

4. « HAUTES TEMPÉRATURES », AU-DESSUS DE 1234,93 K

Le *pyromètre optique* — il en existe de plusieurs types — est l'instrument qui permet d'explorer ce domaine, en se fondant sur la loi de Planck du rayonnement du corps noir². On compare $u(T, \nu)$, densité spectrale d'énergie émise à une fréquence ν donnée par le corps dont on veut mesurer la température T , à celle $u(T_F, \nu)$ qu'émet, à la même fréquence, de l'argent, de l'or ou du cuivre en fusion (température connue, T_F , indiquée dans le tableau B.1). La température cherchée est donnée par la relation

$$\frac{u(T, \nu)}{u(T_F, \nu)} = \frac{\exp(h\nu/k_B T_F) - 1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (\text{B.50})$$

(h : constante de Planck ; k_B : constante de Boltzmann).

III. Échelle provisoire des basses températures EPBT-2000

Les techniques d'obtention des très basses températures se sont considérablement améliorées depuis 1990. L'échelle ITS-90 ne suffit plus, et son extension au-dessous de 0,65 K s'est montrée indispensable. Le C.I.P.M. a proposé l'adoption³, « à titre provisoire », d'une échelle dite EPBT-2000 (Échelle Provisoire pour les Basses Températures), qui s'étend de 1 K à 1 mK. Elle s'appuie sur l'équation de la courbe de fusion de l'hélium 3 (cf. figure J.13 du supplément J, p. 675), dont le minimum, à 315,24 mK peut servir de point fixe :

$$p = \sum_{i=-3}^9 a_i T^i. \quad (\text{B.51})$$

La valeur des 13 coefficients est indiquée dans le compte rendu.

Dans ce domaine de température, trois autres points de référence sont définis le long de la courbe de fusion de l'hélium 3 ; ils correspondent aux transitions de phases normale-superfluide A, superfluide A-superfluide B et transition de Néel (para-antiferromagnétique dans la phase solide).

Point fixe	pression (10 ⁵ Pa)	Température (mK)
minimum courbe de fusion	29,3113	315,24
transition normale - A	34,3407	2,444
transition A - B	34,3609	1,896
transition de Néel	34,3934	0,902

TABLEAU B.2 : Température et pression des points de référence de EPBT-2000

2. Voir DGLR, chapitre VI, § III-B.

3. Compte rendu des séances du C.I.P.M., 89^{ème} session, 2000.

SUPPLÉMENT C

Équilibre en présence de forces à longue portée

Le plus souvent, on étudie en thermodynamique des systèmes macroscopiques « à couplage faible » (chapitre 1, § D, p. 7) : les forces qui agissent entre leurs constituants microscopiques sont à courte portée. Ces corps se présentent sous forme homogène (ou sous un petit nombre de phases homogènes). En revanche, si des *forces à longue portée* entrent en jeu, elles induisent dans le système des *inhomogénéités*. La description thermodynamique de telles situations — atmosphère dans le champ de pesanteur, objet astrophysique en autogravitation, conducteur soumis à un champ électrique... — nécessite une étude spécifique.

I. Interactions à longue portée

Les forces à longue portée dont nous cherchons à analyser l'effet peuvent être imposées au système de l'extérieur, mais elles peuvent aussi lui être intrinsèques.

1. FORCES EXTÉRIEURES

Le système considéré est parfois plongé dans un champ de forces immuable, prescrit par l'environnement : le champ de pesanteur terrestre en est l'exemple typique. Les interactions entre particules du système sont par ailleurs supposées à courte portée¹. Dans ces conditions, la force à longue portée agissant sur un élément du système est parfaitement connue ; elle peut dépendre certes de la position de cet élément, mais pas de celle des autres. Cette situation conduit de façon relativement simple à des résultats exacts.

2. FORCES INTÉRIEURES

L'analyse est plus délicate lorsque les interactions des particules du système entre elles sont à longue portée : la force ressentie par l'une d'elles dépend alors de la position de toutes les autres. C'est par exemple le cas dans un objet de *grande masse*.

La situation est analogue pour un corps métallique placé dans un champ électrique ; y sont toutefois à l'œuvre des forces à longue portée tant intérieures qu'extérieures. Le champ électrique agit directement, de l'extérieur, sur les charges du métal ; mais en outre la modification qu'il provoque dans la répartition des électrons induit entre eux des forces d'interaction coulombienne — elles aussi à longue portée.

1. Bien évidemment il y a toujours des interactions gravitationnelles, et donc à longue portée, entre les éléments d'un système. Mais, sauf pour des corps astronomiques, elles sont totalement négligeables.

Lorsqu'il s'agit de forces intérieures à longue portée, il n'existe pas de résultats généraux exacts. Nous utiliserons alors une approximation de type « *champ moyen* ».

