

THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES AU VOISINAGE DE L'ÉQUILIBRE

PRÉAMBULE

Cette épreuve aborde la thermodynamique hors d'équilibre dans le cadre d'une théorie linéaire valable seulement au voisinage de l'équilibre.

Les différentes parties sont assez largement indépendantes, mais il est conseillé de les aborder dans l'ordre afin de suivre la logique de la progression proposée. Tout résultat donné dans le texte peut être utilisé même s'il n'a pas été établi.

Les trois premières parties abordent différentes causes d'évolution irréversible de façon indépendantes. Dans la quatrième partie, on s'intéresse plus particulièrement dans le cas de déséquilibre thermique à la création d'entropie associée. La généralisation de cette étude en présence de plusieurs phénomènes irréversibles simultanés est traitée dans les deux dernières parties et conduit à dégager les couplages entre ces différents phénomènes et à étudier quelques applications dans le domaine de la biologie.

On apportera aux questions qualitatives des réponses concises et précises.

Rappel de quelques formules et définitions utiles :

❖ **Formule de Stirling :**

$$N! \approx N^N \sqrt{2\pi N} e^{-N}$$

❖ **Quelques intégrales :** (a réel positif)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

❖ **Potentiels chimiques :**

- Gaz parfait : $\mu(T,P) = \mu^0(T,P^0) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$
- Solution idéale : $\mu_i(P,T,x_i) = \mu_i^0(P,T) + RT \ln(x_i)$ où x_i représente la fraction molaire du constituant i dans la solution et où $\mu_i^0(P,T)$ est le potentiel chimique de référence du constituant i , indépendant de x_i , et tel que $d\mu_i^0 = \bar{v}_i dP - \bar{s}_i dT$ où \bar{v}_i (respectivement \bar{s}_i) représente le volume molaire partiel (resp. l'entropie molaire partielle) du constituant i .

❖ **Réaction chimique :**

L'équilibre chimique $\sum_{l \leq i \leq r} \alpha_i A_i \Leftrightarrow \sum_{r+1 \leq i \leq p} \beta_i A_i$ où les termes de gauche représentent les réactifs et ceux de droite les produits s'écrit aussi :

$$\sum_{l \leq i \leq p} \nu_i A_i = 0 \quad \text{avec : } \begin{cases} \nu_i = \beta_i & \text{pour les produits} \\ \nu_i = -\alpha_i & \text{pour les réactifs} \end{cases} \quad \text{et on définit l'affinité chimique de la réaction}$$

par : $A_r = -\sum_i \nu_i \mu_i$ et le degré d'avancement ξ par $d\xi = \frac{dN_{i,r}}{\nu_i}$ où $dN_{i,r}$ représente la variation élémentaire du nombre de moles du constituant i due uniquement à la réaction chimique.

PREMIÈRE PARTIE

Approche macroscopique des phénomènes de transport

A. Lois phénoménologiques

On s'intéresse aux phénomènes de transport de charges, de particules ou d'énergie thermique, cette étude étant menée dans le cadre des hypothèses de « l'équilibre thermodynamique local » (ETL). On note \vec{j}_q, \vec{j}_n et \vec{j}_U les densités volumiques de courant associées, ρ_q, ρ_n et ρ_U les densités volumiques des grandeurs transportées correspondantes.

I.A.1.

- Préciser le cadre de « l'équilibre thermodynamique local ».
- Énoncer les lois d'Ohm, de Fick et de Fourier associées à ces trois types de transport.
- En quoi ces lois traduisent-elles l'irréversibilité des transports associés ?
- Expliquer la démarche phénoménologique qui conduit à ce type de loi.
- Les coefficients phénoménologiques introduits sont la conductivité électrique γ , la diffusivité particulaire D et la conductivité thermique λ . Préciser leurs dimensions respectives, et donner des ordres de grandeur caractéristiques dans différents milieux.

I.A.2.

- Les lois précédentes relient le courant à des variations de « potentiel ». Est-ce toujours le cas ? Préciser le lien existant entre le « potentiel » et la densité volumique de grandeur transportée. On se placera dans le cas du transport d'énergie dans un solide ou dans un liquide.
- Quelles sont les analogies et les différences apparaissant à ce stade entre les trois phénomènes étudiés ?

B. Bilans

On s'intéresse à présent à la détermination des équations traduisant les bilans des grandeurs transportées. Pour cela on introduit si nécessaire les taux de création volumiques τ_q, τ_n et τ_U associés à l'existence éventuelle de sources (ou de puits) dans le milieu étudié.

I.B.1.

Traduire physiquement d'une phrase à quoi correspond un tel bilan.

I.B.2.

Donner des exemples de sources pour chaque phénomène en précisant à chaque fois l'expression du taux de création associé.

I.B.3.

- Qu'entend-on par mouvement de convection, mouvement de dérive, diffusion ?
- À quelle(s) catégorie(s) se rattachent les phénomènes étudiés ici ?
- En l'absence de tout mouvement d'ensemble, et en présence de sources éventuelles, établir la forme générale locale de l'équation bilan liant \vec{j}, ρ et τ .

C. Diffusion ou relaxation

Dans cette question, on considère l'évolution lente en l'absence de sources.

I.C.1.

En reportant les lois phénoménologiques dans les équations bilans, déterminer la forme de :

- l'équation « de la chaleur » dans le cas d'un solide
- l'équation de la diffusion
- l'équation régissant le transport de charge.

I.C.2.

- Pourquoi parle-t-on de relaxation de la charge et de diffusion dans les autres cas ?
- En considérant la loi d'Ohm valable à toute échelle de temps sous sa forme statique, exprimer le temps caractéristique τ_r de relaxation de la charge et donner l'ordre de grandeur de τ_r dans un métal bon conducteur comme le cuivre.
- Définir la diffusivité thermique et l'exprimer en fonction de la conductivité thermique λ , de la masse volumique ρ_0 et de la chaleur massique c dans le cas d'un solide. On considèrera que ces grandeurs sont uniformes dans le solide.

I.C.3.

Il existe d'autres phénomènes de diffusion. Donner deux exemples, en précisant à chaque fois les analogies et les différences avec les cas précédents.

