


FIG. II.4 – Probabilité haute du passage de l'état 1 à l'état 2 (temps de relaxation petit)

Cette remarque justifie la dépendance de τ_j en $1/p_j$. De même, si la fréquence de saut vers le microétat j est grande, le temps de relaxation en sera d'autant plus petit et vice versa (voir figures (Fig II.5) et (Fig II.6)).

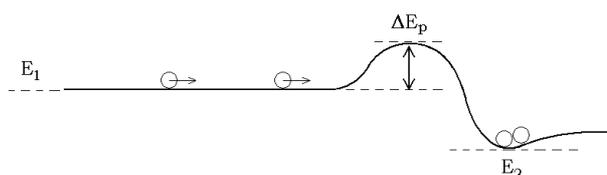


FIG. II.5 – Fréquence faible du passage de l'état 1 à l'état 2 (temps de relaxation grand)

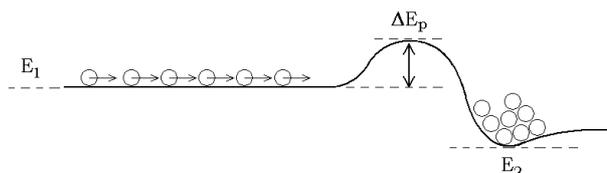


FIG. II.6 – Fréquence forte du passage de l'état 1 à l'état 2 (temps de relaxation petit)

Pour estimer la fréquence de saut élémentaire, supposée identique pour tous les modes par souci de simplicité, soit $\nu_j = \nu$, Cunat propose de retenir l'approximation de Guggenheim pour un degré de liberté de translation ([Gug1]) définie par :

$$h\nu_j = kT \quad \Rightarrow \quad \nu_j = \nu = \frac{kT}{h} \quad (\text{II.38})$$

Bien entendu, la fréquence de saut d'un groupement de molécules peut différer de celle de Guggenheim, et en particulier dépendre de la vitesse de sollicitation imposées aux limites. Pour corriger cette fréquence, on pourra donc introduire un **facteur de glissement** a_ν dans la relation (II.38), et retenir :

$$\frac{1}{\nu} = a_\nu(\dot{\bar{y}}, \bar{z}) \frac{h}{kT} \quad (\text{II.39})$$

Calculons maintenant la probabilité P_j . Nous avons vu, au chapitre précédent, que la probabilité que le système passe d'un équilibre stable à un état excité d'énergie E vaut :

$$P(E) = \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \quad (\text{II.40})$$

où ΔF est l'énergie libre à fournir pour parvenir à cet état. Comme la réaction chimique du mode j nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie libre ΔF_j , la probabilité P_j que la réaction j ait lieu est :

$$P_j = \exp\left(-\frac{\Delta F_j}{kT}\right) \quad (\text{II.41})$$

En accord avec les remarques précédentes, on pourra appeler ΔF_j l'**énergie libre d'activation** du mode j . Ainsi, l'équation (II.37) peut se réécrire :

$$\tau_j = a_\nu(\dot{\bar{y}}, \bar{z}) \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta F_j}{kT}\right) \quad (\text{II.42})$$

II.9 Cas non linéaire

Jusqu'à présent, nous avons supposé que l'énergie d'activation ΔF_j restait proche de sa valeur à l'état relaxé. Si les sollicitations appliquées au système sont très importantes (grande déformation par exemple pour les polymères), alors l'énergie d'activation ΔF_j est susceptible de dépendre du chargement, donc du temps. Pour affiner le modèle, on développe cette énergie libre au premier ordre :

$$\Delta F_j(t) = \Delta F_{j,r} + \Delta(\Delta F_j(t)) \quad (\text{II.43})$$

où $\Delta F_{j,r}$ est l'énergie libre d'activation de l'état relaxé. Pour le terme d'ordre 1, Cunat a retenu par exemple un développement au premier ordre par rapport aux observables \bar{Y} , supposé (toujours dans un souci de simplicité) identique pour tous les modes :

$$\Delta(\Delta F_j(t)) = \Delta(\Delta F(t)) = \overline{K_Y} \cdot (\bar{Y} - \bar{Y}_r) \quad (\text{II.44})$$

où \bar{Y}_r est le vecteur des observables à l'état relaxé. Ainsi, les temps de relaxation de l'équation (II.42) se réécrivent sous la forme :

