

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

1. Introduction:

* La théorie des chapitres précédents est basée sur la généralisation de la loi de Hooke pour inclure le comportement dépendant du temps. Cette approche ne donne aucune idée des changements internes qui entraînent une élasticité.

* D'autre part, l'origine du comportement anélastique réside dans l'existence de variables internes dont les valeurs d'équilibre dépendent de l'état de contrainte ou de déformation dans l'échantillon.

* Dans le présent chapitre, on montre que l'existence d'un spectre de relaxation découle directement de l'existence d'un ensemble de variables internes obéissant à des équations assez simples.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

1. Introduction:

* La relation entre les paramètres de relaxation des modèles mécaniques ($\delta j^{(i)}$, $\tau_{\sigma}^{(i)}$ ou $\delta M^{(j)}$, $\tau_{\varepsilon}^{(j)}$) et les paramètres qui apparaissent dans les équations des variables internes fournit alors le lien entre ces deux descriptions dans un solide anélastique.

* Ce lien entre les modèles mécaniques et les variables internes a été mis en évidence par « Staverman » et « Schwartzl » (1952, 1956) qui s'appuient fortement sur les travaux de « Meixner » (1949, 1954) qui appliquent la thermodynamique des processus irréversibles aux phénomènes de relaxation.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

2. Cas d'une seule variable interne :

- * Dans cette section, on examine le cas le plus simple, c'est-à-dire un solide dont l'état est complètement défini par la température, l'état de contrainte (ou de déformation) et la valeur d'une seule variable interne qui se couple aux quantités mécaniques.
- * Une telle variable interne peut être, par exemple, un paramètre d'ordre à courte portée ou dans le sens de la longueur, ou un paramètre décrivant la distribution d'électrons dans le solide ...etc.
- * Sans perte de généralité, on peut définir « $\xi = 0$ » comme valeur d'équilibre de la variable « ξ » lorsque l'échantillon est dans un état de contrainte nulle.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

2. Cas d'une seule variable interne :

* Puisque on recherche une théorie linéaire, et pour la première hypothèse, la contrainte « σ » et la variable interne « ξ » doivent apparaître au premier degré dans les équations suivantes:

$$\varepsilon(\sigma, \xi) = J_U \cdot \sigma + x \cdot \xi = J_U \cdot \sigma + \varepsilon^{an}$$

ε^{an} : Déformation anélastique

x : Coefficient de couplage entre la variable interne ξ et la déformation mécanique ε , il dépend de la nature de la déformation (cisaillement, ...).

* Toutes les relations fonctionnelles entre les variables doivent donc constituer des développements de Taylor (ou Maclaurin) pris uniquement à l'approximation linéaire. Traiter ainsi « σ » et « ε » comme variables indépendantes.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

2. Cas d'une seule variable interne :

* Pour la deuxième hypothèse, il est nécessaire qu'il y ait une valeur d'équilibre définie pour chaque valeur de ξ .

Exemple:

$\xi_{\text{eq}} \equiv 0$ pour $\sigma = 0$, la relation linéaire requise devient la simple proportionnalité :

$$\xi_{\text{eq}} = \mu \cdot \sigma$$

* La constante de proportionnalité « μ » dépend du type de contrainte appliquée et également fonction de la température.

* Pour la troisième est dernière hypothèse, pour un changement de contrainte, « ξ » se rapproche de la valeur d'équilibre après une période donnée.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

2. Cas d'une seule variable interne :

* Encore une fois, seule l'approximation linéaire est souhaitée; par conséquent, on obtient une équation cinétique du premier ordre:

$$d\xi/dt = -(1/\tau).(\xi - \xi_{eq})$$

(1/τ): La constante de proportionnalité (dimension de temps réciproque)

* Les trois équations ci-dessus sont suffisantes pour définir un solide anélastique standard.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

2. Cas d'une seule variable interne :

* La relaxation de la complaisance « δJ » est obtenue en utilisant les trois équations précédentes pour obtenir ce que suit:

$$\delta J = (\xi_{\text{eq}})^{\text{an}}/\sigma = x \cdot \xi_{\text{eq}}/\sigma = x \cdot \mu$$

* La solution de l'équation cinétique du premier ordre:

$$\xi = \xi_{\text{eq}} \cdot [1 - \exp(-t/\tau)]$$

$$(\xi)^{\text{an}}/\sigma \equiv J(t) - J_U = x \cdot \mu \cdot [1 - \exp(-t/\tau)]$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

2. Cas d'une seule variable interne :

* Ce résultat peut être comparé à la fonction de fluage obtenu à partir du modèle de type Voigt-Kelvin à trois paramètres, où les paramètres de l'unité Voigt sont désormais: « $\delta_j = x \cdot \mu$ » et « $\tau_\sigma = \tau$ ».

