

100-
GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE
Bibliothèque

Cahiers
du
Groupe Français de Rhéologie

N° 4 - Tome I
AVRIL 1967

ÉDITÉ
PAR LE SERVICE DE DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DE L'ARMEMENT

MAGASIN DE VENTE : 2, AVENUE DE LA PORTE-D'ISSY, PARIS (15^e)

1967

N° 4

Cahiers
du
Groupe Français de Rhéologie

N° 4 - Tome I

AVRIL 1967

SOMMAIRE

	PAGES
J. MANDEL. — Avant-propos	171
J. C. ROBINET et R. BUVET. — Les méthodes modernes d'expression de la thermodynamique appliquées à la représentation des systèmes visco-élastiques	173
J. MANDEL. — Application de la thermodynamique aux systèmes visco-élastiques linéaires à paramètres cachés	181
L. BRUN. — Thermodynamique et visco-élasticité	191
M. FRIAS. — Énergétique des systèmes physiques en évolution imposée.....	203
J. A. C. HARWOOD and A. R. PAYNE. — Energy changes on stretching filled and unfilled rubbers	207
M. JOLY. — Application de la viscosimétrie superficielle à la détermination des énergies d'interaction et de déformation moléculaires	217

AVANT-PROPOS

On sait que les questions de physique peuvent être abordées, soit par l'analyse des relations entre les grandeurs élémentaires qui décrivent les phénomènes, soit par l'étude des échanges d'énergie. La seconde approche est plus délicate que la première, mais elle apporte des renseignements plus complets et fournit des énoncés synthétiques.

Jusqu'ici la rhéologie s'est développée suivant la première voie, à part quelques tentatives isolées. Il nous a semblé qu'il était actuellement souhaitable de rassembler ces tentatives et de développer les aspects énergétiques en rhéologie. Tel fut le but du colloque du 17 mai 1966, dont le présent Cahier réunit les exposés. Les contributions de nos collègues anglais et portugais donnèrent à cette journée une auréole internationale; nous les en remercions.

*
*
*

Les trois premières conférences, consacrées aux corps visco-élastiques, se complètent et forment un tout. Quelques mots d'introduction sont utiles.

On sait que l'application de la thermodynamique aux corps déformables se heurte à une grave difficulté : sauf dans quelques cas très simples, l'état thermodynamique d'un élément de matière déformable n'est pas complètement défini par sa déformation (à partir d'une certaine configuration initiale) et sa température. Deux points de vue peuvent alors être adoptés. Le premier consiste à admettre l'existence de paramètres cachés dont la donnée, en plus de celle des paramètres observables, est nécessaire pour définir l'état. Le second, plus général, consiste à définir l'état par les valeurs actuelles des paramètres observables et par leur histoire antérieure. Les deux premières conférences développent les conséquences thermodynamiques de l'hypothèse des paramètres cachés. La troisième dégage les conséquences, évidemment moins précises, d'une définition héréditaire de l'état.

J. MANDEL,
Président
du Groupe Français de Rhéologie

LES MÉTHODES MODERNES D'EXPRESSION DE LA THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉES A LA REPRÉSENTATION DES SYSTÈMES VISCO-ÉLASTIQUES (*)

par J. C. ROBINET et R. BUVET

RÉSUMÉ

L'expression des lois de l'équilibre thermodynamique peut être présentée sous une forme matricielle qui lie les déplacements, au sens généralisé de la thermodynamique, aux forces. Les éléments de la matrice qui fait correspondre le vecteur force au vecteur déplacement, sont les dérivées secondes de l'énergie libre par rapport aux forces thermodynamiques appliquées au système.

Cette représentation est appliquée aux systèmes élastiques puis visco-élastiques grâce à l'intervention de variables internes.

On a pu montrer, grâce à l'utilisation de cette représentation associée à certaines hypothèses concernant les variables internes, des relations entre les termes transitoires caractéristiques des phénomènes visco-élastiques et, en particulier, des phénomènes liés à la transition vitreuse des matériaux amorphes. L'état actuel des recherches est toutefois encore insuffisant pour permettre de confirmer les hypothèses qui ont été faites quant aux variables internes.

INTRODUCTION

Les méthodes modernes d'expression de la thermodynamique, dont les bases ont été posées par GIBBS [1] et qui ont été développées en particulier par TISZA et CALLEN [2], permettent de résoudre de nombreux problèmes d'une façon plus

systématique que les méthodes classiques de calcul thermodynamique. De plus, la généralisation des résultats exprimés s'y trouve beaucoup plus aisée, en raison de la forme mathématique compacte de l'expression des lois physiques et du caractère systématique des raisonnements utilisés. Ces méthodes peuvent être appliquées à l'étude du comportement de tous les systèmes soumis à des forces et subissant des déformations. Nous avons donc envisagé de les appliquer à la représentation du comportement visco-élastique et en particulier à l'ensemble des phénomènes qui sont réunis à l'heure actuelle sous le nom de phénomènes de transition vitreuse.

Certains des résultats que nous exposerons ont déjà été exprimés à l'aide des méthodes classiques du calcul thermodynamique (PRIGOGINE et DEFAY [3]) et ont permis certaines interprétations de la transition vitreuse (DAVIES et JONES [4]). Cependant, l'expression très générale que nous en donnerons pourra conduire à l'étude de problèmes plus complexes.

Nous donnons d'abord un rappel rapide des méthodes employées par CALLEN pour traiter des conditions d'équilibre des systèmes physico-chimiques, puis nous appliquerons ces méthodes au cas simple du corps parfaitement élastique.

Nous introduirons ensuite la notion de variable interne et nous l'appliquerons à l'étude du comportement d'un système visco-élastique où les forces thermodynamiques accessibles sont la température, la pression et la contrainte de cisaillement.

(*) Conférence au Groupe Français de Rhéologie, le 17 mai 1966.

1 EXPRESSION DE GIBBS-CALLEN DES CONDITIONS D'ÉQUILIBRE DES SYSTÈMES HOMOGÈNES

Les conditions d'équilibre thermodynamique d'un système peuvent s'exprimer à partir de l'équation dite « fondamentale » (GIBBS [1]), qui lie l'énergie interne aux variables extensives nécessaires et suffisantes pour définir thermodynamiquement le système

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_k, \dots)$$

où S, V, \dots, N_k sont les extensités.

L'équation fondamentale contient tous les renseignements thermodynamiques sur le système à l'équilibre.

Compte tenu de la définition des forces thermodynamiques $X_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{N_{i \neq k}}$ les conditions thermodynamiques contenues dans l'équation fondamentale peuvent s'exprimer sous la forme d'équations d'état $X_k = X_k(S, V, N_1, \dots)$. Il est possible de définir autant d'équations d'état que d'extensités et leur ensemble est équivalent à l'équation fondamentale. Les formes différentielles de ces équations d'état peuvent être rassemblées sous une forme matricielle qui fait correspondre au vecteur déplacement $[dS, dV, \dots, dN_1, \dots]$ le vecteur force $[dT, d(-P), \dots, d\mu_1, \dots]$

$$\begin{bmatrix} dT \\ d(-P) \\ d\mu_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial X_i}{\partial N_k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dS \\ dV \\ dN_k \end{bmatrix}$$

Les termes de la matrice de correspondance dite « matrice des modules » sont :

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial N_k} \right)_{N_{i \neq k}}$$

D'après la définition des forces X on a :

$$\frac{\partial X_i}{\partial N_k} = \frac{\partial^2 U}{\partial N_i \partial N_k} = U_{ik}$$

Cette matrice est donc formée de dérivées secondes de l'énergie interne par rapport aux variables extensives; en tant que telle, elle est symétrique.

Le second principe de la thermodynamique, conçu en tant que principe de stabilité, entraîne une propriété très générale de cette matrice des

modules : la matrice formée des U_{ik} a, pour tout état d'équilibre, un déterminant et des mineurs principaux positifs différents de zéro.

Cette condition matricielle exprime en effet que la forme quadratique

$$d^2 U = \frac{1}{2} \sum_{ik} U_{ik} dN_i dN_k$$

est définie positive, c'est-à-dire que l'énergie interne est minimale à l'équilibre à entropie constante [2].

Les conditions que nous venons d'exposer montrent qu'il est possible d'inverser partiellement ou totalement la matrice par rapport à certaines forces; les nouveaux éléments de la matrice transformée sont les dérivées secondes, par rapport aux termes du nouveau vecteur, du potentiel thermodynamique φ , transformé de LEGENDRE de l'énergie interne U par rapport aux forces inversées X_x :

$$\varphi = U - \sum X_x N_x$$

Soit, par exemple, l'inversion par rapport à T et $(-P)$, on a, après inversion :

$$\begin{bmatrix} dS \\ dV \\ d\mu_i \end{bmatrix} = [G_{ik}] \begin{bmatrix} dT \\ d(-P) \\ dN_k \end{bmatrix}$$

où les G_{ik} sont les dérivées secondes de l'énergie libre de GIBBS G , transformée de l'énergie interne U par rapport à T et $(-P)$.

La matrice transformée et les transformées de LEGENDRE gardent les propriétés de la matrice fondamentale et de l'énergie interne, l'entropie et le volume étant remplacés par les variables intensives par rapport auxquelles la transformation est effectuée, soit ici T et $-P$.

2 APPLICATION AUX CORPS PARFAITEMENT ÉLASTIQUES

Considérons un système auquel on applique un certain nombre de forces, que nous limiterons, pour la simplicité de l'exposition, à une contrainte hydrostatique de pression P , une contrainte de cisaillement $d\sigma$ et une variation de température dT . Les déformations ou déplacements correspondant à ce système de contraintes seront : une variation de

volume dV , une déformation de cisaillement $d\gamma$ et une variation d'entropie dS .

Les seules variables à envisager sont celles que nous venons de citer et, par conséquent, l'équation de comportement du système peut s'écrire sous la forme matricielle transformée de la forme fondamentale :

$$\begin{bmatrix} dS \\ dV \\ d\gamma \end{bmatrix} = [G_{ik}] \begin{bmatrix} dT \\ d-P \\ d\sigma \end{bmatrix}$$

avec $G = U - TS + PV - \sigma\gamma$.

G est une forme particulière de l'énergie libre de GIBBS où le terme $\sigma\gamma$ intervient, car on considère ici les forces de cisaillement, ce qui n'est pas classique en thermodynamique.

La matrice des G_{ik} est dite « matrice des complaisances » car elle fait correspondre le vecteur des déplacements au vecteur des forces.

On a

$$G_{ik} = \frac{\partial^2 G}{\partial X_i \partial X_k}$$

où X_i et X_k sont des forces, éléments du vecteur force.

On a :

$$G_{11} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,\sigma} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,\sigma} = \frac{C_{P,\sigma}}{T},$$

où $C_{P,\sigma}$ est la chaleur spécifique;

$$G_{12} = G_{21} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial (-P)} \right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\sigma} = V \alpha_{\sigma},$$

où α_{σ} est le coefficient de dilatation thermique;

$$G_{22} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial (-P)^2} \right)_{T,\sigma} = \frac{\partial V}{\partial (-P)} = B_{T,\sigma} \text{ complaisance de compressibilité.}$$

De la même façon on a :

$$C_{33} = J_{T,P}, \text{ complaisance de cisaillement,}$$

$$G_{13} = G_{31} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \sigma} \right)_P = \frac{\partial S}{\partial \sigma} = \frac{\partial \gamma}{\partial T}$$

$$G_{23} = G_{32} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial (-P) \partial \sigma} \right)_T = \frac{\partial V}{\partial \sigma} = \frac{\partial \gamma}{\partial P} = 0.$$

Ce dernier coefficient est nul par définition même du cisaillement et de la déformation isochore.

La forme développée de la matrice des complaisances est la suivante :

$$\begin{bmatrix} dS \\ dV \\ d\gamma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{P,\sigma}/T & V \alpha_{\sigma} & G_{13} \\ V \alpha_{\sigma} & B_{T,\sigma} & 0 \\ G_{31} & 0 & J_{T,P} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dT \\ d-P \\ d\sigma \end{bmatrix}.$$

Cette équation représente le comportement d'un matériau parfaitement élastique soumis à un système de contraintes mécaniques et thermiques.

3

APPLICATION

AUX CORPS VISCO-ÉLASTIQUES

L'extension aux corps visco-élastiques, de l'équation que nous venons de présenter, est possible à condition d'introduire une ou plusieurs variables qui rendent compte de l'évolution du système. Ces variables sont appelées : les variables internes.

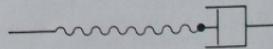
Nous précisons donc d'abord la notion de variable interne, avant de l'introduire dans le système d'équations thermodynamiques qui représente le corps visco-élastique.

3.1 Variables internes.

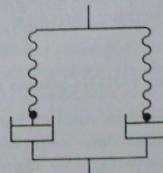
Les variables internes sont par définition des variables cachées, dont la mesure est inaccessible à l'observateur, car leur extensité n'est pas échangeable avec le milieu extérieur.

Par exemple :

Dans un modèle de MAXWELL la position du point de jonction entre le ressort et l'amortisseur est une variable interne, car elle n'est pas connue *a priori*.



Dans un modèle de MAXWELL généralisé il y a autant de variables internes que d'éléments simples.



Les variables internes peuvent être des variables de structure, en ce sens qu'elles peuvent être liées à l'état moléculaire du système; par exemple le volume libre, de la théorie de ce nom, est une variable de structure.

Dans un milieu où peuvent se produire des transformations chimiques, sans échange de matière avec l'extérieur, les variables internes seront des variables chimiques; par exemple dans un élastomère en cours de réticulation, le taux de doubles liaisons ayant réagi est une variable chimique.

En réalité la distinction entre variables de structure ou variables chimiques ou toute autre forme de variable interne, n'a pas d'importance en ce qui nous concerne, car nous nous imposons de considérer le milieu étudié comme une « black box » à l'intérieur de laquelle on ignore ce qui se passe et où les seules variables accessibles sont thermiques et mécaniques. C'est-à-dire que nous savons seulement mesurer des forces mécaniques, des pressions ou des températures et seulement imposer des déformations mécaniques, tout ce qui se passe à l'intérieur de la « black box » étant représenté par une ou plusieurs variables internes. L'existence de ces variables internes est mise en évidence, soit par l'apparition de phénomènes cinétiques portant sur les variables observables (par exemple une relaxation de contrainte), soit par des considérations portant sur les bilans énergétiques des transformations imposées au système.

Les formes d'énergie résultant de l'existence des variables internes doivent être introduites dans l'équation fondamentale de GIBBS sous la forme du produit d'une force par un déplacement :

$$\mu_i \cdot \frac{dN_i}{\text{force déplacement}} \quad \text{ou } N_i \text{ est la variable interne.}$$

Il peut être nécessaire d'introduire plusieurs variables internes et l'équation de GIBBS devient alors :

$$dU = T dS - P dV + \sigma d\gamma + \sum_i \mu_i \cdot dN_i.$$

L'existence de ces variables internes est donc imposée par le premier principe de la thermodynamique.

3,2 Systèmes à une variable interne de structure.

Nous nous sommes limités, en premier lieu, à l'étude des systèmes dans lesquels les phénomènes visco-élastiques pouvaient être représentés par une

seule variable interne. Cette variable peut être introduite sous la forme d'un degré d'avancement d'une réaction chimique ou physique ayant lieu au sein du système entre des espèces non échangeables avec l'extérieur, soit ξ . Cette représentation, conforme aux méthodes d'étude de DE DONDER des systèmes fermés [5], introduit la force conjuguée au degré d'avancement qui est l'affinité A.

L'équation fondamentale du système devient donc :

$$U = TS - PV + \sigma \gamma + A \xi.$$

On peut avoir plusieurs formes matricielles de cette équation selon que l'on inverse plus ou moins la matrice des modules. On a, en particulier, en inversant par rapport à T, -P et σ :

$$(1) \quad \begin{bmatrix} dS \\ dV \\ d\gamma \\ dA \end{bmatrix} = [G_{ik}] \begin{bmatrix} dT \\ d(-P) \\ d\sigma \\ d\xi \end{bmatrix}.$$

Avec :

$$\begin{aligned} G_{11} &= \frac{C_{p\sigma}}{T}, \\ G_{12} &= G_{21} = V \alpha_\sigma \xi, \\ G_{22} &= VB_T \xi, \\ G_{33} &= J_T \xi, \quad \text{etc.} \end{aligned}$$

On peut aussi avoir en inversant totalement la matrice des modules :

$$(2) \quad \begin{bmatrix} dS \\ dV \\ d\gamma \\ d\xi \end{bmatrix} = [\mathcal{U}_{ik}] \begin{bmatrix} dT \\ d(-P) \\ d\sigma \\ dA \end{bmatrix}$$

où \mathcal{U} est un nouveau potentiel thermodynamique :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{11} &= \frac{C_{p\sigma A}}{T}, \\ \mathcal{U}_{12} &= \mathcal{U}_{21} = V \alpha_{\sigma A}, \\ \mathcal{U}_{22} &= VB_{TA}, \\ \mathcal{U}_{33} &= J_{TA}. \end{aligned}$$

Ces deux équations représentent, l'une et l'autre, le comportement du système lorsqu'il est soumis à des contraintes ou à des déformations, mais elles présentent un intérêt différent selon les transformations envisagées.

Imaginons, par exemple, une expérience où l'on applique rapidement à l'instant 0 une contrainte de pression ou de cisaillement, suffisamment petite toutefois pour que l'on reste dans le domaine linéaire (que nous définirons ici par la validité des équations ci-dessus). On observe ensuite le comportement du système en fonction du temps.

Dans ces conditions expérimentales, qui sont celles d'une relaxation, nous nous limiterons à l'observation de deux états particuliers du système, l'état à l'instant $0 + \varepsilon$, auquel le phénomène de relaxation n'est pas encore commencé, et celui, à temps infini, où il est terminé.

À l'instant $0 + \varepsilon$ la variable interne, qui commande la cinétique de la relaxation, n'a pas encore eu le temps d'évoluer et par conséquent $d\xi = 0$ dans les équations matricielles.

Si l'on considère la relation (1), on voit que l'équation générale se ramène à une correspondance où les termes du vecteur des déplacements instantanés et ceux de la matrice sont à degré d'avancement constant

$$\begin{bmatrix} dS \\ dV \\ d\gamma \\ dA \end{bmatrix}_{\xi} = [G_{ik}]_{\xi} \begin{bmatrix} dT \\ d(-P) \\ d\sigma \\ 0 \end{bmatrix}$$

D'autre part, à la fin de l'évolution, le degré d'avancement de la transformation a évolué de telle façon que le système soit de nouveau à l'équilibre en ce qui concerne la variable interne; donc l'affinité est nulle.

Si l'on considère la relation (2) dans laquelle on fait $dA = 0$ on voit que les termes du vecteur des déplacements retardés et les termes de la matrice sont à affinité nulle :

$$\begin{bmatrix} dS \\ dV \\ d\gamma \\ d\xi \end{bmatrix}_{A=0} = [U_{ik}]_{A=0} \begin{bmatrix} dT \\ d(-P) \\ dV \\ 0 \end{bmatrix}$$

Faisons maintenant apparaître le vecteur qui représente la variation des déformations depuis l'état initial jusqu'à l'état final, soit :

$$\begin{bmatrix} \Delta S \\ \Delta V \\ \Delta \gamma \\ \Delta \xi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} dS \\ dV \\ d\gamma \\ 0 \end{bmatrix}_{\xi} - \begin{bmatrix} dS \\ dV \\ d\gamma \\ d\xi \end{bmatrix}_{A=0}$$

Il peut s'exprimer en faisant la différence entre état instantané et état final :

$$(3) \quad \begin{bmatrix} \Delta S \\ \Delta V \\ \Delta \gamma \\ \Delta \xi \end{bmatrix} = [U_{ik}] \begin{bmatrix} \Delta 0 \\ \Delta 0 \\ \Delta 0 \\ \Delta \Lambda \end{bmatrix}$$

Cette relation montre que les termes du vecteur des déformations sont des fonctions d'un vecteur à une dimension; donc ils ne sont pas indépendants et en particulier le déterminant de la matrice liant

$$\begin{bmatrix} \Delta S \\ \Delta V \\ \Delta \gamma \end{bmatrix} \quad \text{à} \quad \begin{bmatrix} dT \\ d(-P) \\ d\sigma \end{bmatrix}$$

est nul ainsi que tous ses mineurs principaux.

Donc en exprimant cette relation :

$$\begin{bmatrix} \Delta S \\ \Delta V \\ \Delta \gamma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{PA} - C_{P\xi} & V(z_A - z_{\xi}) & - \\ V(z_A - z_{\xi}) & V(B_{TA} - B_{T\xi}) & - \\ - & - & J_{TA} - J_{T\xi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dT \\ d(-P) \\ d\sigma \end{bmatrix}$$

il est possible d'obtenir un certain nombre de relations et en particulier

$$\Delta C_P \cdot \Delta B_T = V(\Delta z)^2.$$

Avec

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= C_{PA} - C_{P\xi} \\ \Delta B_T &= B_{TA} - B_{T\xi} \\ \Delta z &= z_A - z_{\xi} \end{aligned}$$

Cette relation a déjà été démontrée par PRIGOGINE et DEFAY par les méthodes usuelles de calcul thermodynamique, mais ces méthodes ne permettent pas de traiter de cas plus complexes et, en particulier, de démontrer toutes les relations que nous pouvons mettre en évidence.

De telles expressions définissent un certain nombre de relations entre les amplitudes d'évolution, entre état de déformation instantané et état d'équilibre. La cinétique elle-même de la relaxation a été étudiée par STAVERMAN et SCHWARZL [6] qui ont introduit l'hypothèse classique en thermodynamique des systèmes irréversibles de la proportionnalité de la vitesse de déplacement à la force. Ces auteurs ont montré que cette hypothèse était équivalente au principe de BOLTZMANN et conduisait aux mêmes expressions que la théorie de la visco-élasticité

linéaire, chaque variable interne correspondant à un temps de relaxation.

Il est possible ici, sans faire la moindre hypothèse quand à la cinétique du phénomène, de démontrer quelques résultats intéressants.

En reprenant l'équation (3) établie non plus maintenant entre état instantané et état final, mais entre deux états séparés par un intervalle de temps dt on peut écrire

$$\begin{bmatrix} \dot{S} dt \\ \dot{V} dt \\ \dot{\gamma} dt \\ \vdots \\ \dot{\xi}_i dt \end{bmatrix} = [U_{ik}] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \dot{A} dt \end{bmatrix}$$

où \dot{S} , \dot{V} , $\dot{\xi}$ et \dot{A} sont les vitesses d'évolution de S , V , γ , ξ , A .

L'équation devient, en simplifiant par dt :

$$\begin{bmatrix} \dot{S} \\ \dot{V} \\ \dot{\gamma} \\ \vdots \\ \dot{\xi}_i \end{bmatrix} = [U_{ik}] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \dot{A} \end{bmatrix}$$

Par conséquent, toutes les vitesses d'évolution des extensités du système sont proportionnelles à chaque instant à la vitesse d'évolution de l'affinité de la variable interne. Les cinétiques de toutes les variables sont donc identiques. Ce résultat est lié à l'existence d'une variable de structure unique, mais l'évolution de cette variable peut dépendre d'un temps de relaxation unique, d'un spectre de temps de relaxation ou répondre à toute autre cinétique. Cette variable est donc différente de celles utilisées par STAVERMAN et SCHWARZL. Cette différence tient au fait que la thermodynamique classique (que nous avons utilisée) est plus générale dans l'expression de ses paramètres, que la thermodynamique irréversible qui impose une relation linéaire non seulement entre les forces et les déplacements, mais aussi entre les forces et les vitesses de déplacement.

3,3 Systèmes à n variables internes.

Les relations (1), (2) et (3) que nous avons écrites pour une variable interne peuvent être généralisées.

La relation (3), par exemple, devient :

$$\begin{bmatrix} \Delta S \\ \Delta V \\ \Delta \gamma \\ \vdots \\ \Delta \xi_i \end{bmatrix} = [U_{ik}] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \Delta A_j \end{bmatrix}$$

La matrice des U_{ik} peut être séparée en quatre sous-matrices.

A_{33}	C_{3n}
D_{n3}	B_{nn}

$[A_{33}]$ n'intervient pas dans la relation (3), car les éléments correspondant du vecteur des forces sont nuls.

