

Sciences
et techniques
de l'ingénieur

ÉRIC BRINGUIER

Électrocinétique

Transport de l'électricité
dans les milieux matériels



Table des matières

Remerciements	7
Usage du livre	9
Dessain et programme de l'ouvrage	9
Note aux étudiants de 1er cycle/licence et conseils de lecture.	10
Exercices et problèmes	12
Note à l'intention des enseignants	12
Remarques diverses	13
Notations	15
Constantes physiques ou matérielles	16
Mécanique	16
Électromagnétisme	17
Électrocinétique	17
Cinétique (chapitre 2)	19
Thermodynamique	19
Physique des solides	21
Probabilités continues	21
Fokker-Planck	22
Vibrations quantifiées (phonons)	22
Formulaire abrégé d'analyse vectorielle	23
Discontinuité d'un champ vectoriel au passage d'une surface	23

Première partie BASES DE L'ÉLECTROKINÉTIQUE

Chapitre 1	
Généralités	27
1.1 Charges électriques mobiles	27
a. Charges liées, libres, mobiles	27
b. Porteurs et courants	28
c. Objet du livre	31
1.2 Conservation de la charge électrique	31
a. Conservation des particules	31
b. Conservation de la charge électrique	33
c. Ligne et tube de courant	34
d. Approximation des régimes quasi-stationnaires, lois de Kirchhoff.	34
*e. Conservation locale et non-locale	36

1.3 Les charges électriques mobiles dans les milieux matériels	36
a. Préambule	36
b. Semi-conducteurs	36
c. Métaux	37
d. Solutions d'électrolytes	38
e. Électrolytes solides	38
f. Gaz	39
Complément 1.A Grandeurs physiques aléatoires	40
*Chapitre 2	
Interaction des porteurs avec le milieu matériel	43
2.1 Porteurs dans un gaz	44
a. Fréquence de collision	44
b. Libre parcours moyen	45
2.2 Électrons et trous dans un solide semi-conducteur	46
a. Mouvement stationnaire	46
b. Chocs	49
c. Comportement des trous	50
2.3 Électrons dans un solide métallique	51
a. Spécificité des électrons métalliques	51
b. États quantiques des électrons de conduction	51
c. Occupation des niveaux	52
*d. Gaz parfait quantique d'électrons	54
2.4 Ions dans les électrolytes liquides et solides	54
a. Solutions d'électrolytes	54
b. Électrolytes solides	55
Chapitre 3	
Transport par diffusion	57
3.1 Transport en l'absence de force : diffusion	57
a. Phénomène, loi de Fick	57
b. Diffusion entre deux compartiments homogènes	58
c. Équation de la diffusion	60
d. Exemple : diffusion de porteurs dans NaCl	61
e. Diffusion à trois dimensions	62
3.2 Modèle de diffusion par sauts discrets	63
3.3 Modèle de sauts continus	65
a. Modélisation	65
b. Libre parcours moyen	66
c. Coefficient de diffusion dans le modèle de Drude	66
d. Comparaison des modèles continu et discret	67
3.4 Diffusion d'électrons métalliques	68
Complément 3.A	
Simulation du transport sur ordinateur	69
a. Principe de la méthode	69
b. Application au modèle de sauts discrets	70
c. Application au modèle de sauts continus	73

Chapitre 4

Transport par dérive	77
4.1 Transport dans un champ de force : dérive	77
a. Introduction	77
b. Modèle de Drude	77
c. Vitesse de dérive	78
d. Courant de dérive	80
e. Frottement effectif	80
*f. Dérive dans un champ variable	81
*g. Condition de champ faible	81
4.2 Dérive et bilan d'impulsion effective	82
a. Principe du bilan	82
b. Application à la dérive dans un champ alternatif	82
4.3 Électrons dans les métaux	83
a. Agitation électronique dans un métal	83
b. Transport électronique et surface de Fermi	83
4.4 Dérive dans le modèle de sauts discrets	85
a. Expression de la vitesse de dérive	85
b. Exemple : mobilité ionique dans NaCl	86
4.5 Transport par dérive et diffusion	86
4.6 Dérive en présence d'un champ magnétique	88
a. Modèle de Drude	88
b. Cas général	90
Complément 4.A Relation entre dérive et diffusion	92
a. Relation diffusivité-mobilité de Nernst et Townsend	92
b. Autre démonstration de la relation diffusivité-mobilité	93
c. Relation diffusion-mobilité des électrons métalliques	94