* L'équivalence du cas présent (impliquant une seule variable interne ξ) au modèle de type Voigt-Kelvin à trois éléments est donc démontrée sans référence explicite à l'équation différentielle contrainte-déformation.

* Ce résultat peut être comparé à la fonction de contrainte relaxée obtenu à partir du modèle de type Maxwell à trois paramètres, où les paramètres de l'unité Maxwell sont désormais: « $\delta_M = x \cdot \mu$ » et « $\tau_\varepsilon = \tau$ » avec « ξ » proportionnelle à « ε ».

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

2. Cas d'une seule variable interne :

* En résumé, il a été démontré qu'un matériau pouvant être décrit par une seule variable interne était complètement équivalent au solide anélastique standard.

* Les hypothèses impliquées dans les équations précédentes sont raisonnables pour un matériau simple soumis à de faibles contraintes, on peut prévoir que le solide anélastique standard représente une situation physiquement importante.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

3. Cas d'un ensemble de variables internes couplées :

* Considérons maintenant le problème plus général dans lequel l'état interne du matériau est descriptible en termes de nombre fini de variables internes « ξ_p », avec ($p = 1, 2, \dots, n$), qui se couple aux variables mécaniques.

* Avec les mêmes étapes on peut obtenir:

$$\varepsilon = \mathbf{J}_U \cdot \boldsymbol{\sigma} + \sum_{(p=1 \rightarrow n)} \mathbf{x}_p \cdot \xi_p$$

Avec:

$$(\xi_p)_{eq} = \mu_p \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

3. Cas d'un ensemble de variables internes couplées :

* La généralisation de l'équation « $d\xi/dt = -(1/\tau) \cdot (\xi - \xi_{eq})$ » est plus complexe. Ainsi, lorsque toutes les variables « ξ_p » ne sont pas en équilibre, chaque variable interne s'approche en général de l'équilibre à un rythme qui dépend de la déviation de toutes les variables par rapport à leurs valeurs d'équilibre.

* Ce comportement constitue un couplage des variables internes. Ainsi, pour maintenir l'approximation linéaire dans toute sa généralité, on doit écrire en termes d'un ensemble de coefficients ω_{pq} :

$$d\xi_p/dt = \xi_p' = - \sum_{(q=1 \rightarrow n)} \omega_{pq} \cdot [\xi_q - (\xi_q)_{eq}],$$

Avec: $p = 1, 2, \dots, n$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

3. Cas d'un ensemble de variables internes couplées :

* Ces équations « $d\xi_p/dt = \xi_p' = - \sum_{(q=1 \rightarrow n)} \omega_{pq} \cdot [\xi_q - (\xi_q)_{eq}]$ » constituent un ensemble couplé d'équations différentielles du premier ordre linéaires à « n » inconnues.

* Meixner (1949, 1954) a montré qu'il est toujours possible de trouver une transformation linéaire en un nouvel ensemble de variables:

$$\xi_r^\circ = \sum_{(p)} \mathbf{B}_{rp} \cdot \xi_p$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

3. Cas d'un ensemble de variables internes couplées :

* Ainsi l'équation s'écrit donc de la façon suivante:

$$d\xi_r^\circ/dt = (\xi_r^\circ)' = - (1/\tau_r) \cdot [\xi_r^\circ - (\xi_r)_{eq}^\circ]$$

Avec: $r = 1, 2, \dots, n$

* Les variables « ξ_r° » sont découplés. De plus, on peut démontrer que toutes les quantités « τ_r » sont réelles et positives.

