

Agrégation externe de Physique – Montrouge 2007-2008  
 Kenneth Maussang  
 kenneth.maussang@ens.fr

## Correction de la composition de Thermodynamique

\*\*\*

### I.

#### APPROCHE MACROSCOPIQUE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

1.

1.1.

1.1.a) L'équilibre thermodynamique local est valable dans les situations où les variations de la grandeur extensive transportée sont suffisamment faibles pour considérer que tout élément mésoscopique est localement à l'équilibre, *i.e.* on peut définir les variables intensives conjuguées à cet élément ( $P, T, \dots$ ).

Il est réalisé si, pour un système thermodynamique  $S$ , les échanges entre tous sous-systèmes mésoscopiques se font à une échelle de temps  $t_{ev}$  fixant l'échelle de temps d'évolution du système et est grande devant le temps de mise à l'équilibre de chacun de ces sous-systèmes  $t_{eq}$ . On a deux échelles de temps avec  $t_{ev} \gg t_{eq}$ .

On peut aussi avoir une interprétation spatiale de l'équilibre thermodynamique local. Les grandeurs intensives ( $P, T, \rho_X, \dots$ ) peuvent être définies localement. Les sous-systèmes se mettent à l'équilibre par collisions entre particules, soit sur une échelle caractéristique donnée par le libre parcours moyen  $\ell$ . Il faut que les variations spatiales des variables intensives se fassent sur des échelles plus grandes que  $\ell$ .

1.1.b)

• Loi d'Ohm :  $\vec{j}_q = \gamma \vec{E}$ , transport de charge.  $\vec{E}$  est le champ électrique,  $\gamma$  la conduc-

tivité. **En régime statique**, on a  $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ , où  $V$  est le potentiel électrostatique soit  $\vec{j}_q = -\gamma \vec{\nabla}V$ .

- Loi de Fick, transport de particules :  $\vec{j}_n = -D \vec{\nabla} \rho_n$ , où  $\rho_n$  est la densité volumique de particules et  $D$  est la **diffusivité particulaire**.
- Loi de Fourier, transport d'énergie :  $\vec{j}_U = -\lambda \vec{\nabla}T$ ,  $T$  est la température et  $\lambda$  la conductivité thermique.

1.1.c) Ces lois traduisent le fait que le montage du transport est l'inhomogénéité de la grandeur intensive correspondante. Elles prévoient des courants opposés au gradients. On ne peut pas changer le sens de ces courants par un changement infinitésimal de la valeur de ce gradient : il faut forcément le modifier assez pour en inverser le signe. D'où l'irréversibilité de ces phénomènes.

1.1.d) Expérimentalement, on constate que :

- à pression constante, un gaz diffuse vers les faibles potentiels chimiques. Le courant de particule est opposé au gradient de densité particulaire,
- deux blocs métalliques à des températures différentes, le flux de chaleur va du bloc chaud vers le bloc froid. Le flux de chaleur est opposé au gradient de température.

Par de telles constatations, on constate que l'inhomogénéité d'une grandeur intensive engendre un courant de la grandeur extensive conjuguée (un "potentiel"  $T, V, \dots$ ), de direction opposée à celle du gradient de grandeur intensive. En se limitant aux faibles inhomogénéités, on obtient, à l'ordre le plus bas

$$\vec{j} \propto -\vec{\nabla}(\text{potentiel}).$$

1.1.e) Utiliser l'analyse dimensionnelle pour retrouver les dimensions des coefficients ! Remarque au passage l'importance de la connaissance de quelques ordres de grandeurs à l'agrég... mais **on peut aussi penser regarder dans les données du sujet !**

**Conductivité électrique** :  $[\gamma] = \left[ \frac{I}{V \cdot L} \right] \rightarrow \Omega^{-1} \cdot m^{-1} = S \cdot m^{-1}$ . Ordre de grandeur (à connaître !):

- $\gamma \approx 10^7 - 10^8 S \cdot m^{-1}$  dans un bon conducteur métallique
- $\gamma \approx 10^{-4} - 10^2 S \cdot m^{-1}$  dans un semi-conducteur
- $\gamma \approx 10^{-6} S \cdot m^{-1}$  dans un isolant.

**Diffusivité particulière :**  $[D] = \left[ \frac{L^2}{T} \right] \rightarrow m^2 \cdot s^{-1}$ . Ordre de grandeur (à connaître !) :

- $D \approx 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$  dans un gaz
- $D \approx 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$  dans un liquide
- $D \approx 10^{-30} m^2 \cdot s^{-1}$  dans un solide.

**Conductivité thermique :**  $[\lambda] = \left[ \frac{J}{L \cdot T \cdot K} \right] \rightarrow W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ . Ordre de grandeur (à connaître !) :

- $\lambda \approx 10^{-2} W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  dans un gaz
- $\lambda \approx 1 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  dans un liquide ou un matériaux peu conducteur (verre, plastique)
- $\lambda \approx 10^2 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  dans un métal.

1.2.

1.2.a) Ce que l'énoncé appelle ici "potentiel" est la grandeur intensive conjuguée... La question est peu clair mais ça arrive parfois. La proportionnalité entre le courant et le gradient de potentiel est toujours valable pour la loi de Fick et la loi de Fourier, cependant, la loi d'Ohm n'établit une telle relation de proportionnalité uniquement dans le cas statique. En régime variable, on a effectivement le terme de potentiel vecteur qui s'ajoute<sup>1</sup>

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}.$$

Dans la loi de Fick, le potentiel est la densité particulière  $\rho_n$ .

Dans la loi de Fourier, le potentiel est la température. Dans le cas particulier d'un solide la température est reliée à la densité d'énergie interne selon  $\rho_U(T) = \rho cT + Cte$ , où  $c$  est la chaleur massique et  $\rho$  la masse volumique du milieu.

Dans la loi d'Ohm, **en régime statique**, le potentiel  $V$  est relié à la densité de charge  $\rho_q$  par la loi de Poisson  $\Delta V = -\frac{\rho_q}{\epsilon}$ .

1.2.b) Analogies : les grandeurs considérées sont conservatives ; la relation de proportionnalité courant-gradient de potentiel.

Différences : Relation entre le potentiel et la densité volumique de la grandeur considérée : cette relation dépend du cas considéré.

<sup>1</sup>Le terme  $\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$  peut être négligé dans un régime suffisamment lent, ce qui est précisé en II.B.

2.

2.1. Un tel bilan consiste à exprimer le fait que la variation d'une grandeur  $X$  d'un système mésoscopique  $\delta S$  au cours du temps est due aux échanges de  $X$  à travers la paroi de  $\delta S$  et à la création locale de  $X$  dans  $\delta S$

$$\delta X = \delta X_{\text{échange}} + \delta X_{\text{création}}$$

2.2.

**Sources de particules** On s'intéresse à un **type de particule**, en général, dans les problèmes de diffusion. Comme source, on peut alors considérer les réactions chimiques ( $\tau_n = k\rho_n^\alpha$  où  $k$  est la constante cinétique apparente et  $\alpha$  l'ordre partiel), mais aussi les réactions nucléaires (création de neutrons).

**Sources d'énergie interne** par exemple, l'énergie dissipé par effet joule dans un conducteur traversé par du courant ( $\tau_U = \gamma E^2 = \frac{1}{\gamma} j^2$ , mais aussi l'énergie libérée par une réaction chimique.

**Source de charge** Même si la charge est une quantité conservée, il peut y avoir création d'un type de porteur de charge (réaction chimique (oxydoréduction, Acide/Base), ionisation d'un milieu,...). Même si, globalement, la charge est conservé, il peut y avoir création d'un type de charge, comme il y a création d'un type de porteur.

2.3.

2.3.a)

**Mouvement de convection** Mouvement d'une grandeur  $X$  par déplacement de matière (mouvement d'ensembles de particules de tout types).

**Mouvement de dérive** mouvement directionnel d'un ensemble de particules du même type sous l'effet d'une force volumique (champ électrique  $\vec{E}$ , champ de pesanteur  $\vec{g}, \dots$ ).

**Diffusion** Variation d'une grandeur intensive sans transport de matière, dû à une inhomogénéité dans le système. **Attention**, ici on parlait de diffusion et non de mouvement de diffusion. Il fallait donc considérer le cas général et non pas seulement la diffusion de particule (diffusion d'énergie interne,...).

2.3.b) Le transport de particules et de chaleur sont des phénomènes de diffusion, par contre, la conduction électrique est un mouvement de dérive des électrons sous l'action d'un champ électrique.