Chapitre 5

Conductivité, résistance, conduction en champ magnétique	95
5.1 Loi d'Ohm locale, conductivité	96
a. Loi d'Ohm locale et conditions d'usage	96
b. Milieux ohmiques	97
5.2 Loi de Joule locale	98
a. Loi de Joule locale	98
b. Dissipation d'énergie et collisions	99
c. Régime sinusoïdal forcé	100
5.3 Lois globales d'Ohm et de Joule	100
a. Loi d'Ohm globale, conductance	100
b. Détermination de la conductance	102
c. Ordres de grandeur usuels	102
d. Loi d'Ohm globale en régime quasi-stationnaire	103
e. Loi de Joule globale	103
5.4 Dipôle électrocinétique	104
a. Dipôle à caractéristique	104
b. Dipôle dépourvu de caractéristique	105
*c. Puissance dissipée en régime sinusoïdal forcé	106
*d. Redressement d'un signal par une diode	107

5.5 Conductivité électrique en présence de champ magnétique	108
a. Magnéto-résistance	108
b. Effet Hall	109
c. Applications de l'effet Hall	111
5.6 Conducteur en mouvement dans un champ magnétique statique : notion d'induction électromagnétique	111
a. Idée générale	111
b. Densité de charge	112
c. Champ électrique induit	113
d. Courant induit	115
e. Récapitulation	115
f. Application au générateur	116
g. Application au moteur	118
Complément 5.A Neutralité électrique locale en milieu ohmique	118
a. Régime stationnaire	118
b. Régime transitoire	119
c. Milieu en mouvement	120

Chapitre 6

Transport hétérogène de l'électricité – Electrochimie (I)	121
6.1 Conductivité d'une solution ionique	121
a. Conduction ionique intrinsèque et extrinsèque	121
b. Conductivité molaire, conductivité ionique équivalente	122
c. Conductimétrie	124
*d. Application au titrage	126
6.2 Entrée/sortie d'électricité dans une solution ionique	127
a. Position du problème	127
b. Étude d'un exemple	127
6.3 Pile galvanique	129
a. Description chimique	129
b. Description thermodynamique	131
c. Force électromotrice et caractéristique	132
d. Remarques diverses	134
6.4 Potentiel d'une électrode, potentiel d'un couple rédox	134
a. Électrodes réversibles	134
b. Potentiel d'une électrode	135
c. Potentiel d'un couple rédox	136
d. Potentiel d'une solution	137
6.5 Diagramme potentiel-pH	138
6.6 Électrolyse	139
a. Physique de l'électrolyse de l'acide chlorhydrique	139
b. Description chimique	141
Complément 6.A Dosage rédox	142
a. Étude d'un exemple	142
b. Étude quantitative	143
c. Méthode générale	144

Deuxième partie
**ÉLECTROKINÉTIQUE DE PHÉNOMÈNES PHYSIQUES, CHIMIQUES
 ET BIOLOGIQUES**

Chapitre 7

Electrochimie (2)	147
7.1 Équations d'électrodifusion de Nernst et Planck	147
a. Objectif	147
b. Électrodifusion	148
c. Courant et potentiel électrochimique	149
7.2 Potentiel de diffusion (solution-solution)	149
a. Potentiel de diffusion	149
b. Validité du calcul	149
*c. Diffusivité d'un électrolyte binaire	150
d. Potentiel de jonction entre deux solutions	151
7.3 Potentiel de contact (métal-métal)	152
a. Discussion	152
b. Associativité des potentiels de contact	153
7.4 Potentiel métal-solution	154
a. Électrode de première espèce	154
b. Autres électrodes	155
7.5 Interprétation microscopique de la force électromotrice	155
a. Détermination	155
b. Commentaires	157
c. Caractéristique tension-courant	158
7.6 pH-métrie à électrode de verre	158
7.7 Écrantage ionique	159
a. Prolégomènes	159
b. Double couche diffuse	160
c. Écrantage d'une charge sphérique	163
7.8 Coefficients d'activité des ions	164
a. Définition	164
b. Calcul de l'enthalpie libre	164
c. Calcul des coefficients d'activité	165
7.9 Densité de courant dans une solution non-idéale	166
a. Courant de dérive dans une solution homogène	166
b. Réponse à un gradient de concentration	168
Complément 7.A Double couche diffuse sans électrolyte ajouté	169
a. Électrostatique et géométrie	169
b. Thermodynamique	171