* Pour l'instant, on accepte le fait qu'une telle nouvelle ensemble de variables peut être trouvé. La méthode d'obtention des coefficients « B » sera traité ultérieurement.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

3. Cas d'un ensemble de variables internes couplées :

* Les nouvelles variables obéissent toujours aux équations précédentes mais avec des coefficients différents:

$$\varepsilon = \mathbf{J}_U \cdot \boldsymbol{\sigma} + \sum_{(r)} \mathbf{x}_r^\circ \cdot \boldsymbol{\xi}_r^\circ$$

$$(\boldsymbol{\xi}_r^\circ)_{\text{eq}} = \boldsymbol{\mu}_r^\circ \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

* Il existe une analogie importante entre les équations:

$$d\xi_p/dt = \xi_p' = - \sum_{(q=1 \rightarrow n)} \omega_{pq} \cdot [\xi_q - (\xi_q)_{\text{eq}}]$$

et l'ensemble d'équations couplées dans un problème de vibration mécanique, telles que les équations de vibration pour une molécule polyatomique.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

3. Cas d'un ensemble de variables internes couplées :

- * Le problème de vibration implique des équations linéaires du second ordre, c'est-à-dire que « ξ » apparaît, mais dans ce problème aussi, les équations couplées sont découplées en choisissant une transformation linéaire appropriée en un nouvel ensemble de coordonnées.
- * Ce nouvel ensemble de coordonnées dans le problème de vibration sont connues des "coordonnées normales".
- * Pour cette raison, Meixner et d'autres font référence aux coordonnées de type « ξ_r° » du problème de relaxation en tant que "variables internes normales".

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

3. Cas d'un ensemble de variables internes couplées :

* La solution aux équations:

$$d\xi_r^\circ/dt = (\xi_r^\circ)' = - (1/\tau_r) \cdot [\xi_r^\circ - (\xi_r)_{eq}^\circ]$$

Avec: $r = 1, 2, \dots, n$

dans des conditions de fluage (contrainte constante) peut être écrit immédiatement comme.

$$\xi_r^\circ = (\xi_r^\circ)_{eq} \cdot [1 - \exp(-t/\tau_r)]$$

C'est la même solution que celle qui a été obtenue pour le cas d'une seule variable interne.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

3. Cas d'un ensemble de variables internes couplées :

* On constate donc que chacune des variables internes normales « ξ_r° » subit une relaxation indépendante des autres.

* Chaque solution du type « $\xi_r^\circ = (\xi_r^\circ)_{\text{eq}} \cdot [1 - \exp(-t/\tau_r)]$ » est également appelée mode normal de relaxation, toujours par analogie avec le problème de la vibration mécanique.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

3. Cas d'un ensemble de variables internes couplées :

* En remplaçant les éléments de l'équation « $\varepsilon = J_U \cdot \sigma + \sum_{(r)} x_r^\circ \cdot \xi_r^\circ$ » par leurs expressions on obtient:

$$\varepsilon^{an}/\sigma \equiv J(t) - J_U = \sum_{(r=1 \rightarrow n)} (x_r^\circ \cdot \mu_r^\circ \cdot [1 - \exp(-t/\tau_r)])$$

Ce comportement de fluage correspond à celui d'un modèle de type « n » unités de Voigt-Kelvin.

$$\delta J^{(r)} = x_r^\circ \cdot \mu_r^\circ$$

$$\tau_\sigma^{(r)} = \tau_r$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

3. Cas d'un ensemble de variables internes couplées :

* Dans tous les cas, l'amplitude totale de la relaxation est :

$$\delta J = \sum_{(r)} (\mathbf{x}_r \cdot \boldsymbol{\mu}_r) = \sum_{(p)} (\mathbf{x}_p \cdot \boldsymbol{\mu}_p)$$

* Le résultat important est que chaque raie spectrale, est associée à une unité de Voigt-Kelvin dans le modèle mécanique dans le chapitre précédent, est liée dans ce chapitre à l'une des variables internes normales (ou à un ensemble de telles variables ayant le même temps de relaxation).

