

## CORRECTION DE L'EXAMEN

## I Relations de Jarzynski et de Crooks

## 1. L'égalité de Jarzynski

(a) Le système est initialement à l'équilibre thermique à la température  $T$  :  $\rho(\Gamma) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_0(\Gamma)}}{Z_0}$

(b) En remplaçant  $W = \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) - \mathcal{H}_0(\Gamma(0))$  dans la définition de  $\overline{e^{-\beta W}}$ , il vient

$$\overline{e^{-\beta W}} = \frac{1}{Z_0} \int e^{-\beta\mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))} d\Gamma(0) = \frac{1}{Z_0} \int e^{-\beta\mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))} d\Gamma(t_f). \quad (1)$$

La dernière égalité a été obtenue par changement de variables  $\Gamma(0) \equiv \{\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)\} \rightarrow \Gamma(t) \equiv \{\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)\}$ . Les équations de Hamilton assurent que ce changement de variables est de jacobien unité. C'est une facette du théorème de Liouville, et plus précisément, de la nullité de la divergence du vecteur vitesse  $\vec{V}$  dans l'espace des phases :

$$\text{div } \vec{V} = \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right) = \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = 0. \quad (2)$$

En définitive, le membre de droite de l'équation (1) s'écrit  $Z_1/Z_0$ , et compte tenu de la relation  $F_\lambda = -kT \log Z_\lambda$ , on a

$$\overline{e^{-\beta W}} = e^{-\beta \Delta F}, \quad (3)$$

où  $\Delta F = F_1 - F_0 = F(A_1) - F(A_0)$ . C'est un résultat doublement remarquable qui (a) relie la différence d'énergie libre (propriété d'équilibre), à une moyenne prise sur un ensemble de mesures *hors de l'équilibre* et (b) affirme que le membre de gauche est indépendant du protocole expérimental.

(c) Nous invoquons ici la convexité de la fonction exponentielle :  $\overline{e^{-\beta W}} \geq e^{-\beta \overline{W}}$ , qui implique  $\overline{W} \geq \Delta F$ . On retrouve le second principe de la thermodynamique.

## 2. Cas limites

(a) Dans la limite réversible, chaque expérience doit donner le même résultat :  $W = \overline{W} = \Delta F$ . Ainsi, la distribution des  $W$  doit être une distribution de Dirac  $\delta(W - \overline{W})$ , et la relation de Jarzynski donne  $\overline{e^{-\beta W}} = e^{-\beta \overline{W}} = e^{-\beta \Delta F}$ , comme attendu.

(b) Le Hamiltonien dépend du temps via le point de l'espace des phases  $\Gamma(t)$ . A défaut de rigueur, on peut paramétrer cette dépendance temporelle par  $\lambda$ , et écrire que la différence des hamiltoniens est simplement l'intégrale de la dérivée par rapport à  $\lambda$  :

$$W \equiv \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) - \mathcal{H}_0(\Gamma(0)) = \int_0^1 \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(\Gamma(\lambda))}{\partial \lambda} d\lambda, \quad (4)$$

où la dernière intégrale signifie implicitement que l'on somme sur le "chemin" complet  $\lambda(t)$ . Plus précisément, cela signifie :

$$W = \int_0^{t_f} \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(\Gamma(t))}{\partial \lambda} dt. \quad (5)$$

Dans la limite quasi-statique, cette quantité ne fluctue plus, et prend la valeur

$$\overline{W} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda. \quad (6)$$

où  $\langle \dots \rangle_\lambda$  désigne la moyenne canonique de poids  $\exp(-\beta\mathcal{H}_\lambda)/Z_\lambda$ . Reste à relier ce résultat à l'énergie libre :

$$\frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} = -kT \frac{\partial \log Z_\lambda}{\partial \lambda} = -kT \frac{1}{Z_\lambda} \int \frac{\partial}{\partial \lambda} e^{-\beta\mathcal{H}_\lambda(\Gamma)} d\Gamma = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda. \quad (7)$$

Revenant à l'équation (6), il vient  $\overline{W} = \int_0^1 \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} d\lambda = \Delta F$ .