2.3.c)

On considère un système  $S$  de volume  $\mathcal{V}$ , délimité par une surface  $\Sigma$ , surface dont on définit en tout point le vecteur normal  $\vec{n}$  dirigé vers l'extérieur de  $S$ . Soit  $X$  une grandeur extensive de ce système,  $\rho_X$  la densité volumique associée, un courant  $\vec{j}_X$  et  $\tau_X$  son taux de création. Entre les instants  $t$  et  $t + \delta t$ , on a une variation  $\delta X$  de  $X$  selon

$$\delta X = X(t + \delta t) - X(t) = \frac{\partial X}{\partial t} \delta t.$$

Or,  $\forall t$ ,

$$X(t) = \iiint_{\mathcal{V}} \rho_X(\vec{r}, t) d^3r,$$

d'où l'on tire

$$\delta X = \delta t \iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho_X}{\partial t} d^3r.$$

De plus, la variation de  $X$  peut se séparer en deux termes  $\delta X = \delta X_e + \delta X_c$ , i.e. un terme d'échange avec le milieu extérieur  $\delta X_e$  et un terme de création  $\delta X_c$ . Le terme d'échange<sup>2</sup> vient du flux de  $X$  à travers  $\Sigma$

$$\delta X_e = -\delta t \underbrace{\iint_{\Sigma} \vec{j} \cdot \vec{n} dS}_{\text{Théorème de Green-Ostrogradsky}} = -\delta t \iiint_{\mathcal{V}} \text{div } \vec{j} d^3r.$$

Le terme de création s'écrit simplement

$$\delta X_c = \delta t \iiint_{\mathcal{V}} \tau_X d^3r.$$

Le bilan se réécrit donc

$$\delta t \iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho_X}{\partial t} d^3r = -\delta t \iiint_{\mathcal{V}} \text{div } \vec{j} d^3r + \delta t \iiint_{\mathcal{V}} \tau_X d^3r,$$

soit, en simplifiant par  $\delta t$ ,

$$\iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho_X}{\partial t} + \text{div } \vec{j} d^3r = \iiint_{\mathcal{V}} \tau_X d^3r,$$

<sup>2</sup>On remarquera le signe  $-$  dans ce terme terme d'échange. Il provient des conventions choisies. Les échanges seront positifs si le système  $S$  reçoit  $X$ , i.e. dans un sens opposé à celui du vecteur normal à la surface  $\vec{n}$ .

et ce quelque soit le volume  $\mathcal{V}$ . On en déduit l'équation de bilan de  $X$

$$\frac{\partial \rho_X}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = \tau_X. \quad (1)$$

3.

3.1.

3.1.a)

Pour un solide<sup>3</sup>, on a  $\rho_U(T) = \rho c T + \text{cste}$ , avec  $c$  la capacité thermique massique et  $\rho$  la masse volumique. Le courant d'énergie interne, selon la loi de Fourier, vaut  $\vec{j}_U = -\lambda \vec{\nabla} T$ . Le bilan (1) donne

$$\frac{\partial \rho c T}{\partial t} + \text{div}(-\lambda \vec{\nabla} T) = \tau_U.$$

Pour un solide, on a  $\rho$  et  $c$  constant avec une bonne approximation, d'où l'on obtient

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T = \frac{\tau_U}{\rho c}.$$

De plus, l'évolution est supposée sans sources par l'énoncée,  $\tau_U = 0$ , d'où

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T. \quad (2)$$

3.1.b) On a la loi de Fick  $\vec{j}_n = -D \vec{\nabla} \rho_n$ . Le bilan (1) s'écrit alors (pas de terme de création)

$$\frac{\partial \rho_n}{\partial t} = D \Delta \rho_n. \quad (3)$$

3.1.c)

Dans le cas du transport de charge, on a  $\vec{j}_q = \gamma \vec{E}$ . On a donc l'équation d'évolution (pas de terme de création)

$$\frac{\partial \rho_q}{\partial t} + \gamma \text{div } \vec{E} = 0.$$

<sup>3</sup>De plus, pour un solide, les variations de volume sont négligeables et donc l'enthalpie volumique s'identifie à l'énergie interne volumique

Si on se place en régime quasistatique, on a<sup>4</sup>  $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$  et la loi de Poisson  $\Delta V = -\frac{\rho_q}{\epsilon_0}$ , ce qui aboutit à l'équation d'évolution suivante

$$\frac{\partial \rho_q}{\partial t} + \frac{\gamma}{\epsilon_0} \rho_q = 0. \quad (4)$$

3.2.

3.2.a)

Les équations (2) et (3) sont des équations aux dérivées partielles, du premier ordre en temps et du deuxième ordre dans les coordonnées spatiales. Ce sont des équations caractéristiques des phénomènes de diffusion. La longueur  $L$  sur laquelle diffusent les particules (par exemple) pendant la durée  $t$  est  $L \sim \sqrt{Dt}$ . Cette évolution est fortement dépendante avec la taille du système. Si on multiplie par 10 la distance à parcourir, il faudra mettre 100 fois plus de temps. Au contraire, l'équation (4) est uniquement du premier ordre en temps, sa solution est une exponentielle décroissante

$$\rho_q(t) = \rho_q(t_0) e^{-\frac{\gamma}{\epsilon_0}(t-t_0)},$$

et c'est pour cela qu'on parle de relaxation de la charge, et non de diffusion puisqu'il n'y a pas de propagation dans l'espace, mais un retour à l'équilibre indépendamment du point considéré.

3.2.b)

L'équation précédente fait apparaître de manière évidente un temps caractéristique  $\tau_r = \frac{\epsilon_0}{\gamma}$ .

Application numérique : pour le cuivre,  $\tau_r \approx 10^{-18}$  s. La densité de charge s'annule très vite, au point qu'on peut considérer qu'elle est nulle pour des phénomènes variant à des fréquences inférieures à  $10^{18}$  Hz (rayons X,...).

3.2.c)

L'équation (2) fait apparaître clairement la quantité  $D_t h = \frac{\lambda}{\rho c}$  caractérisant la diffusion en température du milieu considéré. C'est la diffusivité thermique. Remarque : son unité SI est le  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , comme la diffusivité particulaire  $D$ .

3.3.

Autres phénomènes diffusifs :

**Diffusion de quantité de mouvement dans un fluide.** C'est la viscosité  $\nu$  du fluide considéré qui fait office de coefficient de diffusion. On évalue l'importance de ce

phénomène de diffusion (terme en  $\nu \Delta \vec{v}$  dans l'équation de Navier-Stokes) par rapport à la convection éventuellement présente (terme  $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}$ ) à l'aide du nombre de Reynolds (Cf. n'importe quel cours de mécanique des fluides).

**Dans les lasers**, la phase de la vibration lumineuse "diffuse" au cours du temps. En réalité, elle a un mouvement aléatoire du type mouvement Brownien. Comme tout les mouvements Brownien, la dépendance du second moment avec le temps peut s'interpréter en terme de diffusion.

**En mécanique quantique**, la diffusion de probabilité de présence d'une particule libre. L'équation de Schrödinger dans ce cas est en effet, en représentation position,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi.$$

<sup>4</sup>Dans le cas général,  $\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ .

## II.

## APPROCHES MICROSCOPIQUES SIMPLIFIÉES

1.

1.1.

1.1.a)

Soit  $n_+$  le nombre de pas effectués à droite, et  $n_-$  le nombre de pas effectués à gauche. On a donc

$$\begin{cases} n_+ + n_- = N, \\ n_+ - n_- = n. \end{cases} \quad (5)$$

La probabilité de faire un pas vers la gauche et la même que celle pour faire un pas vers la droite soit  $\frac{1}{2}$ . Donc la probabilité de faire  $n_-$  pas vers la gauche et  $n_+$  vers la droite est  $\left(\frac{1}{2}\right)^{n_-} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{n_+}$  multiplié par le nombre de combinaisons possibles (nombre de façons de répartir  $n_+$  (ou  $n_-$ ) dans  $N$ , i.e.  $C_N^{n_+}$ ). D'où

$$p(n, N) = \frac{N!}{n_+!(N-n_+)!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{n_++n_-} = \frac{N!}{n_+!n_-!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^N.$$

On peut réexprimer cette probabilité en terme des données du problème  $n$  et  $N$  en inversant le système (5) pour obtenir

$$\begin{cases} n_+ = \frac{N+n}{2}, \\ n_- = \frac{N-n}{2}. \end{cases}$$

1.1.b)

En utilisant la formule de Stirling  $N! = N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$ , on développe les factorielles pour obtenir

$$p(n, N) = \frac{N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}}{\left(\frac{N+n}{2}\right)^{\frac{N+n}{2}} e^{-\frac{N+n}{2}} \sqrt{2\pi \frac{N+n}{2}} \left(\frac{N-n}{2}\right)^{\frac{N-n}{2}} e^{-\frac{N-n}{2}} \sqrt{2\pi \frac{N-n}{2}}} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^N.$$

Ensuite, on simplifie par  $e^{-N}$ ,  $\sqrt{2\pi}$  en haut et en bas. Ensuite, on fait une hypothèse courante en physique statistique, selon laquelle, la probabilité d'avoir  $n_+ \sim N$  ou  $n_- \sim$

$N$  est négligeable pour  $N$  grand. On suppose donc que  $\frac{n_+}{N} \ll 1$ , et  $\frac{n_-}{N} \ll 1$ , et donc développe les différents termes :

$$\left(\frac{N+n}{2}\right)^{\frac{N+n}{2}} = \frac{N^{\frac{N+n}{2}}}{2^{\frac{N+n}{2}}} \cdot \left(1 + \frac{n}{N}\right)^{\frac{N+n}{2}},$$

$$\left(\frac{N-n}{2}\right)^{\frac{N-n}{2}} = \frac{N^{\frac{N-n}{2}}}{2^{\frac{N-n}{2}}} \cdot \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{\frac{N-n}{2}},$$

dont le produit donne

$$\left(\frac{N}{2}\right)^N \left(1 - \left(\frac{n}{N}\right)^2\right)^{\frac{N}{2}} \cdot \left(\frac{1 + \frac{n}{N}}{1 - \frac{n}{N}}\right)^{\frac{n}{2}} \stackrel{DL}{\approx} \left(\frac{N}{2}\right)^N \left(1 - \frac{n^2}{2N}\right) \left(\frac{1 + \frac{n^2}{2N}}{1 - \frac{n^2}{2N}}\right) \approx \left(\frac{N}{2}\right)^N \left(1 + \frac{n^2}{2N}\right).$$

