

ORDRES DE GRANDEUR

Mercredi 08 juin 2011, 14h-17h

Durée de l'épreuve : 3 heures. Documents manuscrits autorisés. Téléphone portable interdit.
Les XXX parties doivent être rédigées sur des feuilles séparées. De nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment.

1 Confinement d'une chaîne de polymère

Le polymère linéaire est une longue chaîne de maillons élémentaires dits monomères. On dénote par a et N , respectivement, la taille (1D) de chaque monomère et le nombre de monomères dans un polymère linéaire. La longueur périphérique de ce polymère linéaire est donc de Na . A l'état d'équilibre, le polymère (non-chargé) est très replié à cause des fluctuations thermiques.

La chaîne est placée dans le vide ou dans un solvant, mais nous ne prendrons pas explicitement en compte ce dernier. La constante de Boltzmann et la température seront notées respectivement k_B et T . Une chaîne idéale, ou chaîne fantôme, est une chaîne dont les monomères peuvent s'interpénétrer, alors que les monomères d'une *chaîne réelle* ne le peuvent pas à cause de la gêne stérique. Rappelons l'argument avancé par Flory pour trouver la distance d'un bout à l'autre de la chaîne réelle, $R \simeq aN^\nu$, avec $\nu_3 = 3/5$ dans l'espace tridimensionnel libre.

L'énergie libre (de Helmholtz) F pour une chaîne dont la distance entre les deux bouts est R se compose d'un terme d'origine entropique, $k_B T \frac{R^2}{a^2 N}$, que l'on peut obtenir en considérant une chaîne idéale, et d'un terme dû à la répulsion stérique entre les monomères, $k_B T N a^3 \frac{N}{R^3}$, où $N a^3 \frac{N}{R^3}$ correspond au nombre moyen d'interpénétrations d'une chaîne idéale. ($\frac{N}{R^3}$ est le nombre moyen de monomères dans une pelote de polymère et $N a^3$ le volume net occupé par la chaîne). À chaque interpénétration, on associe un coût énergétique $k_B T$. La distance R la plus probable est donc celle qui minimise l'énergie :

$$F = k_B T \frac{R^2}{a^2 N} + k_B T N a^3 \frac{N}{R^3}.$$

On a donc $R^5 \sim a^5 N^3$, et $\nu_3 = 3/5$.

Q.1) Construire la version 2D du raisonnement ci-dessus, et trouver l'exposant ν_2 .

Q.1bis) Construire la version 1D, i.e. chaîne droite, pour trouver ν_1 . (Le raisonnement est presque évident.)

Considérons à présent une chaîne de polymère caractérisée par le couple (a, N) , et confinée entre deux plans parallèles séparés d'une distance D très faible devant $R_3 = aN^{3/5}$. (Voir Fig. 1, en haut). Nous voulons connaître la distance $R_{2,D}$ d'un bout à l'autre de la chaîne dans cette nouvelle géométrie. Comme le montre la figure, la chaîne se comporte comme si elle était dans l'espace libre à trois dimensions dans des modules de taille D , et ces modules (blob) se comportent comme des monomères et constituent une chaîne réelle dans l'espace à deux dimensions parallèle aux deux plans.

Q.2) Quel est le nombre g de monomères dans chaque blob ?

Q.3) En utilisant le nombre N/g des blobs de la "chaîne réelle 2D", trouvez $R_{2,D}$. (Attention : la taille du maillon élémentaire n'est plus a .)

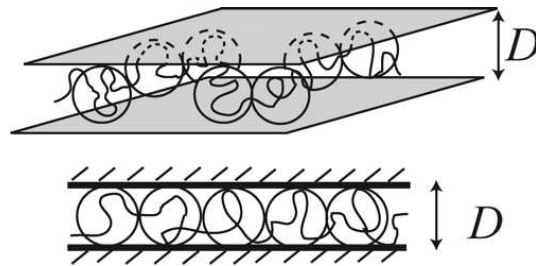


FIGURE 1 –

On considère ensuite le polymère dans un pore cylindrique de diamètre D . Au lieu de le confiner entre deux plans parallèles. Voir Fig. 1 (bas).

Q.4) En utilisant la notion de blob et l'exposant ν_1 définis précédemment, trouvez la distance $R_{1,D}$ d'un bout à l'autre de la chaîne.