$[B_{nn}]$ fait correspondre les extensités des variables internes $\Delta \xi_i$ aux forces ΔA_j ; cette matrice est symétrique et peut être diagonalisée par un choix judicieux de variables internes indépendantes, ainsi que l'ont montré STAVERMAN et SCHWARZL.

$[C_{3n}]$ fait correspondre les déplacements des variables accessibles aux forces relatives aux variables internes. Cette matrice est *a priori* quelconque et $[D_{n3}]$ est sa transposée.

La relation matricielle générale ne permet plus de démontrer les expressions que nous avons établies avec une seule variable interne. En effet le vecteur

$$\begin{bmatrix} \Delta S \\ \Delta V \\ \Delta \gamma \end{bmatrix} = [C_{3n}] \begin{bmatrix} \Delta A_1 \\ \vdots \\ \Delta A_j \end{bmatrix}$$

dépend maintenant de n variables internes; le raisonnement que nous avons fait pour une variable n'est donc plus possible dans le cas général.

Une forme particulière de la matrice $[C_{3n}]$ permet toutefois de se ramener à un système à une variable.

Si les lignes de la matrice C_{3n} sont proportionnelles terme à terme, c'est-à-dire si :

$$(4) \quad \begin{aligned} k_1 C_{31} &= k_2 C_{31} = k_3 C_{31} = a_{11} \\ k_1 C_{32} &= k_2 C_{32} = k_3 C_{32} = a_{12}, \quad \text{etc.}, \end{aligned}$$

on peut écrire :

$$\begin{bmatrix} k_1 \Delta S \\ k_2 \Delta V \\ k_3 \Delta \gamma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 C_{31} & \dots & k_1 C_{3n} \\ k_2 C_{31} & \dots & k_2 C_{3n} \\ k_3 C_{31} & \dots & k_3 C_{3n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \Lambda_1 \\ \dots \\ \Delta \Lambda_j \\ \dots \\ \Delta \Lambda_n \end{bmatrix},$$

soit

$$\begin{bmatrix} k_1 \Delta S \\ k_2 \Delta V \\ k_3 \Delta \gamma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \Lambda_1 \\ \dots \\ \Delta \Lambda_j \\ \dots \\ \Delta \Lambda_n \end{bmatrix}.$$

Ceci revient à :

$$\begin{bmatrix} \Delta S \\ \Delta V \\ \Delta \gamma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/k_1 \\ 1/k_2 \\ 1/k_3 \end{bmatrix} [a_{11} \Delta \Lambda_1 + a_{12} \Delta \Lambda_2 + \dots + a_{1n} \Delta \Lambda_n].$$

Nous sommes donc ramenés à un système à une variable interne unique, combinaison linéaire des n variables internes, le raisonnement du paragraphe 3,2 est à nouveau possible et les mêmes relations peuvent être démontrées.

Cette combinaison linéaire des n variables peut représenter un spectre discret de temps de relaxation et il apparaît ainsi que, au moins en ce qui concerne l'étude thermodynamique classique des systèmes visco-élastiques, une variable interne peut avoir une cinétique d'évolution plus complexe qu'un temps de relaxation unique.

4 APPLICATION AUX PHÉNOMÈNES DE TRANSITION VITREUSE

Les différents phénomènes liés à la transition vitreuse, en particulier les phénomènes de dilatation thermique retardée, la visco-élasticité de cisaillement, la visco-élasticité de volume, les effets thermiques retardés, sont réunis par un formalisme unique dans les expressions que nous venons de développer. Toutefois, les relations mises en évidence sont liées à l'existence d'une variable interne unique dont la cinétique d'évolution peut toutefois être quelconque. Ceci correspondrait donc, au niveau moléculaire,

à un mécanisme unique de relaxation valable pour tous les phénomènes liés à la transition vitreuse.

A partir de l'état actuel des connaissances, les travaux qui seraient nécessaires pour vérifier une telle hypothèse consisteraient donc à examiner systématiquement sur le plan expérimental les parallélismes qu'il serait possible de mettre en évidence entre tous les comportements physiques retardés liés à la transition vitreuse, aussi bien en ce qui concerne l'amplitude totale de l'évolution, que la cinétique des régimes transitoires correspondants. C'est à partir de tels éléments qu'il serait alors possible de développer un raisonnement quantitatif appuyé sur des bases solides.

Un tel objectif est actuellement situé bien au-delà de nos possibilités, puisque les éléments dont nous disposons quant à quelques-uns seulement des comportements retardés envisageables, sont encore trop partiels et trop dispersés. Nous pouvons seulement espérer que le schéma descriptif que nous venons d'établir pourra servir de guide à de futures expérimentations.

En conclusion, la théorie phénoménologique que nous présentons donne une image qualitative cohérente de l'ensemble des comportements visco-élastiques retardés.

Un tel développement fait en même temps apparaître l'extrême diversité des études expérimentales qui seraient nécessaires pour développer sur cette base une discussion quantitative.

Nous espérons cependant que la discussion qui précède permettra d'engager et de mener à bien les études nécessaires à l'établissement d'une vue quantitative satisfaisante de l'ensemble des comportements retardés des matériaux visco-élastiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GIBBS J. W. — *The collected works of J. Willard Gibbs*. New Haven, Yale University Press (1957).
- [2] CALLEN H. B. — *Thermodynamics*. New York, John Wiley and Sons (1961).
- [3] PRIGOGINE I. et DEFAY R. — *Thermodynamique chimique*. Liège, Desoer (1950).
- [4] DAVIES R. O. et JONES G. O. — *Advances in Phys.*, 2, 370 (1953).
- [5] DE DONDER. — *The Affinity*. Paris, Dunod (1936).
- [6] STAVESMAN A. J. et SCHWARZ P. — *Proc. Roy. Acad. Sci.*, 55, 474 (1952).

APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE AUX SYSTÈMES VISCO-ÉLASTIQUES LINÉAIRES A PARAMÈTRES CACHÉS (*)

par J. MANDEL

PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE ET A L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES

RÉSUMÉ

En admettant que l'état thermodynamique d'un système thermo-viscoélastique linéaire est défini par k variables observables et un certain nombre de variables cachées, on montre que les principes de la thermodynamique et le principe d'ONSAGER impliquent la symétrie et le caractère positif des matrices de retard et de relaxation et permettent d'en donner une représentation spectrale dont on précise les propriétés. Du même coup se trouvent justifiées, pour $k = 1$, les notions classiques de spectres de retard et de relaxation et la représentation par les modèles rhéologiques. Pour illustrer la théorie, on discute un exemple simple dans lequel la ou les variables cachées sont l'entropie, ou le degré d'avancement d'une réaction, ou les deux.

1

INTRODUCTION

Le but de cet exposé est de montrer que, lorsqu'on adopte l'hypothèse des paramètres cachés, la thermodynamique fournit des précisions sur les fonctions de retard ou de relaxation qui interviennent dans la théorie de la visco-élasticité linéaire. En particulier, elle justifie et elle généralise les notions de spectre de retard et de spectre de relaxation.

Après un rappel des fondements de la théorie de la visco-élasticité linéaire, nous précisons les hypothèses de la théorie thermodynamique. Nous discuterons ensuite un exemple. Nous terminerons par l'exposé de la théorie générale (1).

(1) Cet exposé s'appuie sur les travaux de J. MEIXNER et M. A. BIOT en les complétant sur certains points [extension aux variations de températures, relations (4,7), (5,20)].

2 RAPPELS DE VISCO-ÉLASTICITÉ LINÉAIRE

Nous distinguerons deux catégories de variables : les variables d'extension q_i (déplacement, rotation, variation de volume, déformation, entropie, etc.) et les variables intensives Q_i (force, couple, pression, contrainte, température, etc.). Une variation d'énergie est de la forme $Q_i dq_i$ (2) (3). Les variables Q_i peuvent renfermer plusieurs températures, si le système est composé de plusieurs parties à températures différentes; les variables q_i renfermeront plusieurs entropies. Le corps ou système est supposé au repos pour $t < 0$ (t : temps). Dans cet état d'équilibre initial la température absolue de tout le système est T_0 et les forces sont X_0 (on peut par exemple supposer qu'elles se réduisent à une pression uniforme P_0). Par q_i et Q_i nous désignerons les variations des variables à partir de cet état initial.

Supposons d'abord qu'il y ait une seule variable q et une seule variable Q . Si, à partir de l'instant 0, on impose un échelon unité : $Q = H(t)$ ($H(t) = 0$ pour $t < 0$ et 1 pour $t > 0$) de force (ou de variation de température), le système prend un déplacement (ou une variation d'entropie) défini par $q = f(t)$, fonction de retard (4). Pour une variation quelconque $Q(t)$ pour $t > 0$ on en déduit :

$$(2,1) \quad q = Q(0)f(t) + \int_0^t f(t-\tau) dQ(\tau)$$

(2) On adopte dans toute la suite la convention de sommation d'EINSTEIN.

(3) Entre le champ électrique \vec{E} et l'induction électrique \vec{D} , dans un milieu diélectrique, il existe une relation analogue à la relation entre contrainte et déformation dans un milieu élastique. De plus, ces deux vecteurs sont associés par leur produit scalaire dans l'expression de l'énergie électrostatique par unité de volume. Il en résulte que la théorie que nous exposons s'applique aussi, dans la mesure où ils restent linéaires, aux phénomènes de retard dans les diélectriques.

(4) On suppose les effets d'inertie négligeables (ce qui est toujours justifié pour un élément infiniment petit).

(*) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 17 mai 1966.

et par application de la transformation de CARSON :

$$(2,2) \quad \overset{*}{f}(p) = p \int_0^{\infty} e^{-pt} f(t) dt$$

cette relation prend la forme

$$(2,3) \quad \overset{*}{q}(p) = \overset{*}{f}(p) \overset{*}{Q}(p).$$

Si, au contraire, on impose un échelon unité de q , la réaction du système est $Q = r(t)$, fonction de relaxation. Pour une variation $q(t)$ quelconque, pour $t > 0$ on aura :

$$(2,4) \quad \overset{*}{Q} = \overset{*}{r}(p) \overset{*}{q}$$

et la comparaison de (2,3) et (2,4) montre que :

$$(2,5) \quad \overset{*}{f}(p) r(p) = 1.$$

Supposons maintenant que r variables Q_1, \dots, Q_r (ou $q_1 \dots q_r$) puissent entrer en jeu.

Si l'on impose $Q_j = H(t)$, la variable q_i suivra une évolution définie par

$$q_i = f_{ij}(t),$$

i et j variant de 1 à r , les différentes fonctions $f_{ij}(t)$ forment la *matrice de retard*.

Pour des variations quelconques des Q , on aura :

$$(2,6) \quad \overset{*}{q}_i = \overset{*}{f}_{ij}(p) \overset{*}{Q}_j.$$

Si l'on impose $q_j = H(t)$, on obtient $Q_i = r_{ij}(t)$. Les différentes fonctions $r_{ij}(t)$ constituent la *matrice de relaxation*. Pour des variations quelconques des q , on aura :

$$(2,7) \quad \overset{*}{Q}_i = \overset{*}{r}_{ij}(p) \overset{*}{q}_j$$

et la comparaison de (2,6) et (2,7) montre que les matrices $\overset{*}{f}$ et $\overset{*}{r}$ sont inverses.

Nous nous appuyerons sur les prémisses suivantes :

- a) stabilité de l'équilibre initial;
- b) hypothèse des variables cachées;
- c) principe d'ONSAGER.

Stabilité de l'équilibre initial.

Soit U et S l'énergie interne et l'entropie du système complet. On sait que si la fonction $\bar{U} = T_0 S + P_0 V$ (V : volume) est minimale dans l'état initial, l'équilibre dans cet état est stable. Cette condition, suffisante, est également nécessaire s'il n'y a pas de résistances analogues au frottement solide, mais seulement des résistances qui s'annulent avec les vitesses, ce qui est le cas en visco-élasticité (1).

Pour exprimer cette condition, développons la fonction $U(q_i)$ en série de TAYLOR au voisinage de l'état initial ($q_i = 0$),

$$U(q_i) = U_0 + U_1(q_i) + U_2(q_i) + \dots$$

$U_1(q_i)$ désignant les termes du premier degré, U_2 les termes du second degré.

En équilibre, \widehat{Q}_i désignant les forces F ou les températures absolues T , on a :

$$(3,1) \quad dU = \widehat{Q}_i dq_i \quad \text{d'où} \quad \widehat{Q}_i = \frac{\partial U}{\partial q_i}$$

et, par suite :

$$U_1 = (\widehat{Q}_i)_0 q_i = T_0(S - S_0) - P_0(V - V_0).$$

Il en résulte que $U - T_0 S + P_0 V$ coïncide à une constante près avec $U - U_1$. La stabilité de l'équilibre initial exige donc que la forme quadratique U_2 soit non négative :

$$(3,2) \quad 2 U_2 = a_{ij} q_i q_j \geq 0 \quad (1).$$

Hypothèse des variables cachées.

Nous admettons que l'état thermodynamique du corps peut être défini par les valeurs actuelles

(1) Le minimum est strict dans le cas d'un solide, large dans le cas d'un liquide (la forme d'équilibre d'un élément liquide restant arbitraire).

d'un certain nombre de variables q_i . Mais ces variables ne sont pas toutes observables. Un certain nombre d'entre elles sont des variables cachées.

Par exemple, pour le modèle de la figure 1, les variables définissant l'état (à température donnée) sont les abscisses x , y des deux pistons et l'abscisse q de l'extrémité droite du modèle. Mais si le modèle est placé à l'intérieur d'un carter opaque, la seule variable observable est q . x et y sont des variables cachées.

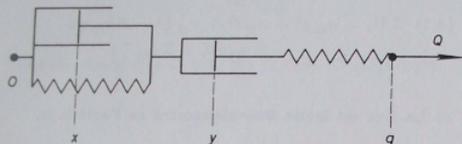


Fig. 1

Les variables cachées peuvent être des variables physiques ou chimiques, par exemple le degré d'avancement ξ d'une réaction chimique en système fermé.

En fait, la distinction précédente est subjective (une variable n'est cachée que parce que l'on ne peut pas ou que l'on ne veut pas l'observer) et on doit plutôt parler de variables *stimulées* de l'extérieur et de variables *non stimulées*, c'est-à-dire auxquelles ne correspond aucun agent extérieur apportant de l'énergie utilisable. Dans le modèle de la figure 1 supposons qu'on puisse exercer une force extérieure X agissant sur le piston d'abscisse x . Le travail des forces extérieures est alors $X dx + Q dq$. La variable x sera une variable cachée si $X = 0$, c'est-à-dire s'il n'y a pas de terme correspondant à dx dans le travail des forces extérieures. Dans le cas des entropies des différentes parties d'un système, elles seront variables cachées, c'est-à-dire non stimulées, lorsque les températures des sources extérieures avec lesquelles ces parties échangent de la chaleur restent égales à T_0 . On reviendra sur ce point dans un instant.

Principe d'ONSAGER.

Lorsqu'il y a équilibre, on a d'après (3,1) et en se limitant aux termes du premier degré en q_i (visco-élasticité linéaire) :

$$(3,3) \quad Q_i = \frac{\partial U_2}{\partial q_i} = a_{ij} \dot{q}_j,$$

Q_i désignant les variations des intensités à partir de l'état initial ($Q_i = \widehat{Q}_i - \widehat{Q}_i^0$).

Hors d'équilibre, la relation (3,3) cesse d'être vraie lorsque Q_i représente une action *extérieure* au système.

a) Supposons qu'il s'agisse d'une variable mécanique extérieure (force, couple...). Puisque la différence $Q_i - a_{ij} \dot{q}_j$ s'annule, quels que soient les \dot{q}_j , lorsque les vitesses \dot{q}_j sont nulles, on peut en la développant par rapport aux \dot{q}_j et en ne retenant que les termes du premier degré (théorie linéaire) écrire (les b_{ij} étant des constantes) :

$$(3,4) \quad Q_i - a_{ij} \dot{q}_j = b_{ij} \dot{q}_i.$$

b) Dans le cas des variations de température, la relation (3,3) reste vraie pour les variations τ_i des températures des différentes parties du système. Elle n'est pas valable pour les variations τ_e des températures (extérieures) des sources avec lesquelles les différentes parties du système échangent de la chaleur.

Désignons par $T_0 + \tau_i^e$ les températures des différentes parties du système dans l'hypothèse d'un régime permanent d'écoulement de la chaleur et pour les températures extérieures $T_0 + \tau_e(t)$ (données à chaque instant t). τ_i^e est une fonction linéaire des températures *extérieures* τ_e , et nous pouvons poser $Q_i = \tau_i^e$. Puisque la différence $\tau_i^e - \tau_i$ s'annule lorsque les vitesses s_i des entropies sont nulles (régime permanent) et puisque $\tau_i = \frac{\partial U_2}{\partial s_i}$, on obtient ici encore des relations de la forme (3,4) (au second membre desquelles ne figurent que les dérivées des entropies).

Les résultats sont analogues dans le cas des degrés d'avancement ξ des réactions chimiques, comme on le verra au paragraphe 4.

Ceci posé, le principe d'ONSAGER consiste à admettre la symétrie de la matrice b_{ij} :

$$(3,5) \quad b_{ji} = b_{ij}.$$

La forme quadratique

$$2 \mathcal{D} = b_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$$

égale, d'après (3,4), à :

$$Q_i \dot{q}_i - a_{ij} \dot{q}_j \dot{q}_i = \widehat{Q}_i \dot{q}_i - \frac{dU}{dt}.$$

est, dans le cas où il n'y a pas d'irréversibilités thermiques, la puissance mécanique ou chimique dissipée en chaleur π . Plus généralement :

$$2 \mathcal{D} = \pi + (\tau'_i - \tau_i) \dot{s}_i = \pi - \tau'_i \dot{s}_i$$

est la vitesse de dégradation de l'énergie (vitesse de production d'entropie multipliée par T_0) correspondant aux vitesses \dot{q} , c'est-à-dire, pour ce qui concerne les irréversibilités thermiques, à des variations de température égales à $\tau'_i = \tau_i - \tau'_i$ et non à τ_i (1). D'après le deuxième principe de la thermodynamique, cette vitesse de dégradation est non négative :

$$(3,6) \quad 2 \mathcal{D} = b_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \geq 0.$$

4 DISCUSSION D'UN EXEMPLE

Nous allons maintenant sur un exemple simple expliciter les équations (3,4), montrer que les variables cachées douées de viscosité rendent compte du phénomène de relaxation, enfin faire apparaître les propriétés essentielles des matrices de retard et de relaxation.

Considérons une tige que l'on soumet à une traction qui peut modifier son équilibre chimique ou son équilibre thermique avec l'extérieur. La tige est homogène et l'on suppose que son état reste homogène (tige parfaitement conductrice).

Les variables d'état extensives sont ε : dilatation, ξ : degré d'avancement de la réaction chimique, s : variation d'entropie.

(1) Soit K_{ij} le coefficient de transmission de la chaleur de la partie d'indice i ou de l'extérieur ($i = 0$), à la partie d'indice j , et soit

$$\psi = \frac{1}{T_0} \sum_{ij} K_{ij} (\tau'_i - \tau_j)^2$$

(somme étendue aux différentes combinaisons des indices 2 à 2).

En négligeant les termes du deuxième ordre provenant de la dissipation de travail mécanique en chaleur et du fait que la température de la partie i est $T_0 + \tau_i$ et non T_0 , on a :

$$T_0 \dot{s}_i = \sum_j K_{ij} (\tau_j - \tau_i) = \sum_j K_{ij} (\tau'_j - \tau'_i)$$

la seconde égalité résultant du fait que \dot{s}_i s'annule en régime permanent d'écoulement de la chaleur, d'où $\sum_j K_{ij} (\tau_j - \tau_i) = 0$. Par conséquent :

$$\begin{aligned} \dot{s}_i &= -\frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial \tau'_i} \\ -\tau'_i \dot{s}_i &= \frac{1}{2} \tau'_i \frac{\partial \psi}{\partial \tau'_i} = \psi. \end{aligned}$$

Cette somme est donc positive.

Les variables intensives associées sont σ : contrainte de traction, $-A$: affinité de la réaction changée de signe, τ : variation de température de la tige. Les deux dernières ne sont pas des actions extérieures. L'action extérieure chimique est nulle. L'action thermique extérieure sera nulle dans les trois premiers cas envisagés; par contre, on la supposera différente de zéro ($\tau_e \neq 0$) dans le quatrième cas.

On pose :

$$(4,1) \quad 2 U_2 = a_{11} \varepsilon^2 + a_{22} s^2 + a_{33} \xi^2 + 2 a_{12} \varepsilon s + 2 a_{23} s \xi + 2 a_{31} \xi \varepsilon.$$

a) La tige est isolée thermiquement de l'extérieur.

Dans ce cas elle n'échange pas de chaleur avec l'extérieur, de sorte que la variation d'entropie s est du second ordre si ε, ξ sont du premier ordre (on a $T \dot{s} - A \dot{\xi} = 0$). On la néglige dans une théorie linéaire, d'où $s = 0$. L'état est alors défini par ε observable et ξ variable cachée. On a :

$$\sigma = \frac{\partial U_2}{\partial \varepsilon}$$

et par définition de l'affinité :

$$A = -\frac{\partial U_2}{\partial \xi}.$$

La vitesse de réaction est fonction croissante de l'affinité et s'annule pour $A = 0$. Dans une théorie linéaire on posera : $\Lambda = b \dot{\xi}$, b étant une constante positive. D'où les deux équations :

$$a_{11} \varepsilon + a_{13} \xi = \sigma,$$

$$a_{31} \varepsilon + a_{33} \xi + b \dot{\xi} = 0.$$

En éliminant la variable cachée ξ entre ces deux équations nous obtenons :

$$a_{33} \sigma + b \dot{\sigma} = (a_{11} a_{33} - a_{13}^2) \varepsilon + b a_{11} \dot{\varepsilon};$$

U_2 étant une forme non négative, les différents coefficients $a_{11}, a_{33}, a_{11} a_{33} - a_{13}^2$ sont non négatifs, et l'équation différentielle obtenue est celle du corps visco-élastique linéaire dit standard (ou de ZENER).

L'image de la fonction de relaxation (module opérationnel) est :

$$r^*(p) = \frac{a_{11} a_{33} - a_{13}^2 + b p a_{11}}{a_{33} + b p} = a_{11} - \frac{a_{13}^2}{a_{33} + b p}$$

d'où

$$r(t) = a_{11} - \frac{a_{13}^2}{a_{33}} (1 - e^{-\mu t})$$

avec

$$\mu = \frac{a_{33}}{b} > 0$$

et l'on vérifie que $0 < r(\infty) < r(0)$. D'autre part,

$$f^*(p) = \frac{1}{r^*(p)}$$

d'où

$$f(t) = \frac{1}{a_{11}} + \frac{a_{13}^2}{D a_{11}} (1 - e^{-\lambda t})$$

avec

$$D = a_{11} a_{33} - a_{13}^2,$$

$$\lambda = \frac{D}{b a_{11}} > 0.$$

b) La tige échange de la chaleur avec l'extérieur, qui reste à température constante, mais il n'y a pas de réaction chimique.

L'état est défini par ε , observable et s , variable cachée (en effet $\tau_p = \tau_e = 0$).

Le flux de chaleur pénétrant dans la tige est $-K \tau$, d'où :

$$T_0 \dot{s} = -K \tau$$

ou

$$\tau = -k \dot{s}, \quad k = \frac{T_0}{K} > 0.$$

Puisque $\sigma = \frac{\partial U_2}{\partial \varepsilon}$ et $\tau = \frac{\partial U_2}{\partial s}$, on a les deux équations :

$$a_{11} \varepsilon + a_{12} s = \sigma$$

$$a_{21} \varepsilon + a_{22} s + k \dot{s} = 0,$$

de la même forme que celles du cas précédent, auquel on se trouve ramené en remplaçant ξ par s .

c) La tige échange de la chaleur avec l'extérieur qui reste à température constante et il y a réaction chimique.

