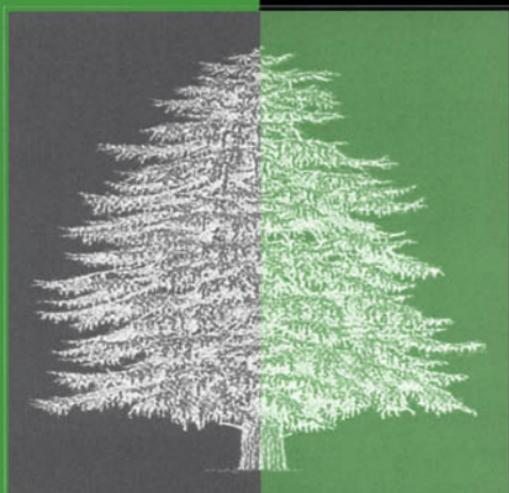


PHYSIQUE

Pierre PELCÉ

Théorie des formes • de croissance •

Digitations, dendrites et flammes



SAVOIRS ACTUELS

 CNRS EDITIONS

Extrait de la publication


EDP
SCIENCES

Théorie des formes de croissance

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Pierre Pelcé

Université de Provence, Marseille

Théorie des formes de croissance

Digitations, dendrites et flammes

S A V O I R S A C T U E L S

EDP SCIENCES / CNRS ÉDITIONS

© 2000, EDP Sciences, 7, avenue du Hoggar, BP112, Parc d'activités de Courtabœuf,
91944 Les Ulis Cedex A
et
CNRS ÉDITIONS, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays.
Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle).

Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. 43.26.95.35.

ISBN EDP Sciences 2-86883-477-9

ISBN CNRS ÉDITIONS 2-271-05610-1

Avant-propos

Le présent livre tente de se rapprocher, par son titre, du livre de D'Arcy Thompson *On Growth and Form* en montrant l'unité rassemblant un grand nombre de formes de croissance de la matière inanimée et de la matière vivante. On y reconnaîtra des considérations sur l'analyse dimensionnelle, la tension superficielle, les changements de coordonnées, les spirales, les cristaux, les cristaux liquides, les analogies entre formes, les analogues biologiques.

Il s'en distingue cependant en privilégiant l'approche quantitative, par la description des mécanismes de croissance, des équations qui décrivent leurs dynamiques, bases théoriques de la physique des systèmes hors d'équilibre, ainsi que des lois de croissance qui en résultent. Cette analyse plus approfondie nous a obligé à réduire le nombre de formes de croissance considérées, qui sont essentiellement des formes de la matière inanimée, pour lesquelles la dynamique de croissance est maintenant bien comprise. Ces formes, « croissance par digitations » (*fingered growth*), des plus simples au plus complexes, les digitations visqueuses, les dendrites cristallines, les flammes et les agrégats électrolytiques, appartiennent à des domaines de la physique très différents : hydrodynamique, solidification, physicochimie et électrochimie. Le caractère universel de leurs dynamiques de croissance n'en est que renforcé.

De façon remarquable, il semblerait que cette unité puisse s'étendre d'une certaine façon aux formes cellulaires avec « croissance par les pointes » (*tip growth*), évoquée dans le dernier chapitre. Si tel est le cas, ce livre pourra être aussi un guide utile pour les biologistes étudiant ces questions.

Je remercie Claude Godrèche de m'avoir suggéré d'écrire ce livre. Je remercie les nombreux collègues et collaborateurs cités ici qui ont participé à l'élaboration de cette synthèse. Je remercie aussi Jean-Paul Pahin pour sa participation à la réalisation des figures de ce livre. Enfin, et encore plus, je remercie ma femme et mes enfants pour leur patience, et pour le temps que je n'ai pu leur consacrer durant l'écriture de cet ouvrage, ainsi que ma famille.