À présent nous estimons le coût énergétique du confinement de la chaîne dans des espaces restreints comme une tranche (coût $F_{2,D}$) ou un volume cylindrique (coût $F_{1,D}$). Si ces espaces, interstice entre deux plaques parallèles ou pore cylindrique sont connectés à l'espace 3D, le temps mis par une chaîne réelle pour y entrer est proportionnel au facteur de Boltzmann $e^{-F_{2,D}/k_B T}$ ou $e^{-F_{1,D}/k_B T}$. Nous allons utiliser deux approches pour déterminer $F_{2,D}$ et $F_{1,D}$:

Q.5.) Tout d'abord, nous faisons l'hypothèse que chaque blob (de nombre de monomères g) ressent la présence du mur, et que cela se traduit par un coût entropique $k_B T$ par blob. Trouvez $F_{d,D}$

Q.6.) Faisons, en guise de seconde approche une analyse dimensionnelle sur les variables $\{F_{d,D}, k_B T, R_3, D\}$ ($d = 2$ ou 1) En supposant que la longueur microscopique a n'apparaisse que dans R_3 . Et supposons encore que l'énergie $F_{d,D}$ est extensive suivant N .

Q.6bis) Ce résultant est-il cohérent avec celui obtenu à la question **Q.5** ?

Ensuite, nous confinons le polymère dans une coque sphérique de diamètre D , très petite devant R_3 . La particularité de cette configuration est l'absence d'espace libre pour ajuster le volume occupé par le polymère. En d'autres termes, le rayon des blobs $ag^{3/5}$ n'est plus le diamètre D mais une grandeur ajustée de manière à ce que l'arrangement dense des blobs contienne juste le total N de monomères (Voir Fig. 2). Nommons ξ le diamètre des blobs, i.e. $\xi = ag^{3/5}$.

Q.7) Trouvez le nombre de monomères g et la taille ξ de chaque blob.

Finalement, nous estimons le coût du confinement $F_{0,D}$ en utilisant l'analyse dimensionnelle à cette quantité et $k_B T$, R_3 et D , i.e.

$$F_{0,D} = k_B T \phi_0(R_3/D).$$

Nous nous attendons à ce que l'énergie libre soit extensive.

Q.8) Trouvez l'exposant μ tel que $\phi_0(z) \sim z^\mu$. Donnez la forme dimensionnée de $F_{0,D}$ en ne tenant pas compte du pré-facteur numérique. (Rappelez-vous que l'extensivité est la relation entre N , "le volume" et "l'énergie".)

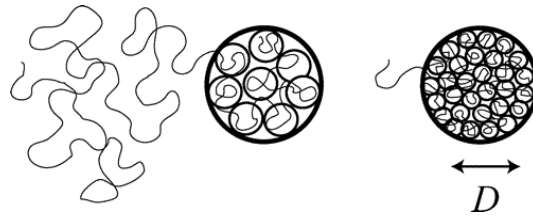


FIGURE 2 –

2 Conductivité thermique et électrique des métaux

Il a été observé expérimentalement par Wiedemann et Franz que sur une plage de température d'une centaine de degrés autour de la température ambiante, le rapport entre la conductivité thermique, λ , et la conductivité électrique, σ , des métaux, est proportionnel à la température, avec une constante de proportionnalité égale à environ $2 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$.

1) On cherche à exprimer la conductivité thermique des électrons. On a n électrons par unité de volume et ils ont une vitesse typique v . On note $\mathcal{E}(T)$ l'énergie cinétique par électron. On suppose tout d'abord que les électrons se déplacent suivant un axe Ox . Les électrons arrivant en x ont subi leur dernière collision en $x - l$ ou en $x + l$, l étant leur libre parcours moyen. Ils ont donc respectivement les températures $T(x - l)$ et $T(x + l)$. Donner l'expression du flux de chaleur en x , j_Q , c'est à dire de l'énergie transportée par unité de surface et de temps, en fonction de dT/dx . On supposera que l'échelle de variation de T est grande par rapport au libre parcours moyen.

2) On note τ , le temps moyen entre collisions successives. En supposant que la distribution de vitesse des électrons est isotrope, généraliser le résultat précédent sous la forme, $\vec{j}_Q = -\lambda \vec{\nabla} T$. Montrer que

$$\lambda = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v,$$

où c_v est la capacité calorifique par unité de volume.

3) La conductivité électrique d'un métal, σ , a pour expression

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m},$$

où m est la masse de l'électron, et e sa charge électrique. En considérant le gaz d'électrons classique, donner l'expression de $\lambda/\sigma T$ en fonction de la constante de Boltzmann, k_B , et e . Montrer que par cette estimation, a priori incorrecte, on trouve un accord quantitatif avec la loi de Wiedemann et Franz.

