

Remplaçons, dans les relations d'Onsager initiales, relatives au couplage thermoélectrique, les coefficients L_{uu} , L_{ee} et L_{ue} par ces nouvelles expressions. Il vient :

$$\mathbf{J}_u = [\lambda T^2 + \gamma T(\varepsilon T + \phi)^2] \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \gamma T(\varepsilon T + \phi) \mathbf{grad} \left(\frac{\phi}{T} \right)$$

et

$$\mathbf{J}_e = \gamma T(\varepsilon T + \phi) \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \gamma T \mathbf{grad} \left(\frac{\phi}{T} \right)$$

Notons que $\mathbf{J}_u$ et $\mathbf{J}_e$ sont reliés par une équation. En effet, si on élimine $\mathbf{grad}(\phi/T)$ entre les deux expressions initiales des courants volumiques, on obtient :

$$\mathbf{J}_u = L_{uu} \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{ue} \mathbf{grad} \left(\frac{\phi}{T} \right) = L_{uu} \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{L_{ue}}{L_{ee}} \left[\mathbf{J}_e - L_{eu} \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$

soit :

$$\mathbf{J}_u = \left(L_{uu} - \frac{L_{ue}^2}{L_{ee}} \right) \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{L_{ue}}{L_{ee}} \mathbf{J}_e$$

On en déduit :

$$\mathbf{J}_u = -\lambda \mathbf{grad} T + (\varepsilon T + \phi) \mathbf{J}_e$$

III.3. — Effet Seebeck

a) Définition

On appelle *effet Seebeck* l'apparition d'une force électromotrice E_S , appelée f.e.m de Seebeck, aux bornes M et N d'un dipôle, constitué de deux conducteurs A et B formant deux jonctions J_1 et J_2 , maintenues à des températures différentes T_1 et $T_2 = T_1 + \Delta T$ (Fig. 19.2).

b) Expression de la f.e.m de Seebeck

On explique l'existence de la f.e.m E_S par celle d'un champ électrique dans un conducteur ouvert, siège d'un gradient de température. En effet, ce dipôle étant ouvert, on a :

$$\mathbf{J}_e = \mathbf{0} \quad \text{d'où} \quad \mathbf{E} = -\mathbf{grad} \phi = \varepsilon \mathbf{grad} T$$

Par conséquent, la force électromotrice E_S aux bornes du dipôle, dont les extrémités M et N sont à la température ambiante T_0 , a pour expression :

$$E_S = \phi(M) - \phi(N) = \int_N^{J_1} d\phi + \int_{J_1}^{J_2} d\phi + \int_{J_2}^M d\phi$$

ce qui s'écrit, puisque $d\phi = -\varepsilon dT$:

$$E_S = \int_{T_0}^{T_1} (-\varepsilon_A) dT + \int_{T_1}^{T_2} (-\varepsilon_B) dT + \int_{T_2}^{T_0} (-\varepsilon_A) dT \quad \text{soit} \quad E_S = \int_{T_1}^{T_2} (\varepsilon_A) dT + \int_{T_1}^{T_2} (-\varepsilon_B) dT$$

en regroupant les termes extrêmes. Ainsi :

$$E_S = \int_{T_1}^{T_2} (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT$$

Ordre de grandeur : Pour un métal $\varepsilon \sim 10 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, alors que pour un semi-conducteur $\varepsilon \sim 1 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$; c'est pour cette raison que l'on associe souvent un métal et un semi-conducteur.

Remarque : On a évidemment $E_S = 0$ dans le cas où la température est uniforme et les coefficients thermoélectriques des deux conducteurs égaux.

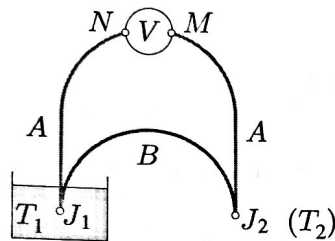


FIG. 19.2.

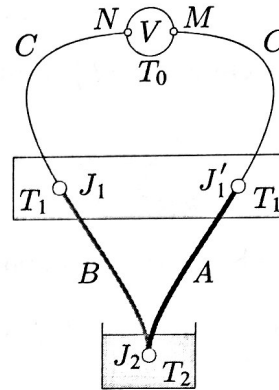


FIG. 19.3.

c) Thermocouple

L'effet Seebeck est à la base de la réalisation des *thermocouples*, instruments très utiles en thermométrie (cf. chapitre 20). On impose la valeur de la température de l'une des jonctions, par exemple 273, 15 K en la plongeant dans un mélange eau-glace, et on étalonne le thermocouple afin d'établir la dépendance de la force électromotrice E_S avec la *différence de température* ΔT entre les deux jonctions.