DEUXIÈME PARTIE

Approches microscopiques simplifiées

A. Marche au hasard à une dimension

On considère le mouvement à une dimension d'une particule initialement située à l'origine et se déplaçant par pas d'égales longueurs a sur un axe Ox orienté de la gauche vers la droite. Ces pas sont indépendants et la particule a la même probabilité d'effectuer un pas à droite que d'effectuer un pas à gauche.

II.A.1.

- Établir que la probabilité $P(n,N)$ que la particule se retrouve en $x=na$ après N pas est donnée par :
$$P(n,N) = \frac{N!}{n^+! n^-!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$
 où n^+ représente le nombre de pas effectués à droite et n^- le nombre de pas effectués à gauche.
- En utilisant la formule de Stirling rappelée en préambule, en déduire une expression approchée de $P(n,N)$ sous forme d'une loi gaussienne :

$$P(n,N) = \frac{A}{\sqrt{N}} \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right) \text{ où l'on précisera l'expression de } A. \text{ Quelles sont}$$

les hypothèses restrictives qui conduisent à cette loi ? Discuter de leur validité.

- Tous les pas ont la même durée T . T et a sont deux paramètres microscopiques et on cherche la densité de probabilité $\rho_p(x,t)$ pour que l'abscisse de la particule soit comprise entre x et $x+\delta x$ à la date t où δx représente un intervalle mésoscopique. En précisant le lien entre la description mésoscopique et le modèle ci-dessus et en utilisant la condition de normalisation, en déduire l'expression de la densité de probabilité $\rho_p(x,t)$:

$$\rho_p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1) \quad \text{où on précisera l'expression de } D \text{ en fonction}$$

de a et de T .

- Vérifier que ρ_p satisfait à l'équation de la diffusion.
- Déterminer la moyenne $\langle x^2(t) \rangle$.

II.A.2.

On considère à présent que le déplacement est fait de pas indépendants de longueur variable et de durée variable, effectués avec la même probabilité vers la droite ou vers la gauche. On note X_N le déplacement après N pas et t_N la durée du déplacement correspondant.

Montrer que la loi donnant $\langle X_N^2(t) \rangle$ est identique à celle obtenue en II.A.1.e).

II.A.3.

- Proposer une modélisation des phénomènes de diffusion construite à partir des résultats précédents.
- En déduire la dépendance du coefficient d'autodiffusion d'un gaz par rapport à la pression P et à la température T .
- Dans le cas de la diffusion d'un gaz dans un milieu poreux, un tel résultat reste-t-il encore valable ? Pourquoi ?
- Expérimentalement, pour l'autodiffusion, on obtient $D \propto P^{-1}T^b$ avec $1,6 \leq b \leq 2$. Commenter et interpréter les différences.

B. Modèle classique de la loi d'Ohm

Dans le modèle de Drude, on considère que le mouvement des électrons sous l'action d'un champ électrique \vec{E} appliqué est régi par l'équation :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - m \frac{\vec{v}}{\tau} \quad \text{où } \vec{v} \text{ représente la vitesse de dérive des électrons.}$$

II.B.1.

- Que traduit le terme $-m \frac{\vec{v}}{\tau}$?
- Proposer une interprétation microscopique de τ à partir d'une étude en champ \vec{E} uniforme et permanent.
- En déduire la loi d'Ohm et l'expression de la conductivité électrique γ en fonction des caractéristiques microscopiques.

II.B.2.

- À partir de l'ordre de grandeur de γ dans le cuivre, en déduire celui de τ .
- Déterminer l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des électrons dans un métal comme le cuivre dans le cadre du modèle et discuter le résultat obtenu.
- Déterminer la loi de variation de la résistivité ρ_{el} avec la température et la comparer avec la loi de Matthiessen : $\rho_{el} = \rho_i + \rho_L(T)$ où ρ_i ne dépend que des défauts statiques et où $\rho_L(T)$ est une fonction linéaire de T à température ambiante.
- À quoi est due $\rho_L(T)$ dans la théorie quantique ?

II.B.3.

- Dans quel domaine de fréquences la loi d'Ohm est-elle valide ? Que devient-elle en dehors de ce domaine ?
- Reprendre alors si nécessaire l'étude menée en I.C.2.b. et déterminer une nouvelle expression et valeur de τ_r . Conclure quant à la relaxation des charges et à la neutralité locale dans un métal.

C. Compétition entre dérive et diffusion : l'atmosphère isotherme

On considère l'air comme un gaz parfait.

II.C.1.

À partir de l'hydrostatique, retrouver l'expression de la densité particulaire en fonction de l'altitude z dans le cas de l'atmosphère en équilibre isotherme.

II.C.2.

En déduire l'existence d'un courant diffusif dont on précisera l'expression et le sens.

II.C.3.

Montrer que dans un cadre analogue à celui du modèle de la partie II.B., il existe un courant de dérive dont on précisera l'expression et le sens.

II.C.4.

En déduire un lien entre le coefficient d'auto-diffusion D de l'air et sa mobilité dans le champ de pesanteur (définie comme le rapport entre la vitesse de dérive et la force de pesanteur particulaire).

II.C.5.

Dans le modèle de II.A.3., on a vu que D dépendait de P , cela modifie-t-il la cohérence de ce modèle ? Pourquoi ?

TROISIÈME PARTIE

Étude de quelques solutions particulières

de l'équation de la diffusion

A. Déséquilibre permanent : Régime stationnaire

III.A.1.

On considère un transport unidimensionnel de charges, de particules ou d'énergie thermique, entre deux réservoirs où le « potentiel » est imposé, en régime permanent. Le milieu de transport est de section Σ et de longueur L , sans sources. Définir la résistance R_{el} , R_d ou R_{th} du milieu et l'exprimer en fonction de la nature du transport et de la géométrie du milieu.

III.A.2.

- Généraliser cette définition à une géométrie quelconque
- Cette notion de résistance est conservée en électricité dans le cadre de l'ARQS. Pourquoi ?
- À quelle condition peut-on aussi généraliser cette notion à un régime instationnaire dans le cas thermique ?

B. Régime variable : Diffusion unidimensionnelle de particules marquées

Dans un gaz de densité volumique de particules n uniforme, on injecte à $t=0$ N_0 particules marquées uniformément réparties dans le plan $x = 0$. Le récipient utilisé est un cylindre d'axe Ox et de section Σ , et on néglige tout effet de bord. On note $n^*(x,t)$ la densité volumique de particules marquées présente à l'abscisse x à l'instant t .

III.B.1.