L'état est défini par ε , observable et s, ξ variables cachées. On a ici les trois équations :

$$a_{11} \varepsilon + a_{12} s + a_{13} \xi = \sigma,$$

$$a_{21} \varepsilon + a_{22} s + a_{23} \xi + k \dot{s} = 0,$$

$$a_{31} \varepsilon + a_{32} s + a_{33} \xi + b \dot{\xi} = 0.$$

Utilisant la notation opérationnelle, nous remplaçons \dot{s} par ps , $\dot{\xi}$ par $p \xi$, puis en éliminant les variables cachées s, ξ entre les trois équations, nous obtenons :

$$\varepsilon = \sigma \frac{N(p)}{\Delta(p)} \quad \text{avec} \quad N(p) = \begin{vmatrix} a_{22} + kp & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} + bp \end{vmatrix}$$

d'où :

$$\begin{aligned} f^*(p) &= \frac{N(p)}{\Delta(p)} \\ r^*(p) &= \frac{\Delta(p)}{N(p)} \end{aligned} \quad \Delta(p) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} + kp & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} + bp \end{vmatrix}.$$

$N(p)$ et $\Delta(p)$ sont des polynômes du second degré. On vérifie que leurs racines sont réelles négatives en tenant compte du fait que la matrice a (pour N) ou son inverse (pour Δ) sont non négatives. Chacune des fonctions $f(t)$ et $r(t)$ est donc la somme d'une constante et de deux exponentielles e^{-at} d'argument négatif ($z > 0$).

d) La tige échange de la chaleur avec l'extérieur et il y a réaction chimique. Mais cette fois-ci on fait varier la température extérieure.

La variable s est alors variable observable, comme ε , et il y a une seule variable cachée : ξ . On a trois équations qui, sous forme opérationnelle, s'écrivent :

$$(4,2) \quad a_{11} \varepsilon + a_{12} s + a_{13} \xi = \sigma,$$

$$(4,3) \quad a_{21} \varepsilon + (a_{22} + kp) s + a_{23} \xi = \tau_e$$

$$(\tau_e = \tau + k \dot{s}),$$

$$(4,4) \quad a_{31} \varepsilon + a_{32} s + (a_{33} + bp) \xi = 0.$$

est, dans le cas où il n'y a pas d'irréversibilités thermiques, la puissance mécanique ou chimique dissipée en chaleur π . Plus généralement :

$$2 \mathcal{D} = \pi + (\tau_i^* - \tau_i) \dot{s}_i = \pi - \tau_i^* \dot{s}_i$$

est la vitesse de dégradation de l'énergie (vitesse de production d'entropie multipliée par T_0) correspondant aux vitesses \dot{q} , c'est-à-dire, pour ce qui concerne les irréversibilités thermiques, à des variations de température égales à $\tau_i^* = \tau_i - \tau_i^*$ et non à τ_i (1). D'après le deuxième principe de la thermodynamique, cette vitesse de dégradation est non négative :

$$(3,6) \quad 2 \mathcal{D} = b_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \geq 0.$$

4 DISCUSSION D'UN EXEMPLE

Nous allons maintenant sur un exemple simple expliciter les équations (3,4), montrer que les variables cachées douées de viscosité rendent compte du phénomène de relaxation, enfin faire apparaître les propriétés essentielles des matrices de retard et de relaxation.

Considérons une tige que l'on soumet à une traction qui peut modifier son équilibre chimique ou son équilibre thermique avec l'extérieur. La tige est homogène et l'on suppose que son état reste homogène (tige parfaitement conductrice).

Les variables d'état extensives sont ε : dilatation, ξ : degré d'avancement de la réaction chimique, s : variation d'entropie.

(1) Soit K_{ij} le coefficient de transmission de la chaleur de la partie d'indice i ou de l'extérieur ($i = 0$), à la partie d'indice j , et soit

$$\psi = \frac{1}{T_0} \sum_{ij} K_{ij} (\tau_i^* - \tau_j^*)^2$$

(somme étendue aux différentes combinaisons des indices 2 à 2).

En négligeant les termes du deuxième ordre provenant de la dissipation de travail mécanique en chaleur et du fait que la température de la partie i est $T_0 + \tau_i$ et non T_0 , on a :

$$T_0 \dot{s}_i = \sum_j K_{ij} (\tau_j - \tau_i) = \sum_j K_{ij} (\tau_j - \tau_i^*)$$

la seconde égalité résultant du fait que \dot{s}_i s'annule en régime permanent d'écoulement de la chaleur, d'où $\sum_j K_{ij} (\tau_j - \tau_i^*) = 0$. Par conséquent :

$$\dot{s}_i = -\frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial \tau_i} \\ - \tau_i \dot{s}_i = \frac{1}{2} \tau_i^* \frac{\partial \psi}{\partial \tau_i} = \psi.$$

Cette somme est donc positive.

Les variables intensives associées sont σ : contrainte de traction, $-A$: affinité de la réaction changée de signe, τ : variation de température de la tige. Les deux dernières ne sont pas des actions extérieures. L'action extérieure chimique est nulle. L'action thermique extérieure sera nulle dans les trois premiers cas envisagés; par contre, on la supposera différente de zéro ($\tau_e \neq 0$) dans le quatrième cas.

On pose :

$$(4,1) \quad 2 U_2 = a_{11} \varepsilon^2 + a_{22} s^2 + a_{33} \xi^2 + 2 a_{12} \varepsilon s \\ + 2 a_{23} s \xi + 2 a_{31} \xi \varepsilon.$$

a) La tige est isolée thermiquement de l'extérieur.

Dans ce cas elle n'échange pas de chaleur avec l'extérieur, de sorte que la variation d'entropie s est du second ordre si ε, ξ sont du premier ordre (on a $T \dot{s} - A \dot{\xi} = 0$). On la néglige dans une théorie linéaire, d'où $s = 0$. L'état est alors défini par ε observable et ξ variable cachée. On a :

$$\sigma = \frac{\partial U_2}{\partial \varepsilon}$$

et par définition de l'affinité :

$$A = - \frac{\partial U_2}{\partial \xi}.$$

La vitesse de réaction est fonction croissante de l'affinité et s'annule pour $A = 0$. Dans une théorie linéaire on posera : $A = b \xi$, b étant une constante positive. D'où les deux équations :

$$a_{11} \varepsilon + a_{13} \xi = \sigma,$$

$$a_{31} \varepsilon + a_{33} \xi + b \dot{\xi} = 0.$$

En éliminant la variable cachée ξ entre ces deux équations nous obtenons :

$$a_{33} \sigma + b \dot{\sigma} = (a_{11} a_{33} - a_{13}^2) \varepsilon + b a_{11} \dot{\varepsilon};$$

U_2 étant une forme non négative, les différents coefficients $a_{11}, a_{33}, a_{11} a_{33} - a_{13}^2$ sont non négatifs, et l'équation différentielle obtenue est celle du corps visco-élastique linéaire dit standard (ou de ZENER).

L'image de la fonction de relaxation (module opérationnel) est :

$$r^*(p) = \frac{a_{11} a_{33} - a_{13}^2 + b p a_{11}}{a_{33} + b p} = a_{11} - \frac{a_{13}^2}{a_{33} + b p}$$

d'où

$$r(t) = a_{11} - \frac{a_{13}^2}{a_{33}} (1 - e^{-\mu t})$$

avec

$$\mu = \frac{a_{33}}{b} > 0$$

et l'on vérifie que $0 < r(\infty) < r(0)$. D'autre part,

$$f^*(p) = \frac{1}{r^*(p)}$$

d'où

$$f(t) = \frac{1}{a_{11}} + \frac{a_{13}^2}{D a_{11}} (1 - e^{-\lambda t})$$

avec

$$D = a_{11} a_{33} - a_{13}^2,$$

$$\lambda = \frac{D}{b a_{11}} > 0.$$

b) La tige échange de la chaleur avec l'extérieur, qui reste à température constante, mais il n'y a pas de réaction chimique.

L'état est défini par ε , observable et s , variable cachée (en effet $\tau_p = \tau_e = 0$).

Le flux de chaleur pénétrant dans la tige est $-K \tau$, d'où :

$$T_0 \dot{s} = -K \tau$$

ou

$$\tau = -k \dot{s}, \quad k = \frac{T_0}{K} > 0.$$

Puisque $\sigma = \frac{\partial U_2}{\partial \varepsilon}$ et $\tau = \frac{\partial U_2}{\partial s}$, on a les deux équations :

$$a_{11} \varepsilon + a_{12} s = \sigma$$

$$a_{21} \varepsilon + a_{22} s + k \dot{s} = 0,$$

de la même forme que celles du cas précédent, auquel on se trouve ramené en remplaçant ξ par s .

c) La tige échange de la chaleur avec l'extérieur qui reste à température constante et il y a réaction chimique.

L'état est défini par ε , observable et s, ξ variables cachées. On a ici les trois équations :

$$a_{11} \varepsilon + a_{12} s + a_{13} \xi = \sigma,$$

$$a_{21} \varepsilon + a_{22} s + a_{23} \xi + k \dot{s} = 0,$$

$$a_{31} \varepsilon + a_{32} s + a_{33} \xi + b \dot{\xi} = 0.$$

Utilisant la notation opérationnelle, nous remplaçons \dot{s} par $p s$, $\dot{\xi}$ par $p \xi$, puis en éliminant les variables cachées s, ξ entre les trois équations, nous obtenons :

$$\varepsilon = \sigma \frac{N(p)}{\Delta(p)} \quad \text{avec} \quad N(p) = \begin{vmatrix} a_{22} + kp & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} + bp \end{vmatrix}$$

d'où :

$$\begin{aligned} f^*(p) &= \frac{N(p)}{\Delta(p)} \\ r^*(p) &= \frac{\Delta(p)}{N(p)} \end{aligned} \quad \Delta(p) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} + kp & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} + bp \end{vmatrix}$$

$N(p)$ et $\Delta(p)$ sont des polynômes du second degré. On vérifie que leurs racines sont réelles négatives en tenant compte du fait que la matrice a (pour N) ou son inverse (pour Δ) sont non négatives. Chacune des fonctions $f(t)$ et $r(t)$ est donc la somme d'une constante et de deux exponentielles $e^{-\alpha t}$ d'argument négatif ($\alpha > 0$).

d) La tige échange de la chaleur avec l'extérieur et il y a réaction chimique. Mais cette fois-ci on fait varier la température extérieure.

La variable s est alors variable observable, comme ε , et il y a une seule variable cachée : ξ . On a trois équations qui, sous forme opérationnelle, s'écrivent :

$$(4,2) \quad a_{11} \varepsilon + a_{12} s + a_{13} \xi = \sigma,$$

$$(4,3) \quad a_{21} \varepsilon + (a_{22} + kp) s + a_{23} \xi = \tau_e$$

$$(\tau_e = \tau + k \dot{s}),$$

$$(4,4) \quad a_{31} \varepsilon + a_{32} s + (a_{33} + bp) \xi = 0.$$

En éliminant la variable cachée ξ , soit entre (4,4) et (4,2), soit entre (4,4) et (4,3), nous obtenons deux équations entre ε , s et σ , τ_ε , qui, en posant $Q_1 = \sigma$, $Q_2 = \tau_\varepsilon$, $q_1 = \varepsilon$, $q_2 = s$, s'écrivent :

$$Q_i = {}^*r_{ij} q_j \quad i, j = 1, 2$$

avec

$$(4,5) \quad {}^*r_{ij}(p) = a_{ij} - \frac{a_{i3} a_{j3}}{a_{33} + bp} + kp \delta_{i2} \delta_{j2} = {}^*r_{ji}(p)$$

d'où

$$r_{ij}(t) = a_{ij} - \frac{a_{i3} a_{j3}}{a_{33}} (1 - e^{-\mu t}) + k H'(t) \delta_{i2} \delta_{j2}$$

avec $\mu = \frac{a_{33}}{b}$, $H'(t)$ distribution de DIRAC, δ_{ij} symbole de KRONECKER.

r_{ij} est la matrice de relaxation correspondant à l'imposition d'un échelon unité de déformation ou d'entropie. L'échelon d'entropie s'obtient par l'injection instantanée d'une certaine quantité de chaleur dans la tige; aussitôt après, pour que s reste constant, il faut assurer l'égalité de τ_ε à τ , température intérieure variable. C'est ce que traduit le terme $k H'(t) \delta_{i2} \delta_{j2}$ dans $r_{ij}(t)$. En laissant de côté cette relaxation instantanée de τ_ε à τ , il reste :

$$(4,6) \quad r_{ij}(t) = a_{ij} - \frac{a_{i3} a_{j3}}{a_{33}} (1 - e^{-\mu t}).$$

Désignant par G_{ij} le coefficient de $e^{-\mu t}$, on remarque que :

$$\text{i) } G_{ij} = G_{ji},$$

$$\text{ii) } G_{ij} x_i x_j = \frac{1}{a_{33}} (a_{i3} x_i) (a_{j3} x_j) = \frac{1}{a_{33}} (a_{i3} x_i)^2 \geq 0$$

donc,

$$G_{11} > 0 \quad G_{22} > 0,$$

mais :

$$\text{iii) } G_{11} G_{22} - G_{12}^2 = 0.$$

Par conséquent si l'on pose :

$$\Delta_{ij}^r = r_{ij}(t) - r_{ij}(t')$$

on a :

$$(4,7) \quad \Delta_{i1}^r \Delta_{i2}^r = (\Delta_{i3}^r)^2,$$

ce qui est la généralisation, pour deux instants t , t' quelconques, de la relation décrite par M. ROBINET dans la communication précédente.

La matrice de retard correspondant à l'imposition d'un échelon unité de σ ou τ_ε s'obtient par l'inverse de ${}^*r_{ij}(p)$. On peut aussi, dans le cas où $k=0$, c'est-à-dire $\tau_\varepsilon = \tau$, l'obtenir par un calcul parallèle à celui que nous avons fait pour ${}^*r_{ij}$, en prenant cette fois-ci comme variables indépendantes σ , τ , ξ au lieu de ε , s , ξ . La fonction thermodynamique à introduire (1) est alors :

$$G_2 = \sigma \varepsilon + \tau s - U_2$$

$$= \frac{1}{2} (a'_{11} \sigma^2 + a'_{22} \tau^2 + a'_{33} \xi^2 + \dots)$$

et l'on a :

$$\varepsilon = \frac{\partial G_2}{\partial \sigma}, \quad s = \frac{\partial G_2}{\partial \tau}, \quad A = \frac{\partial G_2}{\partial \xi}.$$

On en déduit par analogie avec (4,6) :

$$(4,8) \quad f_{ij}(t) = a'_{ij} + J_{ij} (1 - e^{-\lambda t})$$

en posant :

$$\lambda = -\frac{a'_{33}}{b}, \quad J_{ij} = -\frac{a'_{i3} a'_{j3}}{a'_{33}}.$$

Or le terme $a'_{33} \xi^2$ dans $G_2 = \frac{1}{2} (\sigma \varepsilon + \tau s + A \xi)$ provient de $A \xi$. En effectuant dans $A = -a_{31} \varepsilon - a_{32} s - a_{33} \xi$ le changement de variables $\varepsilon, s \rightarrow \sigma, \tau$, on obtient, Δ désignant le déterminant (positif) de la matrice a_{ij} :

$$a'_{33} = -\frac{\Delta}{a_{11} a_{22} - a_{12}^2} < 0.$$

Donc $\lambda > 0$ et la matrice J_{ij} jouit des mêmes propriétés que la matrice G_{ij} .

5

THÉORIE GÉNÉRALE

Sous forme opérationnelle les équations (3,4) s'écrivent :

$$(5,1) \quad (a_{ij} + p b_{ij}) q_j = Q_i.$$

Elles forment un système de r équations linéaires, dans lesquelles il est essentiel de distinguer les

(1) Cette fonction n'est pas minimale pour $\sigma, \tau, \xi = 0$; la forme quadratique $a'_{ij} x_i x_j$ n'est pas définie positive.

variables observables $q_1 \dots q_k$, auxquelles correspondent des actions extérieures Q différentes de zéro, et les variables cachées $q_{k+1} \dots q_r$, auxquelles correspondent des actions extérieures nulles (1). En séparant, dans la matrice $a + pb$, les lignes ou colonnes d'indices $\leq k$ de celles d'indice $> k$, les équations (5,1) s'écrivent sous forme matricielle :

$$(5,2) \quad \begin{array}{c|c} \begin{array}{c} \text{N} \\ \hline \text{T} \end{array} & \begin{array}{c} \text{S} \\ \hline \text{M} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} q_1 \\ \dots \\ q_k \\ \hline q_{k+1} \\ \dots \\ q_r \end{array} = \begin{array}{c} Q_1 \\ \dots \\ \hline 0 \\ \dots \\ 0 \end{array}$$

Les matrices carrées N et M sont symétriques, les matrices rectangles S et T transposées l'une de l'autre.

a) Matrice de retard.

On impose $Q_1, Q_2 \dots Q_k (\vec{Q})$. On résout les équations (5,2) par rapport à $q_1 \dots q_k (\vec{q})$. On obtient :

$$(5,3) \quad \vec{q} = \overset{*}{f}(p) \vec{Q}.$$

La matrice $\overset{*}{f}(p)$ est symétrique grâce à la symétrie des matrices a et b . Ses coordonnées $\overset{*}{f}_{ij}(p)$ étant des fractions rationnelles en p , dont le dénominateur est le déterminant $\Delta(p)$ de la matrice $a + pb$, $f_{ij}(t)$ sera une somme d'exponentielles $\exp(p_h t)$ dont les arguments p_h sont les racines de $\Delta(p)$. $\Delta(p)$ est un polynôme en p dont le degré s'obtient en retenant dans chaque terme du déterminant la plus haute puissance de p . Ce degré est donc le rang du déterminant $[b_{ij}]$, c'est-à-dire le nombre des variables affectées de viscosité (2).

Soit p_h une racine de Δ . Pour $p = p_h$ les équations (5,1) rendues homogènes ($Q_i = 0$) ont une ou des solutions. Soit $q_j = \Phi_j$ l'une d'elles. En multipliant par Φ_i (complexe conjugué de Φ_i) les termes de (5,1), on obtient :

$$(5,4) \quad a_{ij} \Phi_j \Phi_i + p_h b_{ij} \Phi_j \Phi_i = 0.$$

(1) Il est inutile d'introduire des variables cachées qui ne seraient pas couplées avec les observables. Il doit être entendu que dans (5,1) ne figurent que les variables cachées couplées avec les observables (soit dans U , soit dans \mathcal{D}).

(2) Plus exactement le nombre des formes indépendantes parmi les formes $b_{ij} \dot{q}_j$.

Or :

1° les deux sommes $a_{ij} \Phi_j \Phi_i$ et $b_{ij} \Phi_j \Phi_i$ sont réelles, grâce à la symétrie des matrices a et b . Donc p_h est réel. On notera que le principe d'ONNAGER joue ici un rôle essentiel;

2° ces deux sommes sont non négatives, puisque $U_2 \geq 0, \mathcal{D} \geq 0$. Donc p_h est non positif, soit $p_h = -\lambda_h$ ($\lambda_h \geq 0$).

La suite des valeurs λ_h constitue le spectre de retard.

Pour préciser la forme de la matrice de retard, effectuons un changement de paramètres :

$$(5,5) \quad q_i = \Phi_{ih} z_h$$

qui ramène simultanément les formes quadratiques U_2 et \mathcal{D} à la forme canonique, c'est-à-dire les matrices a et b à la forme diagonale. On sait que cela est toujours possible. Les variables Q_i doivent subir une transformation linéaire telle que la puissance (grandeur physique invariante) soit conservée :

$$P_h \dot{z}_h = Q_j \dot{q}_j$$

d'où

$$(5,6) \quad P_h = \Phi_{jh} Q_j.$$

Les racines $-\lambda$ du déterminant des équations (5,1) ne changent pas [d'après (5,4) où les deux sommes, égales à $2U_2$ et $2\mathcal{D}$, ont des valeurs numériques invariantes dans la transformation].

La matrice $a + pb$ ayant pris la forme diagonale, chacune des équations (5,1) ne renferme plus qu'un seul paramètre; l'équation de numéro h s'écrit (sans sommation par rapport à h) :

$$(5,7) \quad (a'_{hh} + p b'_{hh}) z_h = P_h$$

d'où z_h en fonction de P_h . Revenant aux variables q_i on en déduit par (5,5) et (5,6) :

$$q_i = \sum_h \frac{\Phi_{ih} \Phi_{jh}}{a'_{hh} + p b'_{hh}} Q_j = \overset{*}{f}_{ij}(p) Q_j$$

avec :

$$(5,8) \quad \overset{*}{f}_{ij}(p) = \sum_h \frac{\Phi_{ih} \Phi_{jh}}{a'_{hh} + p b'_{hh}} = \sum_h \frac{J_{ij}^h \lambda_h}{p + \lambda_h}$$

en posant :

$$\lambda_h = \frac{a'_{hh}}{b'_{hh}}, \quad J_{ij}^h = \frac{\Phi_{ih} \Phi_{jh}}{a'_{hh}}.$$

En mettant en évidence les termes correspondant aux valeurs nulles ($a'_{kk} = 0$) ou aux valeurs infinies ($b'_{kk} = 0$) de λ_h , s'il en existe, on obtient l'expression générale :

$$(5,10) \quad \overset{*}{f}_i(p) = \frac{\sum_h J_{ij}^h \lambda_h}{p + \lambda_h} + \frac{J'_{ij}}{p} + J''_{ij}$$

d'où

$$(5,11) \quad f_{ij}(t) = \sum_h J_{ij}^h (1 - e^{-\lambda_h t}) + J'_{ij} + J''_{ij}$$

C'est le développement spectral de la matrice de retard.

D'après la forme de J_{ij}^h chacun des termes du développement jouit des propriétés mises en évidence dans l'exemple du paragraphe 4 (d) :

$$J_{ij}^h = J_{ji}^h, \quad J_{ij}^h x_i x_j = \frac{1}{a'_{hh}} (\Phi_{ih} x_i)^2 \geq 0 \quad (1)$$

d'où

$$J_{ii}^h > 0, \quad J_{ii}^h J_{jj}^h - (J_{ij}^h)^2 = 0$$

qui entraîne (4,7).

En ce qui concerne cette dernière égalité, il faut toutefois observer que, si la racine λ_h est multiple, plusieurs termes du développement spectral lui correspondent, qui contiennent la même fonction $1 - e^{-\lambda_h t}$ avec des facteurs différents. Si l'on désigne dans ce cas par J_{ij}^h la somme de ces facteurs, la forme quadratique $J_{ij}^h x_i x_j$ devient une somme de carrés dont l'égalité à zéro est exclue. Dans ce cas on a :

$$J_{ij}^h = J_{ji}^h, \quad J_{ij}^h x_i x_j > 0, \quad J_{ii}^h J_{jj}^h - (J_{ij}^h)^2 > 0$$

et non = 0.

Lorsqu'il n'y a qu'une variable observable, (5,11) donne le développement classique :

$$(5,12) \quad f(t) = \sum_h J_h (1 - e^{-\lambda_h t}) + J' + J''$$

avec

$$J^h, J', J'' \geq 0$$

qu'on obtient en représentant un corps viscoélastique linéaire par un groupement en série de modèles de KELVIN, d'un amortisseur et d'un ressort. Cette représentation se trouve donc justifiée par la thermodynamique.

(1) Il en résulte que la matrice $f_{ij}(t)$ est non négative.

b) Matrice de relaxation.

On maintient fixes les valeurs de $q_1 \dots q_k$ (\vec{q}), variables observables. La relaxation résulte du fait que les variables cachées $q_{k+1} \dots q_r$ (\vec{q}') continuent à évoluer.

En effet, en séparant les variables observables des variables cachées, les équations (5,1) peuvent être écrites d'après (5,2) :

$$(5,13) \quad N \vec{q} + S \vec{q}' = \vec{Q},$$

$$(5,14) \quad T \vec{q} + M \vec{q}' = \vec{0},$$

De (5,14) on déduit :

$$\vec{q}' = M^{-1} T \vec{q}.$$

Comme les matrices M et T sont fonctions de p , \vec{q}' n'est pas un vecteur constant lorsque \vec{q} est constant.

Reportant maintenant cette expression de \vec{q}' dans (5,13), il vient :

$$\vec{Q} = \overset{*}{r}(p) \vec{q}$$

avec :

$$(5,15) \quad \overset{*}{r}(p) = N - S M^{-1} T.$$

La matrice symétrique $\overset{*}{r}(p)$, matrice de relaxation, est l'inverse de $\overset{*}{f}(p)$. L'intérêt de l'expression (5,15) est qu'elle met en évidence les pôles de cette matrice.