$$\tau_j = a_\nu(\dot{y}, \bar{z}) \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta F_{j,r} + \Delta(\Delta F_j(t))}{kT}\right) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta F_{j,r}}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta(\Delta F_j(t))}{kT}\right) = \tau_{j,r} a(t) \quad (\text{II.45})$$

où l'on a défini :

$$\tau_{j,r} = a_\nu(\dot{y}, \bar{z}) \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta F_{j,r}}{kT}\right) \quad \text{le temps de référence du mode } j \quad (\text{II.46})$$

$$(\text{II.47})$$

$$a(t) = \exp\left(\frac{\Delta(\Delta F_j(t))}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\overline{K_Y} \cdot (\bar{Y} - \bar{Y}_r)}{kT}\right) \quad \text{le facteur de glissement} \quad (\text{II.48})$$

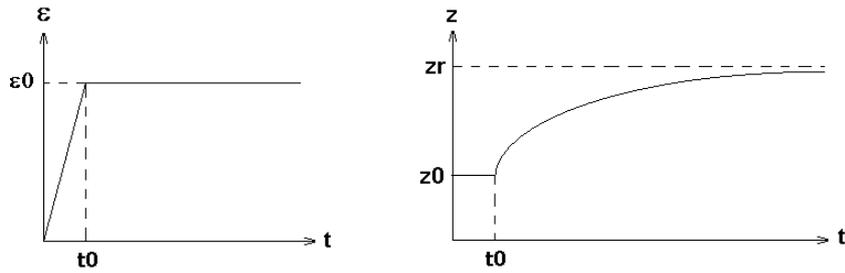
Ce facteur de glissement montre que l'ensemble du spectre $\{\tau_j\}$ est susceptible de dépendre du chargement appliqué. On qualifie de **linéaire** un comportement pour lequel $a(t) = 1$.

On retiendra donc :

$$\tau_j = a_\nu(\dot{y}, \bar{z}) \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta F_{j,r}}{kT}\right) \exp\left(\frac{\overline{K_Y} \cdot (\bar{Y} - \bar{Y}_r)}{kT}\right) \quad (\text{II.49})$$

II.10 Spectre de relaxation

Tous les processus de réorganisation interne n'ont pas la même probabilité d'occurrence. La mesure de la contribution relative d'un mode à la réponse globale est donnée par un poids que Cunat définit à l'aide de l'écart type de la densité de probabilité associée à ce mode. Examinons ceci sur un exemple simple. Soit une éprouvette uniaxiale initialement en équilibre stable. A $t = 0$, on charge cette éprouvette à température constante (égale à la température ambiante) jusqu'à une déformation ε_0 , conformément à la figure (II.7).


 FIG. II.7 – Allure des évolutions de $\varepsilon(t)$ et $z(t)$ en fonction du temps

On suppose que le temps t_0 mis pour atteindre la déformation ε_0 est très petit devant l'ordre de grandeur du temps de relaxation du système, soit $t_0 \ll \tau$, de sorte que l'on puisse supposer que la microstructure reste figée de 0 à t_0 . Si on admet dans un premier temps 1 seul processus de réorganisation interne associé au degré d'avancement z , nous avons :

$$z = z^0 = \text{constante} \quad \text{pour } t \in [0, t_0] \quad (\text{II.50})$$

Au delà de l'instant t_0 , la microstructure évolue à déformation imposée ($d\varepsilon = 0$, et voir la figure (II.7)) afin que la valeur de z minimise le potentiel énergie libre de Helmholtz (voir [Mes1]). Ce retour à l'équilibre stable (relaxé) peut être vu comme la régression spontanée d'une fluctuation d'entropie. Il se fait :

- sans échange d'énergie mécanique avec l'extérieur car $d\varepsilon = 0$.
- sans échange d'énergie thermique avec l'extérieur car on a supposé que la température restait égale à la température ambiante.