- Quelle est la condition de normalisation de n^* à l'instant t ?
- Quelle est la limite de $n^*(x,t)$ quand $t \rightarrow 0^+$, pour $x \neq 0$?
- En déduire l'expression de la distribution représentant $n^*(x,0)$.

III.B.2.

En utilisant les résultats de la question II.A.1., en déduire l'expression de $n^*(x,t)$.

III.B.3.

Représenter sur un graphe $n^*(x,t)$ en fonction de x pour différentes valeurs de t en faisant ressortir les caractéristiques importantes.

C. Température de contact de deux corps : Effusivité

On considère deux tiges cylindriques de même section Σ , dont les parois latérales sont calorifugées, et qui sont mises en contact en $x = 0$, à $t = 0$ (figure 1)

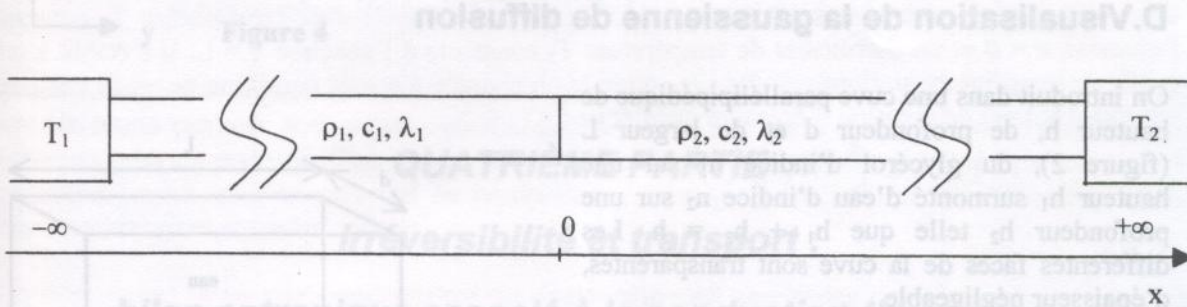


Figure 1

On note ρ_i (respectivement c_i , λ_i) la masse volumique (resp. la chaleur massique, la conduction thermique) de la barre i ($i = 1 : x \leq 0$, $i = 2 : x \geq 0$). À $t < 0$, la température de chaque barre est uniforme T_i (avec par exemple $T_1 > T_2$). Pour $t \geq 0$ les extrémités des barres, considérées comme étant à l'infini, sont en contact avec des thermostats aux températures T_1 (en $-\infty$) et T_2 (en $+\infty$).

III.C.1.

- Représenter l'allure a priori du profil de température $T_i(x,t)$ et celle du profil de courant $j_i(x,t)$ en fonction de x à différents instants.
- En déduire que la température de contact $T_0 = T(0,t)$ ne dépend pas du temps.
- Déterminer $\int_{-\infty}^0 j_1(x,t) dx$ et $\int_0^{+\infty} j_2(x,t) dx$.
- Montrer que j_i satisfait à l'équation de la diffusion.

III.C.2.

- En utilisant III.B., en déduire par analogie, sans calcul supplémentaire, l'expression de $j_1(x,t)$ pour $x \leq 0$ et celle de $j_2(x,t)$ pour $x \geq 0$.
- En déduire que $T_0 = \frac{E_1 T_1 + E_2 T_2}{E_1 + E_2}$ en faisant intervenir une nouvelle caractéristique de chacun des deux corps, l'effusivité E_i que l'on exprimera en fonction de ρ_i , c_i et λ_i .
- Application numérique :

	Cuivre	Bois	Marbre	Muscles
Conductivité λ (U.S.I.)	$3,9 \cdot 10^2$	0,12	3,1	0,59
Capacité calorifique volumique ρc (U.S.I.)	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$

Déterminer T_0 pour la prise en main d'un objet fabriqué avec un des trois matériaux ci-dessus (cuivre, bois ou marbre) si celui-ci sort de l'eau bouillante, et si celui-ci est à la température ambiante. Quelles remarques tirer des résultats obtenus ?

III.C.3.

- Les tiges sont en réalité de longueurs finies L_i . On note G_i leurs conductances thermiques respectives. Au bout d'une durée suffisamment longue, on observe l'établissement d'un régime stationnaire. Déterminer alors T'_0 température de contact en fonction de G_1, G_2, T_1 et T_2 .
- Montrer que T'_0 ne coïncide avec T_0 que si $\frac{E_1}{E_2} = \frac{G_1}{G_2}$
- Expliquer qualitativement pourquoi en général on observe une phase intermédiaire où $T(0,t)$ varie de T_0 à T'_0 et interpréter la condition ci-dessus à partir d'une analyse en terme de temps de parcours.

D. Visualisation de la gaussienne de diffusion

On introduit dans une cuve parallélépipédique de hauteur h , de profondeur d et de largeur L (figure 2), du glycérol d'indice n_1 sur une hauteur h_1 surmonté d'eau d'indice n_2 sur une profondeur h_2 telle que $h_1 + h_2 = h$. Les différentes faces de la cuve sont transparentes, d'épaisseur négligeable.

À l'instant $t=0$, l'interface entre les deux liquides est bien marquée puis il y a diffusion du glycérol dans l'eau et inversement. On note $u(z,t)$ la fraction molaire du glycérol à l'altitude z à l'instant t .

On éclaire la cuve à l'aide d'un faisceau laser en nappe plane inclinée à 45° de l'axe Oz , arrivant sur la cuve sous incidence normale sur la face d'entrée perpendiculaire à Oy et on observe à l'instant $t_1 > 0$ sur un écran situé après la cuve une figure telle que celle représentée figure 3.

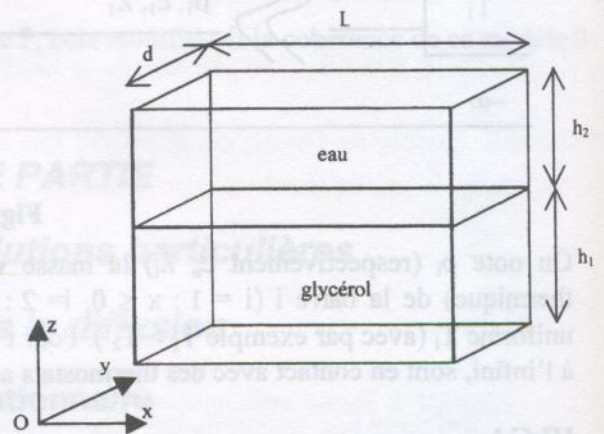


Figure 2

III.D.1.

