# Examen

Durée : 3h ; documents et calculatrices interdits

Barème indicatif : I sur 5 points, II sur 8 points et III sur 7 points

## I Théorie de l'information : codage optimal et entropie

1. La norme ASCII permet de coder 256 caractères (lettres, chiffres, accents, ponctuation...).
   (a) Quelle est la place (taille en bits) occupée sur un disque dur d'ordinateur par un fichier (non comprimé) constitué d'une séquence de $N$ de ces caractères ?

   On utilise un algorithme de compression ordinaire (gzip, zip, rar...) supposé efficace (i.e. quasi-optimal). Quelle est la taille du fichier comprimé dans les cas où la séquence est constituée d'une succession de $N$ caractères

   (b) tirés au hasard uniformément parmi les 256 possibles ?

   (c) tirés au hasard uniformément parmi un sous-ensemble de 128 caractères ?

   (d) 'A'ou 'B' équiprobables ?

   (e) 'A'ou 'B' où un caractère a une occurrence 7 fois supérieure à l'autre ? On donne $\log_2 7 \simeq 2.8$

2. On associe un jeu de probabilités $\{p_i\}_{1\leq i\leq N}$ à un ensemble de symboles. Chaque symbole est codé par un mot code $w_i$ écrit en binaire, dont la longueur en bits est notée $\ell(w_i)$. On impose au code d'être instantané (aucun mot code n'est le préfixe d'un autre). En s'aidant d'une représentation en arbre binaire où aucun mot code ne doit être l'ancêtre d'un autre, montrer que

$$\sum_{i=1}^{N} 2^{-\ell(w_i)} \leq 1 \qquad \text{(inégalité de Kraft)} \tag{1}$$

   On pourra faire intervenir dans le raisonnement $\ell_{\max}$, la plus grande des longueurs des mots codes. Comment se généralise le résultat précédent dans le cas où l'on code non plus en base 2, mais en base 5 comme les Mayas ?

3. (a) Donner l'expression de la longueur moyenne d'un mot code (notée $\langle\ell\rangle$).

   (b) Soit $\{q_i\}_{1\leq i\leq N}$ un jeu de probabilités quelconque. Que peut-on dire du signe de $\sum_i p_i \log(p_i/q_i)$ ?

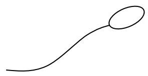
   (c) On définit alors $q_i = 2^{-\ell(w_i)}/z$ où $z$ est un facteur de normalisation. En invoquant l'inégalité de Kraft, donner la meilleure borne inférieure pour la longueur moyenne $\langle\ell\rangle$. Quel est le lien avec l'entropie ?

   (d) Dans quel cas cette borne inférieure est-elle atteinte ? Quelle est la valeur correspondante de $z$ ?

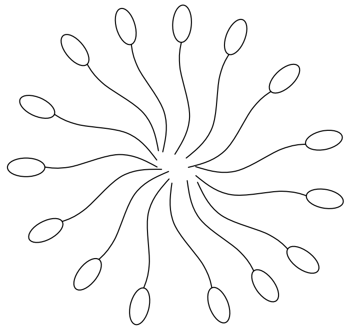
4. En minimisant la longueur moyenne $\langle\ell\rangle$ sous la contrainte fournie par l'inégalité de Kraft, retrouver le résultat de la question précédente. On considérera ici $\ell_i \equiv \ell(w_i)$ comme une variable continue. Il est par ailleurs sous-entendu que les $p_i$ sont fixés et que la minimisation porte sur la longueur des mots codes.

## II Modèle de Ruckenstein et Nagarajan pour les micelles

Une molécule amphiphile est constituée d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe. Mélangées à de l'eau, de telles molécules peuvent se trouver soit sous forme de molécules dispersées (figure A), soit sous forme de micelle (figure B). On cherche à décrire la distribution des molécules.