Très souvent, le thermocouple entre les conducteurs A et B comporte trois jonctions dont deux sont formées à l'aide d'un troisième conducteur C (Fig. 19.3). Ce montage permet d'utiliser un fil de cuivre ordinaire pour relier le thermocouple au circuit de mesure. Les températures des jonctions C - B en J_1 et C - A en J'_1 sont égales.

La tension entre les bornes N et M du conducteur C, à la même température T_0 , est la même que précédemment. En effet :

$$E_S = \phi(M) - \phi(N) = \int_N^{J_1} d\phi + \int_{J_1}^{J_2} d\phi + \int_{J_2}^{J'_1} d\phi + \int_{J'_1}^M d\phi$$

ce qui donne :

$$E_S = \int_{T_0}^{T_1} (-\varepsilon_C) dT + \int_{T_1}^{T_2} (-\varepsilon_B) dT + \int_{T_2}^{T_1} (-\varepsilon_A) dT + \int_{T_1}^{T_0} (-\varepsilon_C) dT$$

On en déduit :

$$E_S = \int_{T_1}^{T_2} (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT$$

Sur la figure 19.4, on a représenté la dépendance $E_S(\Delta T)$ dans le cas d'un thermocouple fer-constantan (alliage de cuivre et de nickel, 60% - 40%); on peut voir que $E_S \approx 20$ mV pour $\Delta T \approx 400$ K. Un tel thermocouple permet de mesurer des températures entre 70 et 1 100 K.

Sur le tableau 19.1, on donne les variations approximatives de la f.e.m de Seebeck par degré, en $\mu V \cdot K^{-1}$, pour quelques thermocouples dont les jonctions sont portées aux températures 273, 15 K (référence) et 373, 15 K. Rappelons les noms des différents alliages considérés : chromel pour Ni-Cr, aludel pour Ni-Al, constantan pour Cu-Ni, nicrosil pour Ni-Cr-Si, nisol pour Ni-Si, chromel pour Ni-Cr.

	Ni-Cr ; Ni-Al	Cu ; Cu-Ni	Fe ; Cu-Ni	Ni-Cr-Si ; Ni-Si	Ni-Cr ; Cu-Ni	Pt-Rh(10 %) ; Pt
$a \text{ (}\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	42	46	54	30	68	8

TAB. 19.1.

En général, la fonction $E_S(\Delta T)$ n'est pas linéaire ; on met alors $E_S(\Delta T)$ sous la forme polynomiale suivante :

$$E_S(\Delta T) = \sum_{i=1}^n a_i \Delta T^i$$

n pouvant être égal à 8. Très souvent, on se limite aux deux premiers termes :

$$E_S(\Delta T) = a_1 \Delta T + a_2 \Delta T^2$$

Par exemple pour le thermocouple chromel-alumel, dans la plage de température [3 K - 273 K], les coefficients a_1 et a_2 valent respectivement :

$$a_1 = 39,45 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad a_2 = 2,36 \times 10^{-2} \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-2}$$

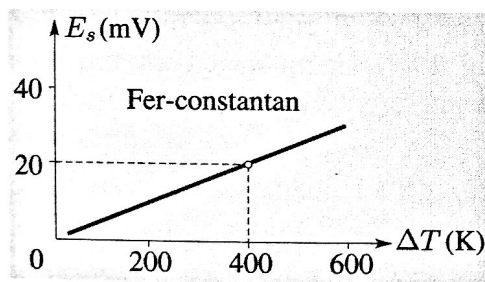


FIG. 19.4.

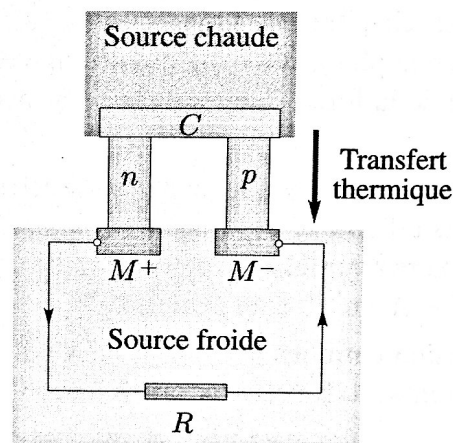


FIG. 19.5.