(c) Avec  $W = \mathcal{H}_1(\Gamma(0)) - \mathcal{H}_0(\Gamma(0))$ , on a

$$\overline{e^{-\beta W}} = \left\langle e^{-\beta W} \right\rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \int e^{-\beta\mathcal{H}_1} d\Gamma = \frac{Z_1}{Z_0} = e^{-\beta\Delta F}. \quad (8)$$

### 3. La relation de Crooks

(a) Pour le processus inverse, le système passe du point  $\Gamma(t_f)$  au point  $\Gamma(0)$ , et le travail reçu est  $W = \mathcal{H}_0(\Gamma(0)) - \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))$ , d'où :

$$p_B(W) = \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta\mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))} \delta \{W - \mathcal{H}_0(\Gamma(0)) + \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))\} d\Gamma(t_f). \quad (9)$$

(b) Revenons à la définition de  $p_F$  :

$$\begin{aligned} p_F(W) &\equiv \frac{1}{Z_0} \int e^{-\beta\mathcal{H}_0(\Gamma(0))} \delta \{W - \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) + \mathcal{H}_0(\Gamma(0))\} d\Gamma(0) \\ &= \frac{\exp(\beta W)}{Z_0} \int e^{-\beta\mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))} \delta \{W - \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) + \mathcal{H}_0(\Gamma(0))\} d\Gamma(0) \\ &= \exp(\beta W) \frac{Z_1}{Z_0} \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta\mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))} \delta \{W - \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) + \mathcal{H}_0(\Gamma(0))\} d\Gamma(t_f) \\ &= \exp(\beta W) \frac{Z_1}{Z_0} p_B(-W), \end{aligned}$$

où de nouveau un changement de variable (de jacobien 1) a été effectué entre les positions/impulsions à  $t = 0$ , et ces mêmes quantités à  $t = t_f$ . En définitive :

$$\boxed{p_F(W) e^{-\beta W} = e^{-\beta\Delta F} p_B(-W)}. \quad (10)$$

(c) On intègre (10) pour toutes les valeurs possibles de  $W$  :

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_F(W) e^{-\beta W} dW = e^{-\beta\Delta F} \int_{-\infty}^{\infty} p_B(-W) dW = e^{-\beta\Delta F} \int_{-\infty}^{\infty} p_B(W') dW' = e^{-\beta\Delta F}, \quad (11)$$

ce qui redonne bien l'égalité de Jarzynski.

(d) Dans la limite réversible,  $W$  devient une variable certaine (égale à  $\Delta F$  pour le protocole direct, et  $-\Delta F$  pour le protocole inverse). On a alors

$$p_F(W) = \delta(W - \Delta F), \quad p_B(W) = \delta(W + \Delta F). \quad (12)$$

La relation de Crooks est vérifiée.

### 4. Le cas des fluctuations gaussiennes

(a) Avec

$$p_F(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left\{ -\frac{(W - \overline{W})^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (13)$$

on calcule

$$\overline{e^{-\beta W}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \underbrace{-\beta W - \frac{(W - \overline{W})^2}{2\sigma^2}}_{-\beta\overline{W} + \beta^2\sigma^2/2 - \frac{[W - (\overline{W} - \beta\sigma^2)]^2}{(2\sigma^2)}} \right\} dW = \exp \left( -\beta\overline{W} + \frac{\beta^2\sigma^2}{2} \right). \quad (14)$$

L'égalité de Jarzynski permet donc d'écrire

$$\beta\Delta F = \beta\overline{W} - \frac{\beta^2\sigma^2}{2} \quad \text{soit encore} \quad \boxed{\overline{W} = \Delta F + \frac{\beta\sigma^2}{2}}. \quad (15)$$

On trouve donc  $\alpha = 1/2$ , et  $\overline{W} \geq \Delta F$ , comme il se doit.