Le principe de l'approximation est le suivant. On suppose connues les positions où se situent en moyenne, dans l'état d'équilibre, les particules — au cours de leur mouvement erratique. Pour le calcul des interactions, on fait comme si les particules occupaient sans en bouger ces positions moyennes. On peut ensuite traiter ces interactions comme si le champ de forces que l'on observe en tout point était créé par des sources extérieures — et non par les particules elles-mêmes. On sait alors écrire les conditions d'équilibre et déterminer la répartition des particules. Subsiste une difficulté fondamentale : le champ de forces dépend de la distribution des particules, et la distribution des particules dépend à son tour du champ de forces : il faut donc résoudre le problème de façon « auto-cohérente ».

Notons bien que cette méthode repose sur une *approximation* : on y remplace la *moyenne de l'énergie d'interaction* entre particules (qui contribue à l'énergie thermodynamique du système) par l'énergie d'interaction des particules placées à leurs *positions moyennes*. Ces deux façons de calculer ne donnent pas a priori un résultat identique².

Avant de présenter quelques exemples, nous établissons les conditions d'équilibre d'un système soumis à des forces à longue portée — dues seulement à des sources extérieures.

II. Équilibre thermodynamique dans un champ extérieur

1. CARACTÉRISTIQUES DU CHAMP DE FORCES EXTÉRIEUR

Considérons pour simplifier un échantillon d'un corps pur unique. Les particules qu'il contient sont soumises à un champ de forces à longue portée, créé exclusivement par des *sources extérieures*, qui ne sont en aucune manière affectées par l'état ni par l'évolution éventuelle du corps considéré. Ces sources se comportent donc comme un réservoir purement mécanique, dont la seule caractéristique pertinente est le champ de forces qu'elles font sentir aux particules du système.

Nous poserons les hypothèses suivantes :

- (i) Le champ de forces extérieur est *indépendant du temps* et dérive d'une *énergie potentielle*³ $\Phi(\vec{r})$;
- (ii) La présence du champ ne modifie pas la loi d'interaction entre les particules du système⁴ ;
- (iii) La fonction potentiel $\Phi(\vec{r})$ ne varie de façon appréciable qu'à l'échelle *macroscopique*, c'est-à-dire sur des distances considérablement supérieures à celles qui séparent des particules voisines.

2. Pour plus de détails sur les approximations de champ moyen, voir DGLR, complément III.J.

3. L'énergie potentielle $\Phi(\vec{r})$ est celle d'une particule, non celle d'une mole.

4. Cette hypothèse n'est pas vérifiée lorsqu'on applique par exemple un champ électrique intense à des molécules polarisables : le champ électrique induit dans chaque molécule un moment dipolaire, ce qui donne lieu entre elles à des interactions de type nouveau (dipôle-dipôle).

2. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES LOCALES

L'énergie potentielle varie en général d'un point à l'autre ; il en résulte que le système ne reste pas homogène. Nous sommes amenés à le découper par la pensée en sous-systèmes. Nous les prenons fixes dans l'espace, de volume invariable très petit à l'échelle macroscopique que définissent les variations de $\Phi(\vec{r})$, mais très grand devant les distances interparticulaires. Chacun de ces sous-systèmes présente donc une taille suffisante pour que la *thermodynamique* puisse lui être appliquée, mais le *potentiel extérieur* qu'il ressent est *pratiquement uniforme* dans son volume.

Examinons un sous-système δS particulier, centré au point \vec{r} . Il occupe le volume δV , fixe, et contient à l'équilibre — *en présence du champ extérieur* — le nombre de moles $\delta n(\vec{r})$, à la température $T(\vec{r})$. Nous prendrons T , δV et δn comme variables d'état. L'énergie interne de δS — c'est-à-dire la somme des énergies cinétiques des particules qu'il contient et de leur énergie d'interaction (à courte portée) — est désignée par $\delta U_0(\vec{r})$, et son entropie par $\delta S_0(\vec{r})$:

$$\delta U_0(\vec{r}) = \delta U_0(T(\vec{r}), \delta V, \delta n(\vec{r})), \quad (C.1)$$

$$\delta S_0(\vec{r}) = \delta S_0(T(\vec{r}), \delta V, \delta n(\vec{r})). \quad (C.2)$$

Mais le sous-système δS est en *couplage fort* avec les *sources de champ* ; si l'on veut comparer ses propriétés avec celles des sous-systèmes voisins, qui perçoivent des valeurs différentes de $\Phi(\vec{r})$, il faut calculer, non pas son énergie interne et son entropie propres, mais celles δU et δS de l'ensemble réunissant δS avec les *sources de champ*. Ces dernières pouvant être considérées comme un *système purement mécanique*, d'entropie invariable (chapitre 2, § A, p. 44), leur effet se manifeste uniquement dans l'énergie interne par l'interaction entre les $N_A \delta n$ particules de δS avec les sources de champ. Ainsi

$$\delta U(\vec{r}) = \delta U_0(T(\vec{r}), \delta V, \delta n(\vec{r})) + N_A \delta n(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) \quad (C.3)$$

(N_A est le nombre d'Avogadro) et

$$\delta S(\vec{r}) = \delta S_0(T(\vec{r}), \delta V, \delta n(\vec{r})). \quad (C.4)$$