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

- * Dans cette partie, on va indiquer sur quelle base un ensemble de coordonnées normales peuvent être trouvés en termes de taux de découplage des équations.
- * Cette affirmation trouve son origine dans la thermodynamique classique et la thermodynamique des processus irréversibles.
- * L'approche thermodynamique présente des avantages supplémentaires, car elle permet d'établir des corrélations entre certains des paramètres qui apparaissent dans les expressions de la partie précédente.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Dans cette théorie, les fonctions thermodynamiques telles que l'énergie libre ou l'énergie interne ne sont pas seulement des fonctions des variables d'état externes (les termes contrainte-déformation remplaçant les termes habituels pression-volume), mais également des fonctions des variables internes.

* L'idée de base d'une telle description est qu'un pseudo-équilibre peut être établi dans le solide (c'est-à-dire parmi ses degrés de liberté vibratoires), même s'il n'y a pas assez de temps pour que les variables internes atteignent leurs valeurs d'équilibre.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

- * Pour décrire complètement un tel état, il est donc nécessaire d'inclure les variables internes.
- * Pour un équilibre complet, les variables internes perdent leur indépendance et deviennent des fonctions des autres variables du système.
- * On peut écrire une fonction d'énergie libre thermodynamique caractéristique qui dépend des variables internes ainsi que des autres variables indépendantes choisies pour décrire le système.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Ainsi, si la contrainte « σ », la température « T » et les variables internes normales « ξ_r° » sont considérés comme des variables indépendantes, nous pouvons définir la fonction de Gibbs par unité de volume:

$$\mathbf{G} = \mathbf{U} - \mathbf{T.S} - \boldsymbol{\varepsilon}.\boldsymbol{\sigma}$$

U: L'énergie interne

S: L'entropie par unité de volume.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Si on applique les première et deuxième lois de la thermodynamique sous la forme:

$$dU = T.dS - \sigma.d\varepsilon - \sum A_p.d\xi_p$$

* On obtient la forme différentielle pour la fonction de Gibbs « G » par unité de volume:

$$dG = - S.dT - \varepsilon.d\sigma - \sum A_p.d\xi_p$$

Avec:

$$A_p = (\partial G / \partial \xi_p)_{\sigma, T, \xi_{q \neq p}}$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Pour un équilibre complet à contrainte et température constantes, on a « $dG = 0$ »; donc:

$$\ll A_p = 0 \gg \text{ pour toutes les valeurs de } \ll p \gg$$

* L'affinité « A_p » peut alors être considérée comme une force motrice vers l'équilibre lorsque les « ξ_p° » ne sont pas à leur valeur d'équilibre.

* On peut déduire aussi ce que suit:

$$S = (\partial G / \partial T)_{\sigma, \xi}$$

$$\varepsilon = (\partial G / \partial \sigma)_{T, \xi}$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Chacune de ces quantités peut être exprimée sous forme de fonction linéaire des variables indépendantes « T », « σ », « ξ_p » lorsque ces variables ne subissent que de petites modifications.

* En prenant comme état de référence la température « T_0 », la contrainte « $\sigma = 0$ » et « $\xi_p = 0$ » (défini comme les valeurs d'équilibre), on obtient pour de petits changements:

$$\Delta S = (C_\sigma/T_0) \cdot \Delta T + \alpha \cdot \sigma + \sum_{(p)} \chi_p \cdot \xi_p$$

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T + J_U \cdot \sigma + \sum_{(p)} x_p \cdot \xi_p$$

$$A_p = \chi_p \cdot \Delta T + x_p \cdot \sigma + \sum_{(p)} \beta_{pq} \cdot \xi_q$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Ces équations utilisent des relations de réciprocity thermodynamiques, qui sont valides car « dG » est un différentiel, telles que:

$$\Delta T = T - T_0$$

$$\partial \varepsilon / \partial \xi_p = \partial \Lambda_p / \partial \sigma \equiv x_p$$

$\alpha = (\partial \varepsilon / \partial T)_{\sigma, \xi}$: Coefficient de dilatation thermique.