De même, on a

$$\sqrt{\frac{N-n}{2}} \cdot \sqrt{\frac{N+n}{2}} \stackrel{DL}{\approx} \frac{N}{2} \left(1 - \frac{n}{2N}\right) \left(1 + \frac{n}{2N}\right) \approx \frac{N}{2} \left(1 - \frac{n^2}{4N^2}\right).$$

En reportant dans l'expression de  $p(n, N)$ , on obtient

$$p(n, N) \approx \frac{N^N \sqrt{N}}{\sqrt{2\pi} \left(\frac{N}{2}\right)^N \left(1 + \frac{n^2}{2N}\right)^{\frac{N}{2}}} \cdot \frac{1}{2^N} \approx \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{N}} \left(1 - \frac{n^2}{2N}\right) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{n^2}{2N}}.$$

D'où le résultat. On peut effectivement vérifier les hypothèses initiales,  $\frac{n_+}{N} \ll 1$  et  $\frac{n_-}{N} \ll 1$ . Le centre de la gaussienne décrit bien la loi de probabilité, mais pas sur les queues, où la répartition n'est plus gaussienne. Ce n'est pas grave parce que la probabilité décroît très vite avec  $n$  (à cause du  $C_N^{n_+}$ ), et les événements mal décrits sont très peu probables.

**Remarque :** Une question avec un calcul bourrin, ça ne sert à rien d'y passer trop de temps ! Si le résultat est donné dans l'énoncé, c'est pour pouvoir passer à la suite. Certes, une question difficile rapporte des points, et c'est un concours, mais encore faut-il arrivé au bout du calcul et que ce soit rentable...

1.1.c)

Passage au continu : on pose  $t = NT$  et  $x = na$ . Soit  $\rho_p(x, t) dx$  la probabilité de présence à  $t$  (i.e. à  $N = \frac{t}{T}$ ), et à une abscisse comprise entre  $x$  et  $x + dx$ . On a  $\rho_p(x, t) \propto p(n, N)$ , et en remplaçant les variables directes par les variables continues, on a  $\frac{n^2}{2N} = \frac{x^2 T}{2a^2 t}$ , d'où l'on tire

$$\rho_p(x, t) = \frac{B}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

avec  $D = \frac{a^2}{2T}$ . On obtient la valeur du préfacteur par condition de normalisation

$$\forall t, \int_{-\infty}^{\infty} \rho_p(x, t) dx = 1,$$

soit  $\frac{B\sqrt{4\pi Dt}}{\sqrt{t}} = 1$  soit  $B = \frac{1}{\sqrt{4\pi D}}$ , d'où le résultat

$$\rho_p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

**1.1.d)** En injectant  $\rho_p(x, t)$  dans l'équation (3), l'équation est bien vérifiée, et  $D$  défini précédemment joue bien le rôle de coefficient de diffusion. La marche au hasard est donc bien un modèle pertinent de diffusion de particule.

**1.1.e)**

Le déplacement quadratique moyen vaut (utiliser le formulaire du préambule)

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2(t) \rho_p(x, t) dx = 2Dt.$$

On retrouve une caractéristique des phénomènes de diffusion, la longueur parcourue pendant un temps  $t$  varie comme  $\sqrt{Dt}$ .

**1.2.**

Cette question est un classique en physique statistique. Du fait de grand nombre d'évènements répétés, la loi de probabilité finale tend vers une distribution plus générale. En l'occurrence, ici, c'est le théorème de la limite centrale qui intervient. Plus plus de détails concernant le théorème de la limite centrale, on se reportera au DGLR (Dui, Guthmann, Lederer et Roulet, **Physique Statistique**). En effet, pour chaque pas  $i$ , on a  $\langle x_i \rangle$  et  $\langle x_i^2 \rangle = a^2 \forall i$ . Alors,  $X_N = \sum_i x_i$  est une somme de variables aléatoires indépendantes, et le théorème de la limite centrale prévoit qu'à  $N$  grand, la distribution de probabilité de  $X_N$  soit une gaussienne, de variance égale à  $N$  fois la variance d'une distribution, soit de largeur égale à  $\sqrt{N}$  fois la largeur de chaque distribution.

Plus formellement, on a :

$$X_N = \sum_{i=1}^N x_i \text{ et } t = \sum_{i=1}^N t_i,$$

avec

$$\langle x_i \rangle = \text{ et } \langle t \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_i = T.$$

Or

$$\langle X_N^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle x_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle x_i x_j \rangle.$$

Le deuxième terme de cette somme est nul, du fait que tous les pas soient indépendants, et le premier est une somme de  $N$  termes identiques, d'où

$$\langle X_N^2 \rangle = N \langle x_i^2 \rangle = Na^2.$$

**1.3.**

**1.3.a)**

On peut modéliser une particule diffusante dans un milieu en terme de chocs. En effet, à chaque instant, la particule a une certaine probabilité d'entrée en collision avec les molécules du milieu. Cette probabilité dépend du milieu considéré (de sa densité, de la section efficace,...). À chaque choc, la particule a une certaine probabilité de partir dans une direction ou l'autre. Cela résulte en une certaine probabilité d'effectuer un déplacement dans une direction et d'une distance donnée. Il s'agit donc d'une marche au hasard en dimension 3, avec variables temporelles et spatiales continues. On peut alors extrapoler les résultats obtenus précédemment (marche au hasard en dimension 1) pour modéliser les lois de la diffusion.

**1.3.b)**

Il faut penser à la démarche du sujet : on observe un phénomène macroscopique caractérisé par un coefficient de diffusion  $D$ . Ce phénomène peut être modélisé par un phénomène microscopique caractérisé par différentes grandeurs physiques (libre parcours moyen, température, densité,...). Dans cette question, on demande d'étudier la variation de  $D$ , grandeur macroscopique. Il faut donc partir du microscopique pour en tirer des informations sur le macroscopique. Il faut donc déterminer les paramètres microscopiques qui fixent la fréquence des chocs dans ce gaz : la distance moyenne entre deux chocs ou libre parcours moyen  $l^*$  et la vitesse quadratique moyenne<sup>5</sup>  $u$  fixent le temps moyen entre deux chocs  $\tau = \frac{l^*}{u}$ .

La vitesse quadratique moyenne  $u$  est donnée par le théorème d'équipartition de l'énergie : dans un **gaz parfait monoatomique**, on a  $\frac{mv^2}{2} = \frac{3k_B T}{2}$ . D'où  $u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ .

Le libre parcours moyen dépend de la densité volumique de particules  $\rho_n$  et de leur "taille", *i.e.* de la section efficace de collision  $\sigma$  (Cf. modèle du gaz parfait), qui constitue

<sup>5</sup>Pour un gaz classique à l'équilibre, d'une espèce donnée, la vitesse quadratique moyenne est une "image" de la température...

une donnée intrinsèque au type de particules considérées. On a

$$l^* \propto \frac{1}{\rho_n \sigma}.$$

On a alors pour le coefficient d'autodiffusion de ce gaz

$$D \propto \frac{l^{*2}}{\tau} \propto u \cdot l^* \propto \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \frac{1}{\sigma} \frac{k_B T}{p} \propto T^{3/2} p^{-1}.$$

1.3.c)

Dans un milieu poreux, en plus des chocs entre particules, il y a de nombreux chocs avec les parois, et la prise en compte de ce phénomène peut a priori changer la dépendance en  $T$  et  $p$  du coefficient de diffusion.

1.3.d)

On constate expérimentalement une dépendance légèrement différente en température. Une explication possible est que l'on est pris  $\sigma$  indépendante de la température dans le modèle précédent. En réalité, cette hypothèse due au modèle du gaz parfait est incorrecte, et  $\sigma$  dépend de la vitesse quadratique moyenne et donc de la température.

On peut se représenter simplement cette dépendance en  $T$  par le raisonnement suivant :  $\sigma$  caractérise la fréquence des chocs entre particules. Ces chocs sont des interactions à courte portée. Or l'interaction entre deux molécules situées à une distance  $r$  l'une de l'autre a d'autant moins d'effet sur leurs trajectoires respectives que leurs vitesses sont grandes : donc c'est comme si la taille effective des molécules diminuait quand  $u$  augmente, donc  $\sigma$  diminue quand  $T$  augmente. Cet effet modifie bien la dépendance de  $D$  en  $T$  dans le sens attendu.

2.

2.1.

2.1.a) Ce terme, analogue à un frottement de type visqueux, traduit le fait que les électrons sont ralentis dans leur mouvement par leurs chocs avec le réseau cristallin. Son expression en  $-\alpha \vec{v}$  peut paraître abusive, mais se justifie car elle est compatible avec un modèle simple de chocs avec le réseau, comme nous allons le voir tout de suite. Par ailleurs, ce modèle en terme de chocs avec le réseau cristallin est très bien décrit dans le Ashcroft et Mermin... dont la lecture peut être très utile pour la leçon "Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications".