Compte tenu des variables choisies, il est commode d'introduire l'énergie libre locale $\delta F(\vec{r})$:

$$\delta F(\vec{r}) \triangleq \delta U(\vec{r}) - T(\vec{r}) \delta S(\vec{r}) = \delta F_0(T(\vec{r}), \delta V, \delta n(\vec{r})) + N_A \delta n(\vec{r}) \Phi(\vec{r}), \quad (C.5)$$

où l'on a posé

$$\delta F_0(T(\vec{r}), \delta V, \delta n(\vec{r})) \triangleq \delta U_0(T(\vec{r}), \delta V, \delta n(\vec{r})) - T(\vec{r}) \delta S_0(T(\vec{r}), \delta V, \delta n(\vec{r})). \quad (C.6)$$

L'interprétation de δF_0 demande quelque attention : c'est l'énergie libre propre au sous-système δS , c'est-à-dire l'énergie libre qu'il aurait en l'absence de champ extérieur, s'il contenait dans le volume δV , à la température $T(\vec{r})$, le nombre de moles $\delta n(\vec{r})$; mais ce nombre de moles est précisément *celui que contient δS lorsqu'il agit le champ extérieur*.

3. CONDITIONS D'ÉQUILIBRE

L'énergie et les particules peuvent circuler librement à l'intérieur du système S . En outre, le couplage entre les divers sous-systèmes de S — même associés aux sources de champ — est faible; il en résulte que, à l'équilibre, la température T et le potentiel chimique μ sont uniformes, indépendants de \vec{r} (chapitre 2, § b, p. 40). Or, d'après la formule (C.5),

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial n} \right|_{T, \delta V} = \left. \frac{\partial F_0}{\partial n} \right|_{T, \delta V} + N_A \Phi(\vec{r}). \quad (C.7)$$

Le premier terme,

$$\left. \frac{\partial F_0}{\partial n} \right|_{T, \delta V} \triangleq \mu_0(\vec{r}) \quad (C.8)$$

est le potentiel chimique « propre » ou « intrinsèque » du système δS seul, celui qu'il aurait si l'on ne tenait pas compte du champ extérieur, mais si l'on prenait les mêmes valeurs des variables T et $\delta n(\vec{r})$ (voir, ci-dessus, le commentaire sur δF_0).

Les conditions d'équilibre s'écrivent donc

$$T(\vec{r}) = T \quad \text{indépendant de } \vec{r}, \quad (C.9)$$

$$\mu_0(\vec{r}) + N_A \Phi(\vec{r}) = \mu \quad \text{indépendant de } \vec{r}. \quad (C.10)$$

Le potentiel chimique intrinsèque μ_0 , grandeur intensive, est fonction des variables intensives que sont la température T et la densité volumique du nombre de moles

$$\tilde{\nu}(\vec{r}) \triangleq \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta V}. \quad (C.11)$$

Si l'on connaît cette fonction $\mu_0(T, \tilde{\nu})$, la condition d'équilibre (C.10) permet de déterminer la distribution $\tilde{\nu}(\vec{r})$ des particules soumises au potentiel $\Phi(\vec{r})$. L'équation à résoudre pour trouver $\tilde{\nu}(\vec{r})$ prend la forme

$$\mu_0(T, \tilde{\nu}(\vec{r})) + N_A \Phi(\vec{r}) = \mu \quad \text{indépendant de } \vec{r}. \quad (C.12)$$

Cette condition d'équilibre s'interprète qualitativement de façon très simple. Considérons en effet deux sous-systèmes contigus δS_1 et δS_2 , et supposons, pour fixer les idées, que

$$\Phi(\vec{r}_1) > \Phi(\vec{r}_2). \quad (1)$$

La force qu'exerce le champ sur les particules — l'opposé de $\vec{\text{grad}} \Phi$ — les pousse de δS_1 vers δS_2 (sens des potentiels décroissants). La condition d'équilibre (C.10) nécessite dans ce cas que

$$\mu_0(\vec{r}_1) < \mu_0(\vec{r}_2). \quad (2)$$

La diffusion aléatoire amène donc les particules à migrer de δS_2 vers δS_1 (sens des potentiels chimiques décroissants). L'équilibre résulte de la compensation entre ces deux effets antagonistes.

Les conditions d'équilibre ont été écrites pour un corps pur unique. Si le système comporte plusieurs types de particules, chacun d'eux donne lieu à une relation d'équilibre analogue à (C.10).

III. Exemples d'application

Nous nous proposons maintenant de mettre en œuvre les notions et résultats du paragraphe précédent dans des situations concrètes. Dans le premier exemple, les forces intérieures resteront à courte portée. Dans les deux suivants, s'introduisent des forces intérieures à longue portée; nous les traiterons dans l'approximation de champ moyen (voir § I.2 ci-dessus).