Les éléments $\overset{*}{r}_{ij}$ de la matrice sont en effet des fractions rationnelles en p dont le dénominateur est le déterminant de la matrice M. Or cette matrice M est celle de la sous-structure correspondant aux variables cachées. Il en résulte que l'on peut répéter pour |M| ce qui a été dit pour Δ . |M| est un polynôme en p dont toutes les racines qu'on notera $-\mu$ sont réelles et non positives. La suite des valeurs μ constitue le spectre de relaxation. Le nombre des valeurs de ce spectre est égal à celui des variables cachées affectées de viscosité. Il est donc égal au nombre des valeurs du spectre de retard diminué du nombre des observables affectées de viscosité.

Par exemple, au paragraphe 4 (d), lorsqu'on suppose $k = 0$ chacun des deux spectres comporte une seule valeur, mais si $k \neq 0$ le spectre de relaxation comporte une seule valeur, le spectre de retard deux valeurs.

Ainsi, par une transformation linéaire portant uniquement sur les variables cachées, nous pouvons

ramener simultanément à la forme canonique les parties de U et \mathcal{D} qui correspondent à ces seules variables. La matrice M étant alors diagonalisée, quel que soit p , la matrice M^{-1} est formée des inverses des éléments de M , de sorte que (5,15) donne :

$$(5,16) \quad r_{ij}^*(p) = a_{ij} + p b_{ij} - \sum_{h=k+1}^{h=r} \frac{a'_{ih} + p b'_{ih}}{a'_{hh} + p b'_{hh}} (a'_{jh} + p b'_{jh}),$$

les accents indiquant que les éléments dont un indice au moins est supérieur à k ont été modifiés par la transformation.

Si nous décomposons $\frac{r_{ij}^*}{p}$ en éléments simples, nous obtenons (1) :

$$(5,17) \quad r_{ij}^*(p) = \sum_h G_{ij}^h \frac{p}{p + \mu_h} + G'_{ij} + G''_{ij}$$

avec :

$$\mu_h = \frac{a'_{hh}}{b'_{hh}}, \quad \psi_{ih} = \mu_h b'_{ih} - a'_{ih},$$

$$G_{ij}^h = \frac{1}{a'_{hh}} \psi_{ih} \psi_{jh},$$

et plus généralement $\sum_h \frac{1}{a'_{hh}} \psi_{ih}^{(\nu)} \psi_{jh}^{(\nu)}$ si μ_h est racine multiple de $|M|$, d'où :

$$(5,18) \quad r_{ij}(t) = \sum_h G_{ij}^h e^{-\mu_h t} + G'_{ij} H'(t) + G''_{ij}.$$

C'est le développement spectral de la matrice de relaxation.

D'après la forme de G_{ij}^h , chacune de ces matrices de modules vérifie les mêmes propriétés que les matrices de complaisance J_{ij}^h , soit dans tous les cas (que μ_h soit racine simple ou multiple de $|M|$) :

$$(5,19) \quad G_{ij} = G_{ji},$$

$$(5,20) \quad G_{ij} x_i x_j \geq 0, \quad (2)$$

(1) Certains a'_{hh} ou certains b'_{hh} peuvent être nuls. Cela ne change pas la forme (5,17) de r_{ij}^* . En effet U_e et \mathcal{D} étant non négatives, on a :

$$a'_{ii} a'_{hh} - a'^2_{ih} \geq 0, \quad b'_{ii} b'_{hh} - b'^2_{ih} \geq 0.$$

Par conséquent si $a'_{hh} = 0$ il en est de même de a'_{ih} , a'_{jh} et l'on a un terme en p (pas de terme en $1/p$). Si $b'_{hh} = 0$ il en est de même de b'_{ih} , b'_{jh} et l'on a un terme constant (pas de terme en p^2).

(2) Il en résulte que la matrice r_{ij} est non négative.

propriétés vérifiées également par les matrices G'_{ij} et G''_{ij} (3). L'inégalité (5,20) est fondamentale. C'est elle qui assure comme on va le voir la stabilité initiale et le respect du second principe de la thermodynamique.

Lorsqu'il n'y a qu'une variable observable (5,18) donne le développement classique :

$$(5,21) \quad r(t) = \sum_h G^h e^{-\mu_h t} + G' H'(t) + G'' \quad G, G', G'' \geq 0$$

qu'on obtient en représentant un corps visco-élastique linéaire par un groupement en parallèle de modèles de MAXWELL, d'un amortisseur et d'un ressort. Cette représentation se trouve donc justifiée par la thermodynamique.

6 CAS D'UNE INFINITÉ DE VARIABLES CACHÉES

Supposant la matrice $r_{ij}(t)$ connue dans l'intervalle $0, 2t$, il est possible de montrer (cf. réf. [10]) en partant des relations (3,4) avec $b_{ij} = b_{ji}$, que l'on a :

$$(6,1) \quad 2 U_2(t) = \int_0^t \int_0^t r_{ij}(2t - u - v) \times \dot{q}_i(u) \dot{q}_j(v) du dv,$$

$$(6,2) \quad 2 \mathcal{D}(t) = - \int_0^t \int_0^t \dot{r}_{ij}(2t - u - v) \times \dot{q}_i(u) \dot{q}_j(v) du dv$$

où

$$\dot{r}(x) = \frac{dr}{dx}.$$

Il est naturel d'admettre que ces expressions, qui généralisent les formules de F. SCHWARZL et A. J. STAVERMAN, restent valables lorsque le nombre des variables cachées devient infini, la matrice r_{ij}

(3) En effet r^*_{ij} se réduit à G_{ij} pour $p = 0$, à $p G'_{ij}$ pour $p = +\infty$, d'où la symétrie de G'_{ij} et G'_{ij} . D'autre part, la forme quadratique $r_{ij} q_i q_j$ coïncide avec $(a_{ij} + p b_{ij}) q_i q_j$ lorsqu'on exprime les variables cachées au moyen des observables. Elle est donc non négative pour $p = 0$ et $p = +\infty$.

admettant alors une représentation spectrale de la forme :

$$(6,3) \quad r_{ij}(t) = \int_0^{\infty} \dot{\psi}_{ij}(\mu) e^{-\mu t} d\mu$$

avec

$$(6,4) \quad \dot{\psi}_{ij} = \dot{\psi}_{ji},$$

$$(6,5) \quad \dot{\psi}_{ij} x_i x_j \geq 0.$$

Il est facile de vérifier que, dans ces conditions, toutes les exigences de la thermodynamique et de la stabilité initiale sont vérifiées. En effet :

a) de (6,2), (6,4) et

$$Q_i = \int_{0-}^t r_{ij}(t-\tau) \dot{q}_j(\tau) d\tau$$

on déduit, en dérivant U_2 par rapport à t :

$$\dot{U}_2 = Q_i \dot{q}_i - 2 \mathcal{D}.$$

C'est le premier principe de la thermodynamique.

b) de (6,5) et (6,3) on déduit que U_2 et \mathcal{D} sont négatifs. Car, en posant :

$$\varphi_i(t, \mu) = \int_{0-}^t e^{-\mu(t-u)} \dot{q}_i(u) d\mu,$$

on a, par (6,3) :

$$2 U_2(t) = \int_0^{\infty} \dot{\psi}_{ij}(\mu) \varphi_i(t, \mu) \varphi_j(t, \mu) d\mu,$$

$$2 \mathcal{D}(t) = \int_0^{\infty} \mu \dot{\psi}_{ij}(\mu) \varphi_i(t, \mu) \varphi_j(t, \mu) d\mu$$

d'où, par (6,5) :

$$U_2 \geq 0, \quad \mathcal{D} \geq 0.$$

La première inégalité assure la stabilité initiale, du moins au sens large. Au sens strict elle n'est pas

vérifiée pour un liquide [note (1), p. 182]. Pour un solide par contre, le spectre de relaxation présente une ligne pour $\mu = 0$ (terme G^*_{ij} dans (5,18) avec $G^*_{ij} x_i x_j > 0$) et par suite $U_2 > 0$, stabilité stricte.

La seconde inégalité traduit le second principe de la thermodynamique.

Il résulte de ce qui précède que nous avons épuisé les ressources de la thermodynamique : les conditions (6,3), (6,4), (6,5) sont les seules précisions que puisse fournir la thermodynamique et la stabilité initiale sur la matrice de relaxation (lorsqu'on admet, en outre, l'hypothèse des variables cachées et le principe d'ONsager) (1).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MEIXNER J. — *Z. Naturforschung*, 4 a, p. 594 (1949).
- [2] MEIXNER J. — *Z. Physik*, 139, p. 30 (1954).
- [3] MEIXNER J. — *Z. Naturforschung*, 9 a, p. 654 (1954).
- [4] MEIXNER J. — *Arch. Rat. Mech. Analysis*, 17, p. 278 (1964).
- [5] MEIXNER J. — *Rheologica Acta*, Band 4, Heft 2, p. 77 (1965).
- [6] BIOT M. A. — *Journal of Applied Physics*, vol. 25, p. 1385 (1954).
- [7] BIOT M. A. — *Phys. Rev.*, 97, p. 1463 (1955).
- [8] BIOT M. A. — *Linear Thermodynamics and the Mechanics of Solids*. 3rd U.S. Nat. Cong. of Appl. Mech. A.S.M.E. (1958).
- [9] STAVERMAN A. J. et SCHWARZL F. — *Thermodynamics of viscoelastic behaviour*. Proc. Konink. Nederl. Akad. van Wetenschappen, Series B, vol. 55, p. 474 (1952).
- [10] MANDEL J. — *Cours de Mécanique des milieux continus*. Annexe XIV, Gauthier-Villars (1966).

(1) Des expressions analogues à (6,1), (6,2), (6,3), (6,4), (6,5) peuvent être écrites en introduisant la matrice de retard f .

THERMODYNAMIQUE ET VISCO-ÉLASTICITÉ (*)

par L. BRUN

INGÉNIEUR DES MINES
LABORATOIRE DE MÉCANIQUE DES SOLIDES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

RÉSUMÉ

On montre comment une théorie thermodynamique des milieux visco-élastiques à élasticité instantanée peut être construite de manière analogue à la thermo-élasticité classique en faisant jouer à l'histoire des déformations et de la température le rôle d'un paramètre. C'est ainsi que les expressions des contraintes et de l'entropie se déduisent de celle de l'énergie libre. On établit, entre autres exemples d'application, la forme du flux de chaleur pour le corps linéaire à nombre fini de paramètres cachés.

INTRODUCTION

Cet exposé étudie sous l'angle de la thermodynamique les lois de comportement des solides visco-élastiques à élasticité instantanée.

Dans la communication précédente [5] M. J. MANDEL a montré comment les deux principes et un certain nombre d'hypothèses complémentaires — paramètres cachés, principe d'ONSAGER, stabilité initiale — conduisent, dans le cadre d'une théorie linéaire, à des formes des relations de comportement que l'expérience a rendues familières.

Le point de vue auquel nous nous plaçons dans la première partie englobe celui de [5] : nous ne faisons aucune hypothèse complémentaire, nous ne supposons pas non plus le matériau linéaire.

Les informations que l'on peut tirer d'une étude aussi générale sont nécessairement limitées. Il est néanmoins intéressant de connaître la nature des restrictions qu'impose aux lois de comportement le seul respect des deux principes. C'est l'objet de la seconde partie de l'exposé où nous réexaminons

la théorie des matériaux linéaires à la lumière des résultats de la première partie.

Le problème de l'approximation linéaire des lois de comportement est laissé de côté. Il exige, en effet, plus de développements mathématiques qu'il n'apporte d'éléments nouveaux.

La présentation de la première partie s'appuie sur des travaux de COLEMAN ([2] et [3]). Toutefois, alors qu'en [2] le concept non indispensable de différentielle de FRÉCHET est introduit dès le début, nous avons préféré ne pas y recourir pour rendre plus clairs les fondements de la théorie générale (1). Ainsi de l'hypothèse de mémoire évanescence qui est sans rapport direct avec les deux principes.

1 RAPPELS SUR LA TRADUCTION DES DEUX PRINCIPES

Le premier principe attaché à un système donné une grandeur, l'énergie interne, dont les variations sont dues au travail de déformation du système et à la quantité de chaleur qu'il reçoit de l'extérieur ou d'origine interne (réaction chimique, par exemple).

Compte tenu des propriétés d'additivité de l'énergie interne et de la loi de conservation de la quantité de mouvement le premier principe s'exprime sous forme locale par la relation :

$$(1-1) \quad \rho \dot{U} = \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} + \rho r - \operatorname{div} \vec{q}.$$

ρ est la densité de masse, U l'énergie interne massique, r la vitesse de production de chaleur massique.

(1) Notre point de vue, plus général que celui de COLEMAN, a également été adopté par WANG et BOWEN (*Arch. rat. Mech. Anal.*, 22, 2, 1966).

(*) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 17 mai 1966.

(σ_{ij}) et (ε_{ij}) sont des tenseurs de mesure des contraintes et des déformations associés de façon que la puissance de déformation par unité de volume actuel soit $\sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}$ (1).

\vec{q} est le vecteur flux de chaleur au point $x(x_1, x_2, x_3)$ considéré. Si \vec{n} est la normale unitaire à l'élément de surface $d\Sigma$ qui contient le point x le débit de chaleur traversant $d\Sigma$ dans le sens de \vec{n} est $\vec{q} \cdot \vec{n} d\Sigma$.

Le second principe attache au même système une nouvelle grandeur, l'entropie, et se traduit sous forme globale par l'inégalité :

$$(1-2) \quad \frac{d}{dt} \int_V S \rho dV + \int_{\Sigma} \frac{1}{T} \vec{q} \cdot \vec{n} d\Sigma - \int_V \frac{1}{T} r \rho dV \geq 0.$$

Le premier terme représente, en vertu des propriétés additives de l'entropie, la vitesse de variation de l'entropie du système qui occupe le volume V supposé constitué à tout instant des mêmes particules. T est la température absolue.

On passe de (1-2) à la forme locale :

$$(1-3) \quad \dot{S} + \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \left(\frac{\vec{q}}{T} \right) - \frac{r}{T} = \gamma \geq 0,$$

où γ est la vitesse de production d'entropie massique (2), par nature non négative.

En combinant (1-1) et (1-3) on obtient les inégalités fondamentales :

$$\frac{1}{\rho} \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} + TS - \dot{U} - \frac{1}{\rho} \vec{q} \cdot \operatorname{grad} T = T \gamma \geq 0,$$

ou encore, après avoir posé

$$(1-4) \quad \Phi = U - TS \quad \text{énergie libre d'Helmholtz,}$$

$$\frac{1}{\rho} \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} - S \dot{T} - \dot{\Phi} - \frac{1}{\rho} \vec{q} \cdot \operatorname{grad} T = T \gamma \geq 0.$$

En raison des variables choisies, seule la formule (1-4) nous servira dans la suite.

(1) On peut ainsi associer à un facteur scalaire près ([6], pp. 15 et 16) : le tenseur de BOUSSINESQ et le tenseur gradient de la déformation, le tenseur de KIRCHHOFF et le tenseur de GREEN.

(2) $T \gamma$ représente la puissance dégradée par suite des irréversibilités thermomécaniques et de la conductivité du milieu.

Pour simplifier, nous ne considérons que des systèmes qui évoluent à température uniforme et constante.

a) Solide élastique isotherme.

Par définition en tout point (σ_{ij}) et Φ ne dépendent que de (ε_{ij}) . On dit que l'état de l'élément dépend des seules déformations actuelles.

En supposant Φ différentiable par rapport à ε_{ij} , (1-4) se réduit à :

$$(2-1) \quad \left[\frac{1}{\rho} \sigma_{ij}(\varepsilon) - \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{ij}}(\varepsilon) \right] \dot{\varepsilon}_{ij} = T \gamma \geq 0 \quad (3).$$

Comme on peut choisir arbitrairement les $\dot{\varepsilon}_{ij}$ à ε fixé, (2-1) implique les relations classiques :

$$\frac{1}{\rho} \sigma_{ij} = \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{ij}},$$

et :

$$\gamma = 0.$$

Ainsi, pour que dans un solide en évolution isotherme il n'y ait pas de dissipation mécanique, il suffit que l'état ne dépende que des valeurs actuelles des déformations (4). L'énergie libre joue alors le rôle de potentiel des contraintes.

Il en résulte que pour un élément non élastique l'énergie libre ne peut pas dépendre que des valeurs des déformations actuelles. On le vérifie dans l'exemple qui suit.

b) Modèle de Maxwell.

(1-4) se réduit à la forme :

$$(2-2) \quad \sigma \dot{\varepsilon} - \dot{\Phi} = 2 \mathcal{D} (= \gamma T) \geq 0.$$

(3) Lorsque aucune confusion n'est à craindre on remplace (x_{ij}) par la notation x .

(4) Cette condition n'est, en théorie, pas nécessaire; la loi de comportement :

$$\sigma_{ij} = \Lambda_{ij} h k \dot{\varepsilon}_{hk} \quad \text{et l'énergie libre :} \\ \Phi = \frac{1}{2} \Lambda_{ij} h k \dot{\varepsilon}_{ij} \dot{\varepsilon}_{hk}$$

sont associées de manière à vérifier (1-4) avec $\gamma = 0$. Or l'état de l'élément dépend dans ce cas de $\dot{\varepsilon}$ et $\ddot{\varepsilon}$. Le corps élastique correspondant appartient à la catégorie des fluides dits de RIVLIN-ERICKSEN ([4], p. 356).

G est le module d'élasticité, η le coefficient de viscosité.

La loi de comportement prend les deux formes inverses :

$$(2-3) \quad \dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta}$$

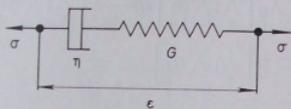
et :

$$(2-4)_1 \quad \sigma(t) = G \int_0^t e^{-\frac{G}{\eta}(t-u)} \dot{\varepsilon}(u) du,$$

$$(2-4)_2 \quad = G \varepsilon(t) - \frac{G^2}{\eta} \int_0^t e^{-\frac{G}{\eta}(t-u)} \varepsilon(u) du.$$

L'énergie accumulée dans le ressort est :

$$(2-5) \quad V = \frac{1}{2G} \sigma^2.$$



D'où :

$$(2-6) \quad \dot{V} = \sigma \cdot \frac{\dot{\sigma}}{G}.$$

La puissance dissipée vaut :

$$(2-7) \quad 2\mathcal{D} = \frac{1}{\eta} \sigma^2.$$

En substituant (2-3) et (2-7) dans (2-6) on obtient :

$$(2-8) \quad \dot{\sigma} \varepsilon - \dot{V} = 2\mathcal{D}.$$

Le rapprochement de (2-8) et (2-2) indique que l'énergie libre du modèle n'est autre (à une constante près) que le potentiel élastique du ressort.

Donnons-nous inversement un système héréditaire unidimensionnel ayant pour énergie libre :

$$\Phi = \frac{1}{2} G \left[\int_0^t e^{-\frac{G}{\eta}(t-u)} \varepsilon(u) du \right]^2$$

et supposons que σ soit de la forme :

$$(2-9) \quad \sigma(t) = \sigma \left[\begin{matrix} t \\ \varepsilon; \varepsilon(t) \end{matrix} \right] \quad (1).$$

L'inégalité (2-2) fournit :

$$\left[\sigma \left[\begin{matrix} t \\ \varepsilon; \varepsilon(t) \end{matrix} \right] - G \int_0^t e^{-\frac{G}{\eta}(t-u)} \dot{\varepsilon}(u) du \right] \dot{\varepsilon} + \frac{1}{\eta} \left[\int_0^t G e^{-\frac{G}{\eta}(t-u)} \dot{\varepsilon}(u) du \right]^2 = 2\mathcal{D} \geq 0.$$

Aucun des termes entre crochets ne dépend de $\dot{\varepsilon}$. Or, à l'histoire fixée de ε sur $(0, t)$, $\dot{\varepsilon}$ peut être choisi arbitraire. D'où les conditions :

$$\sigma(t) = G \int_0^t e^{-\frac{G}{\eta}(t-u)} \dot{\varepsilon}(u) du,$$

$$2\mathcal{D} = \frac{1}{\eta} \left[\int_0^t G e^{-\frac{G}{\eta}(t-u)} \dot{\varepsilon}(u) du \right]^2.$$

Le système a donc les caractéristiques du modèle de MAXWELL.

L'expression analytique de $\Phi \left[\begin{matrix} t \\ \varepsilon; \varepsilon(t) \end{matrix} \right]$ jouit de la propriété que

$$\dot{\Phi} = A \left[\begin{matrix} t \\ \varepsilon; \varepsilon(t) \end{matrix} \right] \dot{\varepsilon} - B \left[\begin{matrix} t \\ \varepsilon; \varepsilon(t) \end{matrix} \right].$$

Cette propriété de différentiabilité est de même nature que celle que l'on a supposée dans l'exemple a). Seulement ici $\dot{\Phi}$ est, du fait de l'hérédité, une fonction non homogène de $\dot{\varepsilon}$. Le passage au cas général est fondé sur cette remarque.

3

LE MATÉRIAU VISCOTHERMO-ÉLASTIQUE NON LINÉAIRE

a) Loi de comportement — Généralités.

Supposons que nous connaissions en chaque point d'un solide fini occupant le volume V limité

(1) La notation $y = y \left[\begin{matrix} t \\ x \end{matrix} \right]$ indique que $y(t)$ dépend de l'ensemble des valeurs passées de x mais d'aucune d'elles précisément : $y(t)$ prend la même valeur pour deux fonctions x presque partout égales sur $(0, t)$. La notation $y \left[\begin{matrix} t \\ x; x(t) \end{matrix} \right]$ traduit en plus le fait que $y(t)$ dépend explicitement de $x(t)$. Ainsi (2-4)₂ est de la forme (2-9).

De manière elliptique nous dirons que σ dépend de $\dot{\varepsilon}$ et de $\varepsilon(t)$.

par la surface Σ les expressions de Φ , (σ_{ij}) , S et \vec{q} en fonction des déformations ε_{ij} et de la température T . Nous sous-entendons que l'histoire de ces variables ainsi que leurs dérivées spatiales ou temporelles peuvent intervenir dans ces expressions. La puissance dissipée spécifique est alors connue, grâce à (1-4), en fonction de (ε_{ij}) et T . Appelons \vec{u} le déplacement d'un point du solide à partir d'une position de référence.

On dispose de quatre équations de champ indépendantes pour déterminer le mouvement du système. Ce sont :

— la loi fondamentale de la mécanique (trois équations scalaires) dont l'écriture dépend du choix de σ ;

— l'équation (1-3) qui détermine l'évolution de l'entropie.

Ces quatre équations intégral-différentielles aux dérivées partielles portent sur les quatre fonctions inconnues, u_i et T par l'intermédiaire de σ , S , \vec{q} , γ , ε , ρ , des forces de masse et de la vitesse de production de chaleur massique r (1). Pour des données convenables de conditions à la surface Σ et de conditions initiales dans V (« conditions définies » au sens de HADAMARD) le système d'équations admet en principe une seule solution. Aussi convenons-nous d'appeler « loi de comportement » du matériau considéré l'ensemble des expressions Φ , σ , S , \vec{q} (onze relations scalaires).

b) Les matériaux envisagés (2), au repos en l'absence de contraintes pour $t < 0$, vérifient des relations de comportement de la forme

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi(t) = \Phi \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t) \right], \\ \sigma_{ij}(t) = \sigma_{ij} \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t); \overrightarrow{\text{grad}} T \right], \\ S(t) = S \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t); \overrightarrow{\text{grad}} T \right], \\ \vec{q}(t) = \vec{q} \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t); \overrightarrow{\text{grad}} T \right]. \end{array} \right.$$

Λ représente le couple ordonné (ε_{ij}) , T |. Les notations ont le même sens que dans l'expression (2-9).

(1) En l'absence d'autres phénomènes physiques, électromagnétisme, par exemple.

(2) Matériaux « simples » pour reprendre la terminologie de COLEMAN.

Dans l'écriture de ces relations nous avons respecté le principe d'ubiquité (3) : une variable indépendante qui figure dans une des relations de la loi de comportement du matériau figure *a priori* dans toutes les autres, sauf si cette présence est en contradiction avec les principes généraux ou des hypothèses relatives au corps considéré.

Or (σ_{ij}) dépend de $\Lambda(t)$ et de $\frac{t}{\Lambda}$. Il en est *a priori* de même de Φ , S et \vec{q} . \vec{q} dépend de $\overrightarrow{\text{grad}} T$ comme en thermo-élastique, donc σ et S également. Si Φ dépendait de $\overrightarrow{\text{grad}} T$, le premier membre de l'inégalité (1-4) serait linéaire en $\overrightarrow{\text{grad}} T$ ce qui est impossible puisque, à $\frac{t}{\Lambda}$, Λ et $\text{grad } T$ fixés, $\overrightarrow{\text{grad}} T$ peut être choisi arbitraire.