d) Thermopile

Les thermopiles sont généralement constituées d'un ensemble de thermocouples identiques disposés en série ; les soudures paires sont maintenues à une température de référence, par exemple 273,15 K et les autres à la température ambiante. La f.e.m de la thermopile est alors la somme des f.e.m des thermocouples.

e) Générateur thermoélectrique

Un générateur thermoélectrique est constitué d'un ensemble d'éléments, disposés électriquement en série et thermiquement en parallèle, formant la source froide à la température ordinaire. Chaque élément comporte deux jonctions semi-conducteur-métal (Fig. 19.5) ; on distingue une première jonction entre un semi-conducteur type n et le métal de la borne positive M_+ du générateur, et une seconde jonction entre un semi-conducteur type p et le métal de la borne négative M_- . Les autres extrémités des semi-conducteurs sont reliées entre elles par une plaque conductrice C en cuivre qui reçoit la chaleur d'une source chaude. Sur la figure, le générateur débite un courant dans un conducteur ohmique de résistance électrique R .

L'efficacité de la conversion étant faible, de l'ordre de 5 %, ce type de générateur est adapté lorsque l'on cherche à utiliser, avec une grande souplesse, de l'énergie en abondance telle que l'énergie d'origine solaire.

III. 4. — Effet Peltier

a) Définition

L'effet Peltier est l'effet thermique, autre que l'effet Joule, qui accompagne le passage d'un courant électrique à travers la *jonction* entre deux métaux *différents* A et B, à la *même* température (Fig. 19.6).

À l'échelle microscopique, on l'interprète simplement : les porteurs de charges qui assurent la conduction électrique transportent aussi de l'énergie cinétique d'agitation ; comme le rapport entre le transport électrique et le transport thermique change d'un matériau à l'autre, il en résulte un effet thermique à la jonction.

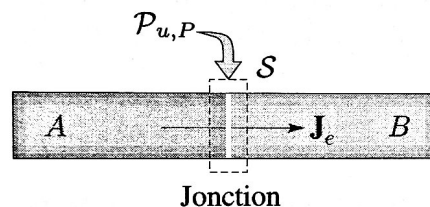


FIG. 19.6.

b) Puissance thermique Peltier

Comme $\text{grad } T = 0$, la relation entre les courants volumiques se simplifie selon :

$$\mathbf{J}_u = (\varepsilon T + \phi) \mathbf{J}_e$$

Il vient, en intégrant sur une surface fermée S entourant la jonction (Fig. 19.6) :

$$\int \mathbf{J}_u \cdot \mathbf{n} \, dS = \int \varepsilon T \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{n} \, dS \quad \text{ce qui donne} \quad -J_{u,A} S_A + J_{u,B} S_B = -\varepsilon_A T J_{e,A} S_A + \varepsilon_B T J_{e,B} S_B$$

S_A et S_B sont les sections des deux métaux en contact. Les quantités $J_{e,A} S_A = J_{e,B} S_B$ représentent l'intensité I_e du courant qui circule dans les conducteurs. La *puissance thermique Peltier* reçue par la jonction est, par définition :

$$\mathcal{P}_{u,P} = I_{u,A} - I_{u,B} = J_{u,A} S_A - J_{u,B} S_B$$

On a donc :

$$\mathcal{P}_{u,P} = T(\varepsilon_A - \varepsilon_B) I_e$$

c) Relations de Thomson

L'équation suivante :

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{d(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{dT}$$

est historiquement connue sous le nom de *première relation de Thomson*.

En introduisant le *coefficient Peltier* Π_{AB} , qui permet d'exprimer la puissance thermique Peltier selon : $\mathcal{P}_{u,P} = \Pi_{AB} I_e$ on obtient la *seconde relation de Thomson* :

$$\Pi_{AB} = T(\varepsilon_A - \varepsilon_B) \quad \text{avec} \quad \mathcal{P}_{u,P} = \Pi_{AB} I_e$$

Il vient, en combinant les relations précédentes :

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{d(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{dT} = T \frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi_{AB}}{T} \right) = \frac{d\Pi_{AB}}{dT} - \frac{\Pi_{AB}}{T}$$

Notons que le coefficient Peltier Π_{AB} est reliée à la force électromotrice de Seebeck E_S par l'équation :

$$\Pi_{AB} = T \frac{dE_S}{dT}$$

d) Élément à effet Peltier

Suivant le signe de Π_{AB} , une jonction peut, par effet Peltier, fournir ou absorber de l'énergie par chaleur.

Si $\Pi_{AB} < 0$, c'est-à-dire si $\varepsilon_A > \varepsilon_B$, le passage du courant de A vers B fournit de la chaleur au milieu extérieur.