Chapitre 8

Bioélectricité	173
8.1 Propriétés électriques d'une cellule vivante	173
8.2 Équilibre électrodifusif d'une cellule	174
a. Équilibre d'un ion	174
b. Équilibre de Donnan d'un ensemble d'ions	174
c. Examen de situations réelles	176

b. Coefficients d'échange	257
c. Distribution de l'énergie en champ élevé	258

Troisième partie ÉLECTROKINÉTIQUE AVANCÉE

Chapitre 13

Évolution d'un processus de Markov	263
13.1 Processus aléatoires continus	264
a. Définitions	264
b. Mémoire du processus, stationnarité	265
c. Ergodicité	267
13.2 Processus de Markov	269
a. Définition	269
b. Exemples physiques	269
13.3 Évolution d'un processus de Markov à petits sauts	270
a. Position du problème	270
b. Invariance d'échelle	272
c. Équation différentielle de l'évolution	273
13.4 Dérive, diffusion, paradiffusion	274
a. Courant de probabilité	274
b. Connexion entre transport et propagation	275
13.5 Processus à plusieurs composantes	276
a. Équation de Fokker-Planck multi-variables	276
b. Paradiffusion	277
Complément 13.A Usage de l'équation-maitresse	278
a. Inadéquation de la notion d'équation-maitresse	278
b. Processus de sauts discrets	279

Chapitre 14

Description de Fokker-Planck du transport d'électrons classiques	281
14.1 Espace des énergies et des positions	281
14.2 Densité de courant spatio-énergétique	282
a. Structure du courant	282
b. Coefficients spatiaux	283
c. Coefficients énergétiques	284
d. Expressions générales	285
14.3 Transport en champ statique et uniforme	285
a. Transport homogène et stationnaire	285
b. Transport dans un champ uniforme et constant	287
c. Discussion d'un exemple	290
d. Hiérarchie des processus markoviens	292
e. Limite ohmique	293
14.4 Événements très inélastiques	294
a. Généralités	294
b. Étude d'un exemple	295
14.5 Représentation en énergie totale	299
Complément 14.A Tenseurs de mobilité et de diffusivité	301

a. Libre parcours moyen	301
b. Mobilité et diffusivité à énergie donnée	301
c. Occupation d'une surface iso-énergie	302
d. Relaxations de la vitesse et de l'énergie	303
Complément 14.B Relation entre mobilité et diffusivité	303
a. Établissement	303
b. Signification	304
Chapitre 15	
Diffusion et dérive en statistique quantique	307
15.1 Effets quantiques dans le transport	307
a. Description semi-classique et statistique classique	307
b. Effets quantiques statistiques	308
*c. Effets quantiques dynamiques : transport cohérent	310
*d. Effets quantiques de confinement	311
15.2 Densité spectrale de courant de particules	312
a. Expression de la densité spectrale	312
b. Conductivité et diffusivité de fermions à l'équilibre	313
15.3 Évolution dans l'espace des énergies	314
a. Position du problème	314
b. Densité de courant énergétique	314
c. Statistiques quantiques hors d'équilibre	315
d. Événements très inélastiques	317
15.4 Transport en régime d'équilibre local	317
Complément 15.A Équation cinétique de Boltzmann	319
a. Occupation de l'espace des phases	319
b. Délai de propagation du transport	320
Épilogomènes	323
Bibliographie commentée	325
Orientation bibliographique de la première partie	325
Références générales	325
Articles originaux cités dans la première partie	326
Orientation bibliographique de la deuxième partie	326
Électrocinétique de second cycle/master et au-delà	326
Physique statistique	327
Articles originaux	328
Orientation bibliographique de la troisième partie	328
Chapitre 13	328
Chapitre 14	329
Chapitre 15	330
Index des termes	331
Index des auteurs cités	337