A



B

On appelle taille d'une micelle le nombre de molécules amphiphiles qu'elle contient. On considère le système comme une solution idéale de $N_\mathrm{S}$ molécules d'eau, $N_\mathrm{A}$ molécules amphiphiles dispersées, et $N_g$ micelles de taille $g$ ($g \geq 2$). Leurs potentiels chimiques respectifs s'écrivent alors :

$$\mu_\mathrm{S} = \mu_\mathrm{S}^0 + kT \ln \frac{N_\mathrm{S}}{D} \tag{2}$$

$$\mu_\mathrm{A} = \mu_\mathrm{A}^0 + kT \ln \frac{N_\mathrm{A}}{D} \tag{3}$$

$$\mu_\mathrm{g} = g\mu_\mathrm{B}^0 + \nu(g) + kT \ln \frac{N_g}{D} \tag{4}$$

où $\mu_\mathrm{S}^0$, $\mu_\mathrm{A}^0$ et $\mu_\mathrm{B}^0$ sont des constantes, $k$ est la constante de Boltzmann, $T$ la température absolue, et

$$D = N_\mathrm{S} + N_\mathrm{A} + \sum_{g=2}^{+\infty} N_g. \tag{5}$$

Dans une micelle, la taille $g$ gouverne le degré de compaction des amphiphiles et affecte les interactions répulsives entre têtes hydrophiles, ainsi que la fraction de queues hydrocarbonées exposées, au niveau de la surface de la micelle, au solvant aqueux. Dans l'expression (4), la contribution $\nu(g)$ est la signature de ces effets.

La solution est maintenue à température et pression constante, et le nombre **total** $N$ de molécules amphiphiles (dispersées et en micelle) est fixé.

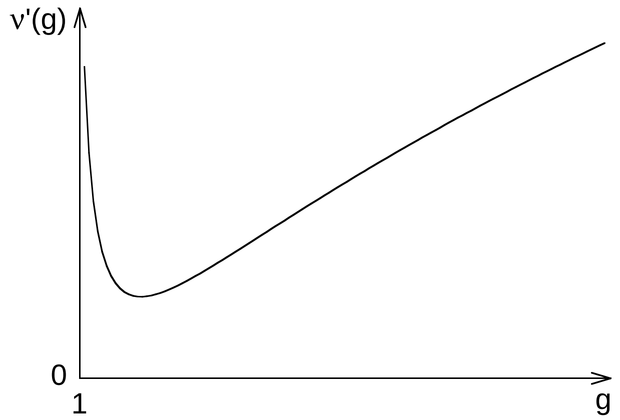
1. Quel est le potentiel thermodynamique $\mathcal{R}$ adapté au système ?
2. Ecrire $\mathcal{R}$ sous forme d'une série.
3. Exprimer $N_\mathrm{A}$ en fonction de $N$ et des $N_g$. En déduire $D$ en fonction de $N_\mathrm{S}$, $N$ et des $N_g$.
4. Quelles sont les conditions sur $\mathcal{R}$ à l'équilibre ?
5. (*question pouvant s'avérer calculatoire*) Montrer que la distribution d'équilibre s'écrit :

$$N_g = D\,\xi^g \exp\left(-\frac{\nu(g)}{kT}\right). \tag{6}$$

   On donnera l'expression de $\xi$.

6. Retrouver ce résultat plus simplement en écrivant une condition d'équilibre vis-à-vis de l'échange de molécules amphiphiles.

7. On s'intéresse à l'allure de la distribution des tailles de micelle, $N_g(g)$.
   (a) Calculer $\mathrm{d}(N_g/D)/\mathrm{d}g$.
   (b) On donne l'allure de la dérivée $\nu'(g)$ :




   Montrer qu'il existe une valeur critique de $\xi$, notée $\xi_{\mathrm{c}}$, correspondant à un changement de comportement qualitatif de $N_g$ en fonction de $g$ (on donnera des tracés représentatifs). Préciser l'expression de $\xi_{\mathrm{c}}$.

8. Dans une expérience, on contrôle la quantité totale de molécules amphiphiles introduites. On note $x(\xi) = N/D$ la fraction molaire totale de molécules amphiphiles (dispersées et en micelle).
   (a) Montrer que :
$$x(\xi) = \xi\,\psi(\mu_{\mathrm{A}}^0, \mu_{\mathrm{B}}^0, kT) + \sum_{g=2}^{+\infty} g\,\xi^g \exp\left(-\frac{\nu(g)}{kT}\right) \tag{7}$$
   où $\psi$ est une fonction positive dont on donnera l'expression.
   (b) Montrer que $x$ est une fonction croissante de $\xi$. Expliquer pourquoi $x_{\mathrm{c}} = x(\xi_{\mathrm{c}})$ est appelée *fraction molaire micellaire critique.*

9. Les molécules amphiphiles peuvent également se rassembler en une phase liquide macroscopique sans solvant ; leur potentiel chimique vaut alors $\mu_{\mathrm{L}}$. Montrer qu'il existe une valeur maximale de $\xi$, notée $\xi_{\mathrm{m}}$, donnant lieu à une séparation de phase. Donner l'expression de $\xi_{\mathrm{m}}$.