2.1.b)

Considérons un électron dans un réseau cristallin, dont on modélise l'action par de seuls chocs, ayant lieu en moyenne tous les  $\tau$ . On néglige la gravité. L'électron est soumis à un champ électrique  $\vec{E}$  d'origine extérieure, constant et uniforme. Entre deux chocs, l'équation du mouvement s'écrit

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E},$$

soit une vitesse au temps  $t$ , après le dernier choc au temps  $t_i$

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(t_i) - \frac{e\vec{E}}{m}(t - t_i),$$

où  $\vec{v}(t_i)$  est la vitesse juste après le choc  $i$ . La distribution de ces vitesses communiquées par les chocs est isotrope et aléatoire, c'est-à-dire que sur un temps  $t \gg \tau$ , la valeur moyenne des vitesses acquises par la particule est

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = \langle \vec{v}(t_i) \rangle - \frac{e\vec{E}}{m} \langle t - t_i \rangle = 0 - \frac{e\tau}{m}.$$

Cela correspond à la même vitesse limite que pour une particule soumise au champ électrique et à un frottement visqueux  $-\frac{m}{\tau}\vec{v}$ , ce qui justifie l'introduction de ce terme dans l'équation de ce terme dans l'équation du mouvement.

2.1.c)

On a le courant électrique donné par

$$\vec{j}_q = \rho_q (-e) \langle \vec{v} \rangle = \frac{\rho_q e^2 \tau}{m} \vec{E}.$$

On en déduit aisément l'expression de  $\gamma$

$$\gamma = \frac{\rho_q e^2 \tau}{m}$$

2.2.

2.2.a)

Pour un métal conducteur  $\gamma \sim 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  et  $n \sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$  ce qui donne

$$\tau \sim 10^{-14} \text{ s}.$$

2.2.b)

En reprenant la valeur de  $\tau$  trouvée précédemment, ainsi que  $u \sim \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \sim 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , on obtient

$$l^* = u\tau \sim 10^{-9} \text{ m}.$$

On trouve que  $l^*$  est une distance bien supérieure à la distance typique entre les noeuds du réseau cristallin (de l'ordre de 0.1 nm). On peut faire l'hypothèse que ce ne sont pas les ions répartis périodiquement dans le cristal qui sont responsables de ces chocs, mais plutôt les défauts dans la structure cristalline.

*Remarque :* En fait, ce n'est pas la vitesse thermique qu'il faut prendre pour  $u$ , mais la vitesse de Fermi  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ . En effet (Cf. DGLR, Ashcroft et Mermin), un gaz d'électron dans un métal est un gaz quantique dégénéré, de température de Fermi de quelques dizaines de milliers de Kelvin. On ne peut donc pas le traiter comme un gaz thermique d'électron. En effet la vitesse de Fermi est la vitesse des électrons dans le métal qui participent à la conduction, due à leur nature fermionique. Si on a  $N$  électrons dans un volume  $V$ , l'état fondamental du système est formé en remplissant tous les niveaux quantiques à une particule, c'est-à-dire deux particules par niveau d'énergie (les électrons sont des particules de spin 1/2 donc avec deux états de spin), et ce de  $\mathcal{E} = 0$  à l'énergie maximale  $\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$  où  $k_F = 3\pi^2 \frac{N}{V}$ . Donc même à température nulle, les électrons ont, du fait de cette énergie, une vitesse non nulle, la vitesse de Fermi, qui vaut  $v_F \sim 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les métaux usuels, c'est-à-dire dix fois plus vite que la vitesse thermique à température ambiante.

2.2.c)

### Variations avec la température

La résistivité  $\rho_e l = \frac{1}{\gamma}$  est inversement proportionnel à  $\rho_q \tau$  (attention aux notations de l'énoncé qui se ressemblent). Or  $\tau = \frac{l^*}{u} \propto \frac{1}{\rho_q \sigma u}$  donc

$$\rho_e l \propto \frac{1}{\rho_q \tau} \propto \sigma u \propto \sigma \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \propto T^{1/2},$$

et on obtient par cette théorie une dépendance en  $\sqrt{T}$  de la résistivité électronique.

2.2.d)

La loi de Matthiessen prévoit, elle, une dépendance linéaire en  $T$  : elle est due aux interactions entre les électrons et les phonons. Même pour un cristal sans défauts (de type impureté, etc...), les noeuds du réseau vibrent sous l'effet de la température, et les modes de vibration associés sont appelés phonons. À température ambiante (c'est-à-dire  $T \gg \Theta_D$ , température de Debye du métal considéré), le nombre de modes

disponibles pour la diffusion d'un électron est proportionnel à  $T$ , et donc la résistivité aussi.

Pour plus de détails sur les différentes contributions à considérer, dans le cadre de la théorie quantique de la conduction, voir le Ashcroft et Mermin.

2.3.

2.3.a)

La loi d'Ohm est valable si les électrons ont le temps d'atteindre leur vitesse limite, c'est-à-dire qu'il faut que le champ électrique ne varie pas trop rapidement, afin de négliger le terme inertiel dans le mouvement des électrons.

En dehors de ce domaine, pour un champ  $\vec{E}(t)$ , on utilise la décomposition spectrale du champ, régime établi, ce qui donne pour une fréquence  $\omega$  donnée

$$j\omega m \vec{v} = -e\vec{E} - \frac{m}{\tau} \vec{v},$$

d'où l'on tire

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m(1+j\omega\tau)} \vec{E}.$$

On obtient donc une conductivité qui dépend de la fréquence selon

$$\gamma(\omega) = \frac{\gamma_{\text{stat}}}{1+j\omega\tau} \text{ avec } \gamma_{\text{stat}} = \frac{\rho_q e^2 \tau}{m}.$$

On retrouve donc, à fréquence nulle ou faible devant la fréquence caractéristique du système  $\frac{1}{\tau}$  de mise à l'équilibre des charge, la valeur de conductivité précédente.

2.3.b)

À partir des résultats précédents, on a l'équation différentielle sur  $\vec{j}_q$

$$\frac{\partial \vec{j}_q}{\partial t} = \frac{\gamma_{\text{stat}}}{\tau} \vec{E} - \vec{j}_q.$$

On prend le divergent de cette équation, et en utilisant l'équation de Maxwell-Gauss  $\text{div} \vec{E} = \frac{\rho_q}{\epsilon_0}$  et le bilan de charge  $\text{div} \vec{j}_q = -\frac{\partial \rho_q}{\partial t}$ , et on obtient

$$\frac{\partial^2 \rho_q}{\partial t^2} - \frac{1}{\tau} \frac{\partial \rho_q}{\partial t} + \frac{\gamma_{\text{stat}}}{\tau \epsilon_0} \rho_q = 0.$$

Cette équation décrit un phénomène d'oscillations amorties, de pseudo-période  $\omega_0 = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{stat}}}{\tau \epsilon_0}} = \sqrt{\frac{1}{\tau_r}}$  et de facteur de qualité  $Q = \tau \omega_0 = \frac{\tau}{\tau_r}$ , où  $\tau_r$  est le temps



d'amortissement en régime statique introduit dans la première partie. On a donc une relaxation de la charge sur le temps caractéristique  $\tau$ , beaucoup plus grand que le temps d'amortissement  $\tau_r$  du régime statique. La neutralité reste conservée pourvu que ce temps de relaxation reste très petit devant le temps sur lequel le champ  $\vec{E}$  varie dans le métal. Comme  $\tau \sim 10^{-14}$  s, cela revient à imposer des champs électromagnétiques de fréquence inférieure à l'IR.

3.

3.1. On considère l'axe vertical  $Oz$  dirigé vers le haut. On a l'équation de l'hydrostatique (car on considère que l'atmosphère est statique)  $\vec{\nabla}p = \rho\vec{g}$ . On remarquera que la densité du fluide s'exprime en fonction de la densité particulaire selon  $\rho = m\rho_n$  avec  $m$  la masse d'une particule. En projection sur  $Oz$ , on obtient

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g.$$

De plus, si on modélise l'atmosphère par un gaz parfait, l'équation d'état donne  $\rho = \frac{pM}{RT}$ , soit, en recombinaison avec l'équation précédente

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{Mg}{RT}p.$$

On pose  $H = \frac{RT}{Mg}$ .  $H$  est une constante pour une atmosphère *isotherme*. D'où le résultat

$$p = p(z=0)e^{-z/H} \text{ et donc } \rho_n = \rho_n(z=0)e^{-z/H}.$$

3.2.

On a une inhomogénéité de  $\rho_n$  et donc un courant diffusif associé

$$\vec{j}_n = -D\vec{\nabla}\rho_n = \frac{D}{H}\rho_n(z=0)e^{-z/H}\vec{u}_z,$$

soit

$$\vec{j}_n = \frac{D}{H}\rho_n(z)\vec{u}_z.$$

On a donc un courant dirigé vers le haut, ce qui correspond bien à un mouvement diffusif vers les zones de faible densité.  $H$  est la longueur caractéristique du problème.

3.3.