L'éprouvette peut ainsi être considérée comme un système isolé entre $t = t_0$ et $t = \infty$, et l'incrément d'entropie ds se réduit donc à l'incrément de production d'entropie interne ds_i . La relation fondamentale de Gibbs mène donc à :

$$du = \sigma d\varepsilon + T ds - A dz = T ds_i - A dz = 0 \quad (\text{II.51})$$

On déduit facilement la production d'entropie :

$$\frac{ds_i}{dt} = \frac{A}{T} \frac{dz}{dt} \quad (\text{II.52})$$

Nous avons vu que dans le cas de sollicitations voisines de l'équilibre, la matrice de dissipation \bar{g} pouvait être supposée constante. Conformément à l'équation (II.33), l'affinité peut donc s'écrire :

$$A(z) = -g(z - z^r) \quad (\text{II.53})$$

avec g constant. L'entropie produite entre $t = t_0$ et $t = \infty$ correspondant aux deux états $z = z^0$ et $z = z^r$ s'écrit donc :

$$\Delta S_i = \int_{t_0}^{\infty} \frac{ds_i}{dt} dt = \int_{z^0}^{z^r} -\frac{g}{T} (z - z^r) dz = -\frac{g}{2T} (z^0 - z^r)^2 \quad (\text{II.54})$$

Nous avons vu au chapitre précédent que la probabilité de passage d'un état d'équilibre vers un état excité pouvait s'écrire :

$$P = \exp\left(\frac{\Delta F}{kT}\right) \quad (\text{II.55})$$

où ΔF est la variation d'énergie libre entre les deux états. Cette dernière relation est à rapprocher de la théorie des fluctuations d'Einstein, qui démontre, par inversion de la définition de l'entropie de Shannon, que la probabilité P_ε d'une fluctuation $\delta z = z - z^r$ de la variable interne z par rapport à l'état d'équilibre (ici l'état relaxé $z = z^r$, la déformation étant imposée) est donnée par :

$$P_\varepsilon = K \exp \frac{\Delta S_i}{k} \quad (\text{II.56})$$

où ΔS_i est la production d'entropie de cette fluctuation. Le rapprochement des relations (II.55) et (II.56) se fait par l'égalité :

$$\Delta F = T \Delta S_i \quad (\text{II.57})$$

La constante K de l'équation (II.56) est une constante de normalisation donnée par :

$$\int P_\varepsilon = 1 \quad \Rightarrow \quad K = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(\frac{\Delta S_i}{k} \right) d(z^0 - z^r) \quad (\text{II.58})$$

Compte tenu des relations (II.54), (II.56), et (II.58), la densité de probabilité P_ε est une gaussienne de moyenne z^r et d'écart type σ_z donnée par :

$$P_\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_z} \exp \left(- \frac{(z^0 - z^r)^2}{2\sigma_z^2} \right) \quad (\text{II.59})$$

où σ_z vaut :

$$\sigma_z = \sqrt{\frac{kT}{g}} \quad (\text{II.60})$$

En multipliant numérateur et dénominateur par le coefficient cinétique L , on fait apparaître le temps de relaxation $\tau = (Lg)^{-1}$ défini dans l'équation (II.35) :

$$\sigma_z = \sqrt{\frac{kT}{g}} = \sqrt{\frac{kTL}{Lg}} = \text{constante} \times \sqrt{\tau} \quad (\text{II.61})$$

La généralisation de cette étude simplifiée à n processus (z^0 et z^r deviennent des vecteurs $\{z_j^0\}$ et $\{z_j^r\}$, et g devient une matrice \bar{g}) se fait à l'aide des relations :

$$\Delta S_i = \frac{1}{2T} \sum_{j=1}^n g_{jj} (z_j^0 - z_j^r)^2 \quad (\text{II.62})$$

$$P_\varepsilon = K \exp \frac{\Delta S_i}{k} \quad (\text{II.63})$$

$$K = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(\frac{\Delta S_i}{k} \right) d(z_1^0 - z_1^r) d(z_2^0 - z_2^r) \dots d(z_n^0 - z_n^r) \quad (\text{II.64})$$

On montre donc que chaque mode est caractérisé par une distribution de probabilité gaussienne P_ε^j portant sur le degré d'avancement z_j , de moyenne z_j^r , et d'écart type σ_{z_j} :

$$P_\varepsilon^j = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{z_j}} \exp \left(- \frac{(z_j^0 - z_j^r)^2}{2\sigma_{z_j}^2} \right) \quad (\text{II.65})$$

La figure (II.8) montre un exemple d'évolution de ces densités.