Nous restreignons maintenant la classe des matériaux étudiés par l'hypothèse que Φ est de la forme :

$$(II) \quad \Phi = A_{ij} \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t) \right] \dot{\varepsilon}_{ij} - A \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t) \right] \dot{T} \\ - B \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t) \right].$$

L'inégalité (1-4) s'écrit, compte tenu de (II) :

$$(3-1) \quad \left(\frac{1}{\rho} \sigma_{ij} - A_{ij} \right) \dot{\varepsilon}_{ij} + (A - S) \dot{T} \\ - \frac{1}{\rho T} \vec{q} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T + B = T \gamma \geq 0.$$

Le premier membre est un polynôme du premier degré en ε_{ij} et \dot{T} dont tous les coefficients sont constants si l'on fixe Λ , $\frac{t}{\Lambda}$ et $\overrightarrow{\text{grad}} T$. D'où, par des raisonnements déjà tenus :

$$(3-2) \quad \frac{1}{\rho} \sigma_{ij}(t) = A_{ij} \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t) \right],$$

$$(3-3) \quad S(t) = A \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t) \right],$$

$$(3-4) \quad T \gamma = B \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t) \right]$$

$$- \frac{1}{\rho T} \vec{q} \left[\begin{array}{l} t \\ \Lambda \\ 0 \end{array}; \Lambda(t); \overrightarrow{\text{grad}} T \right] \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T \geq 0.$$

(3) « Equipresence principe » dont la première version est due à TRUESDELL (*J. Math. pures et appl.*, 30, 111-158, 1951). L'énoncé qu'en donne COLEMAN paraît trop restrictif.

CONSÉQUENCES.

1^o Les contraintes et l'entropie ne dépendent pas de $\vec{\text{grad}} T$. Comme en thermo-élasticité la température et les déformations jouent des rôles comparables dans leurs expressions.

2^o Les données de

$$(1') \quad \begin{cases} \Phi(t) = \Phi \left[\frac{t}{\rho}; \wedge(t) \right], \\ \vec{q}(t) = \vec{q} \left[\frac{t}{\rho}; \wedge(t); \vec{\text{grad}} T \right], \end{cases}$$

où Φ et \vec{q} sont assujettis aux conditions (II) et (3-4) équivalent à la donnée de la loi de comportement (I).

En effet (σ_{ij}) et S dérivent de Φ par les formules (3-2) et (3-3).

3^o Les expressions (I)' de Φ et \vec{q} ne peuvent être choisies indépendamment l'une de l'autre que lorsque $\vec{q}(t)$ ne dépend que de $\vec{\text{grad}} T$.

Dans ce cas l'inéquation (3-4) conduit aux deux conditions :

$$(3-4)_1 \quad B \left[\frac{t}{\rho}; \wedge \right] \geq 0.$$

$$(3-4) \quad -\vec{q} \left[\vec{\text{grad}} T \right] \cdot \vec{\text{grad}} T \geq 0.$$

La puissance dissipée spécifique est alors la somme de deux termes : le premier représente la dissipation due aux irréversibilités (thermique et mécanique) propres à l'élément, le second la dissipation par conduction thermique.

Dans le cas général seule subsiste la restriction (3-4)₁. Elle est nécessaire mais non suffisante. B est une puissance dissipée fictive qu'il y aurait en l'absence de conduction. En fait les deux formes de la dissipation ne peuvent être séparées : il y a couplage.

4^o Enfin, nous allons voir que les relations (3-2) et (3-3) peuvent être mises sous une forme qui généralise celles correspondantes de la thermo-élasticité.

Comme les matériaux considérés sont doués d'élasticité instantanée, si à l'instant t la déformation ou la température subissent une discontinuité, la contrainte subit également une discontinuité. Plus précisément les différentes valeurs que peut prendre $\sigma(t)$ à l'histoire fixée ne dépendent que de $\wedge(t)$. De même pour S , Φ et \vec{q} . L'histoire $\frac{t}{\rho}$ joue le rôle d'un paramètre.

Ceci étant, considérons une histoire de \wedge continue à gauche. On a :

$$\lim_{\substack{s \rightarrow t \\ s < t}} \wedge(s) = \wedge(t).$$

On désigne par Z le couple ordonné (x_{ij}, y) où (x_{ij}) est un tenseur (3×3) . Il peut être représenté par un point de l'espace affiné à dix dimensions.

Supposons qu'à l'instant t \wedge subisse une discontinuité

$$[\wedge] = \wedge(t_+) - \wedge(t)$$

le long d'un trajet Γ de cet espace. En intégrant l'inégalité (1-4) sur la discontinuité (1) il vient :

$$(3-5) \quad \int_{\Gamma} \frac{1}{\rho} \sigma_{ij} \left[\frac{t}{\rho}; Z \right] dx_{ij} - S \left[\frac{t}{\rho}; Z \right] dy \int - \Phi \left[\frac{t}{\rho}; \wedge(t_+) \right] + \Phi \left[\frac{t}{\rho}; \wedge(t) \right] \geq 0$$

(le terme $\frac{1}{\rho} \vec{q} \cdot \vec{\text{grad}} T$, borné d'après l'expression de \vec{q} dans (I), apporte une contribution nulle à l'intégrale).

Si ensuite \wedge subit une discontinuité opposée le long du même trajet décrit en sens inverse, \wedge reprend sa valeur initiale $\wedge(t)$, et l'intégration conduit à :

$$(3-6) \quad - \int_{\Gamma} \frac{1}{\rho} \sigma_{ij} \left[\frac{t}{\rho}; Z \right] dx_{ij} - S \left[\frac{t}{\rho}; Z \right] dy \int - \Phi \left[\frac{t}{\rho}; \wedge(t) \right] + \Phi \left[\frac{t}{\rho}; \wedge(t_+) \right] \geq 0.$$

Les premiers membres de (3-5) et (3-6) sont opposés, donc nuls. Comme ce résultat ne dépend pas du choix de Γ joignant $\wedge(t)$ à $\wedge(t) + [\wedge]$ on en déduit que :

$$(3-2)_1 \quad \frac{1}{\rho} \sigma_{ij} \left[\frac{t}{\rho}; \wedge(t) \right] = \frac{\partial \Phi}{\partial x_{ij}} \left[\frac{t}{\rho}; Z \right]_{z = \wedge(t)},$$

$$(3-3)_1 \quad S \left[\frac{t}{\rho}; \wedge(t) \right] = - \frac{\partial \Phi}{\partial y} \left[\frac{t}{\rho}; Z \right]_{z = \wedge(t)}$$

Ainsi se trouve précisée la signification des Λ_{ij} et $-\Lambda$ qui interviennent dans (II) puis (3-2) et

(1) En toute rigueur il faudrait considérer l'évolution continue comme limite d'une suite d'évolutions continues.

(3-3) : ce sont les dérivées partielles de Φ par rapport aux valeurs actuelles de ε_{ij} et T calculées à histoire constante.

De même, en faisant $\dot{\varepsilon}_{ij} = \dot{T} = 0$ dans (II) on voit que — B n'est autre que la dérivée temporelle de Φ à ε_{ij} et T fixes. On peut la noter $\dot{\varepsilon}_t \Phi$.

L'équation (3-4), qui doit être vérifiée par B quel que soit l'histoire $\int_0^t \wedge$ et $\wedge(t)$ impose des restrictions à la forme de l'énergie libre. Ces restrictions en imposent à leur tour aux expressions de σ_{ij} et S , puisque contraintes et entropie dérivent de Φ . Dans le paragraphe qui suit nous étudions la nature de ces restrictions sur un cas particulier.

4 RESTRICTIONS D'ORIGINE THERMODYNAMIQUE EN VISCO-THERMO-ÉLASTICITÉ LINÉAIRE

On fait sur le matériau considéré les hypothèses suivantes :

— l'élément de solide est au repos en l'absence de contraintes et à la température uniforme T_0 de l'extérieur pour $t < 0$;

— la densité d'entropie initiale est S_0 (variable d'un point à l'autre pour un matériau non homogène);

— l'énergie libre est de la forme :

$$(4-1) \quad \Phi \left[\int_0^t \wedge; \wedge(t) \right] = \Phi_0 - S_0 \tau + \Phi_2 \left[\int_0^t \wedge; \wedge(t) \right] \\ (\tau = T - T_0),$$

où Φ_2 est quadratique et homogène par rapport aux variables, c'est-à-dire :

$$(4-2) \quad \Phi_2 \left[\alpha \int_0^t \wedge; \alpha \wedge(t) \right] = \alpha^2 \Phi_2 \left[\int_0^t \wedge; \wedge(t) \right] \\ \forall \alpha, \quad \int_0^t \wedge, \quad \wedge(t).$$

Pour simplifier l'écriture on associe à \wedge le vecteur à sept composantes (1) :

$$\wedge_0 = \tau, \quad \wedge_1 = \varepsilon_{11}, \quad \wedge_2 = \varepsilon_{22}, \quad \dots \\ \wedge_4 = \sqrt{2} \varepsilon_{12}, \quad \dots, \quad \wedge_6 = \sqrt{2} \varepsilon_{23}$$

(1) On suppose ici (ε_{ij}) et (σ_{ij}) symétriques.

et l'on pose de même :

$$\Sigma_0 = -(S - S_0), \quad \Sigma_1 = \sigma_{11}, \quad \Sigma_2 = \sigma_{22}, \quad \dots \\ \Sigma_4 = \sqrt{2} \sigma_{12}, \quad \dots, \quad \Sigma_6 = \sqrt{2} \sigma_{23}$$

Une expression de la forme :

$$(4-3) \quad \Phi_2 = \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t r_{ij}(t-u, t-v) \dot{\wedge}_i(u) \\ \times \dot{\wedge}_j(v) du dv$$

satisfait (4-2) (1).

Si en outre les $r_{ij}(u, v)$ sont différentiables en (u, v) , on a :

$$(4-4) \quad \dot{\Phi}_2 = \dot{\wedge}_i \int_0^t \int_0^t [r_{ij}(0, t-u) + r_{ji}(t-u, 0)] \\ \times \dot{\wedge}_j(u) du + \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t \frac{\partial}{\partial t} r_{ij}(t-u, t-v) \\ \times \dot{\wedge}_j(u) \dot{\wedge}_i(v) du dv,$$

de sorte que $\dot{\Phi}_2$ vérifie l'hypothèse (II).

Notons que (4-3) n'est pas la forme la plus générale compatible avec (4-2) et (II) (2).

En vertu de la conséquence 2^o de l'étude générale, la donnée supplémentaire de l'expression du flux de chaleur doit suffire à caractériser le matériau.

On suppose $\frac{1}{\rho} \vec{q}$ linéaire par rapport aux variables :

$$\frac{1}{\rho} \vec{q}_x(t) = -K_{x\beta} \frac{\partial \tau}{\partial x_\beta}(t) + \int_0^t \Delta_{xj}(t-u) \dot{\wedge}_j(u) du \quad (3).$$

(Dans tout ce paragraphe les indices latins varient de 0 à 6, les indices grecs de 1 à 3).

(1) On le vérifie par des intégrations par parties [cf. les équations (2-4), et (2-4)₁].

$r_{ij}(t, u, v)$ est nécessairement de la forme $r_{ij}(t-u, t-v)$ pour un matériau non vieillissant.

(2) On peut, par exemple, ajouter au second membre de (4-3) un terme de la forme :

$$\int_0^t R_{ij}(t-u) \wedge_j(u) du.$$

(3) Il n'y a aucune raison *a priori* de ne pas supposer la présence de l'intégrale. La suite prouve que les seuls principes de la thermodynamique ne l'excluent pas.

Avec les notations indiquées plus haut les lois de comportement (3-2) et (3-3) revêtent la forme unique :

$$\Sigma_i = \int_0^t R_{ij}(t-u) \dot{\lambda}_j(u) du,$$

où :

$$(4-6) \quad 2 R_{ij}(t) = r_{ij}(0, t) + r_{ji}(t, 0).$$

Enfin, la condition (3-4) se traduit ici par l'équation :

$$(4-7) \quad -\frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t r_{ij}(t-u, t-v) \dot{\lambda}_i(u) \dot{\lambda}_j(v) du dv + K_{\alpha\beta} \tau_{,\alpha} \tau_{,\beta} - \tau_{,\alpha} \int_0^t \Delta_{\alpha j}(t-u) \dot{\lambda}_j(u) du \geq 0,$$

$$\left(\tau_{,\alpha} = \frac{\partial \tau}{\partial x_\alpha} \right).$$

De (4-6) on déduit :

$$(4-8) \quad R_{ij}(0) = R_{ji}(0),$$

condition qui exprime la propriété, évidente, de symétrie à l'origine du tenseur des modules de relaxation en contrainte et entropie. Mais on voit que la propriété n'a pas nécessairement lieu pour $t > 0$.

En outre, comme :

$$\dot{r}_{ij}(0, 0) + \dot{r}_{ji}(0, 0) = 2 [\dot{R}_{ij}(0) + \dot{R}_{ji}(0)],$$

il résulte de (4-7) et des propriétés de continuité de $\dot{r}_{ij}(u, v)$ que (1).

$$(4-9) \quad -\dot{R}_{ij}(0) x_i x_j + K_{\alpha\beta} y_\alpha y_\beta - \Delta_{\alpha j}(0) y_\alpha x_j \geq 0,$$

$$\forall (x_i), \quad \forall (y_\alpha).$$

Les expressions de σ_{ij} , S et q_α ne sont ainsi pas totalement indépendantes (2).

(4-9) est une condition qui les lie.

(1) On exprime par exemple (4-7) pour des histoires accélérées du type :

$$\lambda_{\alpha j}(s) = x_j \frac{s}{t_\rho}, \quad s \leq t_\rho \quad \text{avec} \quad t_\rho = \frac{l_\rho}{v}$$

(l_ρ , x_j fixés) et l'on fait tendre v vers l'infini.

(2) A l'exception du cas isotrope (cf. application 1).

Les conditions :

$$(4-7)_1 \quad -\int_0^t \int_0^t \dot{r}_{ij}(t-u, t-v) \dot{x}_i(u) \dot{x}_j(v) du dv \geq 0,$$

$$\forall \left(\frac{t}{x_i} \right), \quad \forall x_i(t),$$

$$(4-7)_2 \quad K_{\alpha\beta} y_\alpha y_\beta \geq 0, \quad \forall (y_\alpha),$$

$$(4-9)_1 \quad -\dot{R}_{ij}(0) x_i x_j \geq 0, \quad \forall (x_i)$$

sont des conséquences de (4-7) et (4-9).

APPLICATION 1 : *Matériaux isotropes.*

On montre que l'isotropie implique $\Delta_{\alpha j}(t) = 0$, $\forall t$. $\frac{1}{\rho} T q_\alpha$ à l'expression habituelle de la loi de FOURIER.

Les restrictions thermodynamiques se réduisent à (4-7)₁ et (4-7)₂. Il n'y a pas couplage entre dissipation par conduction et dissipation thermomécanique.

APPLICATION 2 : *Matériaux à paramètres cachés.*

Φ_2 y est par définition de la forme (4-3) avec

$$r_{ij}(u, v) = r_{ij}(u + v)$$

(cf. (8-1) de [5]) (3).

Toutes les conséquences des principes de la thermodynamique se traduisent pour de tels corps par les conditions :

$$R_{ij}(t) = R_{ji}(t)$$

[(conséquence de (4-6)],

$$(4-10) \quad -\int_0^t \int_0^t \dot{R}_{ij}(2t-u-v) \dot{x}_i(u) \dot{x}_j(v) du dv + K_{\alpha\beta} y_\alpha y_\beta - y_\alpha \int_0^t \Delta_{\alpha j}(t-u) \dot{x}_j(u) du \geq 0,$$

$$\forall \left(\frac{t}{x_i} \right), \quad \forall (y_\alpha)$$

(3) Dans [5] les variables sont les déformations et l'entropie. La fonction thermodynamique associée est l'énergie interne. Les résultats s'appliquent *mutatis mutandis* à notre cas.

[conséquence de (4-7)] où :

$$R_{ij}(s) = \frac{dR_{ij}(s)}{ds}$$

Pour le matériau à nombre fini de paramètres cachés, $R_{ij}(t)$ admet le développement spectral :

$$(4-11) \quad R_{ij}(t) = \sum_{j=0}^n G_{ij}^0 e^{-\mu_j t} \quad (\mu_0 = 0)$$

[cf. éq. (5-18) de [5] où les coefficients G'_{ij} sont nuls par suite de l'élasticité instantanée (1)].

Exprimons que (4-10) a lieu en particulier pour les (x_i) tels que :

$$x_i(s) = 0, \quad s \leq t, \quad i \neq i_0 \text{ fixé.}$$

Il vient :

$$(4-12) \quad - \int_0^t \int_0^t \dot{R}_{i_0 i_0}(2t-u-v) \dot{x}(u) \dot{x}(v) du dv \\ + K_{\alpha\beta} y_\alpha y_\beta - y_\alpha \int_0^t \Delta_{\alpha i_0}(t-u) \dot{x}(u) du \geq 0 \\ \forall x(u), \quad \forall (y_\alpha).$$

$t = T$ étant fixé nous posons :

$$X_0(\dot{x}) = \int_0^T \dot{x}(u) du \quad (= x(T)),$$

$$X_h(\dot{x}) = \int_0^T e^{-\mu_h(T-u)} \dot{x}(u) du,$$

Pour tout choix de la fonction $x(u)$ sur $(0, T)$ tel que $X_h(\dot{x}) = 0, \forall h$, l'intégrale double de (4-12) qui est combinaison linéaire des X_i^j s'annule, et (4-12) se réduit à :

$$K_{\alpha\beta} y_\alpha y_\beta - y_\alpha \int_0^T \Delta_{\alpha i_0}(T-u) \dot{x}(u) du \geq 0, \quad \forall (y_\alpha).$$

Il en résulte :

$$(4-13) \quad \int_0^T \Delta_{\alpha i_0}(T-u) \dot{x}(u) du = 0,$$

(1) Dans le cadre de cette étude μ_h n'est pas nécessairement > 0 . Il l'est dans [5] en raison de l'hypothèse de stabilité initiale.

En conséquence toute fonction x qui annule chacune des formes $X_h(\dot{x})$ annule la forme linéaire :

$$\int_0^T \Delta_{\alpha i_0}(T-u) \dot{x}(u) du.$$

Pour qu'il en soit ainsi il faut et il suffit que $\Delta_{\alpha i_0}(s)$ soit combinaison linéaire des fonctions $e^{-\mu_j s}$ et ceci pour tout $i_0 = 0, 1, \dots, 6$.

D'où :

$$(4-14) \quad \Delta_{\alpha i_0}(t) = \sum_{h=0}^n D_{\alpha i_0}^h e^{-\mu_h t}.$$

La matrice $\Delta(t)$ qui intervient dans l'expression de la partie du flux de chaleur imputable aux déformations et températures admet donc un développement spectral de même type que le tenseur $R(t)$ des modules de relaxation. Son spectre est contenu dans celui de $R(t)$.

Les restrictions thermodynamiques pour le matériau visco-élastique à nombre fini de paramètres cachés s'écrivent finalement compte tenu de (4-11) et (4-14) :

$$(4-15) \quad \sum_{h=0}^n \sum_{i,j=0}^6 \sum_{\alpha,\beta=0}^3 (\mu_h G_{ij}^h x_i^j x_j^i + K_{\alpha\beta} y_\alpha y_\beta - D_{\alpha i_0}^h y_\alpha x_{i_0}^h) \geq 0 \\ \forall (x_i^j), \quad \forall (y_\alpha)$$

et :

$$(4-15) \quad G_{ij}^h = G_{ji}^h.$$

5

PROBLÈME INVERSE

Nous avons vu que les contraintes sont déterminées une fois connue l'énergie libre. Inversement peut-on, comme en thermo-élasticité, calculer Φ à une constante près à partir de l'expression des contraintes.

Ce problème est abordé en [1] dans le cas des déformations isothermes d'un élément visco-élastique linéaire unidimensionnel de loi du comportement :

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t-u) \dot{\epsilon}(u) du$$

avec :

$$G(t) = \sum_{i=1}^n C_i e^{-a_i t}, \quad t > 0.$$

En supposant Φ de la forme (4-3), c'est-à-dire :

$$\Phi = \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t g(t-u, t-v) \dot{\varepsilon}(u) \dot{\varepsilon}(v) du dv$$

[où l'on peut toujours symétriser $g(u, v)$ en u et v]; le problème revient à déterminer $g(u, v)$ par les conditions

$$g(0, t) = G(t), \quad \forall t,$$

$$\begin{aligned} - \int_0^t \int_0^t \frac{\partial}{\partial t} g(t-u, t-v) \dot{\varepsilon}(u) \dot{\varepsilon}(v) du dv \\ \geq 0, \quad \forall \varepsilon, \end{aligned}$$

On constate que, même si l'on impose à g d'être de la forme :

$$g(u, v) = \sum_{i,j=1}^N \beta_{ij} e^{-a_i u - a_j v} \quad (\beta_{ij} = \beta_{ji}),$$

la solution n'est pas unique. En effet les $\frac{N(N+1)}{2}$ inconnues doivent vérifier les N équations :

$$\sum_{j=1}^N \beta_{ij} = C_i,$$

ainsi que la condition :

$$\sum_{i,j=1}^N (a_i + a_j) \beta_{ij} x_i x_j \geq 0, \quad \forall (x_i),$$

qui ne les déterminent pas si $N > 1$.

CONCLUSION

Il ressort de ce qui précède que, pris en soi, les deux principes ne limitent pas sérieusement les lois de comportement des solides envisagés. Ils ne deviennent efficaces que combinés à des hypothèses supplémentaires concernant le matériau. La communication [5] et l'étude du cas linéaire au paragraphe 4 illustrent cette constatation.

ANNEXE

Dans la construction d'une théorie linéarisée de la visco-élasticité ([3] et [7]) il est nécessaire d'introduire une norme sur l'espace fonctionnel

des histoires des déformations et de la température pour préciser la notion d'histoires voisines. Grâce à des hypothèses de différentiabilité au sens de FRIÉCHET on peut alors développer les fonctionnelles Φ, σ_{ij} , etc., en « série de Taylor » par rapport aux histoires comme on développe en thermo-élasticité les fonctions Φ, σ_{ij} , ... par rapport aux variables de déformation.

Par commodité nous faisons remonter les histoires au temps $-\infty$ même si le matériau est à hérédité finie. A l'histoire $\left[\begin{smallmatrix} t \\ \varepsilon \end{smallmatrix} \right]$ qui s'achève à l'instant t nous associons la fonction

$$\varepsilon_t(s) = \varepsilon(t-s), \quad \forall s > 0,$$

application de R^+ dans R . Nous notons :

$$\varepsilon_t \in \Lambda(R^+, R).$$

Deux histoires $\left[\begin{smallmatrix} t_1 \\ \varepsilon_1 \end{smallmatrix} \right]$ et $\left[\begin{smallmatrix} t_2 \\ \varepsilon_2 \end{smallmatrix} \right]$ sont dites équivalentes si

$$(\mathcal{R}) \quad \begin{cases} \varepsilon_{1t_1}(0) = \varepsilon_{2t_2}(0) \\ \varepsilon_{1t_1}(s) = \varepsilon_{2t_2}(s) \quad \text{presque partout pour } s > 0, \end{cases}$$

Pour le matériau non vieillissant elles donnent en effet mêmes valeurs à Φ, σ_{ij} , etc.

L'espace quotient de l'espace des histoires $\left[\begin{smallmatrix} t \\ \varepsilon \end{smallmatrix} \right]$ par la relation (\mathcal{R}) est isomorphe à $\Lambda(R^+, R)$, et la fonctionnelle $\Phi \left[\begin{smallmatrix} t \\ \varepsilon \end{smallmatrix} \right]$ peut être considérée comme une application de $\Lambda(R^+, R) \times R$ dans R que nous notons :

$$\Phi[\varepsilon_t; \varepsilon(t)].$$

Λ étant muni de la structure naturelle d'espace vectoriel on considère la norme $\| \cdot \|$ telle que :

$$\|x\| = \left[\int_0^t x(s)^2 s^{-1-s} ds \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\delta > 0 \text{ quelconque}).$$

Elle fait du sous-espace de $\Lambda(R^+, R)$ formé des fonctions intégrables pour $\| \cdot \|$ un espace de HILBERT $H(R^+, R)^{(\delta)}$.