Les particules sont aussi soumises au champ de gravité terrestre, et donc mises en mouvement vers le bas. Au cours de ce mouvement de dérive, les particules sont ralenties dans leur mouvement par leurs chocs entre elles. On peut modéliser ces chocs, comme dans le modèle de Drude, par une force de type frottement visqueux. Leur équation du mouvement prend alors la forme

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{g} - \frac{1}{\tau'}\vec{v}$$

d'où l'on obtient

$$\vec{v} = \tau\vec{g}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}).$$

Une fois le régime stationnaire établi, on a une vitesse de dérive  $\vec{v}_{\text{dér}} = \tau\vec{g}$ . On en déduit l'expression du courant de dérive

$$\vec{j}_{n\text{dér}} = \rho_n\tau\vec{g} = -\rho_n\tau g\vec{u}_z.$$

Ce courant est dirigé vers le bas, et s'oppose au courant de diffusion.

3.4.

Par définition de la mobilité  $\mu$  de l'air dans le champ de pesanteur, on a

$$\mu = \frac{\tau g}{mg} = \frac{\tau}{m}.$$

Par ailleurs, le régime stationnaire atteint (*i.e.* l'atmosphère est statique) quand le courant de diffusion compense exactement le courant de dérive  $\vec{j}_{n\text{dér}} + \vec{j}_{n\text{diff}} = \vec{0} \forall z$ . Cette condition est vérifiée si et seulement si<sup>6</sup>

$$\frac{gmD}{k_B T}\rho_n(z=0) = \rho_n(z=0)\tau g,$$

soit

$$D = \mu k_B T$$

3.5.

D'après la question précédente, on a  $\frac{D}{\mu}$  qui ne dépend que de  $T$ . En II.A.3., on a trouvé que  $D \propto p^{-1}$ . Or, on a  $\mu \propto \tau \propto p^{-1}$ . Donc le rapport est bien indépendant de la pression, les résultats sont cohérents.

<sup>6</sup>On a utilisé la relation  $\frac{M}{R} = \frac{m}{k_B}$ .

### III. ÉTUDE DE QUELQUES SOLUTIONS PARTICULIÈRES

1.

1.1.

On se place en régime stationnaire, dans le cadre d'un transport unidimensionnel dans la direction  $\vec{u}$ , entre deux réservoirs de potentiels  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , en supposant que  $\mu_1 < \mu_2$ .

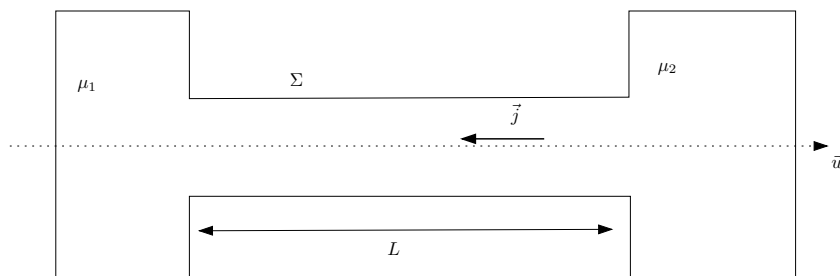


Figure 1: Géométrie considérée pour introduire la notion de résistance.

On définit de manière générale la résistance par

$$R = \frac{\iint_{\Sigma} \vec{j} \cdot d\vec{S}}{\mu_1 - \mu_2},$$

où  $\iint_{\Sigma} \vec{j} \cdot d\vec{S}$  est le flux intégral de 1 vers 2. Nous allons montrer que  $R$  ne dépend que de la géométrie. Dans le cadre de l'approximation de linéarité des trois courants cités, on a  $\vec{j} = -\alpha \vec{\nabla} \mu = -\alpha \frac{\mu_2 - \mu_1}{L} \vec{u}$ . Le courant intégral dans le barreau est défini par

$$I = \iint_{\Sigma} \vec{j} \cdot d\vec{S} = \iint_{\Sigma} \vec{j} \cdot \vec{u} dS.$$

En régime stationnaire, on a  $\text{div} \vec{j} = 0$  donc  $I$  est une constante quelque soit la surface d'intégration  $\Sigma$ . On remarquera que ce courant, dirigé du potentiel le plus élevé vers le

potentiel le plus bas est, ici, négatif. Dans l'hypothèse où le courant est réparti uniformément dans la section  $\Sigma$ , on a  $I = \vec{j} \cdot \vec{u} \Sigma$ . On a donc

$$\mu_2 - \mu_1 = -\frac{L}{\alpha \Sigma} I = -RI.$$

Ceci est valable quelque soit le type de transport considéré parmi les trois de l'énoncée, il suffit de remplacer  $\alpha$  par le coefficient correspondant), et alors

- résistance électrique :  $R_{\text{el}} = \frac{L}{\gamma \Sigma}$ , et le potentiel est le potentiel électrostatique.
- résistance particulaire :  $R_n = \frac{L}{D \Sigma}$ , et le potentiel est la densité particulaire.
- résistance thermique :  $R_{\text{th}} = \frac{L}{\lambda \Sigma}$ , et le potentiel est la température.

1.2.

1.2.a)

Dans une géométrie quelconque,  $\Sigma$  n'est pas forcément constante. Cependant, en régime stationnaire, le courant à travers toute section donnée reste le même, et est indépendant de la section considérée, le flux de  $\vec{j}$  étant conservatif en régime stationnaire ( $\text{div} \vec{j} = 0$ ). On peut donc généraliser le cas précédent avec

$$\frac{1}{\Sigma} \iint_{\Sigma} \vec{\nabla} \mu \cdot d\vec{S} = -\frac{1}{\alpha \Sigma} I,$$

$$\mu_2 - \mu_1 = \int_0^L \vec{\nabla} \mu \cdot d\vec{l}.$$

1.2.b)

Dans le cadre de l'ARQS, on a la neutralité qui est conservé ( $\frac{\partial \rho}{\partial t} \approx 0$ , Cf. partie précédente), et donc le courant est à flux conservatif et le raisonnement précédent s'applique.

1.2.c)

Dans le cas thermique, cette notion peut être généralisée si le flux reste approximativement conservatif soit  $\text{div} \vec{j}_{\text{th}} \approx 0$ . Compte tenu du bilan local exprimé dans la première partie, il faut donc que  $\rho c \frac{\partial T}{\partial t}$  soit faible devant  $\text{div} \vec{j}_{\text{th}}$ . Pour cela, il faut que les variations de température ( $T_1$  et  $T_2$  des deux sources) soient lentes devant le temps de mise à l'équilibre du milieu. On a donc

$$\left| \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \right| \ll |\text{div} \vec{j}_{\text{th}}|$$

soit

$$\left| \frac{\partial T}{\partial t} \right| \ll \left| \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T \right|$$

et donc

$$\frac{1}{t} \ll \frac{\lambda}{\rho c L^2} = \frac{1}{\tau_{th}},$$

c'est-à-dire que le temps de variation des grandeurs intensives ( $T$ )  $t$  est très grand devant le temps de mise à l'équilibre du milieu  $\tau_{th}$ . Il faut donc un milieu de forte conductivité thermique  $\lambda$ , ou bien de faible capacité thermique  $c$ .

2.

2.1.

2.1.a)

Il n'y a pas de création de particules, donc la condition de normalisation est

$$\forall t, \iiint n^*(x, t) dx = \Sigma \int_{-\infty}^{+\infty} n^*(x, t) dx = N_0.$$

2.1.b)

$$\forall x \neq 0, \lim_{t \rightarrow 0^+} n^*(x, t) = 0.$$

2.1.c)

On a  $n^*(x, 0) = A\delta(x)$ , où  $A$  est une constante. La condition de normalisation donne  $A\Sigma = N_0$ . D'où le résultat

$$n^*(x, 0) = \frac{N_0}{\Sigma} \delta(x).$$

2.2.

La solution de l'équation de diffusion est (Cf. II.A.1.)

$$n^*(x, t) = \frac{B}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

où  $B$  est une constante. On détermine  $B$  par la condition de normalisation :  $B = \frac{N_0}{\Sigma}$ . D'où finalement,

$$n^*(x, t) = \frac{N_0}{\Sigma \sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

2.3.

L'aire de la courbe doit être conservée. On a une gaussienne de plus en plus large, et la valeur en 0 est de plus en plus faible.

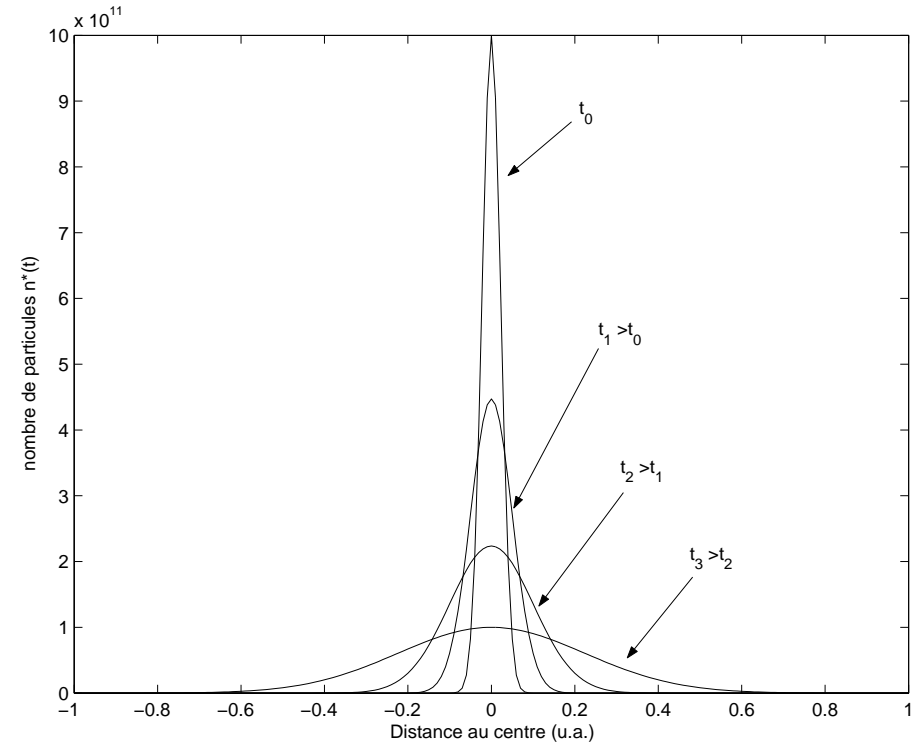


Figure 2: Évolution de la distribution particulaire.