C_σ : La chaleur spécifique par unité de volume à σ constante (identique à la chaleur spécifique habituelle à pression constante)

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Il convient de noter que l'équation:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \alpha \cdot \Delta T + \mathbf{J}_U \cdot \boldsymbol{\sigma} + \sum_{(p)} \mathbf{x}_p \cdot \xi_p$$

* Est identique à l'équation:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{J}_U \cdot \boldsymbol{\sigma} + \sum_{(p)} \mathbf{x}_p \cdot \xi_p$$

* Sauf que cela permet une déformation due à la dilatation thermique.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* La fonction de Gibbs « G » peut être étendue sous forme d'une série de Taylor à des termes quadratiques avec « σ », « ξ_p » et « ΔT »:

$$\begin{aligned} G(\sigma, \xi_p, \Delta T) = & G(0, 0, T) - (1/2) \cdot J_U \cdot \sigma^2 - \sigma \cdot \sum_{(p)} \chi_p \cdot \xi_p - \alpha \cdot \sigma \cdot \Delta T \\ & - \Delta T \cdot \sum_{(p)} \lambda_p \cdot \xi_p - (1/2) \cdot \sum_{(p,q)} \beta_{pq} \cdot \xi_p \cdot \xi_q \end{aligned}$$

Avec:

$$G(0, 0, T) = G(0, 0, T_0) - (1/2) \cdot (C_\sigma / T) \cdot (\Delta T)^2$$

Où la fonction de Gibbs « G » est dépendante de la température quand les valeurs de « σ » et toutes les valeurs de « ξ_p » sont nuls

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Pour obtenir les valeurs d'équilibres « $(\xi_p)_{eq}$ » des variables internes il faut prendre « $A_p = 0$ » cela veut dire:

$$\sum_{(q)} \beta_{pq} \cdot (\xi_q)_{eq} = \chi_p \cdot \Delta T + \mathbf{x}_p \cdot \boldsymbol{\sigma} \Rightarrow A_p = - \sum_{(p)} \beta_{pq} \cdot [\xi_q - (\xi_q)_{eq}]$$

Cette relation montre la linéarité des valeurs de « A_p » avec la déviation des valeurs de « ξ_q » par rapport à leurs états d'équilibres $(\xi_q)_{eq}$

* « $(\xi_q)_{eq}$ » est peut être une fonction de température avec le terme χ_p et au même temps une fonction de contrainte avec le terme \mathbf{x}_p .

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Une autre conséquence du fait que « dG » est un différentiel parfait est que:

$$\partial A_q / \partial \xi_p = \partial A_p / \partial \xi_q, \text{ c.-à-d. } \beta_{pq} = \beta_{qp}$$

Les coefficients « β_{pq} » peuvent donc être formés dans une matrice symétrique « β ».

* Ils peuvent également être utilisés pour générer la forme quadratique:

$$\left(\frac{1}{2}\right) \cdot \sum_{(p, q)} \beta_{pq} \cdot \xi_p \cdot \xi_q$$

Cette forme quadratique représente la fonction « G » pour une contrainte nulle et température T_0 constante.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Puisque « G » est un minimum à l'équilibre (où tous les « ξ_p » sont égaux à zéro), cette forme quadratique est définie positive (c'est-à-dire qu'elle n'a pas de valeur négative et n'est nulle que lorsque tous les « ξ » sont nuls).

* Ainsi, la matrice de coefficients « β_{pq} » est à la fois définie symétrique et positive

* Comme déjà mentionné, on peut considérer les affinités « A_p » comme les forces motrices vers un état d'équilibre complet.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Il est donc raisonnable de s'attendre à ce que, pour de petites valeurs de A_p (c'est-à-dire de petits écarts par rapport à l'équilibre), le taux d'approche à l'équilibre « ξ_p' » dépende linéairement de toutes les affinités, ou:

$$\xi_p' = \sum_{(q)} L_{pq} \cdot A_q$$

définissant une matrice de coefficients « L_{pq} »

* Le principe fondamental de la thermodynamique irréversible est donné par les relations de « Onsager » selon lesquelles:

$$L_{pq} = L_{qp}$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* De plus, la matrice « L_{pq} » est également définie positive (puisque le taux de production d'entropie multiplié par la température est une forme quadratique définie positive dans les produits « $A_p \cdot A_q$ » avec « L_{pq} » comme coefficients).

* On éliminant les affinités A_p des relations précédentes, on obtient:

$$\omega_{pq} = \sum_{(l)} L_{pl} \cdot \beta_{lq}$$

En notation matricielle, il s'agit simplement de dire que la matrice « ω » est le produit des matrices « L » et « β ».