(1) Cas isotherme unidimensionnel pour simplifier.

(2) On pourrait également choisir pour norme celle de la convergence uniforme sur tout compact [7].

a) L'hypothèse de mémoire évanescence.

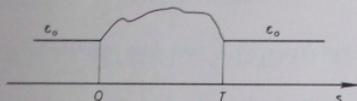
Considérons la fonction $\bar{\varepsilon}$ suivante :

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}(s) &= \varepsilon_0, \quad \forall s < 0 \quad \text{et} \quad \forall s > T, \\ \bar{\varepsilon}(s) &= f(s) \text{ continue,} \quad \forall s \in [0, T]. \end{aligned}$$

Si $\bar{\varepsilon}_0$ désigne l'histoire constante et égale à ε_0 depuis $-\infty$ (1) on vérifie que :

$$(A-1) \quad \begin{aligned} |\bar{\varepsilon}(t) - \varepsilon_0| &= 0, \quad \forall t > T, \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \|\varepsilon_t - \bar{\varepsilon}_0\| &= 0. \end{aligned}$$

Nous munissons l'espace $H(R^+, R) \times R$ de la topologie T produit des topologies induites par les normes $\|\cdot\|$ et $|\cdot|$ et nous supposons que Φ est



continu par rapport à $(\varepsilon_t, \varepsilon)$ pour la topologie T . On en déduit :

$$(A-2) \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \Phi[\varepsilon_t; \varepsilon(t)] = \Phi[\bar{\varepsilon}_0; \varepsilon_0], \quad \text{etc.}$$

Ainsi les fonctions Φ , σ , etc., « oublient » pratiquement au bout d'un certain temps les écarts de $\bar{\varepsilon}(t)$ par rapport à ε_0 . Cette hypothèse de continuité est appelée hypothèse de mémoire évanescence (2) (de m. ev.) par COLEMAN.

REMARQUE. — Si au lieu de $\|\cdot\|$ on considérerait une norme $\|\cdot\|_1$ telle que :

$$\|x\|_1 = \left[\int_0^\infty x(s)^2 ds \right]^{1/2}$$

qui définit une topologie plus faible que $\|\cdot\|$, (A-1) ne serait plus valable et l'on n'aurait plus l'analogie de l'hypothèse de m. ev.

De l'identité :

$$\sigma \dot{\varepsilon} - \dot{\Phi} = -\dot{\varepsilon}_t \Phi \geq 0,$$

on déduit :

$$\begin{aligned} \int_0^T \sigma(s) \dot{\varepsilon}(s) ds &= \int_0^\infty \sigma(s) \dot{\varepsilon}(s) ds, \\ &= \Phi(\infty) - \Phi(0) - \int_0^\infty \dot{\varepsilon}_s \Phi(s) ds. \end{aligned}$$

Or :

$$\Phi(0) = \Phi[\bar{\varepsilon}_0; \varepsilon_0],$$

et d'après (A-2) :

$$\Phi(\infty) = \Phi[\bar{\varepsilon}_0; \varepsilon_0].$$

D'où :

$$(A-3) \quad \int_0^T \sigma(s) \dot{\varepsilon}(s) ds \geq 0.$$

En adaptant les hypothèses de m. ev. au cas du solide à trois dimensions on obtiendrait la généralisation de (A-3) sous la forme suivante [2] :

Le travail de déformation à partir d'un état d'équilibre le long d'un cycle isotherme de déformation est non négatif (3).

b) La différentielle de Fréchet.

Soient $X \in A(R^+, R)$, $Y \in H(R^+, R)$. Le symbole $0(\cdot)$ signifie que $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{0(\varepsilon)}{\varepsilon} = 0$.

Si :

$$f[X + Y] - f[X] = \delta f[X | Y] + 0(\|Y\|),$$

où $\delta f[X | Y]$ désigne une fonction de X et Y (donc une fonctionnelle) linéaire par rapport à Y , f est dite différentiable par rapport à X au sens de FRÉCHET. δf désigne la variation première de f au sens de FRÉCHET.

f est de même deux fois différentiable si :

$$\begin{aligned} f[X + Y] - f[X] &= \delta f[X | Y] \\ &+ \frac{1}{2} \delta^2 f[X | Y, Y] + 0(\|Y^2\|) \end{aligned}$$

avec $\delta^2 f[X | Y, Z]$ bilinéaire par rapport à Y et Z .

(3) Dans l'étude du cas linéarisé en [3] les propriétés de symétrie à l'origine du tenseur des modules de relaxation sont établies de manière indirecte au départ de l'hypothèse de m. ev. Le comportement instantané se trouve ainsi rattaché au comportement différé, ce qui a de quoi surprendre.

(1) ε_t ne dépend pas de t .

(2) Principle of fading memory.

Dans ces conditions la différentiabilité de la fonction $\Phi [X; x]$ ($X \in A (R^+, R)$, $x \in R$) par rapport à l'ensemble (X, x) se traduit par la relation :

$$(A-4) \quad \Phi [X + \Delta X; x + \Delta x] - \Phi [X; x] \\ = \delta \Phi [X; x | \Delta X] + \frac{\partial \Phi}{\partial x} [X; x] \Delta x \\ + 0 (|| \Delta X ||) + 0 (| \Delta x |),$$

et l'on voit après passage à la limite que :

$$(A-5) \quad \frac{d}{dt} \Phi \left[\begin{matrix} t \\ \varepsilon ; \varepsilon(t) \end{matrix} \right] = \delta \Phi \left[\begin{matrix} t \\ \varepsilon ; \varepsilon(t) \end{matrix} \right] \dot{\varepsilon} \\ + \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} \left[\begin{matrix} t \\ \varepsilon ; \varepsilon(t) \end{matrix} \right] \dot{\varepsilon}(t).$$

Naturellement, si Φ vérifie (A-4), Φ vérifie l'hypothèse de m. ev., Φ obéit également, ainsi que le montre (A-5), à l'hypothèse (II) formulée dans l'étude générale.

A titre d'exemple la dérivée $\dot{\Phi}_2$ donnée par la formule (4-4) est de la forme (A-5).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BREUER et T. ONAT. — *On the determination of free energy in linear viscoelastic solids.* ZAMP, 15, 184-191, 1964.
- [2] B. D. COLEMAN. — *Thermodynamics of materials with memory.* Arch. rat. Mech. Anal., 17, 1-46, 1964.
- [3] B. D. COLEMAN. — *On thermodynamics, strain impulses and viscoelasticity.* Arch. rat. Mech. Anal., 16, 230-254, 1964.
- [4] C. ERINGEN. — *Non linear theory of continuous media.* Mac Graw-Hill, 1962.
- [5] J. MANDEL. — *Cahiers du Groupe Français de Rhéologie*, t. I, n° 4, 181-190, 1967.
- [6] J. MANDEL. — *Annexes du cours de Mécanique de l'École Polytechnique* (2^e année), 1964-1965.
- [7] C. C. WANG. — *The principle of fading memory.* Arch. rat. Mech. Anal., 18, 5, 343-366, 1965.

ÉNERGÉTIQUE DES SYSTÈMES PHYSIQUES EN ÉVOLUTION IMPOSÉE (*)

par M. FRIAS

INSTITUTO DE ALTA CULTURA, LISBOANE

RÉSUMÉ

Le domaine de proportionnalité entre les actions et les réactions en Rhéologie est assez bien connu, soit par les résultats accumulés par de nombreuses techniques de petites perturbations — appliquées surtout aux milieux physiques macromoléculaires — soit par des théories dérivant de la Théorie de l'Élasticité. On analyse ici les fondements physiques de phénomènes plus généraux, avec la Thermodynamique moderne, qui devient une nouvelle Mécanique générale pour les milieux continus.

INTRODUCTION

Le domaine de proportionnalité des actions et des réactions dans la Rhéologie est assez bien connu. La Théorie de l'Élasticité et le Calcul opérationnel ont été le fil conducteur pour l'expression mathématique. L'interprétation physique de ces perturbations linéaires est bien établie grâce à la thermodynamique des processus irréversibles et, surtout, aux travaux de MEIXNER et BIOT.

Quelles sont les lois physiques qui déterminent le « mouvement » rhéologique quand on s'écarte du domaine élégant mais restreint des petites perturbations? Certes, il ne faut pas en attendre des lois d'une portée toute générale. Mais si l'on impose ou contrôle l'évolution du système par certaines conditions de frontière, on connaît les trajectoires d'évolution sous des conditions fort générales.

Cette évolution imposée est obtenue en maintenant stationnaires les forces généralisées, au sens de la mécanique des processus irréversibles, sur la frontière du système. Sous cette condition fort générale, on étudie les « transport processes », en particulier les phénomènes visco-élastiques. On a affaire à une mécanique générale et non à une science expérimentale des phénomènes visqueux. Au stade actuel de la science, on est loin de saisir le sens profond de la viscosité et de la dissipation dans les systèmes physiques (macroscopiques). C'est sous une étude unitaire de la réversibilité et de la dissipation dans les systèmes continus qu'on a trouvé un critère général d'évolution.

1 LOI GÉNÉRALE D'ÉVOLUTION

La Rhéologie étant la Mécanique générale non relativiste et non quantique des milieux physiques continus, le problème théorique fondamental est celui d'exprimer, dans le langage de la Mécanique classique, les équations différentielles ou intégrales traduisant les *paramètres* ou combinaisons de variables physiques suffisantes et nécessaires pour une description cohérente des phénomènes rhéologiques. Comme pour toute théorie physique, le sens physique demeure l'ultime rapport de *compatibilité* de la théorie.

En mécanique statistique, on est arrivé à démontrer que la densité de phase est constante le long des trajectoires d'évolution,

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0$$

(*) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 17 mai 1966.

pour un système *quasi fermé*. Ce théorème fondamental — théorème de LIOUVILLE — a un contenu physique bien simple : la fonction de distribution statistique ne dépend que des *combinaisons de variables* restant constantes tandis que le système subit son évolution le long des trajectoires dans l'espace des phases.

En rhéologie, on est arrivé [1], [2], à démontrer que certaines *combinaisons de variables*, flux J_k et forces générales X_k ,

$$J_k X_k$$

ont une évolution intégrale sur le volume du système, v , et le temps d'évolution du même système de façon que

$$\oint J_k X_k dv = 0$$

le long des trajectoires de l'espace des phases.

On revient ainsi au modèle de MAUPERUIS, d'une *action minimale* correspondant à la trajectoire de notre système sur l'espace des phases.

De même que pour faire la théorie en mécanique statistique, on a dû préciser qu'on a affaire à des systèmes *quasi fermés*, en rhéologie on a considéré des systèmes physiques en *évolution imposée par conditions de frontière* spéciales : les X_k prennent sur la frontière des valeurs constantes dans le temps d'observation du système [1]. Il s'agit, alors, d'un système dont l'interaction avec l'extérieur est contrôlée par des valeurs imposées aux forces sur la frontière du système physique.

Ces conditions d'évolution imposée correspondent, en pratique, aux phénomènes de diffusion dans une cellule avec des concentrations maintenues constantes sur les parois, aux processus physico-chimiques dans un réacteur en régime stationnaire, à la conduction de chaleur entre deux parois à des températures fixes, etc.

2 ÉNERGÉTIQUE DU SYSTÈME

L'énergétique du système rhéologique étant traduite par la fonction

$$J_k X_k,$$

on est loin de la définition de RAYLEIGH [4], introduisant une *énergie de dissipation* pour former un bilan énergétique. Maintenant, c'est la même

fonction $J_k X_k$ qui comprend soit la partie réversible, soit la partie irréversible de l'énergie [1], [2], les théories particulières représentant une traduction en langage physique spécialisé des fonctions $J_k X_k$.

Dans le cas général, la fonction $J_k X_k$ prend la forme

$$J_k X_k = A + B + C + D + E + F + G,$$

avec :

$$A = [W_j + \rho v_j + P_{ij} v_i + \rho v_j (v^2/2)] \cdot \partial T^{-1} / \partial x_j;$$

$$B = - \rho \gamma v_{rj} [\partial (\mu_\gamma T^{-1}) / \partial x_j - T^{-1} X_{rj}];$$

$$C = - (P_{ij} + \rho v_i v_j) \partial (T^{-1} v_i) / \partial x_j;$$

$$D = \rho v_j \partial (T^{-1} v^2/2) / \partial x_j;$$

$$E = - \rho X_j v_j T^{-1};$$

$$F = - \rho \gamma v_{rj} T^{-1} \cdot X_{rj};$$

$$G = u_\rho T^{-1} A_\rho,$$

où ρ est la densité de masse, u_ρ la vitesse de la réaction ρ , W le flux de chaleur, P le tenseur de pression, e l'énergie par masse unitaire, v la vitesse locale, T la température, v_r la vitesse de diffusion du constituant γ , μ_γ son potentiel chimique, X_r la force extérieure agissant sur γ , $A_\rho = - v_{r\rho} M_\gamma \mu_\gamma$ l'affinité de la réaction ρ .

On a, alors, des termes dissipatifs et des termes conservatifs, à la fois, en $J_k X_k$. L'intervention directe, de principe, d'une *fonction de dissipation* en une théorie mécanique ou thermodynamique est cohérente avec la non existence, physique, d'un *motu perpetuum* et, à notre avis, un défaut de base des théories thermodynamiques est l'absence d'une fonction de dissipation *ab initio*.

En mécanique statistique on arrive, aussi, à réduire les combinaisons de variables, qui correspondent à la fonction de distribution, à la fonction *énergie* et cette analogie avec la Rhéologie est très profonde, vu que les méthodes statistiques sont le rapport logique entre la Physique du Continu et la Mécanique du Point.

Certes, la Rhéologie a dû commencer par l'observation classifiée, plus ou moins empiriquement, des phénomènes visqueux, par l'observation contrôlée des phénomènes de relaxation et de fluage. On a observé et classifié comme en mécanique céleste à ses débuts. On arrive, maintenant, au formalisme lagrangien et hamiltonien. On recherche, surtout, des techniques variationnelles [1] pour l'analyse des divers types de systèmes. Dans un certain sens, il s'agit de trouver des techniques de calcul pour des systèmes continus très généraux parallèles à celles

que RAYLEIGH a eu l'idée de développer pour les systèmes élastiques, dont beaucoup d'applications et de perfectionnements se trouvent dans les travaux de TIMOSHENKO et SOKOLNIKOFF.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DONNELLY R., HERMAN R. et PRIGOGINE I. — *Non Equilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability*. Proceedings of the 1965 University of Chicago Congress (1966).
 - [2] FRIAS M. — *Nonlinear Theory of Viscoelasticity*. Quart. Appl. Math. (1966).
 - [3] FRIAS M. — *Théorie de la Visco-élasticité*. Rev. Fac. Ciências Lisboa, IX, 311 (1962).
 - [4] GOLDSTEIN H. — *Classical Mechanics*. Addison-Wesley (1959).
 - [5] LANDAU L. et LIFSHITZ E. — *Statistical Physics*. Pergamon (1958).
 - [6] MANDEL J. — *Cours de Mécanique*. Ecole Polytechnique (1961).
 - [7] PRIGOGINE I. — *Non Equilibrium Statistical Mechanics*. Interscience (1962).
-

ENERGY CHANGES ON STRETCHING FILLED AND UNFILLED RUBBERS (*)

by J.A.C. HARWOOD and A.R. PAYNE

THE NATURAL RUBBER PRODUCERS' RESEARCH ASSOCIATION
48-50, TEWYN ROAD, WELWYN GARDEN CITY, ENGLAND

SUMMARY

When a rubber is extended to break, energy is dissipated by several mechanisms, dependent upon the strain, the temperature and the rate of strain, i.e. viscoelasticity, filler structure, crystallisation and stress softening. In particular, the energy changes associated with the breakdown of fillers in rubber can be shown to be very similar to energy changes observed when suspensions such as clay and water are deformed. The total energy loss at break can be related to the work done on stretching by a simple relationship which holds for many different rubbers.

1 INTRODUCTION

When a viscoelastic material is deformed by the application of a force, some of the mechanical work required is stored in the material and the remainder is dissipated as heat. The energy dissipation, or hysteresis, may result from several different mechanisms which are dependent on the type of material and the experimental conditions^{1,2}.

It has been long accepted that hysteresis influences the strength and toughness of rubbers but quantitative relationships between hysteresis and strength have been lacking. This paper reports recent work on the role of hysteresis in strength

and derives a simple relationship between hysteresis and the energy density at break of polymers.

2 HYSTERESIAL PROCESSES

The major sources of hysteresis are :

- 1) Viscoelasticity; this becomes increasingly important as the temperature of test is lowered or the rate of testing is increased.
- 2) Crystallisation; this occurs in some rubbers when they are stretched and the molecules align.
- 3) Breakdown of filler aggregates; this feature of filled rubbers occurs principally at low strains.
- 4) Changes in network configurations; this effect results in an apparent softening of the rubber by a previous stretching and is known as the Mullins Effect.
- 5) Changes in network structure; this results from the breakage of weak crosslinks or chains such as a polysulphide crosslink; the crosslinks may reform in the stretched state to produce permanent set.

Some or all of the processes can take place together and may result in a very large amount of hysteresis; under these circumstances it may be difficult to store any appreciable amount of energy in the rubber network. Processes (1) and (2) are well documented and this paper is confined to describing in some detail processes (3) and (4) and to a lesser extent process (5).

(*) This paper formed the basis of a lecture presented at the annual conference of the Groupe Français de Rhéologie in Paris, May, 17, 1966.

2.1 Hysteresis due to breakdown of filler structure.

Dynamic experiments on rubber-carbon black systems in the rubbery elastic regions show that a strain dependant hysteresis exists at low amplitudes of oscillation. This hysteresis arises when the

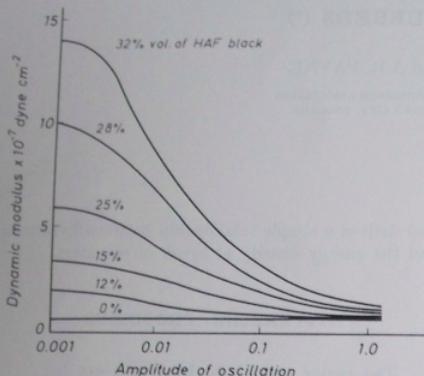


Fig. 1. — Dynamic Modulus vs. Amplitude of Oscillation for Butyl Rubber Containing Several Concentrations of HAF Black

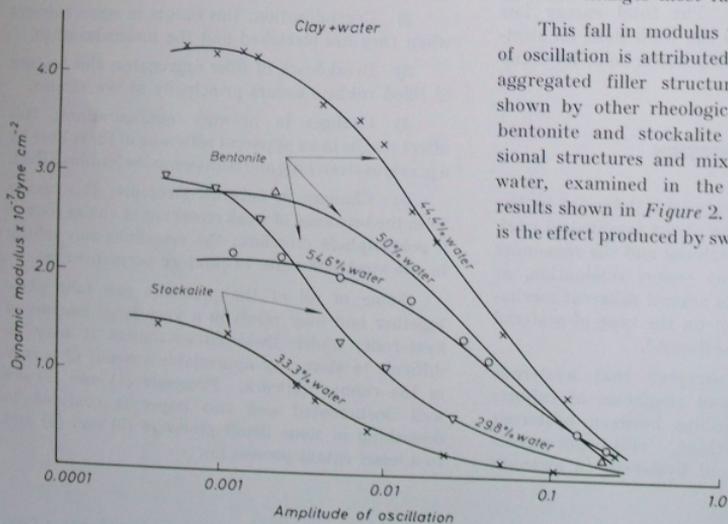


Fig. 2. — Dynamic Modulus vs. Amplitude of Oscillation for Bentonite and Stockalite Clays Containing Different Amounts of Water

three-dimensional network or aggregate of filler particles is broken down and reformed during the imposed oscillation. The dynamic shear modulus of a rubber can be expressed as

$$G = G' + j G'' \quad (1)$$

where G' is the modulus in-phase with the imposed force and G'' is the out-of-phase modulus. The breakdown of filler structure results in a fall in modulus and by plotting G' against amplitude of oscillation (Fig. 1) it is clear that increasing the filler content [High Abrasion Furnace (HAF) carbon black] results in a larger fall in modulus with increasing strain. At small and large amplitudes of oscillation G' maintains a steady value and hence the in-phase modulus may be characterised by finite values G'_0 and G'_∞ for small and large amplitudes respectively. Values of G'_0 depend markedly on carbon black type, giving high values for fine carbon blacks³.

The out-of-phase modulus, G'' , the hysterical component of the shear modulus, passes through a maximum in the region of strain where the in-phase modulus changes most rapidly.

This fall in modulus with increasing amplitude of oscillation is attributed to the breakdown of the aggregated filler structure. Similar behaviour is shown by other rheological systems⁴; for example, bentonite and stockalite clays form three-dimensional structures and mixtures of these clays with water, examined in the same way, yielded the results shown in Figure 2. A more striking example is the effect produced by swelling crystals of phenyl- β -naphthalamine (PBN) into the rubber and evaporating off the solvent. The PBN forms fern-like crystal structures in the rubber, Figure 3, and on deforming this system the results obtained are analogous to those for rubber plus carbon black (Fig. 4).



Fig. 3. — Photograph of Fern-like Crystals of PBN in Rubber

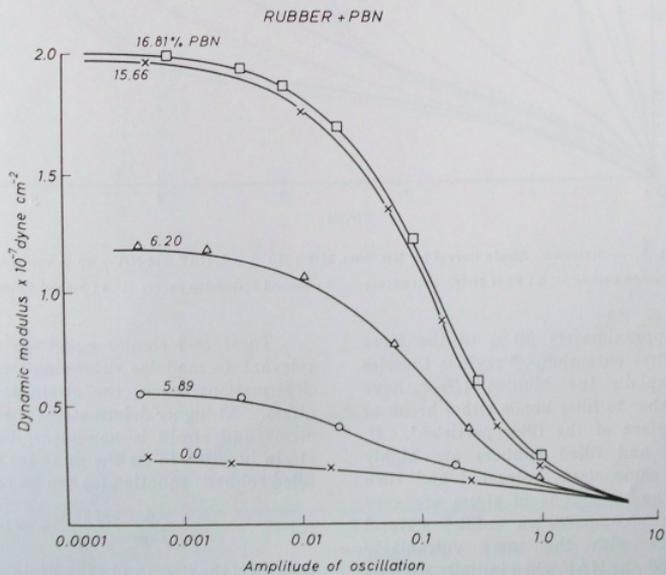


Fig. 4. — Dynamic Modulus vs. Amplitude of Oscillation for Natural Rubber Containing Different Amounts of PBN Crystals

2.2 Hysteresis caused by change in network configuration.

The breakdown of filler structure in rubbers is found to be almost complete at strains corresponding to about 50% in simple extension. However, it is well known that filled rubbers exhibit the phenomenon of pronounced stress softening at higher strains (Mullins effect)⁵. This effect decreases with each successive deformation cycle until eventually no more softening is observed; when this state is reached the force required to extend the

If it is assumed that the vulcanized rubber surrounding the filler particle is an isotropic elastic continuum having the same properties as the rubber without filler, and, furthermore, adheres to the filler surface, expressions have been derived relating the elastic modulus E of the filled rubber to the modulus E_0 of the rubber matrix^{10,11,12}.

$$E = E_0 \Phi(c) \quad (2)$$

where c is the volume concentration of the filler, and where $\Phi(c)$ is equal to $1 + 2.5c + 14.1c^2$, for spherical particles.