3.

3.1.

3.1.a)

3.1.b)

La question amène à raisonner physiquement, sans calculs. Au centre de la barre, lieu du contact entre les deux matériaux, se situe la plus forte inhomogénéité de température et donc le courant le plus fort. Le courant est donc maximal au centre, donc en particulier  $\text{div } \vec{j}|_{x=0} = 0$ . En réinjectant dans l'équation de bilan reliant  $\partial_t T$  à  $\text{div } \vec{j}$ , on obtient

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{x=0} = 0.$$

La température en  $x = 0$  reste donc constante,  $\forall t$ .

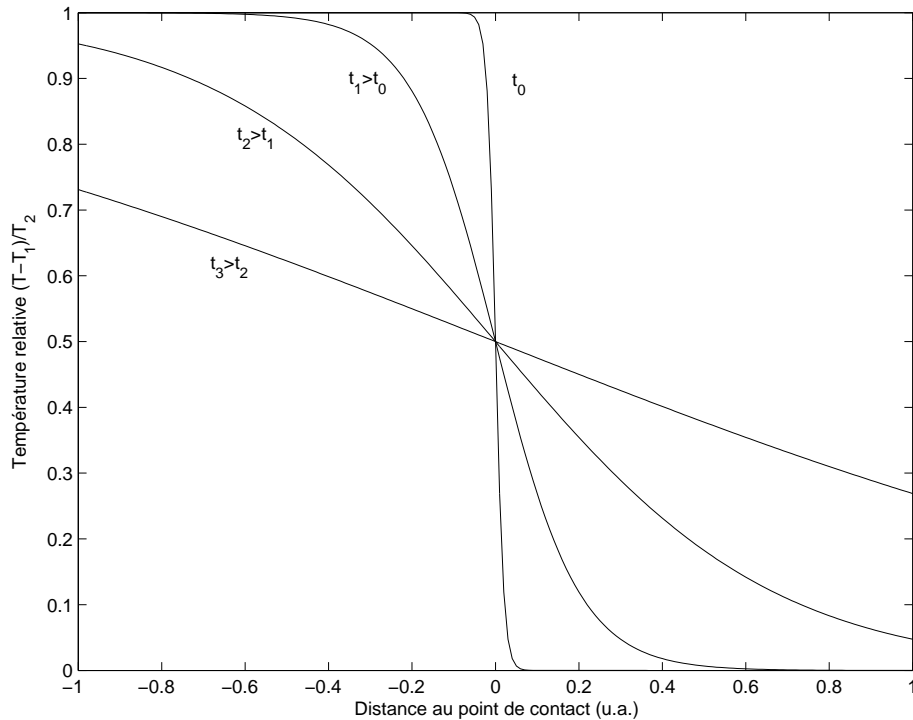


Figure 3: Evolution du profil de température en fonction du temps après mise en contact.

3.1.c)

On a

$$\int_{-\infty}^{0^-} j_1(x, t) dx = \int_{-\infty}^{0^-} -\lambda_1 \frac{dT}{dx} dx = \lambda_1 (T_1 - T_0),$$

de même

$$\int_{0^+}^{+\infty} j_2(x, t) dx = \int_{0^+}^{+\infty} -\lambda_2 \frac{dT}{dx} dx = \lambda_2 (T_0 - T_2).$$

3.1.d)

On pose  $D_i = \frac{\lambda_i}{\rho_i c_i}$ , pour  $i \in \{1, 2\}$ , on a

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2},$$

et comme  $j_i = -\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial x}$ , on obtient

$$\frac{\partial j_i}{\partial t} = -\lambda_i \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial T_i}{\partial x} = -\lambda_i \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial T_i}{\partial t},$$

en inversant les dérivées partielles, et donc

$$\frac{\partial j_i}{\partial t} = -\lambda_i \frac{\partial}{\partial x} D_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} = D_i \frac{\partial^2}{\partial x^2} \underbrace{\left( -\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial x} \right)}_{j_i}.$$

D'où le résultat

$$\frac{\partial j_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 j_i}{\partial x^2}.$$

3.2.

3.2.a)

Initialement, les deux barres sont de températures homogènes (donc de courant nul localement), et le courant diverge donc en 0, donc  $j_i(x, 0) = a_i \delta(x)$  où  $a_i$  est une constante. De plus<sup>7</sup>,  $\int_{-\infty}^0 j_+(x, 0) dx = \frac{1}{2} a_1 = \lambda_1 (T_1 - T_0)$  soit  $a_1 = \lambda_1 (T_1 - T_0)$ .

De même  $a_2 = \lambda_2 (T_0 - T_2)$ .

D'où, par analogie

$$j_1(x, t) = \frac{2\lambda_1(T_1 - T_0)}{\Sigma} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_1 t}} e^{-\frac{x^2}{4D_1 t}}.$$

<sup>7</sup>On prendra garde que  $\int_{-\infty}^0 \delta(x) dx = \int_0^{+\infty} \delta(x) dx = \frac{1}{2}$ .

En effet  $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1 = \int_{-\infty}^0 \delta(x) dx + \int_0^{+\infty} \delta(x) dx = 2 \int_0^{+\infty} \delta(x) dx$

De même,

$$j_2(x, t) = \frac{2\lambda_1(T_0 - T_2)}{\Sigma} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_2 t}} e^{-\frac{x^2}{4D_2 t}}.$$

3.2.b)

$T_0$  est indépendant du temps. Par continuité du flux en  $x = 0$ , on a  $\forall t$

$$\frac{\lambda_2(T_0 - T_2)}{\Sigma} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_2 t}} = \frac{\lambda_1(T_1 - T_0)}{\Sigma} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_1 t}}$$

en simplifiant, on obtient

$$\frac{\lambda_2}{\sqrt{D_2}}(T_0 - T_2) = \frac{\lambda_1}{\sqrt{D_1}}(T_1 - T_0),$$

$$T_0 \left( \frac{\lambda_2}{\sqrt{D_2}} + \frac{\lambda_1}{\sqrt{D_1}} \right) = \frac{\lambda_1}{\sqrt{D_1}} T_1 + \frac{\lambda_2}{\sqrt{D_2}} T_2.$$

En posant  $E_i = \frac{\lambda_i}{\sqrt{D_i}} = \sqrt{\rho_i c_i \lambda_i}$  l'effusivité, on obtient

$$T_0 = \frac{E_1 T_1 + E_2 T_2}{E_1 + E_2}.$$

3.2.c)

A.N. :  $E_{\text{Cuivre}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$  SI,  $E_{\text{Bois}} = 7.1 \cdot 10^{-4}$  SI,  $E_{\text{Marbre}} = 2.1 \cdot 10^{-3}$  SI et  $E_{\text{Muscles}} = 3.8 \cdot 10^{-3}$  SI. D'où

- Cuivre :  $T_0(\text{main} - 25^\circ\text{C}) = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_0(\text{main} - 100^\circ\text{C}) = 99^\circ\text{C}$ . Comme l'effusivité du cuivre est bien supérieure à celle de la main, la température de contact est très proche de la température des objets eux-mêmes.
- Bois :  $T_0(\text{main} - 25^\circ\text{C}) = 29^\circ\text{C}$ ,  $T_0(\text{main} - 100^\circ\text{C}) = 79^\circ\text{C}$ . On voit a contrario, que comme l'effusivité du bois et des muscles sont proches, la température de contact est presque la moitié des température de la main et de l'objet.
- Marbre :  $T_0(\text{main} - 25^\circ\text{C}) = 27^\circ\text{C}$ ,  $T_0(\text{main} - 100^\circ\text{C}) = 90^\circ\text{C}$ .

3.3.