- (b) On peut considérer  $W_{\text{diss}} \equiv \overline{W} - \Delta F$  comme le travail dissipé, qui quantifie l'irréversibilité de la transformation. Puisque  $W_{\text{diss}} = \beta\sigma^2/2$ , on a montré que le travail dissipé est relié aux fluctuations du travail d'une réalisation à l'autre de l'expérience, via l'écart-type  $\sigma$ . Dans la limite réversible, on a  $\sigma = 0$  (on retrouve ainsi que  $p$  est une distribution de Dirac).

**Remarque :** si  $p_F$  est gaussienne, alors  $p_B$  l'est également. Plus précisément :

$$\begin{aligned} & p_F(W) \text{ gaussienne,} & \text{moyenne } \overline{W}_F = \Delta F + \frac{\beta\sigma^2}{2}, & \text{écart-type } \sigma \\ \Rightarrow & p_B(W) \text{ gaussienne,} & \text{moyenne } \overline{W}_B = -\Delta F + \frac{\beta\sigma^2}{2}, & \text{écart-type } \sigma \\ \Rightarrow & p_B(-W) \text{ gaussienne,} & \text{moyenne } -\overline{W}_B = \Delta F - \frac{\beta\sigma^2}{2}, & \text{écart-type } \sigma \end{aligned}$$

Les tracés de  $p_F(W)$  et  $p_B(-W)$  sont alors symétriques par rapport à la valeur  $W = \Delta F$ , et décalés l'un par rapport à l'autre de  $\beta\sigma^2$ . On notera enfin que dans le cas réversible,  $p_F(W)$  et  $p_B(-W)$  coïncident.

## 5. ... où l'on mesure la longueur de la flèche du temps ...

La distance de Kullback-Leibler en question s'écrit, d'après la relation de Crooks

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_F(W) \log \left[ \frac{p_F(W)}{p_B(-W)} \right] = \int_{-\infty}^{\infty} p_F(W) \beta[W - \Delta F] = \beta(\overline{W} - \Delta F) = \beta W_{\text{diss}}, \quad (16)$$

ce qui établit un lien –remarquable– entre l'irréversibilité d'une part, et la discernabilité des protocoles directs et inverses d'autre part.

## 6. Application à une expérience sur molécule unique

- (a) La relation de Crooks (10) indique que les graphes de  $p_F(W)$  et de  $p_B(-W)$  doivent se croiser précisément en  $W = \Delta F$ . C'est une contrainte forte, bien vérifiée sur les données de la figure de l'énoncé. On lit ainsi  $\Delta F \simeq 110kT$ .
- (b) Le décalage s'explique par le second principe, qui implique  $\overline{W}_F \geq \Delta F$ ,  $\overline{W}_B \geq -\Delta F$ , d'où  $-\overline{W}_B < \overline{W}_F$ . On peut considérer ce décalage comme une autre mesure de la longueur de la flèche du temps.

Les données sont compatibles avec l'ensemble des résultats obtenus. Toutefois, l'hypothèse des fluctuations gaussiennes ne tient pas. Prenons les mesures à  $7 pN s^{-1}$ , qui donnent des distributions *a priori* (très) approximativement gaussiennes. On lit un écart-type  $\beta\sigma$  de l'ordre de 5, ou un peu plus (par exemple, les flèches horizontales représentées sur la Figure 1 sont de longueur 7). Dans ces conditions, les maxima des distributions  $p_F$  et  $p_B$  devraient être séparés de  $(\beta\sigma)^2$ , soit 25, ce qui n'est pas le cas, voir la Figure 1. On peut également noter un étalement ( $\sigma$ ) plus important pour le protocole "rapide" à  $20 pN s^{-1}$ , qui est donc plus irréversible, comme on devait s'y attendre.