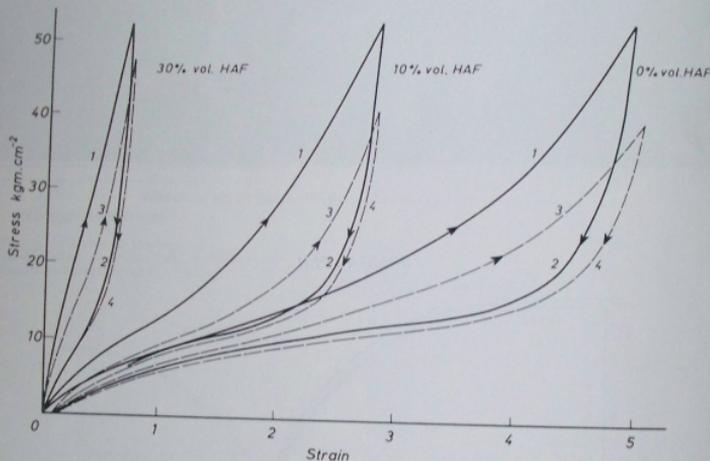


Fig. 5. — Stress vs. Strain Curves for NR Gum, NR + 10% vol. HAF and NR + 30% vol. HAF
1: First Extension curve; 2: First Retraction curve; 3: Second Extension curve; 4: Second Retraction curve

rubber is only approximately 50% of the force required for the first extension. Previous theories purporting to explain the Mullins effect have suggested that rubber to filler bonds either break or slip along the surface of the filler particle^{6,7}. If, however, unfilled and filled rubbers are highly extended by the same stress, retracted and then extended again, the reductions in stress are very similar^{8,9}. Figure 5 compares an unfilled natural rubber vulcanizate with the same vulcanizate filled with 20 and 80 phr HAF when initially stressed to the same level and shows that the stress softening is similar in each case.

These and similar equations are strictly only relevant to modulus determinations made at small deformations where the strain is proportional to stress. At higher deformations the relation between stress and strain is non-linear, but assuming the strain function to be the same for the unfilled and filled rubbers, equation (2) can be rewritten as

$$\frac{\sigma}{f(\epsilon)} \times \frac{f(\epsilon_0)}{\sigma_0} = \Phi(c) \quad (3)$$

where σ is the stress and ϵ the strain and the subscript refers to unfilled vulcanizate. Thus if the vulcanizates are compared at the same stress level as in

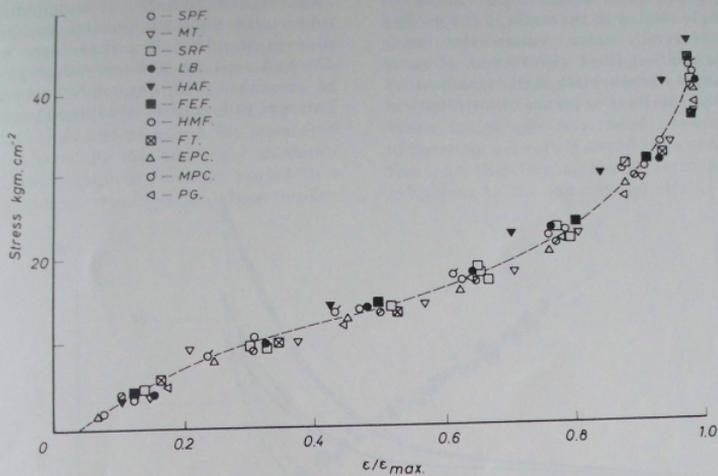


Fig. 6. — Stress vs. ϵ/ϵ_{max} for NR and NR Containing 60 phr. of Different blacks for Second Extension Curve
 PG = Pure Gum

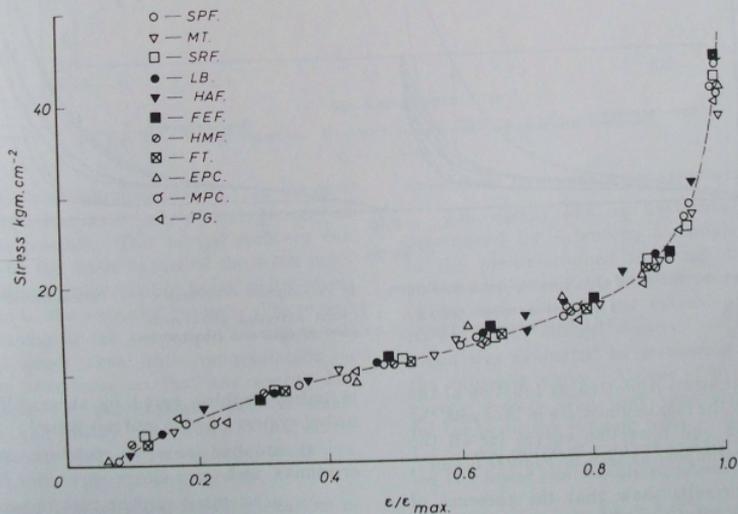


Fig. 7. — Stress vs. ϵ/ϵ_{max} for NR and NR Containing 60 phr. of Different blacks for Second Retraction Curve
 PG = Pure Gum

Figure 5 then the strain in the filled vulcanizate should be simply related to the strain in the unfilled vulcanizate. Natural rubber vulcanizates using the same base mix but filled with 60 phr. of many different types of carbon black were examined by performing the testing sequence illustrated in

MULLINS and TOBIN¹². It is apparent that little rubber-carbon black interaction, such as breakage or slippage of rubber to carbon black bonds, occurs. The hysteresis due to stress softening must therefore be associated with the rubber network structure. This was examined by studying the stress softening

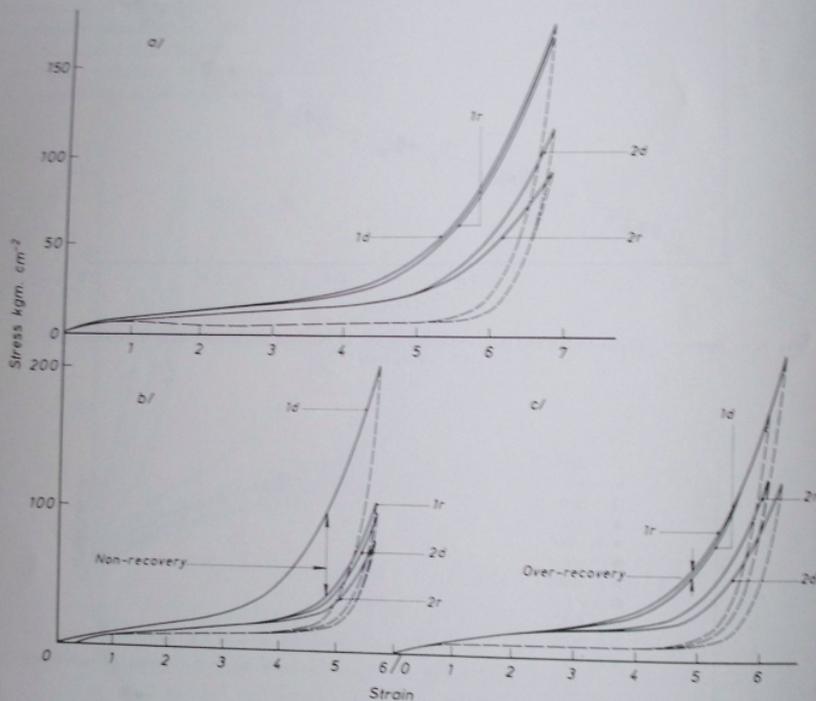


Fig. 8. — Stress vs. Strain for: a) Monosulphide vulcanizates; b) Polysulphide vulcanizates; c) Carbon-Carbon vulcanizates
 1 d: First extension (dry); 1 r: First extension (recovered);
 2 d: Second extension (dry); 2 r: Second extension (recovered)

Figure 5. If the stress is plotted as function of the strain divided by the maximum strain in the cycle, the second extension and retraction curves for all the vulcanizates superimpose as seen in Figures 6 and 7.

The above results show that the presence of the carbon black filler amplifies local strains in the rubber to the level of strain occurring in an unfilled rubber under the same stress, as discussed by

in natural rubber cured by three different vulcanizing systems. These systems were¹⁴:

a) sulphur cure to produce monosulphide crosslinks and,

b) accelerated sulphur cure to produce predominantly polysulphide crosslinks,

c) dicumyl peroxide cure which produces carbon-carbon crosslinks.

Samples of the above vulcanizates were stress softened by performing three successive high stress-strain cycles. The stress softened rubbers were then swollen to equilibrium in benzene and the solvent subsequently evaporated in vacuo. In the cases of vulcanizate with crosslinks of types (a) and (c), all the stress softening and the associated « set » were recovered by this treatment as shown in Figure 8. This complete recovery proves that no network chains or crosslinks had been broken

crosslinks, the shortest lengths become highly extended at relatively low bulk strains. These short chains cause parts of the associated network to move non-affinely through the rubber matrix. When the deforming stress is removed, the network is unable to attain its original configuration easily. When the sample is stressed a second time part of the chain network is already in a preferred orientation and therefore a smaller force is required for extensions to the same initial strain.

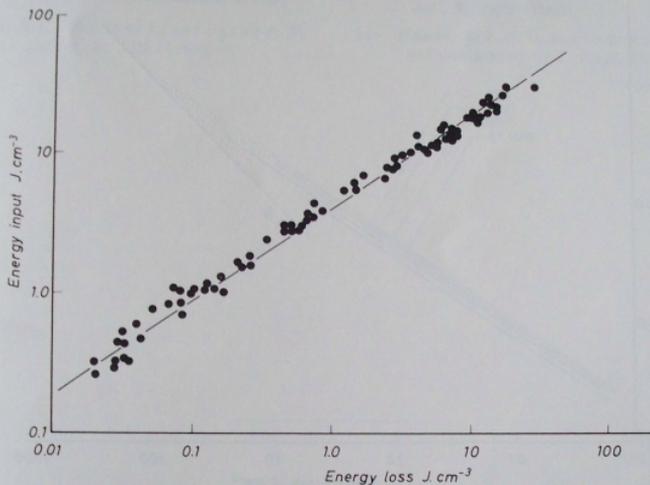


Fig. 9. — Energy Input vs. Hysteresis for a Number of Synthetic Rubbers

in the original stress softening process. In the case of the type (b) vulcanizates only partial recovery of the stress was possible. This partial recovery can be explained by the labile nature of the weak polysulphide crosslinks which readily break under stress and can reform in the extended rubber. The extent of stress softening in the polysulphide rubber was only slightly larger than with monosulphide or carbon-carbon crosslinks, so that the energy loss due to breakage of polysulphide links is small. Nevertheless, the energy loss due to the stress-softening effects, apart from linkage breakages, is large in all three vulcanizate systems.

As crosslink or main chain breakages cannot be invoked as an explanation of stress softening, another probable explanation is that, because there is a distribution of chain lengths between

EFFECT OF HYSTERESIS ON STRENGTH.

The energy loss, or hysteresis, at break was determined by extending a sample of rubber up to the pre-determined breaking strain, retracting at the same strain rate and then measuring the area of the loop between the extension and retraction curves. The energy density, or work done, to break was evaluated by measuring the area under the extension curve. Values of hysteresis (H) and energy density (E_b) were thus obtained at break for temperatures ranging from -40°C to $+140^\circ\text{C}$ for several different rubbers and by plotting $\log E$ vs $\log H$ a linear relationship equation (4) was obtained,

$$E_b = k H^{2/3} \quad (4)$$

which applied to all the rubbers examined (Fig. 9). Equation (4) is in fact a criterion of failure since if

energy density and hysteresis are evaluated at strains less than the breaking strain, the relation does not hold.

Best straight lines drawn through the results from each rubber had slopes of approximately 2/3, but the results from different rubbers do not superimpose (Fig. 10). If the lines in Figure 10 are

The importance of hysteresis to the strength or toughness of a polymer has been demonstrated by a simple relationship that exists between E_n and H . A study of the energy loss mechanisms and the associated energy changes that occur when a rubber is stressed is thus necessary to understanding of the failure processes in polymers.

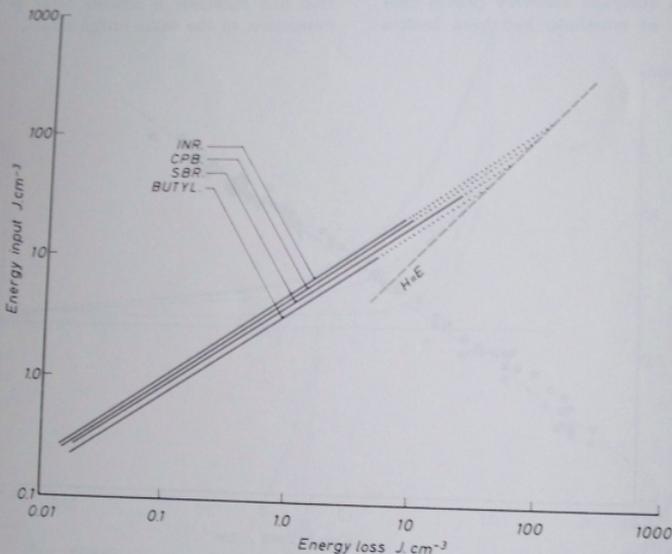


Fig. 10. — Energy Input vs. Hysteresis showing Difference Between Rubbers

extrapolated to the point at which $E_n = H$, then the constant K , in equation (4) can be determined, a different value resulting for each rubber. At this point, all the energy required to stretch the rubber is dissipated. It represents the maximum amount of energy a rubber can absorb before failure and in fact the point corresponds to the glass transition temperature of the rubber. This maximum energy has not been exceeded experimentally, and possibly reflects the cohesive energy density of the rubber.

CONCLUSIONS

This paper has examined the important hysteretic mechanisms in polymers and discussed in detail some of the less well documented mechanisms.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work forms part of the programme of research of the Natural Rubber Producers' Research Association, and the authors wish to acknowledge the assistance of Mr. R. WHITTAKER in the experimental work.

REFERENCES

1. FERRY J. D. — *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley (1960).
2. ANDREWS E. H. — Chapter in *Chemistry and Physics of Rubberlike Substances*. L. Bateman, Maclaren (1963).

3. PAYNE A. R. — *Revue Générale du Caoutchouc*, **41**, n° 3, 507 (1964).
4. PAYNE A. R. — Chapter in *Reinforcement of Elastomers*. G. Kraus, Interscience (1965).
5. MULLINS L. — *J. Rubber Research*, **16**, 275 (1947).
J. Phys. Colloid Chem., **54**, 239 (1950).
6. BUECHE F. — Chapter in *Reinforcement of Elastomers*, G. KRAUS, Interscience (1965).
7. BOONSTRA B. B. — Chapter in *Reinforcement of Elastomers*, G. Kraus, Interscience (1965).
8. HARWOOD J. A. C., MULLINS L. and PAYNE A. R. — *Polymer Letters*, **3**, 119 (1965).
9. HARWOOD J. A. C., MULLINS L. and PAYNE A. R. — *J. App. Poly. Sci.*, **2**, 3011 (1965).
HARWOOD J. A. C., and PAYNE A. R. — *J. App. Poly. Sci.*, **10**, 315 (1966). *Trans. I.R.I.*, **42**, T. 14 (1966).
10. SIMHA R. — *J. Phys. Chem.*, **44**, 25 (1940).
11. GUTH E. and SIMHA R. — *Kolloid-Z.*, **74**, 266 (1936).
12. GOLD O. — *Thesis*, Vienna (1937).
13. MULLINS L. and TOBIN N. — *J. Appl. Poly. Sci.*, **9**, 2993 (1965).
14. HARWOOD J. A. C. and PAYNE A. R. — *Accepted for publication in J. Appl. Poly. Sci.*

APPLICATION DE LA VISCOSIMÉTRIE SUPERFICIELLE A LA DÉTERMINATION DES ÉNERGIES D'INTERACTION ET DE DÉFORMATION MOLÉCULAIRES (*)

par M. JOLY

DIRECTEUR SCIENTIFIQUE AU C.N.R.S. I
(SERVICE DE BIOPHYSIQUE, INSTITUT PASTEUR)

RÉSUMÉ

Après avoir rappelé la définition de la viscosité superficielle et le principe de sa mesure lors de l'écoulement laminaire des couches monomoléculaires étalées à la surface de l'eau, on montre qu'à partir de la théorie générale des processus d'activation on peut déduire de ses valeurs expérimentales les énergies d'interaction moléculaire.

Ceci résulte de ce que les molécules d'eau adjacentes aux groupements polaires des molécules d'une couche superficielle sont solidaires de celles-ci dans leurs déplacements, et que l'on peut calculer directement leur contribution à l'énergie d'activation d'écoulement de la couche monomoléculaire. Il est dès lors possible d'atteindre par l'expérience l'énergie d'activation d'écoulement des molécules de la couche et d'en déduire la valeur de l'énergie d'interaction entre chacune de celles-ci et l'ensemble de ses voisines. Cette détermination a été faite pour diverses séries de composés aliphatiques à longue chaîne et des conclusions en sont tirées sur la nature des interactions.

Dans le cas des macromolécules, les valeurs expérimentales de la viscosité superficielle sont presque toujours incompatibles avec l'écoulement de particules rigides. On est par suite conduit à envisager le déplacement des divers monomères d'une molécule les uns par rapport aux autres. Les énergies d'activation correspondantes caractérisent la déformabilité des macromolécules et permettent

de définir une énergie de cohésion interne apparente de ces macromolécules. On en donne d'assez nombreux exemples dont on discute la signification physique.

INTRODUCTION

La rhéologie classique étudie les déformations des systèmes à trois dimensions, qu'il s'agisse de milieux continus ou discontinus, homogènes ou hétérogènes. Les problèmes qu'elle pose dans les cas généraux deviennent rapidement très compliqués.

On peut considérer un cas théoriquement plus simple en envisageant des systèmes à deux dimensions, tels que les couches superficielles et les couches interfaciales. On est ainsi conduit à développer une rhéologie superficielle qui étudie les déformations des phases superficielles, c'est-à-dire des phases constituées par les couches monomoléculaires adsorbées aux interfaces gaz-liquide ou liquide-liquide.

La notion de viscosité superficielle a été introduite au siècle dernier, et les premières définitions rigoureuses en ont été proposées il y a une cinquantaine d'années. Des mesures précises n'en ont été entreprises que depuis une trentaine d'années par des techniques qui dérivent toutes des méthodes de la rhéologie classique.

La rhéologie des couches monomoléculaires peut être étudiée pour elle-même, ou considérée

(*) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 17 mai 1966.

comme un instrument de recherche pour l'étude des films superficiels. Les mesures de viscosité superficielle constituent en effet un moyen d'étude très sensible des couches monomoléculaires [1]. En particulier, elles permettent de déterminer avec une approximation satisfaisante l'énergie d'interaction entre les molécules d'un film superficiel, ou d'évaluer l'énergie apparente de déformation des molécules de hauts polymères étalés en couche monomoléculaire.

Dans le présent exposé, nous nous limiterons aux phases superficielles à l'interface air-eau, plus précisément, aux couches monomoléculaires insolubles, donc formées de substances de constitution chimique telle qu'elles peuvent s'étaler à la surface de l'eau sans se dissoudre (molécules amphiphiles). Dans de telles couches, on est en présence d'un ensemble de molécules toutes orientées de la même façon et réparties uniformément dans un plan. Pour une densité superficielle donnée, l'épaisseur de la couche est constante puisqu'elle ne comporte qu'une molécule. C'est ce qui permet, par simplification de langage, de parler de système à deux dimensions, bien qu'en toute rigueur une telle expression n'a pas de sens physique.

Il a été montré expérimentalement [2], [4] que les molécules d'eau qui sont immédiatement au contact des groupements polaires des molécules d'une couche superficielle en mouvement sont entraînées par ceux-ci et se déplacent exactement à la même vitesse qu'eux. Il en résulte que lors d'une déformation de la couche superficielle dans son plan, chaque unité cinétique est constituée par l'ensemble [une molécule de la couche + les molécules d'eau solidaires] et non simplement par une molécule de la couche insoluble. Rappelons que l'on entend par unité cinétique d'un milieu en écoulement l'élément spatial de ce milieu qui, lors de l'écoulement, se déplace par rapport à ses voisins immédiats sans se déformer, donc comme une particule solide.

Il y a lieu d'insister sur le fait que pour définir la viscosité d'une couche monomoléculaire il faut envisager le cisaillement dans le plan de la couche, c'est-à-dire le mouvement relatif de files d'unités cinétiques se déplaçant parallèlement les unes aux autres dans ce plan. Les gradients de vitesse à considérer sont donc dans le plan de la couche et non perpendiculaires à celui-ci. Le coefficient de viscosité superficielle μ est défini comme suit : un petit élément $dx dy$ de la couche s'écoulant

dans le plan xy à la vitesse $u(y)$ dans la direction x est soumis de la part des éléments de couche adjacents à une force résistante égale à $\mu \frac{d^2 u}{dy^2} dx dy$. Les dimensions de μ sont MT^{-1} . De la part de l'eau qui supporte la couche, l'élément $dx dy$ est soumis à une force égale à $\eta \left(\frac{du}{dz} \right)_{z=0} dx dy$, z étant la direction perpendiculaire au plan xy et η la viscosité de l'eau.

Les équations de l'écoulement ont été établies dans divers cas particuliers, ce qui a permis de développer les différentes méthodes expérimentales de mesure de la viscosité superficielle [1], [5].

VISCOSITÉ SUPERFICIELLE ET ÉNERGIE D'INTERACTION MOLÉCULAIRE

Une théorie de la viscosité superficielle a été développée comme un cas particulier de processus d'activation [6] et a conduit à une relation de la forme

$$\mu = \frac{h}{\sigma} e^{\frac{\Delta F}{kT}}$$

où σ est l'aire moléculaire de l'unité cinétique, T la température absolue, k la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, et ΔF l'énergie libre d'activation d'écoulement par unité cinétique.

Dans une première approximation, on supposera que toutes les unités cinétiques de la couche sont identiques. La relation entre l'énergie d'activation ΔE et l'énergie libre d'activation ΔF est donnée par

$$\Delta F = \Delta E - kT \log \frac{f_z^*}{f}$$

où f_z^* et f sont les fonctions de distribution des molécules en écoulement, respectivement dans l'état activé et dans l'état initial [7]. On a, sensiblement,

$$\frac{f_z^*}{f} = \frac{\sigma_z^*}{\sigma}$$

et dans le cas des couches condensées σ_z^* diffère très peu de σ . Il est donc permis, pour ce type de couches

monomoléculaires, de remplacer ΔF par ΔE avec une approximation suffisante [5], [8] et d'écrire

$$\mu \neq \frac{h}{\sigma} e^{\frac{\Delta E}{kT}}$$

Par contre, dans le cas des couches diluées, il n'est plus possible de négliger le terme entropique dans l'énergie libre d'activation d'écoulement. C'est pourquoi nous nous limiterons ici au cas des couches condensées.

Le fait que les molécules d'eau immédiatement en contact avec les groupements polaires des molécules d'une couche superficielle sont entraînés par ceux-ci et se déplacent à la même vitesse qu'eux conduit à distinguer deux termes dans ΔE :

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_s,$$

le premier relatif à la couche proprement dite, le second concernant les molécules d'eau qui lui sont rigidement liées.

Un modèle du mécanisme moléculaire de l'écoulement laminaire des couches superficielles a été proposé [9], qui permet de calculer les deux termes de ΔE .

ΔE_c peut être évalué à partir de la valeur de l'énergie d'interaction entre une molécule de la couche et l'ensemble de ses voisines en admettant que dans les couches condensées (liquides ou mésomorphes) les molécules sont distribuées en un quasi-réseau hexagonal. En effet, l'énergie d'activation d'écoulement ΔE_c , qui est l'énergie nécessaire pour faire passer une molécule de la couche d'une position d'équilibre initiale à une position d'équilibre voisine, peut être décomposée en l'énergie ΔE_0 nécessaire pour faire dans la couche monomoléculaire un trou où puisse venir se placer une molécule, et en l'énergie ΔE_p nécessaire pour faire passer une molécule de sa position d'équilibre initiale à une place libre voisine. Si, dans une première approximation, on néglige d'éventuels changements de configuration de la molécule lors de son déplacement, ΔE_p se réduit à l'énergie de déformation du quasi-réseau, ΔE_d , et à l'énergie de translation de la molécule, ΔE_t . En désignant par W l'énergie d'interaction entre une molécule de la couche et l'ensemble de ses voisines, on a sensiblement $\Delta E_0 = W$, et, dans l'hypothèse précédente $\Delta E_p \neq 0,15 W$. D'où $\Delta E_c \neq 1,15 W$.

L'application d'un raisonnement analogue à la couche d'eau entraînée par le film monomoléculaire insoluble [10] conduit à l'expression de ΔE_s en fonction de l'aire occupée par une unité cinétique dans le plan de la couche. Dans ce calcul de $\Delta E_s(\sigma)$ on a pris 3,84 Å comme distance réticulaire des molécules d'eau au contact de la couche, et dans la masse où la structure est tétraédrique on a pris 2,8 Å comme distance des quatre plus proches voisines, et 4,2 Å comme distance des douze suivantes. La chaleur de vaporisation de l'eau à 100° C est prise égale à 538 calories par gramme.