3.3.a)

On a la conductance du milieu  $i$  définie par  $G_i = \frac{1}{R_i} = \frac{\lambda_i \Sigma}{L_i}$ . En régime stationnaire, l'équation de diffusion devient  $\frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} = 0$ , de solution  $T_i(x) = A_i x + B_i$ . En imposant les

conditions aux limites, on obtient  $T_1(x) = T'_0 - \frac{T_1 - T'_0}{L_1} x$  et  $T_2(x) = T'_0 + \frac{T_2 - T'_0}{L_2} x$ . d'où l'expression des flux :  $j_1 = \lambda_1 \frac{T_1 - T'_0}{L_1}$  et  $j_2 = -\lambda_2 \frac{T_2 - T'_0}{L_2}$ . Or le flux est conservé donc  $j_1 = j_2$ , ce qui donne  $G_1(T_1 - T'_0) = G_2(T'_0 - T_2)$ . On en tire

$$T'_0 = \frac{G_1 T_1 + G_2 T_2}{G_1 + G_2}.$$

3.3.b)

En utilisant l'expression de  $T_0$  et  $T'_0$ , on peut réexprimer la condition  $T_0 = T'_0$  selon

$$\frac{G_1 T_1 + G_2 T_2}{G_1 + G_2} = \frac{E_1 T_1 + E_2 T_2}{E_1 + E_2},$$

soit

$$\frac{T_1 + \frac{G_2}{G_1} T_2}{1 + \frac{G_2}{G_1}} = \frac{T_1 + \frac{E_2}{E_1} T_2}{1 + \frac{E_2}{E_1}},$$

et ce,  $\forall T_1, T_2$ . On en déduit qu'il faut que

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{E_2}{E_1}. \quad (6)$$

3.3.c)

Aux temps courts, tant que la longueur des barreaux est largement supérieure à celle sur laquelle la chaleur a diffusée, on peut considérer les deux barreaux comme infinies. Cela correspond au traitement des questions III.C.1. et III.C.2.

Aux temps longs, on est dans un régime stationnaire et donc dans le cadre de III.C.3.

Si la relation (6) est vérifiée, la température de contact reste la même tout le long du processus ; sinon, elle passe de  $T_0$  à  $T'_0$  continument, via un régime transitoire évoqué dans l'énoncé. Ce régime débute quand la chaleur a diffusé sur une longueur de l'ordre de la longueur des barreaux.

Par ailleurs, en réutilisant les expressions de  $E_i$  et  $G_i$ , l'équation (6) se réécrit

$$\frac{\sqrt{D_1}}{L_1} = \frac{\sqrt{D_2}}{L_2},$$

ce que l'on interprète physiquement comme l'égalité des temps de parcours de la chaleur dans chacun des deux barreaux.

4.

Note : Cette partie traite exactement une expérience proposée en TP "Fluides. Capillarité".

4.1.

4.1.a) L'allure de  $u(z, t)$  est semblable à celle de la figure 3, avec une courbe de moins en moins abrupte au cours du temps, pour arriver à une répartition uniforme à  $t \rightarrow +\infty$ , avec  $u(z, +\infty) = 1 / (1 + \frac{h_2 \rho_{\text{eau}} M_{\text{eau}}}{h_2 \rho_{\text{gly}} M_{\text{gly}}})$ .

4.1.b)

L'indice du glycérol et voisin de celui de l'eau, on considèrera donc que la variation d'indice  $n_{\text{eau}} - n_{\text{gly}}$  est un infiniment petit du premier ordre. Alors, on peut écrire, au premier ordre, la dépendance de l'indice du milieu eau+glycérol en fonction de la fraction molaire en glycérol

$$n(u) = n(u=0) + u \cdot \left. \frac{\partial n}{\partial u} \right|_{u=0},$$

constituant dans le cas présent la seule variation d'indice (température homogène). On peut donc écrire la variation d'indice en fonction de  $z$

$$\frac{\partial n}{\partial z} = \frac{\partial n}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial z}.$$

4.1.c)

Loi de Snell-Descartes sous forme différentielle de propagation d'un rayon lumineux de vecteur directeur  $\vec{e}$  et d'abscisse curviligne  $s$

$$\frac{d(n\vec{e})}{ds} = \vec{\nabla} n.$$

Ici, le rayon arrive selon  $\vec{e}(y=0) = \vec{e}_y$ , et se propage sur une distance proche de  $d$  (rayon faiblement incurvé). En sortie de cuve, on a  $\vec{e}(y=d) = \vec{e}_y + \Delta\theta \vec{e}_z$ . On a donc, en projetant l'équation de Snell-Descartes selon  $Oz$

$$n(z)\Delta\theta \approx \frac{dn}{dz} \cdot d,$$

d'où

$$\Delta\theta \approx \frac{1}{n} \frac{dn}{dz} d.$$

4.1.d)

La baguette de verre peut jouer le rôle de lentille cylindrique, et faire converger fortement le faisceau dans sa direction perpendiculaire au barreau, et au-delà du point de convergence, on a un faisceau très divergent dans la direction perpendiculaire au barreau.

4.2.

La fraction molaire a l'allure de la figure 3, et son gradient, donc le gradient d'indice qui lui est proportionnel, a l'allure de la figure 2 (avec un signe  $-$ , puisque le courant est proportionnel à  $-\vec{\nabla} \rho_n$ ). Donc la déviation  $\Delta\theta$  a aussi la même allure.

À l'instant  $t_2 = 4t_1$ , la gaussienne a une largeur double de celle à  $t_1$ , une hauteur deux fois moins importante, avec une aire constante (dépendances en  $\sqrt{t}$ ).

## IV.

IRRÉVERSIBILITÉ ET TRANSPORT :  
BILAN ENTROPIQUE ASSOCIÉ À LA CONDUCTION THERMIQUE

1.

1.1.

1.1.a) L'hypothèse de conductivité infinie revient à supposer que les deux solides sont à une température homogène, et qui s'établit instantanément.

1.1.b) Le barreau est de capacité thermique nulle, donc son énergie interne et son entropie ne varient pas :  $\Delta U_{\text{barreau}} = 0$  et  $\Delta S_{\text{barreau}} = 0$ . Le système est isolé, on a donc  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = mc(T_F - T_1) + mc(T_F - T_2) = 0$ , d'où

$$T_F = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Concernant le bilan entropique, le terme d'échange est nulle puisque le système est isolé. La variation d'entropie est uniquement due à la création. L'entropie est une fonction d'état, et donc les variations d'entropie ne dépendent que des états finaux. En pratique, on se ramène au calcul sur un chemin où la transformation est quasistatique, et on a, dans le cas présent

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_F} mc \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_F} mc \frac{dT}{T},$$

soit finalement

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{création}} = mc \ln \left( \frac{T_F^2}{T_1 T_2} \right).$$

1.1.c)

Pour distinguer les termes d'échange et de création, il faut scinder le système en plusieurs parties auxquels on effectuera des bilans entropiques.

On peut tout d'abord considérer le système  $\mathcal{S}_1$  constitué du solide 1 et du barreau, et considérer les échanges avec le solide 2. Le système total  $\mathcal{S} = \{\mathcal{S}_1 + 2\}$  est isolé donc

n'a pas de terme d'échange d'entropie, soit  $\Delta_e S_{\text{tot}} = 0 = \Delta_e S_{\mathcal{S}_1} + \Delta_e S_2$ . D'où l'entropie échangée

$$\Delta_e S_{\mathcal{S}_1} = -\Delta_e S_{\text{reçu par 2}} = - \int_{T_2}^{T_F} mc \frac{dT}{T} = -mc \ln \left( \frac{T_F}{T_2} \right).$$

Or, le barreau est de capacité thermique  $c' = 0$ , la variation d'entropie totale de  $\mathcal{S}_1$  s'écrit alors

$$\Delta S_{\text{tot } \mathcal{S}_1} = \int_{T_1}^{T_F} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \left( \frac{T_F}{T_1} \right).$$

D'où finalement, pour l'entropie créée

$$\Delta_c S_{\mathcal{S}_1} = \Delta_c S_{\text{tot } \mathcal{S}_1} - \Delta_e S_{\mathcal{S}_1} = mc \ln \left( \frac{T_F}{T_1} \right) + mc \ln \left( \frac{T_F}{T_2} \right),$$

et donc l'entropie créée au sein du système  $\mathcal{S}_1$  est la même que celle créée dans le système total.

On peut faire le même raisonnement si on considère le système  $\mathcal{S}_2$  constitué du solide 2 et du barreau, en regardant ses échanges avec le système 1, et on obtient

$$\Delta_c S_{\mathcal{S}_2} = \Delta_c S_{\text{tot } \mathcal{S}_2} - \Delta_e S_{\mathcal{S}_2} = mc \ln \left( \frac{T_F}{T_2} \right) + mc \ln \left( \frac{T_F}{T_1} \right) = \Delta_c S_{\text{tot}}.$$

Le barreau est la seule partie commune aux deux systèmes  $\mathcal{S}_1$  et  $\mathcal{S}_2$ , et on en déduit alors que l'entropie créée dans le système total est créée en fait uniquement dans le barreau...

1.2.

1.2.a) On considère une tranche d'épaisseur  $dx$  entre  $x$  et  $x + dx$ . En effectue des bilans entre les instants  $t$  et  $t + \delta t$ .