Pierre PELCÉ
Janvier 2000

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

CHAPITRE I

Introduction

I.1 DES FORMES DE CROISSANCE

De nombreuses formes naturelles sont modelées au cours de leur croissance. Ainsi, si leur rigidité est suffisante, leur forme finale mémorise les différents mécanismes qui ont donné lieu à leur développement. On peut en distinguer deux classes : celles dont la forme reflète les inhomogénéités de la matière de l'objet sous-jacent, la croissance étant alors essentiellement contrôlée par la structure de l'objet lui-même, indépendamment de l'état du milieu environnant ; celles, plus ornementées, qui résultent d'instabilités de croissance de formes régulières. Pour ces dernières, la matière qui les compose peut être homogène et isotrope. Mais si des inhomogénéités de formes apparaissent, simplement par l'effet de fluctuations des milieux environnants, elles sont amplifiées par la dynamique de croissance. Elles sont en général plus sensibles à l'état du milieu environnant, en particulier à la présence de gradients qui permettent en particulier à des groupes d'objets assez rapprochés d'influencer leurs dynamiques de croissance mutuelles.

Par formes naturelles, on entend aussi bien des formes de la matière inanimée, des digitations visqueuses, des dendrites cristallines et électrochimiques, des flammes, que des organismes vivants comme les algues, les champignons filamenteux et les neurones. En général, l'étude des propriétés de la matière inanimée se fait très distinctement de celle de la matière vivante. Il semble cependant que, si l'on se limite aux formes de croissance, il soit profitable de les envisager ensemble, regroupant à cette occasion sciences physiques et biologie. L'unité du thème est déjà admirablement exposée dans l'ouvrage de D'Arcy Thompson, *On Growth and Form*, où de nombreuses analogies entre des formes de croissance aussi bien inertes que vivantes sont mentionnées. Ces analogies sont souvent à un degré qualitatif, se limitant à constater des similitudes entre formes d'origines diverses. Par exemple, les formes de gouttes tombant dans un autre fluide sont comparées à celles de certaines méduses, les formes cristallines à des cytosquelettes de radiolaires. Ces formes doivent être expliquées dans un cadre familier des physiciens puisque, comme le mentionne D'Arcy Thompson, « *Now the state, including the shape or form, of a portion of matter is the resultant of a number of forces, which represent*

or symbolise the manifestations of various kinds of energy ; and it is obvious, accordingly, that a great part of physical science must be understood or taken for granted as the necessary preliminary to the discussion on which we are engaged ».

Il se pourrait que des analogies plus profondes se manifestent au niveau des mécanismes de croissance, conduisant à des lois de croissance similaires. Une première étape dans cette direction, que nous décrivons dans le présent volume, est déjà de constater une telle universalité sur des formes de croissance de la matière inanimée (Langer, 1980, Pelcé, 1986, Kessler *et al.*, 1988, Langer, 1989). Une telle étude quantitative passe par l'élaboration de modèles physiques de croissance. Ces modèles se traduisent en un ensemble d'équations dont les solutions sont les formes de croissance elles-mêmes. Des lois de croissance s'en déduisent, qui sont confrontées aux résultats expérimentaux. Cette même approche devrait s'étendre aux formes biologiques puisque, comme l'indique encore D'Arcy Thompson, « *we want to see how, in some cases at least, the forms of living things, and of the parts of living things, can be explained by physical considerations, and to realise that in general, no organic form exist save such as are in conformity with physical and mathematical laws* ». Mais, peut-être cette fois-ci, devrait-on limiter les lois de croissance à des relations entre ordres de grandeur, le détail mathématique imposé par les équations des modèles étant complètement caché par la complexité des systèmes étudiés. En effet, comme l'affirme Jacob (1970), « *entre le monde vivant et le monde inanimé, il y a une différence non pas de nature mais de complexité* ».