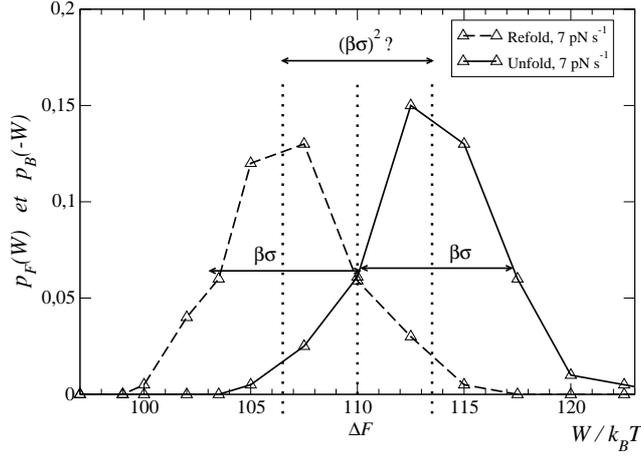


FIG. 1 – Tracés des densités de probabilité  $p_F(W)$  (courbe continue) et  $p_B(-W)$  (en pointillés) pour l'expérience faite à  $7 \text{ pN s}^{-1}$ . La longueur des flèches horizontales a été prise égale à 7.

## II Forme des gouttes

### 1. Relation de Young-Dupré

Les trois interfaces exercent chacune une force tangente à l'interface :

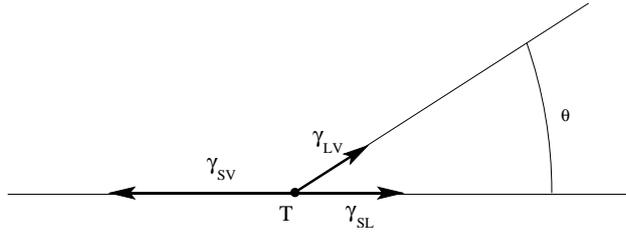


FIG. 2 – Equilibre des forces s'exerçant sur la ligne de contact.

En projetant sur l'axe horizontal, on obtient  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ , soit  $\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV}$ . Le liquide mouille partiellement le substrat si  $|\gamma_{SV} - \gamma_{SL}| < \gamma_{LV}$ .

### 2. Forme macroscopique de la goutte

- Les forces capillaires imposent une surface liquide-vapeur minimale. La goutte prend donc la forme d'une calotte sphérique, telle que l'angle de contact avec le substrat soit  $\theta$ . Dans le cas 2D de l'énoncé, ce serait plutôt un cylindre de section circulaire tronqué parallèlement à son axe.
- On écrit l'équilibre hydrostatique :  $P_i(z) = P_\infty + \rho_i g(\zeta_\infty - z)$ , avec  $i = V$  ou  $L$ .
  - Pour  $\rho_V \ll \rho_L$ , on peut considérer  $P_V = P_\infty$ . La vapeur exerce une force de pression localement normale à l'interface liquide-vapeur. La résultante horizontale ne dépend que de la projection de l'interface sur la verticale. Elle vaut donc  $P_\infty \zeta_\infty \hat{\mathbf{x}}$ . Le liquide à droite de la portion grisée exerce une force dans la direction opposée :

$$-\int_0^{\zeta_\infty} [P_\infty + \rho_L g(\zeta_\infty - z)] dz = -[P_\infty \zeta_\infty + \rho_L g \zeta_\infty^2 / 2] \hat{\mathbf{x}}.$$

La résultante horizontale des forces de pression vaut donc  $-\rho_L g \zeta_\infty^2 / 2 \hat{\mathbf{x}}$ .

- La résultante des forces capillaires sur la portion de la goutte en gris sur la figure 3 s'écrit  $(\gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \hat{\mathbf{x}}$ . D'après la question 1, cette force (par unité de longueur transverse) s'écrit également  $\gamma_{LV}(1 - \cos \theta) \hat{\mathbf{x}}$ .