1. FLUIDE DANS UN CHAMP EXTÉRIEUR

De façon générale, pour décrire un fluide pur, il est commode de choisir pour variables d'état la température T , la pression p et le nombre de moles n . Le potentiel chimique intrinsèque ne dépend alors que des deux premières (chapitre 4, § 3, p. 136) :

$$\mu_0 = \mu_0(T, p). \quad (C.13)$$

En présence d'un champ de forces extérieur dérivant du potentiel $\Phi(\vec{r})$, la température T est uniforme à l'équilibre (condition (C.9)); c'est donc la pression qui s'adapte pour satisfaire à la condition (C.10) :

$$\mu_0(T, p(\vec{r})) + N_A \Phi(\vec{r}) = \mu \quad \text{indépendant de } \vec{r}. \quad (C.14)$$

Cette équation permet en principe de déterminer $p(\vec{r})$ lorsqu'on connaît $\Phi(\vec{r})$ et l'expression de $\mu_0(T, p)$.

Il n'est en fait pas indispensable de connaître explicitement le potentiel chimique intrinsèque; l'équation d'état du fluide suffit. On sait en effet (chapitre 4, formule (II.37), p. 141) que

$$\left. \frac{\partial \mu_0}{\partial p} \right|_{T, n} = \frac{V}{n}, \quad (C.15)$$

et V/n est l'inverse de la densité volumique $\tilde{\nu}$ de moles. En prenant le gradient de l'équation (C.14), on met la condition d'équilibre sous la forme

$$\frac{1}{\tilde{\nu}(\vec{r})} \vec{\nabla} p(\vec{r}) + N_A \vec{\nabla} \Phi(\vec{r}) = 0. \quad (C.16)$$

Associée à l'équation d'état du fluide, cette relation permet de déterminer le champ de pression $p(\vec{r})$ et la répartition molaire $\tilde{\nu}(\vec{r})$ qui lui est associée.

L'équation (C.16) n'est autre que la condition d'équilibre mécanique du fluide en présence d'un champ de forces extérieur. Le volume élémentaire δV situé au point \vec{r} , qui contient $\tilde{\nu}(\vec{r})\delta V$ moles, est en équilibre sous l'action de deux forces opposées. La première provient de l'inhomogénéité de pression; sa résultante s'écrit $(-\delta V \vec{\nabla} p(\vec{r}))$. La seconde est due directement au champ extérieur, et a pour expression $(-\delta V \tilde{\nu}(\vec{r}) N_A \vec{\nabla} \Phi(\vec{r}))$.

Pour concrétiser le propos, nous envisageons un gaz parfait dans le champ de pesanteur (d'accélération g). On connaît alors explicitement l'équation d'état :

$$p = \tilde{\nu} RT, \quad (C.17)$$

ainsi que l'énergie potentielle d'une particule de masse m , située à l'altitude z :

$$\Phi(x, y, z) = mgz. \quad (\text{C.18})$$

La condition d'équilibre (C.16) devient dans ce cas

$$\frac{RT}{p} \frac{dp}{dz} + Mg = 0, \quad (\text{C.19})$$

où s'est introduite la masse molaire du gaz

$$M \cong N_A m. \quad (\text{C.20})$$

Cette équation différentielle s'intègre facilement :

$$p(z) = p(0) \exp -\frac{Mgz}{RT}. \quad (\text{C.21})$$

La densité volumique, qui se déduit de $p(z)$ grâce à l'équation d'état, suit une loi semblable :

$$\tilde{\nu}(z) = \tilde{\nu}(0) \exp -\frac{Mgz}{RT}. \quad (\text{C.22})$$

Ces formules sont connues comme « lois du nivellement barométrique » pour une atmosphère isotherme.

La masse molaire de l'air — qui résulte d'une moyenne — peut être prise égale à 29g. La hauteur caractéristique de variation de la pression vaut donc, pour une température de 300K,

$$\frac{RT}{Mg} \simeq 8000 \text{ m}.$$

Ainsi, si l'atmosphère était isotherme, la pression serait e fois plus petite à une altitude de 8000 m qu'au niveau de la mer. En réalité, l'atmosphère n'est ni en équilibre, ni isotherme ; le résultat précédent donne cependant l'ordre de grandeur correct des variations de pression avec l'altitude. L'effet reste le plus souvent négligeable pour des gaz contenus dans des récipients dont la hauteur se mesure en mètres, voire en dizaines de mètres : dans l'air à la température ordinaire, la diminution relative de pression — ou de densité — dépasse à peine un pour mille sur une hauteur de 10 mètres.

2. ÉQUILIBRE ÉLECTRIQUE D'UN CONDUCTEUR MÉTALLIQUE

a. Position du problème et méthode de résolution

La structure d'un métal peut être schématisée comme suit : un réseau d'ions positifs fixes (noyaux atomiques entourés des électrons des couches profondes) est baigné par un gaz d'électrons de conduction, pratiquement libres. En l'absence de champ extérieur, la densité volumique de charge est nulle à l'intérieur du métal : dans tout volume δV infiniment petit à l'échelle macroscopique, la charge des électrons de conduction compense celle des ions. En conséquence, le champ électrique est partout nul (à l'échelle macroscopique). Les électrons sont répartis uniformément dans le métal, avec une densité volumique de moles $\tilde{\nu}_0$.

