Université Paul Sabatier, UFR Physique-Chimie-Automatique
Maîtrise de Physique-UM2, Phénomènes = Irréversibles

Session de Septembre 2000

Examen du Septembre 2000, 13H30-15H30
Amphis Grignard & Ampère

Questions de Cours :

1. Donner la définition des cœfficients d'Onsager.
2. Donner l'expression de la loi de réciprocité d'Onsager.
3. Donner l'expression de la Loi de Drude pour la conductivité électrique des métaux.
4. Expliquer ce qu'est la loi de Wiedemann-Franz: on précisera si son origine est expérimentale ou théorique, on en donnera une expression précise et on dira qui en a donné l'explication.
5. Donner l'expression de la section efficace d'une sphère dure de rayon R.
6. Donner l'expression générale de l'équation de Boltzmann en détaillant la signification de chaque terme.

Problème : Pression thermomoléculaire

On considère un gaz enfermé dans une enceinte séparée en deux compartiments notés (1) et (2) par une membrane poreuse et diatherme c'est à dire laissant passer les particules et la chaleur. Ces échanges seront supposés suffisament lents (cf. question 1 et 2) pour que l'on puisse considérer que chaque compartiment est à chaque instant à l'équilibre bien que les variables thermodynamiques du gaz soient différentes dans chaque compartiment. Seul le gaz à l'interieur de la membrane est donc hors d'équilibre.

1. Soient λ et a la conductivité et la diffusivité = thermique du gaz d'une part et D son coefficient d'autodiffusion d'autre = part. Soit de plus L une dimension typique de l'enceinte et τ le temps caractérisant la vitesse des échanges de particules ou de chaleur à travers la membrane. A quelle condition sur a, L et τ peut-on supposer que les échanges de chaleur sont "suffisament = lents pour que l'on puisse considérer que chaque compartiment est à chaque instant à l'équilibre"?

2. Même question pour les échanges de particules.

3. Dénombrez les intégrales premières fluctuantes du problème.

4. Ecrivez la relation de Gibbs associée dont vous tirerez les grandeurs conjuguées des intégrales premières fluctuantes indentifiées à la question précédente.

5. Déduisez-en la relation qui existe entre la densité de courant d'entropie, notée $\vec{j}_s$, et les densités de courant des différentes intégrales premières fluctuantes.

6. Rappellez et justifiez l'existance de deux termes de nature = différente dans le taux volumique de création d'entropie noté $\dot{s}$.

7. Définissez les affinités, ou forces généralisées, associées aux grandeurs conjuguées des différentes intégrales = premières fluctuantes.

8. Donnez alors l'expression des taux volumiques de création d'entropie dans chaque compartiment.

On veut étudier par la suite des effets mécaniques plutôt que la diffusion de particules à travers la membrane. Il nous faut donc substituer dans les relations précédentes la pression P au potentiel chimique μ. Pour cela, on démontre en thermodynamique classique la relation de Gibbs-Duhem: $d\mu = 3D - \mathcal{S}dT + \mathcal{V}dP$ où $\mathcal{S}$ **et** $\mathcal{V}$ **sont les entropie et volume par molécule**. T désigne ici, "naturellement", la température. De cette relation on tire directement $\nabla\mu = 3D - \mathcal{S}\nabla T + \mathcal{V}\nabla P$.

9. Injectez la relation de Gibbs-Duhem dans l'expression du taux volumique de création d'entropie obtenue au 8 et regroupez les termes qui factorisent $-\frac{\nabla T}{T^2}$ et ∇P.

Il apparait alors un terme du type $\vec{j}_u - \mu\vec{j}_n - T\mathcal{S}\vec{j}_n$.

10. Rappellons que μ est le potentiel **d'une** molécule et que $\mathcal{S}$ est l'entropie **d'une** molécule. Que représente le terme $-\mu\vec{j}_n$? Et $-T\mathcal{S}\vec{j}_n$? Justifiez qu'il est donc naturel d'indentifier la densité de courant de chaleur, qu'on notera $\vec{j}_Q$, à $\vec{j}_u - \mu\vec{j}_n - T\mathcal{S}\vec{j}_n$. En déduire une nouvelle expression du taux volumique de création d'entropie.

11. Etablissez alors les différentes relations de réponse linéaire entre les densités de courant et les affinités.

12. Ces relations sont-elles des lois exactes? Dans le cas contraire, pouvez-vous en donner une "justification intuitive"?

13. Sommes-nous, *stricto sensus*, dans le cadre de la théorie de Onsager? Si oui, quelles en sont les conséquences sur les coefficients de réponse linéaire? Si non pourquoi?

La condition d'équilibre de chaque compartiment implique que toutes les densités de courant ou de création volumique d'entropie ainsi que toutes les affinités sont nulles à l'intérieur de chaque compartiment. Elles ne prennent finalement de valeur non nulle que dans la membrane. Aussi "intègrera"-t-on les différentes grandeurs sur les distances, surfaces ou volumes adéquats. Par exemple, on intégrera $\nabla\frac{1}{T}$ sur l'épaisseur de la paroi de (1) vers (2) pour trouver $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$ qu'on linéarisera en $-\frac{\Delta T}{T^2}$ où $\Delta T = 3DT1 - T2$ et $T = 3D\frac{T_1+T_2}{2}$ la température moyenne. De même, les densités de courant $\vec{j}_x$ seront intégrées sur toute la surface de la membrane pour donner les flux I_x correspondants. Le taux volumique de création d'entropie sera, quant à lui, intégré sur tout le volume de la membrane pour donner le taux de création total d'entropie $\frac{dS}{dt}$.

14. D'après les questions précédentes, exprimez le taux de création total d'entropie en fonction des différence de température et de pression et des flux d'energie et de particules.

15. Exprimez de même les relations de réponse linéaire en fonction de ces mêmes quantités.

16. On maintient de l'exterieur une différence de température $\Delta T = 3DT_1 - T_2$ entre les deux compartiments. Montrez que, lorsque le courant de matière a cessé entre ces deux compartiments, il s'est établi une différence de pression dite *thermomoléculaire* entre les deux compartiments.

17. Inversement, on maintient desormais une température uniforme et une différence de pression Δp entre les deux compartiments. Exprimez la quantité de chaleur transportée par chaque particule traversant la membrane. Elle représente le "coût énergétique" du transport.