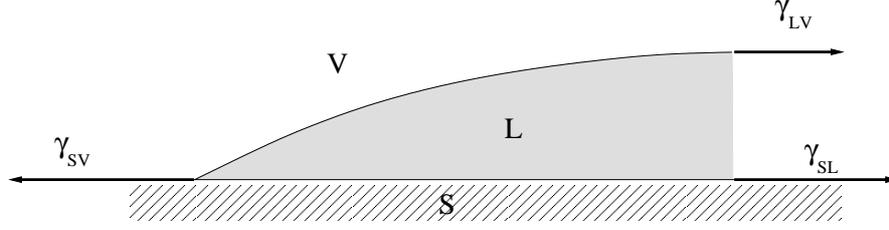


FIG. 3 – Bilan des forces capillaires s'exerçant sur le volume grisé.

iv. La somme des forces étant nulle à l'équilibre, on obtient

$$\zeta_{\infty} = \sqrt{\frac{2\gamma_{LV}(1 - \cos \theta)}{\rho_L g}}. \quad (17)$$

Pour  $\theta \ll 1$ , cette relation devient

$$\zeta_{\infty} \simeq \theta l_c \quad \text{avec} \quad l_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho_L g}} \quad \text{la longueur capillaire.} \quad (18)$$

v. *Application numérique.*  $\theta = 5\pi/180$ , qui est voisin de  $10^{-1}$ .  $\zeta_{\infty} = 230 \mu\text{m}$ . Pour un volume  $V = 10 \text{ cL} = 10^{-4} \text{ m}^3$ , cela correspond à une surface de la flaque de  $0,43 \text{ m}^2$ , soit un rayon de  $R = 0,37 \text{ m}$  pour une flaque circulaire ( $\pi R^2 \zeta_{\infty} \simeq V$ ).

(c) Les forces de pesanteur dominant les forces capillaires pour des tailles plus grandes que  $l_c$ . Pour l'eau,  $l_c = 2,7 \text{ mm}$ .

### 3. Forme du bord de la goutte

(a) Interprétation des différents termes

i.  $G(\zeta) = \int_0^{\zeta} \rho_L g z \, dz = \rho_L g \zeta^2 / 2$ .

ii.  $C = \gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ .

iii.  $ds = \sqrt{(dx)^2 + (d\zeta)^2} \simeq dx \left[ 1 + \frac{1}{2} (d\zeta/dx)^2 \right]$ . Pour un film d'épaisseur constante,  $ds = dx$ .

L'excès de surface vaut donc  $\int_0^{x^M} dx \frac{1}{2} (d\zeta/dx)^2$ , d'où  $K = \gamma_{LV}/2$ .

(b) Profil de la goutte à l'équilibre

i. A  $T_0$ ,  $V$  et  $N$  fixés, le potentiel thermodynamique adapté au problème est  $U - T_0 S$ . A l'équilibre, on a donc  $T = T_0$ , et il faut minimiser l'énergie libre  $F = U - TS$  par rapport au profil  $\zeta(x)$  :  $F$  est une fonctionnelle.

ii. *Remarque* : pour un liquide incompressible, la contrainte sur la conservation du volume total de la goutte et sur la conservation du nombre de particules sont équivalentes. En toute rigueur, il faudrait introduire un multiplicateur de Lagrange pour prendre en compte la conservation du volume dans la minimisation. On peut montrer que ce multiplicateur correspond à la surpression du liquide par rapport à la vapeur au sommet de la goutte ; il s'annule pour les gouttes suffisamment volumineuses, pour lesquelles le sommet est aplati et la surpression nulle.

Par les techniques usuelles de calcul variationnel, on obtient l'équation d'Euler-Lagrange associée :

$$2K \frac{d^2 \zeta}{dx^2} = \rho_L g \zeta - \frac{A}{6\pi \zeta^3}. \quad (19)$$

iii. On multiplie par  $d\zeta/dx$  et on intègre, ce qui donne

$$K \left( \frac{d\zeta}{dx} \right)^2 = \frac{\gamma_{LV}}{2} \left( \frac{a}{\zeta} \right)^2 + G(\zeta) + D, \quad \text{avec} \quad a = \sqrt{\frac{A}{6\pi\gamma_{LV}}} \quad (20)$$