Soumettons maintenant ce métal à un champ électrique extérieur indépendant du temps, créé par des charges fixes — distinctes de celles du métal — dont la densité volumique est notée $\rho_{ex}(\vec{r})$. Ce champ extérieur dérive du potentiel électrostatique $\varphi_{ex}(\vec{r})$. Sous son influence, les électrons de conduction se redistribuent selon une nouvelle densité volumique $\tilde{\nu}(\vec{r})$ qui ne compense plus localement les charges ioniques fixes : il apparaît dans le métal une densité volumique de charge induite ρ_{ind}

$$\rho_{ind}(\vec{r}) = -N_A e (\tilde{\nu}(\vec{r}) - \tilde{\nu}_0) \quad (\text{C.23})$$

($-e$ est la charge de l'électron). Les charges induites créent à leur tour un champ électrique — dérivant du potentiel $\varphi_{ind}(\vec{r})$. Le potentiel qui règne à l'équilibre, en chaque point de l'espace, est la superposition

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_{ex}(\vec{r}) + \varphi_{ind}(\vec{r}) \quad (\text{C.24})$$

des deux contributions précédentes. Il vérifie l'équation de Poisson

$$\Delta\varphi + \frac{1}{\epsilon_0}(\rho_{ind} + \rho_{ex}) = 0. \quad (\text{C.25})$$

Maintenant, outre le champ électrique créé par les charges extérieures, chaque électron ressent celui que créent les charges induites : c'est donc le potentiel électrostatique $\varphi(\vec{r})$ qui lui est appliqué. La condition d'équilibre (C.12) s'écrit alors

$$\mu_0(T, \tilde{\nu}(\vec{r})) - N_A e \varphi(\vec{r}) = \mu \quad \text{indépendant de } \vec{r}, \quad (\text{C.26})$$

où $\mu_0(T, \tilde{\nu})$ est le potentiel chimique d'un gaz d'électrons, de densité volumique de moles $\tilde{\nu}$ et température T , mais défini en absence de charges extérieures, c'est-à-dire pour un métal localement neutre.

Il faut donc résoudre un système d'équations couplées. Le potentiel électrostatique $\varphi(\vec{r})$ et la densité $\tilde{\nu}(\vec{r})$ doivent vérifier à la fois la condition d'équilibre (C.26) et l'équation de Poisson (C.25), ρ_{ind} étant reliée à $\tilde{\nu}(\vec{r})$ par la l'égalité (C.23). Pour leur part, les fonctions $\rho_{ex}(\vec{r})$ et $\mu_0(T, \tilde{\nu})$ sont supposées connues.

En pratique, la différence $(\tilde{\nu}(\vec{r}) - \tilde{\nu}_0)$ s'avère beaucoup plus petite que $\tilde{\nu}_0$. On peut alors développer $\mu_0(T, \tilde{\nu})$ au premier ordre en $(\tilde{\nu}(\vec{r}) - \tilde{\nu}_0)$:

$$\mu_0(T, \tilde{\nu}) = \mu_0(T, \tilde{\nu}_0) + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \left. \frac{\partial \mu_0}{\partial \tilde{\nu}_0} \right|_T \quad (\text{C.27})$$

(($\partial \mu_0 / \partial \tilde{\nu}_0$)_T désigne la dérivée de μ_0 par rapport à $\tilde{\nu}$, prise en $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$). Compte tenu de (C.23), la condition (C.26) donne alors le potentiel total $\varphi(\vec{r})$, qui dépend de ρ_{ind} de façon linéaire :

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0 - \frac{1}{(N_A e)^2} \left. \frac{\partial \mu_0}{\partial \tilde{\nu}_0} \right|_T \rho_{ind}(\vec{r}), \quad (\text{C.28})$$

où

$$\varphi_0 \cong \frac{\mu_0(T, \tilde{\nu}_0) - \mu}{N_A e} \quad (\text{C.29})$$

est indépendant de \vec{r} . Reportons cette expression dans l'équation de Poisson :

$$\Delta \rho_{ind} - \frac{1}{\ell_0^2} (\rho_{ind} + \rho_{ex}) = 0. \quad (C.30)$$

avec

$$\ell_0 \equiv \frac{1}{N_A e} \left(\epsilon_0 \frac{\partial \mu_0}{\partial \tilde{\nu}_0} \right)_T^{1/2}; \quad (C.31)$$

on obtient une équation différentielle qui permet de déterminer ρ_{ind} à partir de ρ_{ex} (et des conditions aux limites correspondant à la situation envisagée).

b. Longueur d'écran

Il est facile de vérifier que ℓ_0 a les dimensions d'une longueur. C'est même la seule longueur caractéristique du problème — à l'exception de celles qui mesurent l'échantillon dans son ensemble. On s'attend donc à ce que la variation de $\rho_{ind}(\vec{r})$ — et donc celle de $\varphi(\vec{r})$ — soit régie par ℓ_0 , que l'on appelle la « longueur d'écran ».