Si $\Pi_{AB} > 0$, c'est le contraire : le passage du courant de A vers B absorbe de la chaleur. Une telle jonction peut donc servir à refroidir les corps placés dans son voisinage. On utilise souvent cet effet pour *produire localement du froid*.

Un réfrigérateur à effet Peltier comporte plusieurs éléments ; sur la figure 19.7, on a représenté l'un de ces éléments dans lequel on distingue une première jonction $E - n$, entre le conducteur d'entrée du courant E et un semi-conducteur n , et une seconde jonction $p - S$, entre un semi-conducteur p et le conducteur de sortie du courant S . Ces deux jonctions sont à la température ordinaire qui est la température de la source chaude. Les autres extrémités des semi-conducteurs sont reliées par une plaque conductrice F qui joue le rôle de source froide.

En associant une centaine d'éléments de ce type, on a fabriqué des réfrigérateurs à effet Peltier de 100 L de volume. L'intérêt principal de ces réfrigérateurs est qu'ils produisent *localement* du froid.

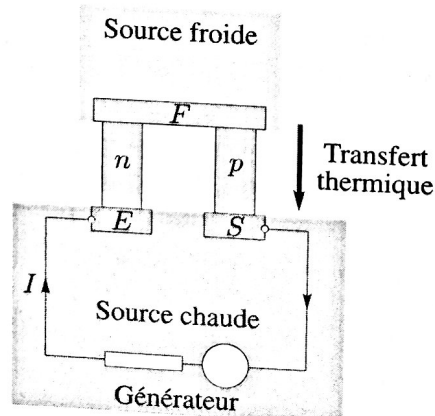


FIG. 19.7.

III.5. — Effet Thomson

a) Définition

L'*effet Thomson* est l'effet thermique, différent de l'effet Joule, qui accompagne le passage d'un courant électrique stationnaire dans un *conducteur ohmique*, du fait de l'existence d'un *gradient de température*.

b) Puissance thermique Thomson

Pour faire apparaître l'effet Thomson, calculons l'énergie interne reçue par le conducteur, sous forme thermique, à travers une surface fermée S qui l'entoure. Pendant la durée élémentaire dt , cette énergie s'écrit, en fonction des courants volumiques :

$$\delta \mathcal{E}^r = -dt \int_S \mathbf{J}_u \cdot \mathbf{n} dS - dt \int_S \mathbf{J}_u \cdot \mathbf{n} dS$$

$\mathbf{n}$ étant la normale extérieure (Fig. 19.8). Le théorème d'Ostrogradsky permet d'exprimer la puissance reçue sous la forme de l'intégrale de volume V délimité par S :

$$\delta \mathcal{P}_u = \frac{\delta \mathcal{E}^r}{dt} = \int_V -\operatorname{div} \mathbf{J}_u dV$$

Évaluons le terme sous le signe somme, en régime stationnaire. Il vient, en supposant λ indépendant de la température T :

$$-\operatorname{div} \mathbf{J}_u = -\operatorname{div}[-\lambda \operatorname{grad} T + (\varepsilon T + \phi) \mathbf{J}_e] = \lambda \Delta T - \operatorname{grad}(\varepsilon T) \cdot \mathbf{J}_e - \operatorname{grad} \phi \cdot \mathbf{J}_e$$

puisque $\operatorname{div} \mathbf{J}_e = 0$, le courant étant stationnaire. Comme $\operatorname{grad} \phi = -\mathbf{J}_e/\gamma - \varepsilon \operatorname{grad} T$, on obtient :

$$-\operatorname{div} \mathbf{J}_u = \lambda \Delta T - \operatorname{grad}(\varepsilon T) \cdot \mathbf{J}_e + \left(\frac{\mathbf{J}_e}{\gamma} + \varepsilon \operatorname{grad} T \right) \cdot \mathbf{J}_e = \lambda \Delta T + \frac{\mathbf{J}_e^2}{\gamma} - T \operatorname{grad} \varepsilon \cdot \mathbf{J}_e$$

On en déduit l'expression suivante de la puissance thermique volumique reçue par le conducteur :

$$\frac{\delta \mathcal{P}_u}{dV} = \frac{\mathbf{J}_e^2}{\gamma} + \lambda \Delta T - T \operatorname{grad} \varepsilon \cdot \mathbf{J}_e$$

Cette puissance volumique reçue se présente sous la forme de trois contributions :

i) La première $\mathbf{J}_e^2/\gamma$ est la puissance volumique correspondant à l'effet Joule.