*Remarque* : l'équation (20) traduit l'équilibre des forces s'exerçant sur une portion de la goutte, comme au 2(b)iv, mais cette fois pour une portion dont la partie droite de l'interface liquide-vapeur est inclinée, avec la pente  $d\zeta/dx$ . C'est comme cela qu'on peut déterminer  $D$ . Si on se place à une hauteur suffisamment grande (mais pas trop!) pour que l'on puisse négliger les deux premiers termes du membre de droite de l'équation (20), la pente vaut  $\tan \theta \simeq \theta$ , d'où  $D = \gamma_{LV}\theta^2/2$  comme indiqué à la question 3(b)v. Pour cela, il faut que

$$\gamma_{LV}\theta^2 \gg \rho_L g \zeta^2 \quad \text{et} \quad \theta^2 \gg (a/\zeta)^2.$$

Il faut donc que  $\zeta$  soit grand devant  $a$ , mais pas trop :  $a/\theta \ll \zeta \ll \theta l_c$ ; cela est possible si  $\theta \gg \sqrt{a/l_c}$ .

iv. *Application numérique.* On trouve  $a \simeq 0,3 \text{ nm}$ .  $a$  est une échelle microscopique, ce qui rend la condition précédente réalisable, même pour  $\theta$  petit :  $\sqrt{a/l_c} \simeq 6 \cdot 10^{-6}$  degrés.

v. On doit résoudre

$$\left( \frac{d\zeta}{dx} \right)^2 = \frac{a^2}{\zeta^2} + \theta^2 \quad \Longrightarrow \quad x = \int_0^\zeta \frac{d\zeta'}{\sqrt{a^2\zeta'^{-2} + \theta^2}} = \frac{a}{\theta^2} \int_0^{\zeta\theta/a} \frac{t dt}{\sqrt{1+t^2}}$$

L'intégration conduit à un profil hyperbolique :

$$\zeta^2 = \theta^2 x \left( x + \frac{2a}{\theta^2} \right) \quad \text{ou encore} \quad \zeta = \frac{a}{\theta} \sqrt{\left( 1 + \frac{x\theta^2}{a} \right)^2 - 1}.$$

Pour  $x \rightarrow 0$ , on a  $\zeta \sim \sqrt{2ax}$ .

vi. Loin de la ligne de contact, la pente  $d\zeta/dx$  vaut  $\tan \theta \ll 1$ . Mais le profil s'incurve près de la ligne de contact et la pente augmente (il s'agit-là de l'effet répulsif des interactions de van der Waals qui ont tendance à épaissir les profils). Près de la ligne de contact, on a :

$$\frac{d\zeta}{dx} \simeq \frac{a}{\zeta}, \quad \text{ce qui donne la condition de validité} \quad \zeta \gg a.$$

vii. Le profil s'écarte d'une droite quand le terme  $2a/\theta^2$  devient comparable à  $x$ , soit  $\zeta \simeq a/\theta$ . *Application numérique.* On trouve 160 nm. Même si  $a$  est microscopique, pour des angles suffisamment petits, la déviation se produit à des hauteurs qui pourraient être observées expérimentalement.

viii. L'intégration conduit à un profil parabolique  $\zeta = \sqrt{2ax}$ . Ce profil n'est valable que tant qu'on peut négliger les forces de pesanteur : il s'aplatit ensuite.

### III Propriétés de filtration d'une membrane

1. A l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique du solvant est le même dans les deux compartiments :  $\Delta\mu_s = 0$ . Le soluté ne pouvant pas traverser la membrane, on peut avoir  $\Delta\mu$  non nul. En régime dilué, on a

$$\mu_0^I(T, P^I) - kT c^I = \mu_0^{II}(T, P^{II}) - kT c^{II}, \quad (21)$$

et par ailleurs, la relation de Gibbs-Duhem donne  $d\mu_0 = -s dT + v_s dP$  (notations usuelles). Le solvant est supposé incompressible ( $v_s$  est une constante). Enfin,  $n = c/v_s$ , d'où finalement :

$$P^{II} - P^I = kT \frac{\Delta c}{v_s} = \boxed{\Delta\pi = kT\Delta n}. \quad (22)$$

La relation encadrée sert de définition à  $\Delta\pi$ , la différence de pression osmotique.