Introduisons par exemple à l'intérieur d'un métal une impureté fixe, qui apporte un excès de charge q_0 au point O où elle est située; en l'occurrence,

$$\rho_{ex}(\vec{r}) = q_0 \delta(\vec{r}). \quad (C.32)$$

On trouve alors que la densité de charge induite — solution de l'équation (C.30) — a pour expression (voir DGLR, complément III-H)

$$\rho_{ind}(\vec{r}) = -\frac{q_0}{4\pi\ell_0^2} \frac{\exp(-r/\ell_0)}{r}, \quad (C.33)$$

et le potentiel électrostatique

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{q_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp(-r/\ell_0)}{r}. \quad (C.34)$$

Ainsi, les électrons du métal se répartissent autour de l'impureté de façon à faire « écran » autour d'elle : les électrons qui se trouvent à une distance de O égale à quelques ℓ_0 ne sont pas perturbés par la charge supplémentaire.

Si la (ou les) charge q_0 est implantée en dehors de l'échantillon métallique, les électrons se répartissent aussi de façon à l'« écranter » au mieux, c'est-à-dire à circonscrire la modification du potentiel et de la distribution électronique que cette charge crée dans le métal : ne pouvant sortir du métal, les électrons se redistribuent au voisinage de la surface sur une épaisseur ℓ_0 dans la région située en regard de la charge extérieure. À l'intérieur du métal, à une distance de quelques ℓ_0 de la surface, la présence de q_0 ne se fait plus sentir et le champ électrique s'annule⁵.

5. On aboutit à une conclusion similaire quand on étudie un *conducteur chargé*. La charge globale, non nulle, qu'il porte est à proprement parler « extérieure » — puisqu'on l'a introduite de l'extérieur. Pourtant, elle est libre elle aussi de se déplacer dans le conducteur et doit être traitée sur le même plan que les charges induites. La densité volumique totale ρ de charges est alors solution de l'équation différentielle

$$\Delta \rho - \frac{\rho}{\ell_0^2} = 0,$$

qui remplace (C.30).

c. Ordres de grandeur

Les électrons d'un métal se comportent, à une bonne approximation, comme des particules libres et indépendantes. Ils ne suivent cependant pas les lois usuelles des gaz parfaits, car les effets quantiques y sont prépondérants. On montre (voir DGLR, complément VI-A) que leur potentiel chimique est pratiquement indépendant de la température et s'écrit, pour une mole,

$$\mu_0 = \frac{N_A \hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 N_A \tilde{\nu}_0)^{2/3}, \quad (C.35)$$

m_e désignant la masse d'un électron.

La longueur d'écran (formule (C.31)), appelée dans ce cas « longueur de Thomas-Fermi », en découle :

$$\ell_0^{TF} = (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{\epsilon_0 \hbar^2}{3m_e e^2} (N_A \tilde{\nu}_0)^{-1/3} \right)^{1/2}. \quad (C.36)$$

Pour tous les métaux, le produit $N_A \tilde{\nu}_0$ est de l'ordre de 10^{28} m^{-3} . La longueur de Thomas-Fermi qui en résulte est extrêmement faible (de l'ordre de 0,6 Å pour le cuivre), si faible qu'elle est même inférieure à la distance moyenne entre électrons (de l'ordre de quelques angströms); ceci met en défaut l'hypothèse (iii) posée au § II.1 sur la variation du potentiel. On ne peut plus parler de densité volumique de charge à cette échelle; le modèle que nous avons utilisé ne peut donc donner qu'une *idée qualitative du phénomène d'écrantage dans les métaux*⁶.

La conclusion, même si elle demeure qualitative, n'en indique pas moins que l'influence de la charge extérieure n'est ressentie que sur une distance très courte — quelques angströms tout au plus. On comprend ainsi pourquoi, en électrostatique, la charge non compensée d'un conducteur se situe « à sa surface »⁷ : elle se répartit en réalité sur une profondeur de l'ordre de la longueur d'écran, négligeable à l'échelle macroscopique.

3. ÉQUILIBRE D'UNE SOLUTION IONIQUE

Étudions pour finir une solution ionique soumise à un champ électrique. Nous n'envisageons que des solutions d'*électrolytes forts*, qui se dissocient totalement en ions lors de leur dissolution. Le champ électrique extérieur peut être créé par des électrodes plongées dans la solution.

6. La situation peut être différente dans les semi-conducteurs. En effet, lorsque la densité des porteurs de charge libres n'est pas trop grande, ceux-ci se comportent comme un gaz parfait classique (DGLR, complément VI-A) : les longueurs d'écran sont alors considérablement accrues; elles peuvent atteindre des valeurs de l'ordre du micron.

7. La démonstration qu'on en donne généralement dans les cours d'électrostatique repose sur des arguments purement mécaniques, ignorant les effets de l'agitation thermique. Appliqué aux molécules de l'atmosphère, un raisonnement de ce type conclurait que, entraînées par le champ de pesanteur, elles se trouvent toutes au niveau du sol, et non distribuées sur quelques kilomètres (voir p. 572).

a. Établissement des équations

Du point de vue électrique, une solution d'électrolyte fort se comporte de façon semblable à un conducteur métallique (voir paragraphe 2 précédent). La différence essentielle vient de ce qu'il existe cette fois plusieurs types de particules chargées mobiles (au moins deux).