Pour les couches condensées de molécules de faible aire moléculaire ($\sigma < 3 \cdot 10^{-15}$ cm²), on a l'expression

$$\Delta E_s = 1,115 \times 10^{18} \sigma^2 (1,24 \times 10^8 \sqrt{\sigma} - 3,84)^{-1} \\ \times [6,77 \times 10^{-2} - (4,48 \times 10^8 \sqrt{\sigma} - 3,84)^{-2}]$$

qui permet de construire une fois pour toutes la courbe $\Delta E_s(\sigma)$.

Pour les états condensés de couches constituées de molécules présentant de grandes aires moléculaires ($\sigma > 6 \cdot 10^{-15}$ cm²), on a une expression beaucoup plus compliquée :

$$\Delta E_s = 6,2 \times 10^{-13} \\ \times \sum_{z=1}^z (1,24 \times 10^8 \sqrt{\sigma} - 6,64 z + 2,8) \\ \times \left\{ (6,64 z - 2,8)^{-2} - (2,48 \times 10^8 \sqrt{\sigma} - 6,64 z + 2,8)^{-2} \right. \\ \left. + \sum_{(y \neq z)=1}^z (1,24 \times 10^8 \sqrt{\sigma} - 6,64 y + 2,8) \right. \\ \left. \times [1,24 \times 10^8 \sqrt{\sigma} - 3,32 (y + z) + 2,8]^{-1} \right. \\ \left. \times [(3,32 (y + z) - 2,8)^{-2} \right. \\ \left. - [2,48 \times 10^8 \sqrt{\sigma} - 3,32 (y + z) + 2,8]^{-2} \right\}$$

avec

$$Z = \frac{1,24 \times 10^8 \sqrt{\sigma} + 2,8}{6,64}$$

Pour les aires moléculaires comprises entre $3 \cdot 10^{-15}$ et $6 \cdot 10^{-15}$ on a une bonne approximation de ΔE_s en prenant des valeurs intermédiaires entre celles données pour ces valeurs de σ par les deux expressions.

Pour σ très grand, on a une approximation suffisante en limitant le développement à $z < 3$.

En pratique pour les aires moléculaires comprises entre 10^{-14} et 10^{-13} cm², on peut se contenter de la relation simplifiée

$$\Delta E_a \approx 31 \sigma + 9 \times 10^{-14}$$

Pour les aires moléculaires supérieures à 10^{-12} cm² on a sensiblement

$$\Delta E_a \approx 8,8 \times 10^{-6} \sqrt{\sigma} - 5,4 \times 10^{-13}$$

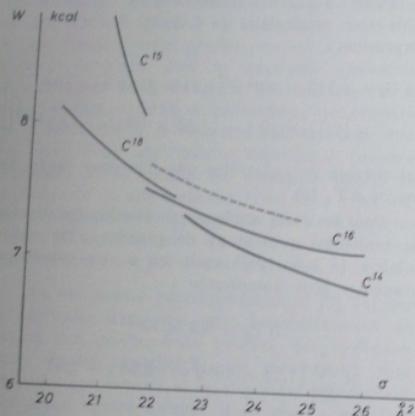


Fig. 1. — Énergie d'interaction moléculaire d'acides gras étalés sur HCl 0,01 N

C_{15} , acide myristique à 17° C; C_{16} , acide pentadécylique à 25° C;
 C_{16} , acide palmitique : (—) à 17° C; (- - -) à 25,3° C;
 C_{14} , acide stéarique à 20° C

Pour les aires moléculaires comprises entre 10^{-13} et 10^{-12} on peut prendre, avec une approximation suffisante, des valeurs intermédiaires entre celles que donneraient les deux relations approchées précédentes pour ces valeurs de σ .

Ainsi, pour une couche de concentration connue, donc pour σ donné, la mesure de viscosité superficielle permet de connaître ΔE , et puisqu'on sait calculer ΔE_a , on en déduit ΔE_p , et par conséquent la valeur de W , énergie d'interaction entre une molécule de substance amphiphile étalée à l'interface et l'ensemble de ses voisines dans la couche.

Nous allons donner quelques exemples d'application de cette méthode de détermination des énergies d'interaction entre molécules amphiphiles.

Considérons d'abord, parmi les composés aliphatiques, les acides gras à longue chaîne. Pour ces corps, la viscosité superficielle est newtonienne, c'est-à-dire pratiquement indépendante de la vitesse de cisaillement dans les conditions de l'expérience. A partir des données expérimentales de la viscosité superficielle [5], [11], [12] on obtient pour l'énergie d'interaction moléculaire, lorsque ces acides gras sont étalés sur HCl 0,01 N, des valeurs dont la figure 1 montre des exemples. L'étude systématique de la viscosité des couches monomoléculaires en fonction des différents paramètres physico-chimiques permet de préciser l'influence de ceux-ci sur les énergies d'interaction moléculaire. C'est ainsi que la comparaison des valeurs trouvées pour l'acide stéarique sur HCl 0,01 N et HCl 0,001 N montre l'influence du degré d'ionisation du groupement polaire. On constate que l'énergie d'interaction augmente avec le degré d'ionisation pour une même valeur de l'encombrement moléculaire. En supposant qu'à aire moléculaire égale il n'y a pas de changement appréciable de configuration de chaîne en fonction du pH, on trouve une augmentation d'énergie d'interaction entre les groupements polaires lorsqu'on passe de pH 2 et pH 3 qui varie rapidement avec l'aire moléculaire :

$$\sigma = 20 \text{ \AA}^2 \quad 21 \quad 22 \quad 24,$$

$$\Delta W = 400 \text{ calories} \quad 200 \quad 100 \quad 50.$$

La comparaison, à aires et températures égales des différents termes de la série des acides gras, ne fait pas apparaître dans la variation de W avec la longueur de chaîne un incrément défini par CH_2 . Ceci suggère que les configurations moyennes des molécules aliphatiques, même pour σ et T fixes, dépendent de la longueur des chaînes, ce qui n'est pas pour surprendre puisqu'il faut s'attendre à ce que la déformabilité d'une chaîne soit fonction de sa longueur. Ce sont les mêmes raisons qui expliquent que pour l'acide palmitique étalé sur HCl 0,01 M, l'énergie W , dans l'intervalle d'aire moléculaire 22-26 Å², soit de 200 calories plus élevée à 25° C qu'à 17° C, tandis que pour l'acide myristique on n'observe pas un tel effet de la température. Il est vraisemblable que ce sont également les différences de configuration et de déformabilité des chaînes, donc de possibilité plus ou moins grande d'« enchevêtrement partiel » qui expliquent que, toujours sur HCl 0,01 M et à égales valeurs de la température et de l'aire moléculaire, W soit plus petit pour l'acide oléique que pour l'acide myristique,

et plus grand pour l'acide pentadécyclique que pour l'acide palmitique. On est de même obligé de faire intervenir d'importants changements de configuration pour expliquer que, dans certains domaines d'aire moléculaire, W est fonction croissante de σ (par exemple pour l'acide oléique et l'acide myristique dans l'état liquide, ou pour l'acide palmitique dans l'état mésomorphe dilaté).

La figure 2 donne quelques valeurs de W relatives aux alcools à chaînes longues. Le comportement de ces couches, comme celui des couches d'amides à longues chaînes, n'est pas newtonien. Les valeurs de μ sont fonction de la vitesse de cisaillement superficiel. Les valeurs de W portées sur la figure ont été obtenues par extrapolation à gradient de vitesse nulle [5]. En ce qui concerne les alcools, on constate que les variations de W , à σ constant, en fonction de la longueur de chaîne sont en général plus importantes que dans le cas des acides gras.

La grande différence d'énergie d'interaction, à encombrement moléculaire égal, entre les alcools et les acides gras, peut être raisonnablement attribuée pour une grande part aux groupements polaires. Pour les molécules à 18 atomes de carbone, elle est d'environ 1 500 cal/mole dans la région d'aire

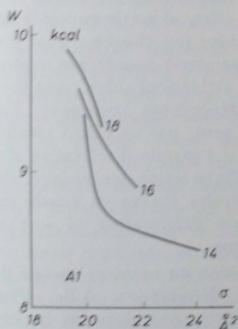


Fig. 2. — Énergie d'interaction moléculaire d'alcools aliphatiques étalés sur eau distillée

- 14, alcool myristique à 20° C;
16, alcool cetylique à 18,5° C;
18, alcool stéarique à 19° C.

moléculaire 20-21 Å². La valeur élevée observée pour les alcools correspond vraisemblablement à la probabilité relativement grande de formation de liaisons hydrogène entre les groupements OH de molécules voisines. On sait que la valeur moyenne

de l'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de 4 à 5 000 calories. Il suffirait donc qu'il se forme en moyenne une liaison hydrogène sur trois pour expliquer la différence entre les valeurs de W pour les alcools et les acides gras. En effet, dans ce dernier

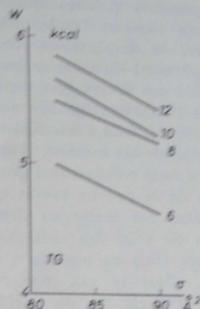


Fig. 3. — Énergie d'interaction moléculaire de triglycérides étalés sur eau distillée

- 6, tricaproïne à 20° C; 8, tricapyryline à 20° C;
10, tricapriline à 19,5° C; 12, trilaurine à 16,25° C.

cas, les ponts H ne peuvent se former entre deux molécules que si celles-ci sont dans le prolongement l'une de l'autre, associées en dimères par les groupements carboxyliques. Or, dans les couches superficielles, les molécules sont disposées les unes à côté des autres, et toutes dans le même sens. En outre, il y a une forte compétition avec les ponts H se formant entre l'eau et les groupes COOH, et d'autre part, la probabilité de formation des liaisons H est influencée par le degré d'ionisation de l'acide gras. C'est également la possibilité de formation de deux ponts H entre les molécules des amides qui explique que pour σ compris entre 21 et 22 Å² l'énergie d'interaction entre une molécule et l'ensemble de ses voisines soit de 2 500 à 3 000 cal/mole plus grande pour l'amide stéarique que pour l'acide stéarique. Par contre, pour l'octadécylacétamide qui ne peut pas donner naissance à plus d'un pont H, les valeurs de μ et de W se rapprochent de celles trouvées avec l'alcool stéarique [13].

La figure 3 montre quelques exemples des résultats obtenus avec des couches de triglycérides. Lorsque la nature des chaînes des triglycérides permet que ceux-ci forment des couches condensées fluides, leur viscosité est newtonienne [5], [12]. Ici également, l'absence d'incrément constant d'énergie d'interaction à aire moléculaire fixe met

en relief la variabilité des configurations moléculaires. Toutefois, celle-ci semble moindre que dans le cas des acides gras. L'influence de la température conduit aux mêmes conclusions.

Quand une molécule à chaîne longue porte plusieurs groupements polaires qui viennent au contact de l'eau lors de l'étalement en couche monomoléculaire, la compression de la couche entraîne un repliement de cette molécule sur elle-même si l'affinité des divers groupements polaires pour l'eau est suffisamment grande pour qu'aucun d'eux ne s'en détache sous l'action des contraintes auxquelles la molécule est soumise. Il en résulte que l'aire moléculaire reste relativement grande dans les états condensés de la couche tandis que l'énergie d'interaction entre ces molécules demeure faible en comparaison de celle des molécules de poids moléculaire voisin mais ne possédant qu'un groupement polaire. C'est le cas, par exemple, du 11 oxystéarate d'éthyle ou de l'acide eicosanoïque [12]. Avec le premier de ces corps étalé sur l'eau distillée on a, à 20°C, $W = 3\ 650$ calories pour $\sigma = 109 \text{ \AA}^2$; avec le second étalé sur HCl 0,01 N, on trouve, à 20,5°C, $W = 5\ 600$ calories pour $\sigma = 80,5 \text{ \AA}^2$.

Lorsque d'assez grosses molécules cycliques ont une composition telle qu'elles peuvent s'étaler en couches monomoléculaires stables, et qu'elles restent en contact avec la surface de l'eau par l'ensemble de leurs groupements polaires lors de la compression des couches, on doit s'attendre également à trouver des énergies d'interaction moléculaires relativement faibles. C'est ce qui se produit, par exemple avec des polypeptides cycliques [14]. C'est ainsi qu'avec la gramicidine J₁ (heptapeptide cyclique) étalée à 15°C sur KCl 0,1 M, $W = 4\ 800$ cal/mole pour $\sigma = 140 \text{ \AA}^2$, et $W = 7\ 300$ cal/mole pour $\sigma = 123,5 \text{ \AA}^2$; avec la fungisporine (octapeptide cyclique) étalée à 14°C sur KCl 0,01 M, $W = 2\ 450$ cal/mole pour $\sigma = 240 \text{ \AA}^2$ et $W = 6\ 150$ cal/mole pour $\sigma = 193,5 \text{ \AA}^2$.

VISCOSITÉ SUPERFICIELLE ET DÉFORMABILITÉ DES MOLÉCULES

On a vu plus haut que, pour des unités cinétiques en empilement quasi compact, le terme ΔE_a croît assez rapidement avec σ . Il faut donc s'attendre à une croissance très grande de la viscosité superficielle des couches condensées lorsque l'aire moléculaire augmente. En particulier, dans le

cas des macromolécules dont l'encombrement moléculaire est sensiblement proportionnel au degré de polymérisation, des valeurs extraordinairement élevées de la viscosité superficielle devraient être atteintes. Or l'expérience montre que très souvent il n'en est rien. Pour presque toutes les couches monomoléculaires fluides de hauts polymères dont les données sur la viscosité superficielle ont été publiées, on trouve des valeurs de ΔE_a inférieures à la valeur de ΔE_a qui correspondrait à l'aire moléculaire occupée. Cette contradiction implique que l'aire de l'unité cinétique est inférieure à l'aire moléculaire. Par suite, chaque fois que pour une couche condensée de macromolécules, dans laquelle l'aire moléculaire est σ , la valeur expérimentale de μ pour une vitesse de cisaillement donnée est telle que $\Delta E < \Delta E_a$ (σ), on peut affirmer que ces macromolécules se déforment sous l'effet de la contrainte correspondant à cette vitesse de cisaillement. Les mesures de viscosité superficielle fournissent donc un moyen commode pour détecter la déformation des macromolécules soumises à des forces de cisaillement.

Nous allons voir que les mesures de viscosité superficielle fournissent en outre la possibilité de donner une évaluation quantitative de la déformabilité des macromolécules étalées à la surface de l'eau. En effet, si on considère arbitrairement chaque monomère (ou chaque groupe d'un nombre défini de monomères) associé aux molécules d'eau qui lui sont rigidement liées, comme une unité cinétique indépendante occupant l'aire moléculaire σ_p , on peut, par un calcul identique à celui développé pour l'énergie d'activation d'écoulement et l'énergie d'interaction moléculaire, définir pour les macromolécules étalées en couche une énergie d'activation de déformation et une énergie de cohésion interne.

Par définition on appellera énergie d'activation apparente de déformation, ΔE_p , d'une macromolécule la partie non due aux molécules d'eau de l'énergie d'activation d'écoulement d'une couche formée d'unités cinétique d'aire σ_p et dont la viscosité superficielle aurait la même valeur que celle de la couche du haut polymère.

On a

$$\Delta E_p = \Delta E_a - \Delta E_{aa}$$

avec ΔE_p défini par

$$\mu = \frac{\Delta E_p}{\sigma_p v}$$

α étant la valeur expérimentale de la viscosité de la couche monomoléculaire, et

$$\Delta E_{ps} = \Delta E_s (\sigma_r).$$

Pareillement, on appellera énergie de cohésion interne apparente W_D d'une macromolécule l'énergie d'interaction qu'il devrait y avoir entre des unités cinétiques d'aire σ_r pour que la viscosité d'une couche monomoléculaire formée de ces unités soit égale à celle trouvée pour la couche du haut polymère étudié. On a donc

$$W_D = 0,87 \Delta E_D.$$

Il ne faut pas perdre de vue le caractère conventionnel de ces grandeurs. Elles permettent de caractériser et de classer les macromolécules mais ce ne sont que des valeurs « apparentes », ou mieux « équivalentes » puisqu'elles correspondent à des grandeurs appartenant à des systèmes fictifs plus simples que les systèmes réels mais qui présentent la même viscosité superficielle.

Le choix de ces grandeurs ne se justifie que dans la mesure où il est légitime d'assimiler la déformation d'une macromolécule à l'écoulement d'un liquide de très haute viscosité dont les molécules seraient les monomères constitutifs de cette macromolécule.

Pour les états très condensés de certaines couches de hauts polymères, c'est-à-dire lorsque l'aire par monomère est très petite, les valeurs des énergies équivalentes calculées sont à peu près les mêmes, que l'on prenne comme unité cinétique fictive le monomère ou un groupe de deux ou trois monomères, lorsque la viscosité superficielle de ces couches est très élevée. Ceci apporte en une certaine mesure une justification du choix de l'unité cinétique fictive. Les écarts s'accroissent lorsque la compression de la couche diminue; ΔE_D et W_D décroissent lorsque l'on augmente le nombre de monomères associés dans une même unité cinétique. C'est ainsi que pour des couches de nylon 6 (poly- ϵ -capramide) de poids moléculaire 17 300 étalé à 20° C sur l'eau distillée [15], lorsque l'aire par monomère est 7 Å², on trouve, comme valeur de W_D , 19 100 ou 18 700 calories selon que l'on prend dans l'unité cinétique un ou trois monomères. Lorsque l'aire par monomère est 25 Å², les valeurs correspondantes de W sont 16 100 ou 15 300 cal/mole. Dans le cas de couches de polyméthacrylate de méthyle étalé à 25° C sur l'eau distillée [16], pour une aire par monomère de 20,3 Å², on a $W = 13 200$ cal/mole

en prenant un monomère par unité cinétique, et $W = 12 400$ cal/mole en en prenant trois.

Ainsi qu'il y a lieu de s'y attendre, les énergies de déformation et de cohésion, ramenées à un monomère, croissent très vite avec le degré de compression de la couche puisqu'il en est de même de la viscosité superficielle pour des systèmes aussi différents que le stéarate de polyvinyle étalé sur HCl 0,01 N, le poly- γ -benzyl-L-glutamate ou le polyméthylméthacrylate étalés sur l'eau distillée [17-19]. Ainsi, pour un stéarate de polyvinyle de degré de polymérisation 240, à 25° C, W_D croît de 7860 à 9750 calories quand σ_r décroît de 50 à 27,5 Å².

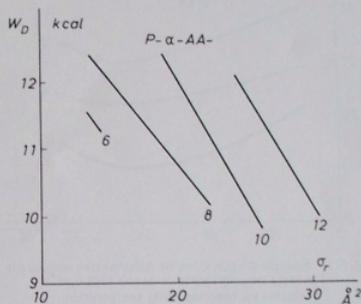


Fig. 4. — Énergie apparente de cohésion interne de polyaminoacides étalés sur eau distillée à 25° C

- 6, acide poly-DL- α -aminoacproïque;
8, acide poly-DL- α -aminoacrylique;
10, acide poly-DL- α -aminoacproïque;
12, acide poly-DL- α -aminolaurique.

Pour le poly- γ -benzyl-L-glutamate à 20° C, W_D passe de 8 850 à 10 550 calories lorsque l'aire par monomère décroît de 28 à 23 Å². Pour un polyméthylméthacrylate de degré de polymérisation 1 000, à 35° C, W_D décroît de 15 600 à 12 750 calories lorsque σ_r croît de 17 à 23 Å². Dans les mêmes conditions de température et d'aire moléculaire, un polyméthylacrylate de même degré de polymérisation présente des valeurs de W_D qui sont seulement 9 900 et 9 350 calories, ce qui montre la grande influence des chaînes latérales sur la déformabilité des molécules de hauts polymères. La figure 4 fait nettement ressortir ce fait dans le cas de poly-DL- α -amino acides étalés sur l'eau distillée à 25° C. L'énergie de cohésion interne apparente, à aire par monomère constante croît très vite avec la longueur des chaînes latérales, l'augmentation d'énergie

par CH_2 étant d'autant plus grande que la chaîne est plus longue.

Pour un type de polymère donné, la déformabilité varie avec le degré de polymérisation. En général, la cohésion interne apparente ne croît que légèrement avec le poids moléculaire. Ainsi, pour l'alcool polyvinylique [18], étalé à 25° C sur l'eau distillée de façon que l'aire par monomère soit 10 Å², W_D croît de 9 700 à 10 150 calories lorsque le degré de polymérisation passe de 1 560 à 2 510. Quand l'aire par monomère est 14 Å²,

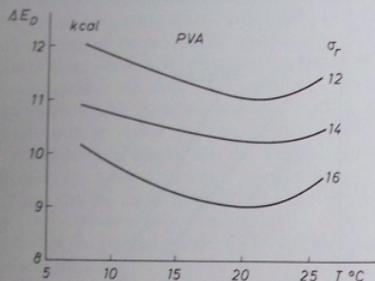


Fig. 5. — Énergie d'activation de déformation apparente de l'acétate de polyvinyle étalé sur HCl 0,01 M
Variation en fonction de la température
et de l'aire par monomère (valeurs de σ_r en Å²)

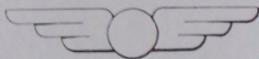
les valeurs correspondantes de W_D sont 8 650 et 8 850 calories. Avec l'acétate de polyvinyle étalé sur HCl 0,01 N à 25° C dans des conditions telles que l'aire par monomère soit 12 Å², les valeurs de W_D sont respectivement 9 150, 9 700 et 9 850 calories pour des degrés de polymérisation de 467, 2 540 et 16 000. Pour $\sigma_r = 16$ Å² les valeurs correspondantes de W_D sont 7 700, 8 100 et 8 550 calories. En effectuant des mesures à différentes températures, on constate qu'avec certains corps l'énergie apparente de cohésion interne dépend également de la température. Ainsi qu'on le voit sur la figure 5 relative à des couches d'acétate de polyvinyle de degré de polymérisation moyen égal à 2 540 étalé sur

HCl 0,01 N [20], l'énergie d'activation de déformation apparente passe par un minimum vers 20° C, quelle que soit l'aire occupée par monomère entre 12 et 16 Å².

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. JOLY. — *Recent Progress in Surface Science* (édité par J. F. Danielli, K. G. A. Pankhurst et A. C. Riddiford. Academic Press, 1964). Vol. 1, p. 1.
- [2] R. MÉRIGOUX. — *C.R. Acad. Sci.*, **202**, 2049 (1936).
- [3] R. MÉRIGOUX. — *C.R. Acad. Sci.*, **203**, 848 (1936).
- [4] J. H. SCHULMAN et T. TEORELL. — *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1337 (1938).
- [5] M. JOLY. — *Kolloid Z.*, **126**, 35 (1952).
- [6] W. J. MOORE et H. EYRING. — *J. Chem. Phys.*, **6**, 391 (1938).
- [7] S. K. GLASTONE, J. LAIDLER et H. EYRING. — *The theory of rate processes* (Mc Graw-Hill, 1941).
- [8] M. JOLY. — *J. Colloid Sci.*, **11**, 519 (1956).
- [9] M. JOLY. — *J. Physique*, **7**, 83 (1946).
- [10] M. JOLY. — *J. Physique*, **7**, 112 (1946).
- [11] E. BOYD et W. D. HARKINS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1188 (1939).
- [12] M. JOLY. — *J. Chim. Phys.*, **44**, 206 (1947).
- [13] G. E. HIBBERD et A. E. ALEXANDER. — *J. Phys. Chem.*, **66**, 1854 (1962).
- [14] S. IKEDA et T. ISEMURA. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 753 (1960).
- [15] K. INOKUCHI. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 453 (1955).
- [16] K. MOTOMURA. — *J. Phys. Chem.*, **68**, 2826 (1964).
- [17] K. MOTOMURA et R. MATUURA. — *J. Colloid Sci.*, **18**, 295 (1963).
- [18] T. ISEMURA et K. FUKUZUKA. — *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.*, **13**, 137 (1956).
- [19] T. ISEMURA et K. HAMAGUCHI. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 125 (1954).
- [20] T. ISEMURA et K. FUKUZUKA. — *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.*, **14**, 169 (1957).

SEDOCAR



IMPRIMERIE