2. La formule générale du taux volumique local de création d'entropie donne dans ce cas ( $T$  uniforme, pas de réaction chimique, deux constituants) :

$$\dot{s} = J \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{-\mu}{T} \right) + J_s \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{-\mu_s}{T} \right) \quad (23)$$

3. Les équations de conservation de la matière dans la membrane s'écrivent

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial n_s}{\partial t} + \frac{\partial J_s}{\partial x} = 0. \quad (24)$$

En régime stationnaire, les courants ne dépendent donc pas de  $x$ , ils sont uniformes dans la membrane.

4. En intégrant sur l'épaisseur de la membrane, on a  $\sigma = \int_0^{\Delta x} \dot{s} dx$ . Comme les courants sont uniformes, on obtient ainsi

$$\boxed{T\sigma = -J\Delta\mu - J_s\Delta\mu_s}.$$

5. De même qu'au 1, on a  $\Delta\mu_s = v_s(\Delta P - \Delta\pi)$ .

6. On exprime l'égalité des dérivées croisées de la différentielle  $dG$  :

$$dG = VdP - SdT + \mu_s dN_s + \mu dN \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mu}{\partial P} \Big|_{T, N, N_s} = \frac{\partial V}{\partial N} \Big|_{T, P, N_s} = \frac{\partial \mu}{\partial P} \Big|_{T, c} = \frac{\partial \psi}{\partial P} \Big|_T. \quad (25)$$

De plus,  $V = vN + v_s N_s$ , soit  $v = \frac{\partial V}{\partial N} \Big|_{T, P, N_s}$  (relation d'Euler), ce qui montre le résultat demandé.

7. Pour le soluté on a  $\mu = \Psi(T, P) + kT \ln c$ . En supposant  $v$  indépendant de  $P$ , on obtient :

$$\Delta\mu = v\Delta P + kT \ln \left( \frac{n^{II}}{n^I} \right) \simeq v\Delta P + kT \frac{\Delta n}{\bar{n}} = v\Delta P + \frac{\Delta\pi}{\bar{n}}. \quad (26)$$

8. En remplaçant dans l'expression de  $\sigma$ , on obtient l'expression demandée.

9.  $J_1$  est une densité de courant de volume. Cette quantité est homogène à une vitesse.

10.  $J \simeq \bar{n}u$  et  $J_s \simeq u_s/v_s$ . On a donc  $J_2 \simeq u - u_s$ . Il s'agit de la vitesse relative du soluté par rapport au solvant et donc d'un flux de diffusion par rapport au solvant.

11.  $J_1 \simeq u_s + v\bar{n}u = u_s + cuv/v_s \simeq u_s$  si  $c \ll 1$ .  $J_1$  représente donc en général la vitesse du solvant.

12. En régime linéaire, on a une relation matricielle entre les courants  $J_1$   $J_2$  et les affinités conjuguées  $-\Delta P$  et  $-\Delta\pi$  (ici on peut incorporer  $T$  dans la matrice  $L$  car  $T$  est constant).  $L$  est symétrique d'après les relations de réciprocité d'Onsager (qui reposent sur la réversibilité microscopique des équations du mouvement) et positive (second principe). Ainsi,  $L_{11}$  et  $L_{22}$  sont positifs,  $L_{12} = L_{21}$  et  $L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} \geq 0$ .