- Représenter l'allure de $u(z,t)$ à différents instants.
- Justifier qu'on puisse considérer que le gradient d'indice apparaissant dans le milieu soit proportionnel au gradient de fraction molaire.
- En utilisant les lois de Descartes relatives à la réfraction, justifier qu'on puisse écrire pour un rayon incident normal à la face d'entrée à l'altitude z :

$$\Delta\theta(z) \approx d \frac{dn}{dz}(z) \quad \text{où } \Delta\theta$$

représente la déviation subie par le rayon entre l'entrée et la sortie de la cuve (Figure 4).

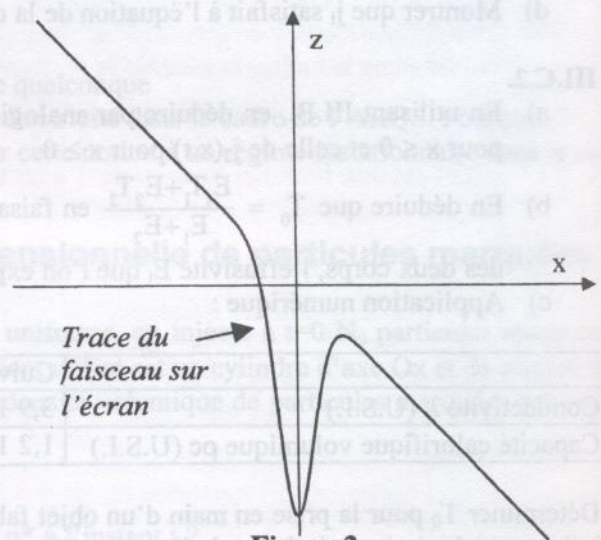


Figure 3

- d) Comment réaliser une nappe plane arrivant sur la cuve sous incidence quasi-normale à l'aide d'une baguette de verre cylindrique (agitateur) ?

III.D.2.

En procédant par analogie avec les exemples étudiés précédemment, expliquer la forme de la figure observée à l'instant t_1 et représenter sur un même graphe cette figure et celle observée à l'instant $t_2 = 4 t_1$. Le raisonnement sera précisément argumenté et tous les points importants justifiés, mais on ne demande pas de refaire le détail des calculs.

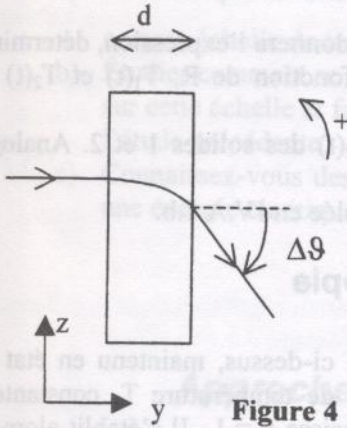


Figure 4

QUATRIÈME PARTIE

Irréversibilité et transport :

bilan entropique associé à la conduction thermique

A. Mise en contact de deux corps à des températures différentes

On considère deux corps solides identiques, de même masse m , de même chaleur massique c , et de conductivité thermique infinie. Ces deux corps initialement aux températures respectives T_1 et T_2 sont mis en contact (Figure 5) au travers d'une paroi de section Σ , de largeur L , de chaleur massique c' négligeable, et de conductivité thermique λ . **L'ensemble est totalement isolé de l'extérieur.**

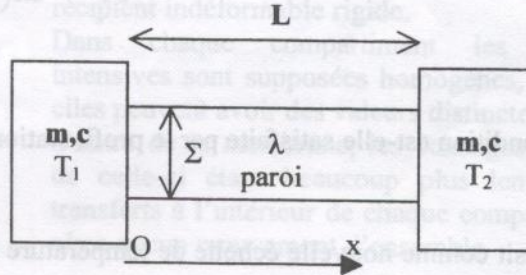


Figure 5

IV.A.1.

- Que signifie l'hypothèse de conductivité infinie pour les deux solides ?
- Par une étude globale, sans détailler ce qui se passe dans la paroi (préciser pourquoi), déterminer la température finale T_f et la variation d'entropie associée à cette transformation.
- En découpant le système en sous-systèmes que l'on précisera, et en distinguant alors dans le bilan entropique les termes d'échange et de création, montrer que la création d'entropie est entièrement localisée dans la paroi.

IV.A.2.

On s'intéresse à présent au détail du bilan entropique et énergétique dans la paroi en considérant d'abord pour plus de généralité le cas où c' est non nulle. On note $j(x,t)$ la mesure algébrique sur Ox du courant thermique volumique et $\tau_s(x,t)$ le taux de création volumique d'entropie.

- Établir le bilan d'énergie, puis le bilan entropique sur une tranche de paroi d'épaisseur dx .
- En déduire que :
$$\tau_s(x,t) = j(x,t) \partial_x \left(\frac{1}{T} \right)$$
- Que devient cette expression si j satisfait à la loi de Fourier ?

IV.A.3.

Dans cette question, on suppose que $c'=0$.

- En introduisant la résistance thermique R de la paroi dont on donnera l'expression, déterminer le taux de création d'entropie $P_{[S]}$ dans toute la paroi en fonction de R , $T_1(t)$ et $T_2(t)$ en justifiant l'utilisation de R en régime variable (cf.III.A.2.c.).
- Déterminer les lois d'évolution des températures $T_1(t)$ et $T_2(t)$ des solides 1 et 2. Analogie électrique ?
- Retrouver alors la variation totale d'entropie du système calculée en IV.A.1.b.

B.État stationnaire et minimum de création d'entropie

On considère un solide de masse volumique ρ analogue à la paroi ci-dessus, maintenu en état de déséquilibre permanent par sa mise en contact avec un thermostat de température T_1 constante à l'abscisse $x = 0$ et un thermostat de température T_2 constante à l'abscisse $x = L$. Il s'établit alors un profil de température stationnaire dans le solide et on cherche à quelle condition ce profil stationnaire minimise le taux de création d'entropie qui s'écrit :

$$P_{[S]} = \int_0^L \tau_s(T(x), \dot{T}(x)) dx \quad \text{où } \dot{T}(x) = \frac{dT}{dx}$$

IV.B.1.