* En général, « ω » n'est pas une matrice symétrique de même que « L » et « β ».

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* En raison des propriétés définies symétriques et positives de « L » et de « β », il résulte d'un théorème fondamental de l'algèbre qu'une transformation linéaire qui diagonalisera simultanément chacune des trois matrices « ω », « L » et « β » (c'est-à-dire éliminera les termes non diagonaux, pour lesquels $p \neq q$) ne laissant que des nombres réels et positifs le long de la diagonale.

* Dans le présent problème, les valeurs autorisées des temps de relaxation réciproques « τ^{-1} » sont des solutions de l'équation déterminante ou « équation séculaire » qui est un polynôme de degré n:

$$\det(\omega_{pq} - \tau^{-1} \cdot \delta_{pq}) = 0$$

δ_{pq} : Kronecker et $\omega_{pq} = \sum_{(l)} L_{pl} \cdot \beta_{lq}$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

- * Il existe « n » solutions pour τ^{-1} correspondant au « n » mode normale de relaxation.
- * Une fois que l'ensemble des temps de relaxation τ_r est déterminé, les coefficients B_{rp} requis pour intégrer l'ensemble de coordonnées d'origine « ξ_p » dans les variables internes normales « ξ_p° » qui peuvent être déterminés par des méthodes standard.
- * En fait, pour les besoins de ce chapitre, il est plus important de savoir qu'un tel ensemble de variables internes normales et les temps de relaxation correspondants τ_r peuvent être trouvés, ainsi que les détails sur la façon de les obtenir.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Dans le nouveau système de coordonnées « ξ_r° », on a obtenu des équations avec des nouveaux paramètres x_r° , χ_r° , $\beta_{rs}^\circ = \beta_r^\circ \cdot \delta_{rs}$ ainsi que le paramètre $L_{rs}^\circ = L_r^\circ \cdot \delta_{rs}$ depuis la transformation diagonalises β et L° .

* En conséquence, l'équation :

$$\sum_{(q)} \beta_{pq} \cdot (\xi_q)_{eq} = \chi_p \cdot \Delta T + x_p \cdot \sigma$$

est facilement résolu comme suit:

$$(\xi_r^\circ)_{eq} = [1/(\beta_{rr}^\circ)] \cdot [\chi_r^\circ \cdot \Delta T + x_r^\circ \cdot \sigma]$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* D'autres relations déduites telles que:

$$\mu_r^\circ = x_r^\circ / \beta_r^\circ$$

$$\delta J = \sum_{(r)} (x_r^\circ)^2 / \beta_r^\circ \equiv \sum_{(r)} \delta J^{(r)}$$

* $(x_r^\circ)^2 / \beta_r^\circ = \delta J^{(r)}$ (représente une relaxation partielle du $r^{\text{ième}}$ mode normal)

$$\tau_{r-1} = L_r^\circ \cdot \beta_r^\circ$$

β_r° , $\delta J^{(r)}$ et τ_r sont positives

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

4. Considérations thermodynamiques :

* Le spectre de relaxation peut alors être décrit par l'ensemble des « n » couples de quantités $\{\tau_r ; \delta J^{(r)}\}$ donnant le temps de relaxation et l'amplitude partielle de chacun des modes normaux.

* Dans le cas de la dégénérescence, cependant, il est nécessaire de regrouper les grandeurs partielles de tous les modes normaux qui possèdent le même temps de relaxation, pour éviter toute ambiguïté.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

- * Précédemment, la thermodynamique a été développée en termes de fonction de Gibbs avec la température et le stress comme variables indépendantes du système.
- * Le spectre ainsi obtenu concerne les conditions de la température « T » et la contrainte « σ » constante, c'est-à-dire que « τ_r » signifie « $(\tau^{(r)})_{\sigma, T}$ », tandis que « $\delta j^{(r)}$ » signifie « $(\delta j^{(r)})_T$ ».
- * Par ailleurs, les expériences sont souvent effectuées de manière adiabatique et/ou à déformation constante.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* Les relations entre les spectres pour une contrainte constante et pour une déformation constante ont été obtenues à partir de la théorie formelle des phénomènes de relaxation, mais la distinction entre conditions adiabatiques et isothermes nécessite une approche thermodynamique.