13. Par définition,  $\Delta\pi = kT\Delta n$  : il suffit de mettre la même concentration en soluté dans les deux compartiments pour avoir  $\Delta\pi = 0$ . Dans ce cas on a  $J_1 = -L_{11}\Delta P$  et  $L_{11}$  peut être interprété comme une mobilité (il s'agit d'une conductance hydraulique, c'est-à-dire l'inverse d'une résistance). Dans ces conditions, on a  $J_2 = -L_{21}\Delta P$  :  $L_{21}$  mesure la capacité de la membrane à séparer les constituants (ultrafiltration). Puisque  $J_1 = -L_{11}\Delta P = u_s$  et  $J_2 = L_{11}r\Delta P = u - u_s$ , il vient  $\boxed{u/u_s = 1 - r}$ . Si  $r = 1$  on a donc  $u = 0$ , la membrane arrête parfaitement le soluté mais laisse passer le solvant. Si  $1 > r > 0$  la membrane n'est que partiellement sélective. Si  $r = 0$  la membrane est filtrante mais pas ultrafiltrante, c'est-à-dire qu'elle ne sépare pas le soluté du solvant. Si  $r < 0$  le transfert du soluté est plus rapide que celui du solvant (de tels cas semblent exister). Si  $r > 1$  le solvant et le soluté vont en sens inverse (!). Reste à voir si cela est réalisable en pratique...

14.  $J_1 + J_2 = J/\bar{n} + vJ \simeq J/\bar{n}$  car  $1/\bar{n} \gg v$  pour une solution diluée. On a donc  $J/\bar{n} = -(L_{11} + L_{21})\Delta P - (L_{12} + L_{22})\Delta\pi$ .
15. Pour une membrane semi-perméable idéale, on veut que  $J = 0$  quels que soient  $\Delta P$  et  $\Delta\pi$ . Il faut donc  $L_{11} + L_{21} = L_{12} + L_{22} = 0$  c'est à dire  $L_{11} = L_{22} = -L_{12}$ . On a effectivement  $r = 1$  mais on a aussi  $\Delta P = \Delta\pi$  quand  $J_1 = 0$  à l'équilibre. On remarquera que la seule donnée  $J_1 = 0$  conduit à  $\Delta P = r\Delta\pi$  et donc dans ce cas, on ne retrouve pas l'égalité  $\Delta P = \Delta\pi$  de la question 1.
16. En partant des expressions des courants, on a

$$\Delta P = -\frac{J_1 + L_{12}\Delta\pi}{L_{11}}, \quad \frac{J}{\bar{n}} = -(L_{11} + L_{21})\Delta P - (L_{12} + L_{22})\Delta\pi = (1-r)J_1 - \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}}\Delta\pi, \quad (27)$$

d'où

$$\boxed{a = \bar{n}(1-r) \quad \text{et} \quad \omega = \bar{n} \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}} \geq 0}. \quad (28)$$

$\omega$  règle donc la perméabilité du soluté quand le flux volumique global est nul.

17. On peut simplement imposer  $J_1 = 0$  en fixant le volume des deux compartiments (compartiments fermés). On a

$$\frac{dc^I}{dt} = -JA/V^I \quad \text{et} \quad \frac{dc^{II}}{dt} = JA/V^{II}, \quad (29)$$

où  $A$  est la surface de la membrane et  $V^I$  et  $V^{II}$  sont les volumes des deux compartiments. L'équation d'évolution de  $\Delta\pi$  est donc  $d\Delta\pi/dt = -kTA(1/V^I + 1/V^{II})\omega\Delta\pi$ .  $\Delta\pi$  décroît donc exponentiellement avec un temps caractéristique  $\tau = 1/(kTA\omega(1/V^I + 1/V^{II}))$ .

18. On peut mesurer le flux de soluté en utilisant par exemple des marqueurs radioactifs ou les propriétés optiques de la solution si le soluté est chiral. On en déduit  $\omega$  (cf question précédente). Si on fixe  $\Delta\pi = 0$  en mettant une solution de concentration identique dans les deux compartiments, on peut imposer un flux volumique en réglant la différence de pression. Le flux volumique  $J_1$  est aisément mesurable par le niveau de liquide dans les deux compartiments. Alors on a  $J = \bar{n}(1-r)J_1$ . En mesurant le flux de soluté, on obtient ainsi  $r$ .