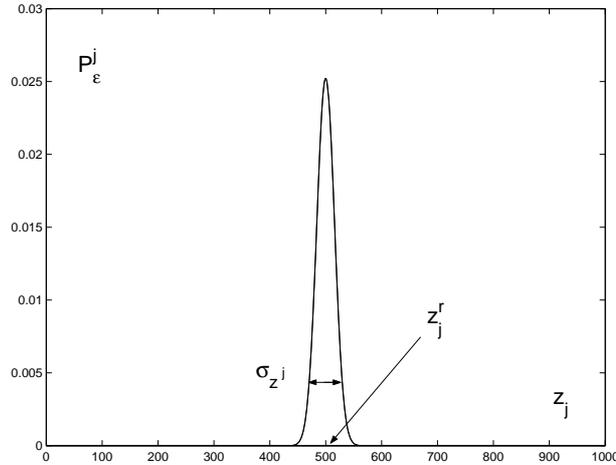


FIG. II.8 – Distribution de probabilité P_ϵ^j du mode j

La probabilité que l'éprouvette rejoigne l'état d'équilibre à déformation imposée est donc donnée par :

$$P_\epsilon = \prod_{j=1}^n P_\epsilon^j \quad (\text{II.66})$$

Notons que, comme les processus ont été découplés par diagonalisation de la matrice des temps de relaxation $\bar{\tau}$, il est cohérent que la probabilité totale de transition soit le produit des probabilités modales de transition.

La relation de proportionnalité entre écart type et racine du temps de relaxation est relativement conforme à l'intuition : il semble en effet cohérent que plus le processus est improbable, plus le temps de relaxation est grand et vice versa (voir les figures (II.3) et (II.4)). Pour mesurer la contribution d'un mode à la réponse globale du système, Cunat propose de définir un poids p_j^0 à l'aide de l'écart type :

$$p_j^0 = \frac{\sigma_{z^j}}{n \sum_{k=1}^n \sigma_{z^k}} \quad (\text{II.67})$$

qui, compte tenu de la proportionnalité évoquée dans l'équation (II.61), peut se réécrire :

$$p_j^0 = \frac{\sqrt{\tau_j}}{n \sum_{k=1}^n \sqrt{\tau_k}} \quad (\text{II.68})$$

La donnée d'une suite de temps de relaxation τ_j associés à des poids p_j^0 constitue le **spectre de relaxation**.

II.11 Exemple de la traction uniaxiale isotherme

En guise d'exemple, considérons une expérience de traction simple unidirectionnelle à température constante (vitesse de déformation faible), soit $\dot{T} = 0$, effectuée sur une éprouvette en polymère (comportement non linéaire). Le potentiel énergie interne s'écrit donc :

$$e = e(\varepsilon, s, z_k) = \sigma(\varepsilon, s, z_k)\varepsilon + T(\varepsilon, s, z_k)s - \sum_{i=1}^n A_i(\varepsilon, s, z_k)z_i \quad (\text{II.69})$$

(soyons conscients que l'étude est simplifiée car on contrôle en fait les contraintes sur les facettes de l'éprouvette et il faudrait, pour une étude complète, considérer un potentiel adéquat : $e(\sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \varepsilon_{xx}, \dots \text{etc})$). D'un point de vue pratique, nous ne savons pas contrôler l'entropie, mais plutôt la température. Pour remédier à ce problème, considérons une fonction f dont la valeur vaut celle du potentiel énergie interne diminué de l'énergie thermique :

$$f = e - Ts = \sigma\varepsilon - \sum_{i=1}^n A_i z_i \quad (\text{II.70})$$

La différentiation de f mène à l'égalité :

$$df = \varepsilon d\sigma + \sigma d\varepsilon - \sum_{i=1}^n z_i dA_i - \sum_{i=1}^n A_i dz_i \quad (\text{II.71})$$

Or, la relation de Gibbs-Duhem, conséquence de l'extensité de l'énergie, impose la condition de liaison (voir la relation II.11) :

$$\varepsilon d\sigma + s dT - \sum_{i=1}^n z_i dA_i = 0 \quad (\text{II.72})$$

Il vient donc :

$$df = \sigma d\varepsilon - s dT - \sum_{i=1}^n A_i dz_i \quad (\text{II.73})$$

La nouvelle fonction f est appelée **potentiel énergie libre de Helmholtz**. Il est totalement contrôlé par les variables ε , T , et z_k :

$$f = f(\varepsilon, T, z_k) \quad (\text{II.74})$$

Le changement des variables de contrôle illustré par les équations ((II.70), (II.71), (II.72), (II.73)) est appelé **transformée de Legendre**. On définit logiquement les forces thermodynamiques (contrainte, opposé de l'entropie, et affinité) par :

$$\sigma(\varepsilon, T, z_k) = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}(\varepsilon, T, z_k) \quad (\text{II.75})$$

$$-s(\varepsilon, T, z_k) = \frac{\partial f}{\partial T}(\varepsilon, T, z_k) \quad (\text{II.76})$$

$$-A_k(\varepsilon, T, z_k) = \frac{\partial f}{\partial z_k}(\varepsilon, T, z_k) \quad (\text{II.77})$$