* En thermodynamique, il existe une fonction caractéristique qui convient à chaque ensemble de variables indépendantes. Ainsi, l'enthalpie par unité de volume définie par:

$$H = G + T.S$$

obéit à l'expression différentielle: $dH = T.dS - \varepsilon.d\sigma - \sum_{(p)} A_p.d\xi_p$ (*)

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* La fonction (*) est plus pratique pour considérer la relaxation lorsque « S », « σ » et « ξ_p » sont les variables indépendantes du problème, et donc pour obtenir le spectre $\{(\tau_{\sigma,S})^{(r)} ; (\delta J_S)^{(r)}\}$ pour les conditions adiabatiques (« S » constante) et la déformation constante.

* De même, l'énergie libre de Helmholtz par unité de volume:

$$\mathbf{F} = \mathbf{G} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$$

qui obéit à la relation

$$d\mathbf{F} = -\mathbf{S} \cdot d\mathbf{T} + \boldsymbol{\sigma} \cdot d\boldsymbol{\varepsilon} - \sum_{(p)} \mathbf{A}_p \cdot d\xi_p (**)$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* La fonction (***) est la plus appropriée pour décrire le présent spectre $\{(\tau_{\varepsilon,T})^{(r)} ; (\delta M_T)^{(r)}\}$ pour une déformation « ε » et une température « T » constantes.

* Enfin, l'énergie interne par unité de volume, U , obéit à la relation

$$dU = T.dS + \sigma.d\varepsilon - \sum_{(p)} A_p.d\xi_p \quad (***)$$

Cette fonction (***) convient le mieux au spectre adiabatique à contrainte constante $\{(\tau_{\varepsilon,S})^{(r)} ; (\delta M_S)^{(r)}\}$.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* Dans chacun de ces cas, en suivant une approche complètement analogue à celle de la partie précédente, le spectre approprié peut être dérivé.

* Puisque chacun de ces quatre spectres définit complètement le système thermodynamique, ils sont nécessairement liés entre eux. Cependant, dans le cas d'un spectre arbitraire, les relations peuvent être assez complexes (rappelez-vous, par exemple, la relation entre les spectres à contrainte constante et à déformation constante).

* Par conséquent, aux fins de la présente partie, on n'illustre les relations que pour le cas d'une seule variable interne, c'est-à-dire pour le solide anélastique standard, où ces interrelations sont relativement simples.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* On peut définir les quantités iso-thermiques comme suite:

$$\mathbf{J}_U \text{ (Complaisance iso-thermique non relaxée)} = \mathbf{J}_{U; T} = (\partial \varepsilon / \partial \sigma)_{\xi, T}$$

$$\mathbf{J}_R \text{ (Complaisance iso-thermique relaxée)} = \mathbf{J}_{R; T} = (\partial \varepsilon / \partial \sigma)_{A, T}$$

A: Constante avec $A = 0$ si $\xi = \xi_{eq}$

$$\delta \mathbf{J}_T = \mathbf{J}_{R; T} - \mathbf{J}_{U; T}$$

* De même, on peut définir les quantités adiabatiques $\delta \mathbf{J}_S, \mathbf{J}_{R; S}, \mathbf{J}_{U; S}$:

$$(\partial \varepsilon / \partial \sigma)_{\xi, S} = (\partial \varepsilon / \partial \sigma)_{\xi, T} + (\partial \varepsilon / \partial T)_{\xi, \sigma} \cdot (\partial T / \partial \sigma)_{\xi, S}$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* On mettait:

$$\Delta S = 0$$

* On obtient la relation bien connue entre les constantes élastiques adiabatiques et isothermes. :

$$(\partial \varepsilon / \partial T)_{\xi, \sigma} = - \alpha \cdot T_0 / c_{\sigma}$$

$$J_{U; S} = J_{U; T} - \alpha^2 \cdot T_0 / c_{\sigma}$$

$$(\partial \varepsilon / \partial T)_{A, \sigma} = \alpha + x \cdot \chi / \beta$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* Ainsi:

$$(\partial T / \partial \sigma)_{A,S} = - (\alpha \cdot \beta + x \cdot \chi) / (\chi^2 + c_\sigma \cdot \beta \cdot T^{-1})$$

$$\delta J_S = \delta J_T - [(T \cdot (\alpha \cdot \beta + x \cdot \chi)^2) / (\beta \cdot (T \cdot \chi^2 + \beta \cdot c_\sigma)) - T \cdot \alpha^2 / c_\sigma]$$