On considère deux profils $T(x)$ et $T(x)+\varepsilon(x)$ voisins.

- Préciser les conditions aux limites satisfaites par $\varepsilon(x)$.
- En développant τ_s au premier ordre par rapport aux variables T et \dot{T} et en intégrant par parties, établir que $T(x)$ rend $P_{[S]}$ extrémal pourvu que :

$$\frac{\partial \tau_s}{\partial T} = \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \tau_s}{\partial \dot{T}} \right)$$

IV.B.2.

Cette condition est-elle satisfaite par le profil stationnaire déduit de la loi de Fourier ?

IV.B.3.

On choisit comme nouvelle échelle de température $\theta = -\frac{1}{T}$ et on écrit alors la loi phénoménologique $\vec{j} = -L_0 \vec{\nabla} \theta$ où L_0 est considéré comme constant. Montrer qu'alors le profil stationnaire rend bien extrémal le taux de création d'entropie $P_{[S]}$.

IV.B.4.

On considère, en utilisant la nouvelle échelle de température, un profil $\theta(x,t), \dot{\theta}(x,t)$ instationnaire, satisfaisant aux conditions aux limites et on cherche à savoir comment évolue $P_{[S]}$ avec le temps.

- Montrer que :
$$\frac{dP_{[S]}}{dt} = -2\Sigma\rho c' \int_0^L (\partial_t \theta) (\partial_t T) dx$$
- En déduire que l'état stationnaire observé est bien un minimum vis-à-vis de la création d'entropie. Ce résultat sera généralisé dans les parties V et VI.

IV.B.5.

On considère à nouveau deux corps solides que l'on met en contact, le transfert d'énergie se faisant du corps le plus chaud (corps 1) vers le corps le plus froid (corps 2), l'ensemble étant isolé.

- Montrer que la traduction des deux principes conduit naturellement à introduire $\theta = - \frac{dS}{dU}$ comme échelle de température.
- Étudier comment se classent les températures négatives par rapport aux températures positives sur cette échelle et faire de même avec l'échelle habituelle T . Conclure quant au bien-fondé de l'étude précédente.
- Connaissez-vous des systèmes à température T négative ? De tels systèmes peuvent-ils avoir une énergie cinétique ? Comment peut-on les observer ?

CINQUIÈME PARTIE

Approche linéaire des phénomènes irréversibles

Il est bien connu depuis le siècle dernier que les différents phénomènes de transport étudiés précédemment peuvent être couplés, un déséquilibre thermique entre deux jonctions de deux métaux différents pouvant provoquer l'apparition d'une force électromotrice (effet Seebeck) par exemple. Ces couplages jouent un rôle essentiel en particulier en biologie pour assurer les différents échanges transmembranaires entre les cellules.

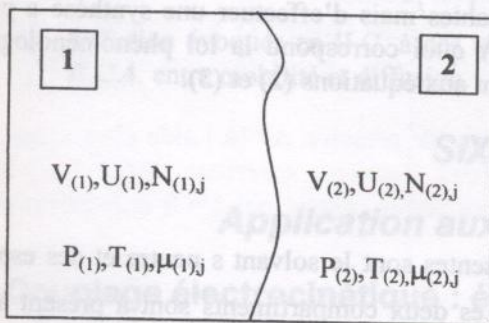


Figure 6

Afin de modéliser simplement ces différents couplages et de généraliser l'étude menée dans les parties précédentes, on considère le système représenté figure 6 dans lequel deux récipients de volume $V_{(1)}$ et $V_{(2)}$ sont séparés par une membrane souple a priori perméable à l'ensemble des espèces présentes, l'ensemble étant isolé dans un récipient indéformable rigide.

Dans chaque compartiment les grandeurs intensives sont supposées homogènes, par contre elles peuvent avoir des valeurs distinctes de part et d'autre de la membrane, les échanges au travers de celle-ci étant beaucoup plus lents que les transferts à l'intérieur de chaque compartiment. Il n'y a aucun mouvement d'ensemble.

A.Expression de la création d'entropie

On considère d'abord le cas où deux espèces neutres sont présentes de part et d'autre de la membrane. On note $N_{(1),j}$ et $\mu_{(1),j}$ (respectivement $N_{(2),j}$ et $\mu_{(2),j}$) le nombre de moles et le potentiel chimique du constituant j ($1 \leq j \leq 2$) dans le compartiment (1) (resp. (2)). De même, $U_{(1)}$, $T_{(1)}$ et $P_{(1)}$ (respectivement $U_{(2)}$, $T_{(2)}$ et $P_{(2)}$) désignent l'énergie interne, la température et la pression dans le compartiment (1) (resp. (2)). Il n'y a aucune réaction chimique entre les différents constituants du système.

V.A.1.

- À partir des deux principes de la thermodynamique, exprimer la variation d'entropie $dS_{(1)}$ (resp. $dS_{(2)}$) accompagnant une variation élémentaire des variables extensives.
- En déduire par un bilan que le taux de production d'entropie $P_{[S]}$ dans le système total s'écrit :

$$P_{[S]} = I_{U,1 \rightarrow 2} \left(\frac{1}{T_{(2)}} - \frac{1}{T_{(1)}} \right) + I_{vol,1 \rightarrow 2} \left(\frac{P_{(2)}}{T_{(2)}} - \frac{P_{(1)}}{T_{(1)}} \right) + \sum_j I_{N,1 \rightarrow 2,j} \left(\left(-\frac{\mu_{(2),j}}{T_{(2)}} \right) - \left(-\frac{\mu_{(1),j}}{T_{(1)}} \right) \right) \quad (2)$$

où l'on précisera l'expression des courants.

V.A.2.

Le courant $I_{\text{vol},1 \rightarrow 2}$ est-il associé à un déplacement de matière ? Dans le cas de solutions dans un solvant liquide s , ce terme joue-t-il un rôle important ? Pourquoi ?

V.A.3.

Le taux de production d'entropie $P_{[S]}$ peut s'écrire sous la forme : $P_{[S]} = \sum I_{i,1 \rightarrow 2} \Gamma_i(1,2)$ où Γ_i représente la force thermodynamique associée au flux I_i de la grandeur extensive U , V ou N_j .

a) Que valent les forces thermodynamiques à l'équilibre ?

b) Lorsque l'équilibre est réalisé, que valent les différents courants ?