Intéressons nous plus particulièrement à l'évolution de la contrainte σ . Il vient, par dérivation par rapport au temps et compte tenu du fait que $\dot{T} = 0$:

$$\dot{\sigma} = \frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon^2} \dot{\varepsilon} + \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varepsilon} \dot{T} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 f}{\partial z_k \partial \varepsilon} \dot{z}_k = \frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon^2} \dot{\varepsilon} + \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 f}{\partial z_k \partial \varepsilon} \dot{z}_k \quad (\text{II.78})$$

(où n est le nombre de modes). En supposant que les dérivées secondes sont constantes, on définit les coefficients :

$$E_u = \frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon^2} \quad \text{le module instantané} \quad (\text{II.79})$$

$$b_k = \frac{\partial^2 f}{\partial z_k \partial \varepsilon} \quad \text{les coefficients de couplage déformation/dissipation} \quad (\text{II.80})$$

L'équation (II.78) peut donc se réécrire :

$$\dot{\sigma} = E_u \dot{\varepsilon} + \sum_{k=1}^n b_k \dot{z}_k \quad (\text{II.81})$$

Récrivons cette équation à l'état relaxé :

$$\dot{\sigma}_r = E_u \dot{\varepsilon} + \sum_{k=1}^n b_k \dot{z}_{k,r} \quad (\text{II.82})$$

La soustraction des équations (II.81) et (II.82) mène à l'égalité :

$$\dot{\sigma} - \dot{\sigma}_r = \sum_{k=1}^n b_k (\dot{z}_k - \dot{z}_{k,r}) \quad (\text{II.83})$$

Il est alors habile d'introduire les contraintes modales σ_k , telles que :

$$\sum_{k=1}^n \sigma_k = \sigma \quad (\text{II.84})$$

de sorte que, compte tenu de l'équation (II.83), nous pouvons identifier le terme en k des deux sommes, et intégrer avec une constante nulle :

$$\sigma_k - \sigma_{k,r} = b_k (z_k - z_{k,r}) \quad (\text{II.85})$$

Compte tenu de l'évolution des variables internes :

$$\dot{z}_k = -\frac{z_k - z_{k,r}}{\tau_k} \quad (\text{II.86})$$

il vient :

$$\dot{z}_k = -\frac{\sigma_k - \sigma_{k,r}}{b_k \tau_k} \quad (\text{II.87})$$

L'équation (II.81) peut donc se réécrire :

$$\dot{\sigma} = E_u \dot{\varepsilon} - \sum_{k=1}^n \frac{\sigma_k - \sigma_{k,r}}{\tau_k} \quad (\text{II.88})$$

Rappelons que les temps de relaxation sont donnés (dans le cas non linéaire, qui est justifié pour les polymères ou la déformation peut aller au delà de 40 pour cent, situation pour laquelle on peut s'attendre à avoir des temps caractéristiques qui évoluent avec la déformation imposée) par :

$$\tau_k = a_\nu(\dot{y}, \bar{z}) \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta F_{k,r}}{kT}\right) \exp\left(\frac{\overline{K_Y} \cdot (\bar{Y} - \bar{Y}_r)}{kT}\right) \quad (\text{II.89})$$

Compte tenu de $\bar{Y} = (\sigma, s)$, et en prenant en première approximation $\overline{K_Y} = (K_\sigma, 0)$, il vient :

$$\dot{\sigma} = E_u \dot{\epsilon} - \sum_{k=1}^n \frac{\sigma_k - \sigma_{k,r}}{a_\nu(\dot{y}, \bar{z}) \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta F_{k,r}}{kT}\right) \exp\left(\frac{K_\sigma \cdot (\sigma - \sigma_r)}{kT}\right)} = E_u \dot{\epsilon} - \sum_{k=1}^n \frac{\sigma_k - \sigma_{k,r}}{\tau_{k,r} a(t)} \quad (\text{II.90})$$

Les poids introduit dans l'équation (II.68) étant normalisés à l'unité :

$$\sum_{k=1}^n p_k^0 = 1 \quad (\text{II.91})$$

on peut réécrire l'équation (II.90) de la façon suivante :

$$\dot{\sigma} = \sum_{k=1}^n \sigma_k = \sum_{k=1}^n p_k^0 E_u \dot{\epsilon} - \sum_{k=1}^n \frac{\sigma_k - \sigma_{k,r}}{\tau_{k,r} a(t)} \quad (\text{II.92})$$