**Bilan énergétique :**

$$\delta(dU(x, x + dx, t)) = dU(x, x + dx, t + \delta t) - dU(x, x + dx, t) = \underbrace{\delta W}_{=0} + \delta Q = \rho c' \Sigma dx \delta T,$$

bilan que l'on peut réexprimer en terme de flux entrant et sortant,

$$\delta(dU(x, x + dx, t)) = (j(x, t) - j(x + dx, t)) \Sigma \delta t = - \frac{\partial j}{\partial x} \Sigma dx \delta t.$$

**Bilan entropique :**

$$\delta(dS(x, x + dx, t)) = \delta_c dS + \delta_e dS,$$

avec

$$\delta_c dS = \tau_S \Sigma dx \delta t,$$

et<sup>8</sup>

$$\delta_e dS = \left( \frac{j(x,t)}{T(x,t)} - \frac{j(x+dx,t)}{T(x+dx,t)} \right) \Sigma \delta t.$$

D'où l'on déduit, en regroupant les deux termes,

$$\delta(dS(x, x+dx, t)) = \Sigma \delta t dx \left( \tau_S + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{j(x,t)}{T(x,t)} \right) \right).$$

**1.2.b)** On a

$$\delta dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta dU}{T},$$

et en utilisant les expressions calculées dans la question précédente, on a

$$\tau_S + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{j(x,t)}{T(x,t)} \right) = -\frac{1}{T} \frac{\partial j}{\partial x}.$$

D'où le résultat,

$$\tau_S = j(x,t) \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T}.$$

**1.2.c)**Si le courant satisfait à la loi de Fourier, alors  $j(x,t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$ , soit

$$\tau_S = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) = \lambda \left( \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right)^2.$$

*Remarque :* Le taux de création d'entropie est positif (conforme au second principe), s'annulant lorsque la température est homogène.**1.3.****1.3.a)**

Pour une paroi de capacité thermique  $c' = 0$ , le courant  $\vec{j}_{th}$  est à flux conservatif (Cf. équation de bilan local) :  $\text{div } \vec{j} = 0$ , et ce quel que soit le régime, variable ou permanent. Si  $\vec{j}$  satisfait à la loi de Fourier  $\vec{j} = -\lambda \vec{\nabla} T$ , alors  $\text{div } \vec{j} = -\lambda \Delta T = 0$ . Avec les conditions aux limites, on obtient  $\vec{j} = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{L} \vec{e}_x$ . D'après **III.A.1**, on a la résistance thermique que s'exprime selon

$$R = \frac{L}{\lambda \Sigma}$$

<sup>8</sup>Le courant d'entropie  $\vec{j}_S$  est relié au courant thermique  $\vec{j}_{th}$  selon  $\vec{j}_S = \frac{\vec{j}_{th}}{T}$ .

On en déduit la création d'entropie

$$P_{[S]} = \Sigma \int_0^L \lambda \frac{T_1 - T_2}{L} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) dx = \lambda \Sigma \frac{T_1 - T_2}{L} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{1}{R} \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2}.$$

**1.3.b)**L'équation de conservation de l'énergie donne, compte tenu de la conservation de  $\vec{j}$ , pour le bloc 1,

$$\frac{dU1}{dt} = \frac{d}{dt}(mcT_1(t)) = mc \frac{d}{dt} T_1(t) = -j\Sigma = \frac{1}{R}(T_2(t) - T_1(t)),$$

et de même, pour le bloque 2, on a

$$mc \frac{d}{dt} T_2(t) = +j\Sigma = -\frac{1}{R}(T_2(t) - T_1(t)).$$

En faisant la demi-somme et la demi-différence des équations précédentes, on obtient  $\frac{d}{dt}(T_1 + T_2) = 0$  et

$$\frac{d}{dt}(T_2(t) - T_1(t)) = -\frac{2}{mcR}(T_2(t) - T_1(t)),$$

que l'on résout pour obtenir

$$T_2(t) - T_1(t) = (T_2(0) - T_1(0)) e^{-\frac{2t}{mcR}}.$$

Et comme, à tout instants  $T_F = \frac{1}{2}(T_1(t) + T_2(t))$ , on en déduit aisément les lois d'évolution de  $T_1(t)$  et  $T_2(t)$ 

$$T_1(t) = T_F - \frac{T_2(0) - T_1(0)}{2} e^{-\frac{2t}{mcR}},$$

$$T_2(t) = T_F + \frac{T_2(0) - T_1(0)}{2} e^{-\frac{2t}{mcR}}.$$

*Analogie électrique :* la décharge de deux condensateurs  $C$  dans une résistance  $R$  (le tout en parallèle). La tension aux bornes de la résistance évolue selon  $\frac{dV}{dt} = -\frac{2}{RC} V$ . Les condensateurs jouent le rôle des blocs, et la résistance du barreau.**1.3.c)**On a  $\mathbb{1}_{[S]} = \frac{1}{R} \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2}$ . Or,  $T_1 T_2 = \frac{1}{4}((T_1 + T_2)^2 - (T_1 - T_2)^2)$  et donc

$$P_{[S]} = \frac{\Delta T_0^2 e^{-\frac{4t}{mcR}}}{\frac{R}{4} (4T_F^2 - \Delta T_0^2 e^{-\frac{4t}{mcR}})} = mc \frac{d}{dt} \left( \ln \left( T_F^2 - \frac{\Delta T_0^2}{4} e^{-\frac{4t}{mcR}} \right) \right) = mc \frac{d}{dt} (\ln(T_1 T_2)).$$



Or  $\Delta_c S = \int_0^{+\infty} P_{[S]} dt$ , on obtient alors

$$\Delta_c S = mc \int_0^{+\infty} \frac{d(\ln(T_1 T_2))}{dt} dt = mc \ln \left( \frac{T_F^2}{T_1 T_2} \right),$$

soit l'expression trouvée précédemment.

2.

2.1.

2.1.a)

Températures fixées aux extrémités :  $\varepsilon(x=0) = \varepsilon(x=L) = 0$ .

2.1.b) Attention aux confusions,  $\dot{T}$  est une dérivée par rapport à  $x$  et non à  $t$ .

On a

$$\tau_S(T + \varepsilon, \dot{T} + \dot{\varepsilon}) = \tau_S(T, \dot{T}) + \varepsilon \frac{\partial \tau_S}{\partial T} + \dot{\varepsilon} \frac{\partial \tau_S}{\partial \dot{T}},$$

que l'on reporte dans l'intégrale

$$P_{[S]} = \Sigma \left[ \int_0^L \tau_S(T, \dot{T}) dx + \int_0^L \varepsilon \frac{\partial \tau_S}{\partial T} dx + \int_0^L \dot{\varepsilon} \frac{\partial \tau_S}{\partial \dot{T}} dx \right].$$

En intégrant le troisième terme par parties (technique habituelle des calculs variationnels), on obtient

$$\int_0^L \dot{\varepsilon} \frac{\partial \tau_S}{\partial \dot{T}} dx = \underbrace{\left[ \varepsilon(x) \frac{\partial \tau_S}{\partial \dot{T}} \right]_0^L}_{=0} - \int_0^L \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \tau_S}{\partial \dot{T}} \right) dx,$$

le premier terme s'annulant du fait des conditions aux limites  $\varepsilon(x=0) = \varepsilon(x=L) = 0$ . On peut alors réexprimer la création d'entropie selon

$$P_{[S]} = P_{[S]_{\min}} + \Sigma \left[ \int_0^L \varepsilon \left( \frac{\partial \tau_S}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \tau_S}{\partial \dot{T}} \right) dx \right].$$

On retrouve le terme d'entropie minimal si le profil de température vérifie

$$\frac{\partial \tau_S}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \tau_S}{\partial \dot{T}} = 0.$$

2.2. Si la loi de Fourier est vérifiée, on a vu que dans le cas stationnaire on avait

$\tau_S = \lambda \left( \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right)^2$ , et on calcule successivement

$$\frac{\partial \tau_S}{\partial T} = -2\lambda \frac{\dot{T}^2}{T^3},$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \tau_S}{\partial \dot{T}} = \frac{2\lambda}{T^2} \left( \ddot{T} - 2 \frac{\dot{T}^2}{T} \right).$$

Ces deux quantités sont égales si  $\frac{\ddot{T}}{T} = \frac{\dot{T}^2}{T^2}$ , soit en intégrant  $\dot{T} = \alpha T$ , où  $\alpha$  est une constante. On a alors le courant  $j(x) = -\lambda \dot{T} = -\lambda \alpha T(x)$  et donc  $\text{div } j = \frac{\partial j}{\partial x} = \lambda \alpha^2 T(x) \neq 0$ , et le courant trouvé n'est donc pas à flux conservé, il ne vérifie pas la minimisation d'entropie.

Cette condition de création minimum d'entropie n'est pas compatible avec un profil stationnaire dans le barreau avec la loi de Fourier.

2.3.

On pose  $\theta = -1/T$  comme nouvelle échelle de température, et on suppose que le courant suit la loi  $j = -L_0 \dot{\theta}$ . On calcule alors  $\tau_S = L_0 \dot{\theta}^2$ . Et on peut calculer que  $\frac{\partial \tau_S}{\partial T} = 0$  et

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \tau_S}{\partial \dot{T}} = 2L_0 \ddot{\theta}.$$

Pour que les équations de minimisation de l'entropie soient vérifiées, il faut donc que  $\ddot{\theta} = 0$ , soit  $\theta(x) = Ax + B$ . On vérifie alors que  $\frac{\partial j}{\partial x} = 0$ . Le nouveau profil de température trouvé est compatible avec la minimisation d'entropie.

2.4.

2.4.a)

**V.**

## APPROCHE LINÉAIRE DES PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES

*Cf. correction du BUP*

**VI.**

## APPLICATION AUX MEMBRANES BIOLOGIQUES

*Cf. correction du BUP*

This work is licensed under a Creative Commons "Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International" license.



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.fr>