Compte-tenu de ce qui précède, on suppose que les courants s'expriment en fonction des forces thermodynamiques, et au voisinage de l'équilibre, on linéarise cette expression :

$$I_{i,1 \rightarrow 2} = \sum_j L_{ij} \Gamma_j(1,2) \quad (3)$$

En l'absence de champ magnétique et de phénomènes de rotation, on admettra que la réversibilité temporelle des phénomènes au niveau microscopique entraîne :

$$L_{ij} = L_{ji} \quad \forall (i,j) \quad (\text{relations de réciprocité d'Onsager}).$$

V.A.4.

Comment pourrait-on envisager d'adapter ces résultats à des milieux où les variables extensives varient continûment ? On se restreint à des problèmes unidimensionnels, et on ne demande pas ici d'établir rigoureusement les démonstrations correspondantes mais d'effectuer une synthèse a priori entre les résultats obtenus dans les parties IV et V. À quoi correspond la loi phénoménologique obtenue en IV.B.3. ? Proposer en particulier un équivalent aux équations (2) et (3).

B. Potentiel électrochimique

On reprend le système précédent, mais les espèces présentes sont le solvant s neutre et des espèces chargées $A_j^{z_j+}$ où z_j est un entier positif ou négatif. Les deux compartiments sont à présent à des potentiels électriques distincts $\Phi_{(1)}$ et $\Phi_{(2)}$.

V.B.1.

Montrer que la prise en compte des termes électriques conduit à modifier les expressions $dS_{(1)}$ et $dS_{(2)}$ déterminées en V.A.1.a. et préciser de quelle manière.

V.B.2.

En déduire que cela revient à remplacer dans $P_{[S]}$ le potentiel chimique $\mu_{(i),j}$ par un potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_{(i),j}$ dont on établira que $\tilde{\mu}_{(i),j} = \mu_{(i),j} + z_j F \Phi_{(i)}$ (F représentant la quantité de charge $N e$ où N est le nombre d'Avogadro et e la charge élémentaire)

V.B.3.

Que devient alors la condition d'équilibre thermodynamique ?

V.B.4.

Préciser l'expression de la force thermodynamique reliée au flux de particules A_j .

C. Cohérence avec les parties précédentes

On considère dans cette question que toutes les forces thermodynamiques sont nulles sauf celles associées à la diffusion des particules du soluté A_j et on néglige ici le couplage existant entre les différents flux et forces :

$$L_{ij} = 0 \quad \text{pour } i \neq j$$

V.C.1.

On considère un soluté neutre. La solution est idéale, la pression et la température uniformes, et on suppose ici que la concentration de soluté varie continûment suivant la direction Ox. Dans ce cas la mesure algébrique suivant Ox de la densité volumique de courant du soluté est liée à son potentiel chimique par :

$$J = L \partial_x \left(- \frac{\mu}{T} \right) \quad \text{d'après ce qui précède.}$$

- En explicitant μ , retrouver la loi de Fick et relier le coefficient de diffusion D à L , R constante des gaz parfaits et c concentration du soluté.
- On considère l'interface liquide/vapeur d'un corps pur à l'équilibre. Comparer le flux de particules à travers l'interface selon que l'on utilise la loi de Fick ou l'expression ci-dessus.

V.C.2.

On revient à présent au cas de l'atmosphère isotherme étudiée en II.C.

- Par analogie avec V.B.1. et V.B.2., préciser quelle doit être la forme du potentiel chimique généralisé $\tilde{\mu}$ à considérer ici.
- Vérifier que l'annulation de la force thermodynamique conduit bien à la loi hydrostatique établie en II.C.1.
- Montrer que la loi $J = L \partial_z \left(- \frac{\tilde{\mu}}{T} \right)$ conduit à identifier le courant de dérive et le courant de diffusion évoqués en II.C. à des termes que l'on précisera et retrouver la relation établie en II.C.4. entre mobilité et diffusion.

SIXIÈME PARTIE

Application aux membranes biologiques

A. Couplage électrocinétique : électro-osmose

On reprend ici la description adoptée en V.B. en considérant en outre que la température est uniforme : $T_{(1)} = T_{(2)}$ et que la solution étudiée a la même composition dans les deux compartiments. On néglige le courant $I_{\text{vol},1 \rightarrow 2}$, considérant le fluide incompressible. La solution est idéale.

En utilisant le dispositif représenté figure 7, on constate alors que l'application d'une différence de potentiel $E = \Delta\Phi$ entre les deux compartiments s'accompagne d'un courant de matière jusqu'à apparition d'une différence de pression ΔP (appelée dans ce cas pression électro-osmotique) entre les compartiments correspondant à un état stationnaire. De même, l'application d'une différence de pression entraîne le passage d'un courant électrique jusqu'à ce qu'une différence de potentiel s'établisse en régime stationnaire.

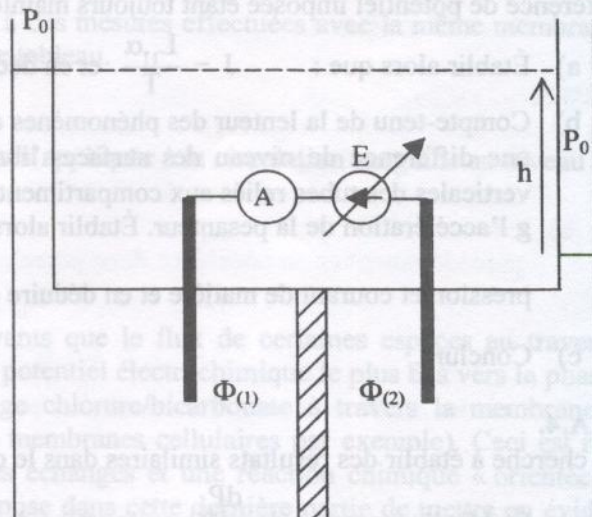


Figure 7

VI.A.1.

Établir à partir des résultats obtenus en V.B. que dans ces conditions on a :

$$P_{[S]} = \frac{J}{T} \Delta P + \frac{I}{T} \Delta \Phi \quad \text{avec } \Delta P = P_{(1)} - P_{(2)} \text{ et } \Delta \Phi = \Phi_{(1)} - \Phi_{(2)}$$

où :

$$\begin{cases} J = \bar{v}_s \frac{dN_{(2),s}}{dt} + \sum_j \bar{v}_j \frac{dN_{(2),j}}{dt} \\ I = \sum_j z_j F \frac{dN_{(2),j}}{dt} \end{cases} \quad \bar{v}_s \text{ et } \bar{v}_j \text{ représentant les volumes molaires}$$

partiels du solvant et des différentes espèces de soluté. Préciser le sens physique de chacun des courants I et J.