Les processus étant indépendants, on aboutit à l'équation d'évolution modale de la contrainte σ_k :

$$\dot{\sigma}_k = p_k^0 E_u \dot{\epsilon} - \frac{\sigma_k - \sigma_{k,r}}{\tau_{k,r} a(t)} \quad k = 1..n \quad (\text{II.93})$$

II.12 Ce qu'il faut retenir

Les points importants :

- La thermodynamique classique repose sur une axiomatique précise : pour un système thermodynamique à l'équilibre, il existe une fonction potentielle extensive E qui ne dépend que des extensités du système. Cette fonction contient toute l'information sur le système.
- L'approche DNLR consiste à prolonger l'existence du potentiel E pour les situations hors-équilibre. Le jeu de variables indépendantes est précisé par la mise en exergue de variables de microstructure qui, hors équilibre, acquièrent le statut de variables indépendantes. L'évolution de la microstructure est traduite par n réactions chimiques appelées modes ou processus, et les variables internes z_j correspondent aux degrés d'avancement réduit de ces réactions.
- L'état relaxé correspond à l'état stationnaire de réorganisation interne. Il est caractérisé par la condition $\dot{A}_k = 0$.
- Les variables internes n'ont pas le statut de variables contrôlables. Il est donc nécessaire d'introduire une loi cinétique pour ces variables. Une première approximation est donnée par la cinétique linéaire $\dot{z} = \overline{L} \cdot \overline{A}$.

- Le temps de relaxation τ_j correspond au temps caractéristique d'établissement de l'équilibre dans la réaction j . On pose :

$$\tau_j = \frac{1}{\nu_j P_j} \quad (\text{II.94})$$

La mécanique statistique permet de formuler une écriture en terme d'énergie d'activation.

- Le spectre de relaxation retenu dans l'approche DNLR est défini par le poids associé à chaque mode :

$$p_j^0 = \frac{\sqrt{\tau_j}}{\sum_{k=1}^n \sqrt{\tau_k}} \quad (\text{II.95})$$

- En pratique, pour aborder un problème, il faut toujours identifier les variables contrôlées. La transformée de Legendre permet de trouver le potentiel qui s'écrit en fonction de ces variables.

Conclusion

L'approche DNLR s'appuie sur une généralisation de la relation de Gibbs pour les situations hors équilibre, concrétisée par un ajout de variables internes adéquates. Lorsque le système interagit avec son environnement, ces variables internes font naître de manière naturelle une réponse dissipative due à la réorganisation interne de la matière.

Cette approche permet la description de nombreux systèmes, et englobe les couplages entre les divers phénomènes physiques comme la mécanique, la thermique, la chimie, l'électromagnétisme, ...etc...

Bibliographie

- [Boc1] BOCCARA Nino. *Les principes de la Thermodynamique Classique*. Presses universitaires de France. 1968. ISBN : 2-844771-005-1
- [Cal1] CALLEN Herbert. *Thermodynamics: an introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics and irreversible thermodynamics*. Seconde Edition. 1985. New York.
- [Cun1] CUNAT Christian. *Echelles de temps et thermodynamique des processus irréversibles*. Colloque Mecamat. 2004.
- [Cun2] CUNAT Christian. *Approche statistique des propriétés thermodynamiques des états liquides et vitreux. Relaxation des liquides et transition vitreuse. Influence des associations chimiques..* Th d'Etat. 1985. UER STMCM.
- [DeD1] DE DONDER Théophile. *Leçons de thermodynamique et de chimie physiques*. Gauthier Villars et Cie. 1920.
- [Gug1] GUGGENHEIM E. A., FOWLER R.H.. *Statistical thermodynamics: a version of statistical mechanics for students of physics and chemistry*. Cambridge: the university press. 1939.
- [Mes1] MESHAKA Yves. *Couplage thermomécanique et approche non entière de l'irréversibilité en viscoélasticité*. Th Sciences. 2002. INP Lorraine.
- [Ngo1] NGÔ Christian, NGÔ Hélène. *Physique statistique*. Dunod. 1995. ISBN : 2-10-005442-2.
- [Riel] RIES Vincent. *Probabilités*. Cours Ensem.