10. Soit $v_0$ le volume d'une molécule amphiphile. Donner une estimation grossière de $r(g)$, le rayon d'une micelle de taille $g$, en fonction de $v_0$ et $g$. On pourra supposer la micelle sphérique.

11. On note $A(g)$ la surface de la micelle divisée par $g$. Montrer que $A(g) = \beta g^{-1/3}$ et donner l'expression de $\beta$. Donner un ordre de grandeur pour $\beta$.

12. On donne
$$\nu(g) = c\,g\,[A(g) - A_0] + \frac{\alpha\,g}{A(g)} \tag{8}$$
   où $c$, $A_0$ et $\alpha$ sont des constantes positives.
   (a) Montrer que $\nu(g)$ admet un point d'inflexion en $g_{\mathrm{c}}$. Donner les expressions de $g_{\mathrm{c}}$ et $\xi_{\mathrm{c}}$.
   (b) En prenant $c/\alpha = 3\,\mathrm{nm}^{-4}$, donner un ordre de grandeur de la taille des micelles.

# III Coefficients de transport pour un gaz dilué

On se place dans le cadre général de la thermodynamique linéaire des systèmes hors d'équilibre. On considère, dans cet exercice, une enceinte contenant un gaz parfait monoatomique et séparée en deux compartiments communiquant par un petit trou de surface $A$. On note $P_i$, $T_i$, $V_i$ $(i = 1, 2)$ les pressions, températures et volumes des compartiments 1 et 2, supposés chacun à l'équilibre thermodynamique. On impose une faible différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$ et de pression $\Delta P = P_2 - P_1$. Un flux de particules et d'énergie s'ensuit entre les deux compartiments.

1. Donner sans démonstration l'expression du taux de création d'entropie $\sigma_S$ pour ce système, en faisant intervenir la densité de flux d'énergie $j_U$ et la densité de flux de particules $j_N$ au travers du trou (orienté positivement de 1 vers 2).
2. Dans le cadre de la thermodynamique linéaire hors d'équilibre, écrire l'expression de $j_U$ et $j_N$ en fonction de leurs affinités conjuguées. Quelles sont les propriétés de la matrice ainsi introduite (que l'on notera $L$ dans la suite) ? On ne demande pas de démonstration dans cette question.
3. Transformer l'expression obtenue à la question précédente pour faire intervenir $\Delta T$ ainsi que $\Delta P$, et montrer que l'on a (avec $k$ la constante de Boltzmann) :

$$j_U = \frac{-L_{11} + L_{12}\frac{5}{2}kT}{T^2}\Delta T - L_{12}\frac{k}{P}\Delta P \tag{9}$$

$$j_N = \frac{-L_{21} + L_{22}\frac{5}{2}kT}{T^2}\Delta T - L_{22}\frac{k}{P}\Delta P. \tag{10}$$

   Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, nous cherchons désormais une expression des coefficients cinétiques $L_{ij}$ introduits à la question 2.

4. On suppose que la distribution des vitesses dans chacun des compartiments est une distribution de Maxwell-Boltzmann. En séparant les particules allant de 1 vers 2 et celles allant de 2 vers 1, montrer que le flux total de particules s'écrit

$$J_N = \alpha \left( \frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right) \tag{11}$$

   et donner l'expression de $\alpha$.

5. De même, montrer que le flux total d'énergie est donné par :

$$J_U = 2k_B\,\alpha' \left( P_1\sqrt{T_1} - P_2\sqrt{T_2} \right). \tag{12}$$

   On précisera l'expression de $\alpha'$.

6. On impose $P_2 = 2P_1 = 2$ bars et $T_1 = 300$ K. Quelle doit être la température $T_2$ pour que le flux total de particules $J_N$ s'annule ? Que vaut alors $J_U$ ? Commenter.
7. On applique $P_2 = 2P_1 = 2$ bars et $T_2 = T_1 = 300$ K. Quelle température $T_2$ faudrait-il appliquer pour avoir le même flux d'énergie à $P_1 = P_2 = 1$ bar et $T_1 = 300$ K ? Comment les flux de particules se comparent-ils entre ces deux cas ? Commenter.
8. Donner l'expression de la matrice $L$ introduite à la question 2. Commenter.
9. En quelle année (approximativement) Onsager a t-il obtenu le prix Nobel ?