VI.A.2.

Conformément à la démarche de V.A., on relie alors courants et forces thermodynamiques par :

$$\begin{cases} J = L_{11} \frac{\Delta P}{T} + L_{12} \frac{\Delta \Phi}{T} \\ I = L_{21} \frac{\Delta P}{T} + L_{22} \frac{\Delta \Phi}{T} \end{cases} \quad \text{où } L_{12} = L_{21} \text{ d'après les relations de réciprocité.}$$

- Exprimer $P_{[S]}$ en fonction des seules variables ΔP et $\Delta \Phi$. Quelles sont les inégalités portant sur les coefficients phénoménologiques L_{ij} liées au second principe ?
- On suppose qu'un générateur extérieur impose $\Delta \Phi$ constant (figure 7). En déduire l'existence d'un état de minimum de création d'entropie, stationnaire, donné par $J=0$ et exprimer ΔP_0 associé à ce minimum en fonction de $\Delta \Phi$.
- De même dans le cas où on applique une différence de pression ΔP (à l'aide d'un piston par exemple), en l'absence de générateur dans le circuit électrique extérieur, établir l'existence d'un état de minimum de création d'entropie, stationnaire, donné par $I = 0$ et exprimer $\Delta \Phi_0$ associé en fonction de ΔP .

VI.A.3.

On cherche à présent à vérifier que le régime stationnaire obtenu en VI.A.2.b. est stable. Pour cela on considère un état voisin de cet état stationnaire, où la différence de pression est $\Delta P(t) = \Delta P_0 + \alpha(t)$, la différence de potentiel imposée étant toujours maintenue constante.

- Établir alors que : $J = \frac{L_{11}\alpha}{T}$ et en déduire que : $\frac{dP_{[S]}}{dt} = \frac{2L_{11}}{T^2} \alpha \frac{d\alpha}{dt}$
- Compte-tenu de la lenteur des phénomènes observés, la différence de pression est mesurée par une différence de niveau des surfaces libres (figure 7). On note Σ_0 la section des parties verticales des tubes reliés aux compartiments (1) et (2), ρ la masse volumique de la solution et g l'accélération de la pesanteur. Établir alors le lien existant entre variation de la différence de pression et courant de matière et en déduire que : $\frac{dP_{[S]}}{dt} = -\frac{4L_{11}^2}{T^3} \frac{\rho g}{\Sigma_0} \alpha^2$
- Conclure.

VI.A.4.

On cherche à établir des résultats similaires dans le cas où ΔP est imposé et où $\Delta \Phi = \Delta \Phi_0 + \beta(t)$.

- Établir l'expression de $\frac{dP_{[S]}}{dt}$ en fonction de $\beta(t)$ et de ses dérivées.
- Dans le cadre d'une modélisation simple, pourquoi peut-on assimiler la membrane à un condensateur ?
- En déduire par un raisonnement analogue à celui de VI.A.3.b. l'extension des résultats précédents.

VI.A.5.

Expérimentalement, on constate que les états stationnaires sont stables, et on cherche à vérifier que

$L_{12} = L_{21}$. On a vu en VI.A.2. que l'on pouvait mesurer $\left(\frac{\Delta P_0}{\Delta \Phi_{\text{imposé}}}\right) = \left(\frac{\Delta P}{\Delta \Phi}\right)_{J=0}$. On peut réaliser aussi

une deuxième expérience qui consiste à réaliser un état de déséquilibre où J est imposé (par déplacement à vitesse constante d'un piston).

- Par analogie avec VI.A.2., montrer que travailler à J constant revient à travailler à $\Delta \Phi = 0$, ce qui donne ainsi accès à $\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta \Phi=0}$.
- Préciser la relation existant entre les deux coefficients mesurés si les relations de réciprocité sont vérifiées (relation de Saxèn).
- Le tableau ci-dessous reprend les résultats expérimentaux publiés par Saxèn en 1892 (Saxèn, U : Ann. Physik, 47, 46 (1892)) avant la publication des travaux d'Onsager en 1931 (Onsager, L : Phys Rev., 37, 405 (1931) et 38, 2265 (1931)) :

Solution aqueuse	$\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta \Phi=0}$ en $g^{1/2} cm^{-5/2}$	$-\left(\frac{\Delta P}{\Delta \Phi}\right)_{J=0}$ en $g^{1/2} cm^{-5/2}$
0.5% ZnSO ₄	2,81	2,84
0.75% ZnSO ₄	2,59	2,58
	2,65	2,65
	2,62	2,64
1% ZnSO ₄	2,86	2,96
	2,92	2,86
1% CuSO ₄	2,55	2,63
	2,60	2,57
	2,65	2,58
2% CuSO ₄	4,29	4,22
0.5% CdSO ₄	1,58	1,64
1% CdSO ₄	1,88	1,76
	8,62	8,70

Les résultats sur une même ligne correspondent à des mesures effectuées avec la même membrane et lors de la même séance de mesure. Commenter ce tableau.

VI.A.6.

Pourquoi et comment l'étude précédente peut-elle s'appliquer à la circulation sanguine au niveau de la circulation capillaire ?

B. Transport actif

On constate dans de nombreux organismes vivants que le flux de certaines espèces au travers de membranes cellulaires est orienté de la phase de potentiel électrochimique le plus élevé (échange chlorure/bicarbonate à travers la membrane des globules rouges, échange Na⁺/K⁺ au niveau des membranes cellulaires par exemple). Ceci est rendu possible par l'existence d'un couplage entre ces échanges et une réaction chimique « orientée » se déroulant au niveau de la membrane. On se propose dans cette dernière partie de mettre en évidence quelques caractéristiques très générales associées à ce phénomène qualifié de transport actif.

VI.B.1.

En reprenant l'analyse effectuée à la partie V.A., montrer que la présence d'une réaction chimique dans le compartiment (1) conduit à l'apparition d'un terme supplémentaire au niveau de la création

d'entropie de la forme $\frac{A_{(1),r}}{T_{(1)}} I_{(1),r}$ où A_r est l'affinité chimique de la réaction (définition rappelée en préambule), et où I_r est lié simplement au degré d'avancement ξ de la réaction.