* Il faut noter que si « $\chi = 0$ » on a « ξ_{eq} » indépendante de « T » pour une contrainte « $\sigma = 0$ », et on obtient:

$$[(T \cdot (\alpha \cdot \beta + x \cdot \chi)^2) / (\beta \cdot (T \cdot \chi^2 + \beta \cdot c_\sigma)) - T \cdot \alpha^2 / c_\sigma] = 0$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* La relation entre les temps de relaxation isotherme et adiabatique à contrainte constante:

$$\tau_{\sigma, T} = \tau_{\sigma, S} \cdot [1 + (T \cdot \chi^2) / (\beta \cdot c_{\sigma})]$$

* Encore une fois, comme dans l'équation:

$$\delta J_S = \delta J_T - [(T \cdot (\alpha \cdot \beta + x \cdot \chi)^2) / (\beta \cdot (T \cdot \chi^2 + \beta \cdot c_{\sigma})) - T \cdot \alpha^2 / c_{\sigma}]$$

La différence entre les cas adiabatique et isotherme disparaît si « $\chi = 0$ ».

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* L'équation:

$$\tau_{\sigma, T} = \tau_{\sigma, S} \cdot [1 + (T \cdot \chi^2) / (\beta \cdot c_{\sigma})]$$

peut également être exprimée sous une forme différente en définissant une "chaleur spécifique détendue" « $c_{R, \sigma}$ » à contrainte constante (par unité de volume):

$$c_{R, \sigma} \equiv T(\partial S / \partial T)_{\sigma, A} = c_{\sigma} + (T \cdot \chi) \cdot (\partial \xi_{eq} / \partial T)_{\sigma} = c_{\sigma} + (T \cdot \chi^2) / \beta$$

Et on obtient:

$$\tau_{\sigma, T} = \tau_{\sigma, S} \cdot (c_{R, \sigma} / c_{\sigma})$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* De manière analogue, la relation entre les paramètres de relaxation pour une contrainte constante et la température et ceux pour une déformation constante et la température peut être obtenue:

$$\delta M = M_{U; T} - M_{R; T} = \delta J_T / (J_{R; T} \cdot J_{U; T})$$

Et on obtient la relation:

$$\tau_{\sigma, T} = \tau_{\varepsilon, T} \cdot (J_{R; T} / J_{U; T})$$

Similaire à celle de la partie étudié précédemment du solide anélastique standard (Modèle à trois paramètres):

$$\tau_{\varepsilon} = \tau_{\sigma} \cdot (J_U / J_R)$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

* Enfin, le cas de la relaxation adiabatique à déformation constante doit être pris en compte. Dans ce cas, la magnitude « δM_S » est liée à « δJ_S » ainsi que « $J_{R;S}$ », « $J_{U;S}$ » et « δJ_S » ou le temps de relaxation est:

$$\tau_{\sigma, T} = \tau_{\varepsilon, S} \cdot (c_{R, \sigma} / c_{\sigma}) \cdot (J_{R;S} / J_{U;S})$$

Avec:

$$(\tau_{\varepsilon, S})^{-1} = -L \cdot (\partial A / \partial \xi)_{\varepsilon, S}$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

IV. Var. internes, bases thermodynamique des spectres de relaxation

5. Spectres de relaxation sous différentes conditions :

En résumé:

Comme indiqué précédemment, dans le cas de plusieurs variables internes, les paramètres thermodynamiques sont liés entre eux de la même manière; Cependant, en général, chaque temps de relaxation en mode normal dans un nouvel ensemble de conditions expérimentales est lié à tous les temps de relaxation d'origine. Par conséquent, la généralisation des équations au cas de plusieurs variables conduit à des expressions plus complexes.