Nous noterons q_a — multiple entier positif ou négatif de la charge élémentaire e — la charge d'un ion de type a , et $\tilde{\nu}_a(\vec{r})$ la densité volumique de moles correspondante. En l'absence de champ extérieur, la répartition des ions est uniforme ($\tilde{\nu}_a(\vec{r}) = \tilde{\nu}_a^0$), et la solution est neutre :

$$\sum_a \tilde{\nu}_a^0 q_a = 0. \quad (C.37)$$

Sous l'action d'un champ électrique appliqué de l'extérieur, les divers ions se déplacent et se redistribuent : dans la solution apparaît une densité volumique de charge

$$\rho_{ind}(\vec{r}) = \sum_a N_A q_a \tilde{\nu}_a(\vec{r}). \quad (C.38)$$

Celle-ci crée à son tour un champ électrique, qui se superpose au précédent. Les ions sont donc soumis au potentiel électrique $\varphi(\vec{r})$ créé par les charges extérieures et les charges induites. Ce potentiel vérifie l'équation de Poisson

$$\Delta\varphi(\vec{r}) + \frac{1}{\epsilon}(\rho_{ind}(\vec{r}) + \rho_{ex}(\vec{r})) = 0. \quad (C.39)$$

On tient compte ici, phénoménologiquement, de la polarisabilité du solvant en introduisant sa constante diélectrique ϵ .

À cette équation il convient d'adjoindre les conditions d'équilibre thermodynamique : température uniforme et potentiel chimique uniforme pour chaque type d'ions, soit

$$\mu_a^0(T, \{\tilde{\nu}_b(\vec{r})\}) + q_a N_A \varphi(\vec{r}) = \mu_a \quad \text{indépendant de } \vec{r} \text{ pour chaque } a. \quad (C.40)$$

On a noté $\mu_a^0(T, \{\tilde{\nu}_b\})$ le potentiel chimique intrinsèque des ions de type a dans la solution. C'est le potentiel chimique qu'auraient les ions de type a en l'absence de champ extérieur, dans une solution dont la température serait T et les densités volumiques $\{\tilde{\nu}_b\}$.

L'ensemble des équations (C.38), (C.39) et (C.40) forme un système complet qui permet en principe, pour les conditions aux limites qu'imposent les conducteurs qui créent le champ, de déterminer le potentiel $\varphi(\vec{r})$ et l'ensemble des $\tilde{\nu}_a(\vec{r})$.

b. Solutions diluées

Il est possible d'explicitier les résultats si la solution est suffisamment diluée : on connaît alors l'expression des potentiels chimiques intrinsèques⁸ (chapitre 8, formules (I.83) et (I.84), p 377). Si l'on suppose en outre que les densités volumiques de charge s'écartent peu de celles de la solution homogène, on trouve, comme pour les métaux

8. Nous nous limitons ici aux termes prépondérants, et négligeons les corrections en puissance 1/2 de la concentration étudiées au complément 8.B.

(formule (C.28)), que le potentiel $\varphi(\vec{r})$ et la densité de charge induite ρ_{ind} sont reliées de façon linéaire :

$$\varphi(\vec{r}) N_A^2 \sum_a q_a^2 \tilde{\nu}_a^0 + RT \rho_{ind}(\vec{r}) = cte \quad (\text{indépendant de } \vec{r}). \quad (C.41)$$

L'équation de Poisson (C.39) porte maintenant sur la fonction inconnue $\rho_{ind}(\vec{r})$:

$$\Delta\rho_{ind}(\vec{r}) - \frac{1}{\ell_{DH}^2}(\rho_{ind}(\vec{r}) + \rho_{ex}(\vec{r})) = 0. \quad (C.42)$$

La longueur caractéristique qui apparaît ici,

$$\ell_{DH} \equiv \left(\frac{1}{N_A^2 \sum_a q_a^2 \tilde{\nu}_a^0} \right)^{1/2}, \quad (C.43)$$

est appelée « longueur de Debye-Hückel ».

À l'ordre le plus bas en concentrations, la fonction $\mu_a^0(T, p, \{\tilde{\nu}_b\})$ se présente sous la forme simple

$$\mu_a^0 = \Psi_a(T, p) + RT \ln c_a; \quad (1)$$

c_a désigne la concentration molaire en ions a , c'est-à-dire le nombre de moles d'ions a divisé par le nombre de moles de solvant — dont nous notons $\tilde{\nu}_s(\vec{r})$ la densité volumique au point \vec{r} :

$$c_a(\vec{r}) = \frac{\tilde{\nu}_a(\vec{r})}{\tilde{\nu}_s(\vec{r})}. \quad (2)$$

On note que, à cette approximation, μ_a^0 ne fait intervenir que la concentration des ions a eux-mêmes. La solution étant diluée et les écarts à la solution homogène supposés faibles, $\tilde{\nu}_s$ peut être remplacée par sa valeur en absence de champ extérieur, $\tilde{\nu}_s^0$:

$$c_a(\vec{r}) \simeq \frac{\tilde{\nu}_a(\vec{r})}{\tilde{\nu}_s^0}. \quad (3)$$

En développant $\ln \tilde{\nu}_a$ au voisinage de $\tilde{\nu}_a^0$, on explicite l'égalité (1) comme suit :

$$\mu_a^0 \simeq \Psi_a(T, p) + RT \ln \frac{\tilde{\nu}_a^0}{\tilde{\nu}_s^0} + RT \frac{\tilde{\nu}_a(\vec{r}) - \tilde{\nu}_a^0}{\tilde{\nu}_a^0}, \quad (4)$$

ou encore, pour alléger l'écriture,

$$\mu_a^0(\vec{r}) \simeq K + RT \frac{\tilde{\nu}_a(\vec{r})}{\tilde{\nu}_a^0}, \quad (5)$$

le terme K dépendant a priori de T , p , $\tilde{\nu}_a^0$ et $\tilde{\nu}_s^0$, mais pas de \vec{r} .