VI.B.2.

On admet que, la réaction ayant lieu au niveau de la membrane, l'expression reste identique et on suppose donc que le transport d'un soluté i mettant en jeu une seule réaction chimique conduit à :

$$P_{[S]} = I_i \frac{\Delta \tilde{\mu}_i}{T} + I_r \frac{A_r}{T} \quad \text{où } \Delta \tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_{(1),i} - \tilde{\mu}_{(2),i} \quad \text{est la différence de potentiel}$$

électrochimique entre les deux compartiments.

On considère ici à titre d'exemple les échanges Na^+ / K^+ ayant lieu à travers la membrane de l'axone de calmar, avec les données suivantes :

- Différence de potentiel électrique - 60 mV (intérieur de l'axone négatif par rapport à l'extérieur)
- Concentrations de Na^+ et K^+ à l'intérieur respectivement de 50 et 400 mmol L^{-1}
- Concentrations de Na^+ et K^+ à l'extérieur respectivement de 440 et 20 mmol L^{-1}
- Réaction chimique au niveau de la membrane :
 $\text{ATP} + \text{eau} \rightarrow \text{ADP} + \text{phosphate}$ (hydrolyse de l'ATP, source essentielle d'énergie au niveau biologique) avec 1 ATP hydrolysée pour 3 Na^+ sortants et 2 K^+ entrants dans l'axone.
- Concentrations de l'ATP, de l'ADP et du phosphate sous forme inorganique de 10 mmol L^{-1}
- Affinité standard de la réaction 29,3 kJ mol^{-1} (définie comme l'affinité de la réaction, mais avec les potentiels chimiques de référence des réactifs et produits)

Déterminer séparément les contributions à la création d'entropie à $T = 300 \text{ K}$ des échanges de Na^+ , de K^+ et de la réaction chimique, par mole d'ATP hydrolysée, puis la création totale d'entropie, et discuter le résultat obtenu.

VI.B.3.

On revient à la description générale du phénomène de transport actif.

- a) À quelle condition sur la réaction chimique le transport actif est-il possible ? On supposera cette condition réalisée dans la suite.
- b) On considère que l'on peut encore se placer dans le cadre de la théorie développée précédemment et on considère donc les relations de couplage suivantes :

$$\begin{cases} \Delta \tilde{\mu}_i = R_{ii} I_i + R_{ir} I_r \\ A_r = R_{ri} I_i + R_{rr} I_r \end{cases} \quad \text{avec } R_{ri} = R_{ir}$$

Préciser les différentes inégalités satisfaites par les coefficients phénoménologiques.

VI.B.4.

Afin d'étudier de façon générale l'efficacité du couplage dans le transport actif, on introduit les

variables sans dimension $\theta = \frac{I_i}{I_r}$ et $\alpha = \frac{\Delta \tilde{\mu}_i}{A_r}$, ainsi que les paramètres sans dimension $Z = \sqrt{\frac{R_{rr}}{R_{ii}}}$ et

$$q = -\frac{R_{ir}}{\sqrt{R_{ii} R_{rr}}} \quad (\text{coefficient de couplage}).$$

Rapport sur la composition de physique

- Établir l'expression de θ/Z en fonction de q et de $Z\alpha$.
- Préciser l'intervalle de valeurs possibles de q .
- On restreint la discussion au cas où $|I_i| \leq |ZI_r|$, les courbes donnant l'allure de θ/Z en fonction de $Z\alpha$ pour différentes valeurs de q sont représentées figure 8. En déduire les courbes associées à des valeurs de q négatives. En utilisant la condition VI.B.3.a., préciser les domaines correspondant au transport actif.
- Dans le cas où $q = 1$, préciser la relation entre les flux et expliquer pourquoi Z est appelé coefficient stoechiométrique phénoménologique. Dans ce cas, $\Delta\tilde{\mu}_i$ influence-t-il I_i ?

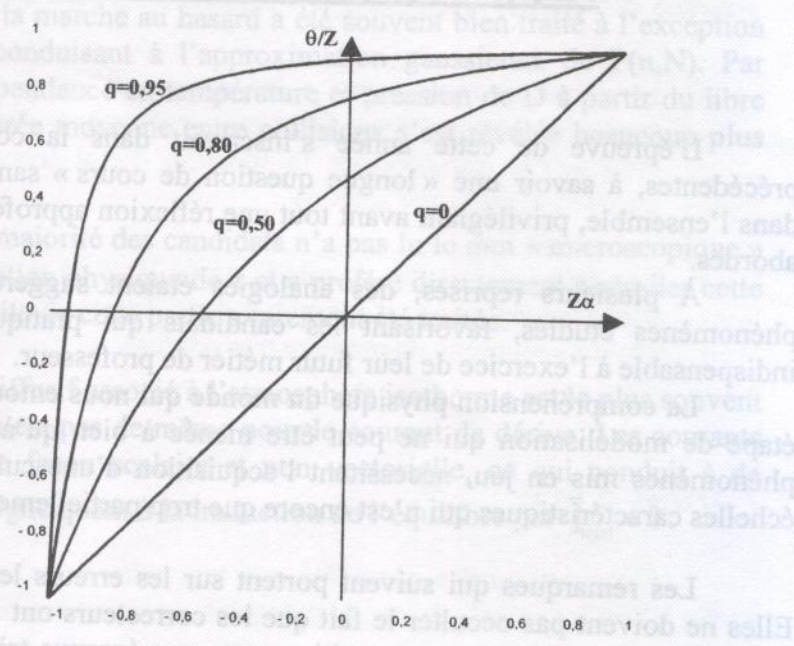


Figure 8

VI.B.5.

Dans le cas où $q \neq 1$, on définit le rendement η du transport actif par : $\eta(q, Z\alpha) = -\frac{I_i \Delta\tilde{\mu}_i}{I_r A_r}$

- Justifier le sens d'une telle définition.
- Montrer que pour chaque valeur de q , η passe par un maximum $\eta^*(q)$ que l'on exprimera.
- Déterminer le lieu des points $(Z\alpha, \theta/Z)$ associés à ces maxima.
- Tracer la courbe $\eta^*(q)$ et discuter le résultat obtenu.