La raisonnement précédent, dû à Drude, conduit à une estimation fautive de l'énergie cinétique moyenne d'un électron ainsi que de c_v , d'un facteur 100 environ. On sait en effet à présent que la statistique des électrons dans un métal n'est pas classique.

4) Estimer par analyse dimensionnelle la vitesse de Fermi, v_F , en fonction de n , \hbar et m . On rappelle que l'énergie de Fermi, E_F , et la température de Fermi, T_F , sont définies par $E_F = k_B T_F = mv_F^2/2$.

Montrer que l'énergie cinétique moyenne d'un électron est environ 100 fois plus élevée que l'estimation classique. On prendra $n \simeq 10^{30} \text{ m}^{-3}$ et $T \simeq 300 \text{ K}$.

5) A cause du principe de Pauli, seule la fraction d'électrons située dans un voisinage $k_B T$ de l'énergie de Fermi, peut être excitée thermiquement. Evaluer l'incrément d'énergie ΔE correspondant en fonction de n , k_B , T et de la température de Fermi T_F . En déduire que c_v est environ 100 fois plus faible que l'estimation classique.

6) Pouvait-on s'attendre à ce que $\lambda/\sigma T$ ne dépende pas de la statistique des électrons où l'accord obtenu par Drude était-il vraiment fortuit ?

3 Oscillateur de Van der Pol soumis à un forçage extérieur

On considère l'oscillateur de Van der Pol forcé périodiquement :

$$\ddot{x} + \epsilon(x^2 - 1)\dot{x} + \omega_0^2 x = F \sin \Omega t \quad (1)$$

On suppose $F = \mathcal{O}(1)$ et $\Omega \neq \omega_0$. On cherche une solution sous la forme :

$$x(t) = x_0(t, T) + \epsilon x_1(t, T) \quad (2)$$

- 1) Ecrire et résoudre l'équation pour x_0 . Montrer que la solution comporte deux fréquences d'oscillation distinctes.
- 2) A l'ordre suivant, déterminer l'équation qui régit l'amplitude complexe $A(T)$ de l'oscillation à la pulsation ω_0 .
- 3) Tracer l'amplitude d'oscillation en régime permanent $|A|$ en fonction du forçage externe F . Montrer que pour F supérieur à une valeur critique que l'on déterminera, l'oscillation à la pulsation ω_0 est inhibée.

4 Solutions autosemblables

4.1 Etalonnage de "l'étape de température"

On cherche la solution autosemblable de l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial y}{\partial t} = D \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

qui satisfait les conditions aux limites

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} y(x, t) = y_0, \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} y(x, t) = -y_0$$

et qui est anti-symétrique par rapport à $x = 0$, i.e. $y(-x, t) = -y(x, t)$.

Q.1) Donner la forme autosemblable pour $u(x, t)$, où l'on choisit l'origine du temps $t = 0$ telle que la solution $y(x, +0)$ a un saut, $y(\pm 0, +0) = \pm y_0$.

Q.2) Trouver la solution autosemblable qui satisfait les conditions aux bords. Vous pouvez utiliser la fonction d'erreur ; $\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$.

Indice : Faites d'abord l'analyse dimensionnelle pour identifier la dimension de y .

4.2 Version non-linéaire

On cherche la solution autosemblable de l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2$$

qui satisfait les conditions aux limites

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} y(x, t) = y_0 \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} y(x, t) = -y_0.$$

Q.1) Donner la forme autosemblable pour $u(x, t)$, en choisissant l'origine du temps $t = 0$ telle que la solution $y(x, +0)$ soit une marche en $x = 0$. (la valeur en $x = 0$, i.e. $y(0, t)$ est alors constante dans le temps.)

Q.2) Trouver l'équation différentielle pour une fonction (notée $\phi(z)$) d'une seule variable sans dimension à résoudre.

Q.3) En résolvant cette équation aux dérivées ordinaires, trouver la solution autosemblable qui satisfait aussi les conditions aux bords.

Indice : L'identité d'opérateur, $\frac{d}{dz} + \frac{z}{2} \equiv e^{-\frac{z^2}{4}} \frac{d}{dz} e^{\frac{z^2}{4}}$, pourrait être utile.

Q.(Bonus)) Y a-t-il une relation entre l'EDP ci-dessus et l'équation de Burgers ?