ii) La deuxième $\lambda \Delta T$ est la puissance volumique relative à la diffusion thermique.

iii) La troisième est la *puissance thermique volumique Thomson* : on l'écrit généralement en introduisant le *coefficient Thomson* :

$$\tau = T \frac{d\varepsilon}{dT}$$

Comme $\operatorname{grad} \varepsilon = (d\varepsilon/dT) \operatorname{grad} T$, il vient :

$$\frac{\delta \mathcal{P}_{u,T}}{dV} = -T \operatorname{grad} \varepsilon \cdot \mathbf{J}_e = -T \frac{d\varepsilon}{dT} \operatorname{grad} T \cdot \mathbf{J}_e \quad \text{soit} \quad \frac{\delta \mathcal{P}_{u,T}}{dV} = -\tau \operatorname{grad} T \cdot \mathbf{J}_e$$

Cette puissance volumique est proportionnelle au vecteur courant $\mathbf{J}_e$ et au gradient de température $\operatorname{grad} T$. Contrairement à la puissance volumique dissipée par effet Joule, elle *change de signe* lorsque le courant électrique *change de sens*.

Le coefficient Thomson τ apparaît ainsi comme la puissance thermique volumique *fournie* au milieu extérieur, en dehors de l'effet Joule et de la diffusion thermique, lorsque les vecteurs $\mathbf{J}_e$ et $\mathbf{grad} T$ sont colinéaires, de même sens et de normes égales à l'unité.

Lorsque $\tau > 0$, la puissance thermique Thomson $\delta \mathcal{P}_{u,T}$ est négative si $\mathbf{J}_e$ et $\mathbf{grad} T$ sont de même sens ; elle est fournie au milieu extérieur (Fig. 19.9a). Si $\mathbf{J}_e$ et $\mathbf{grad} T$ sont de sens contraires, $\delta \mathcal{P}_{u,T} > 0$ (Fig. 19.9b).

Si $\tau < 0$, c'est l'opposé.

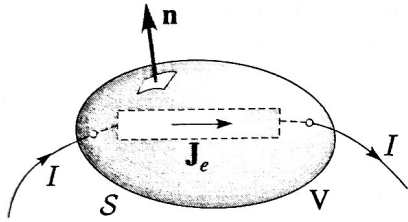


FIG. 19.8.

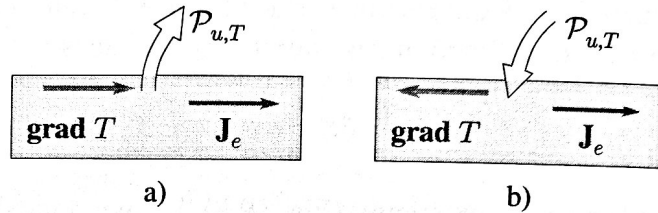


FIG. 19.9.

CONCLUSION

Rappelons les points importants qu'il convient de retenir.

(1) Les forces thermodynamiques $\mathbf{F}_i$ sont définies à partir du taux de production d'entropie σ_s , selon :

$$\sigma_s = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i$$

Elles ont pour expressions :

$$\mathbf{F}_u = \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \mathbf{F}_e = \mathbf{grad} \left(-\frac{\phi}{T} \right) \quad \text{et} \quad \mathbf{F}_n = \mathbf{grad} \left(-\frac{\mu}{T} \right)$$

respectivement dans le cas de la diffusion thermique, de la conduction électrique et de la diffusion de particules.

(2) Au voisinage de l'équilibre thermodynamique, les relations entre les vecteurs courants volumiques $\mathbf{J}_i$ et les forces thermodynamiques $\mathbf{F}_i$ sont linéaires :

$$\mathbf{J}_i = \sum_k L_{ik} \mathbf{F}_k$$

(3) L'effet Seebeck est l'apparition d'une force électromotrice E_S entre deux jonctions maintenues à des températures différentes T_1 et T_2 :

$$E_S = \int_{T_1}^{T_2} (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT$$

(4) L'effet Peltier est l'effet thermique autre que l'effet Joule qui accompagne le passage d'un courant électrique, d'intensité I_e , à travers une jonction entre deux conducteurs, à la même température. La puissance thermique reçue par effet Peltier a pour expression :

$$\mathcal{P}_{u,P} = \Pi_{AB} I_e \quad \text{où} \quad \Pi_{AB} = T(\varepsilon_A - \varepsilon_B)$$

est le coefficient Peltier.