La condition d'équilibre (C.40), portant sur les potentiels chimiques, s'écrit alors

$$N_A q_a \varphi(\vec{r}) + RT \frac{\tilde{\nu}_a(\vec{r})}{\tilde{\nu}_a^0} = cte, \quad \text{indépendant de } \vec{r}. \quad (6)$$

Multiplions les deux membres de cette égalité par $q_a \tilde{\nu}_a^0$ et sommons sur tous les types d'ions ; compte tenu de (C.38), il vient

$$N_A \varphi(\vec{r}) \sum_a q_a^2 \tilde{\nu}_a^0 + \frac{RT}{N_A} \rho_{ind}(\vec{r}) = cte, \quad \text{indépendant de } \vec{r}, \quad (7)$$

qui n'est autre que (C.41). Appliquons l'opérateur Laplacien aux deux membres ; en utilisant l'équation de Poisson (C.39) on aboutit au résultat (C.42) :

$$\frac{RT}{N_A} \Delta \rho_{ind}(\vec{r}) - N_A \left(\sum_a q_a^2 \bar{v}_a^0 \right) \frac{1}{\epsilon} (\rho_{ind}(\vec{r}) + \rho_{ex}(\vec{r})) = 0. \quad (8)$$

Rappelons que le calcul est fondé sur une approximation de champ moyen. De plus, il n'est quantitativement valable que si le point (iii) du paragraphe II. 1 est vérifié, c'est-à-dire si la longueur de Debye-Hückel ℓ_{DH} est effectivement supérieure à la distance moyenne entre deux ions. Cette condition n'est vérifiée que pour les solutions très diluées.

c. Application : répartition de potentiel entre deux électrodes

Pour concrétiser le résultat précédent, évaluons le potentiel électrostatique qui règne dans une solution diluée d'électrolyte fort lorsqu'on y plonge deux plaques planes portées à des potentiels différents.

Ce problème est unidimensionnel : ρ_{ind} et φ ne dépendent que d'une variable (x sur la figure C.1). Plaçons l'origine des coordonnées à mi-distance entre les électrodes. La première, en $x = -L_0/2$, est portée au potentiel $-V_0/2$ et la seconde, en $x = L_0/2$, au potentiel $+V_0/2$. On trouve alors

$$\varphi(x) = \frac{V_0}{2 \operatorname{sh}(L_0/2\ell_{DH})} \operatorname{sh} \frac{x}{\ell_{DH}}, \quad -\frac{L_0}{2} \leq x \leq \frac{L_0}{2}. \quad (C.44)$$

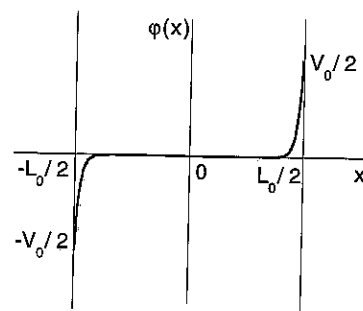


FIGURE C.1
Potentiel électrique entre deux électrodes
($L_0 = 50\ell_{DH}$).

L'équation satisfaite par $\rho_{ind}(x)$ (voir formule (C.42)),

$$\frac{d^2 \rho_{ind}(x)}{dx^2} = \frac{1}{\ell_{DH}^2} \rho_{ind}(x), \quad (1)$$

s'intègre facilement. On trouve

$$\rho_{ind}(x) = A \exp \frac{x}{\ell_{DH}} + B \exp \frac{-x}{\ell_{DH}}. \quad (2)$$

La neutralité globale de la solution se traduit par

$$\int_{-L_0/2}^{L_0/2} \rho_{ind}(x) dx = 0, \quad (3)$$

ce qui impose $A = -B$ et donc

$$\rho_{ind}(x) = 2A \operatorname{sh} \frac{x}{\ell_{DH}}. \quad (4)$$

Une expression similaire vaut pour $\varphi(x)$, d'après (C.41). En ajustant la constante d'intégration de façon à donner au potentiel ses valeurs en $x = \pm L_0/2$ (conditions aux limites), on obtient le résultat (C.44).

Le potentiel $\varphi(x)$ est représenté sur la figure C.1. Dans la situation usuelle où $\ell_{DH} \ll L_0$, la variation du potentiel se fait au voisinage immédiat (quelques ℓ_{DH}) des électrodes. Dans la plus grande partie de la solution, φ reste à peu près nul. La solution est donc pratiquement neutre et homogène, *sauf près des électrodes*.