La morphogenèse est programmée par les gènes. Cependant, leur mode d'action sur la forme est pour le moment relativement peu connu et l'on peut envisager deux hypothèses extrêmes. La première est celle d'un contrôle permanent exercé par les gènes sur la forme. La seconde n'impliquerait les gènes que dans une première étape, lors de la synthèse des différents constituants de la cellule. Par la suite, ces derniers s'organiseraient selon les lois usuelles de la physique et de la chimie. Les mécanismes de croissance des formes inanimées pourraient alors prendre une part importante dans la morphogenèse des organismes vivants.

La matière inanimée est souvent à l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre est décrit par les principes de la thermodynamique de Joule, Carnot et Clausius et la physique statistique de Boltzman, Gibbs et Maxwell. En régime transitoire, comme au cours de la croissance d'un cristal, des gradients de différentes substances s'installent dans les phases liquides et solides, soutenant la forme de croissance. La génération des gradients par la dendrite est bien décrite par la thermodynamique des systèmes faiblement hors d'équilibre. La matière vivante, au contraire, est toujours hors d'équilibre. Une cellule sans gradients est une cellule morte. L'importante question est alors de savoir si on peut appliquer,

comme pour la dendrite cristalline, cette loi de la physique des systèmes hors d'équilibre pour déterminer sa forme et ses dimensions. Comme l'affirme Schrödinger (1944), « *Il se pourrait donc bien que les êtres vivants, loin d'échapper aux lois de la physique, mettent en jeu d'autres lois de la physique, encore inconnues, mais qui, une fois révélées, feront tout autant partie intégrante de cette science* ». Pour le savoir, il faut tout d'abord vérifier que les formes de croissance de la matière inanimée satisfont bien aux lois de la physique des systèmes hors d'équilibre, sélectionner quelques systèmes caractéristiques, comme un fluide plus visqueux déplaçant un autre moins visqueux dans une cellule de Hele-Shaw, une dendrite cristalline croissant dans un fluide sous-refroidi ou sur-saturé, une flamme prémélangée se propageant dans un tube, une électrode métallique croissant dans un champ électrique. Chacun de ces systèmes génère des structures dont les formes, les dimensions, les vitesses de croissance sont en bon accord avec les résultats obtenus par cette loi de physique des systèmes hors d'équilibre, même pour des systèmes relativement complexes comme une flamme ou une dendrite impliquant un grand nombre de paramètres. Pour la morphogenèse des organismes vivants, il convient d'appliquer la même démarche : sélectionner quelques systèmes simples, dans des conditions de culture bien contrôlées, appliquer pour l'instant la loi des systèmes hors d'équilibre et comparer les résultats théoriques obtenus aux formes expérimentales, comme nous l'indiquons au dernier chapitre.

Considérons par exemple l'expérience relativement simple où un liquide visqueux est initialement introduit dans une cellule de Hele-Shaw, un espace limité par deux plaques en verre parallèles dont l'épaisseur est beaucoup plus petite que ses dimensions transverses. Si de l'air est injecté à une extrémité de la cellule, une interface air-eau se forme, se déplaçant à la vitesse des fluides. Au lieu de rester plan, l'interface se déforme, au début avec des cellules de largeur bien définie. Plus tard, comme le montre la figure I.1 (Saffman et Taylor 1958), certaines cellules ont tendance à avancer plus vite que d'autres, jusqu'à ce que, finalement, il ne reste qu'un seul doigt d'air de forme stationnaire se propageant à vitesse constante. La vitesse du doigt s'accroît avec le gradient de pression imposé, jusqu'à ce que, à partir d'une vitesse critique dépendant des conditions expérimentales, il se brise en doigts plus petits.

Lorsque un germe solide est introduit dans un liquide sous-refroidi, le germe est tout d'abord de forme sphérique et son rayon croît à vitesse bien déterminée, dépendant du sous-refroidissement du liquide et de la tension superficielle de l'interface liquide-solide. À partir d'un certain rayon critique dépendant du sous-refroidissement du liquide, des lobes ou pétales apparaissent, dont le nombre dépend ici de la symétrie sous-jacente du cristal (par exemple, dans le cas du succinonitrile, de la classe des matériaux transparents, et de symétrie cubique, six

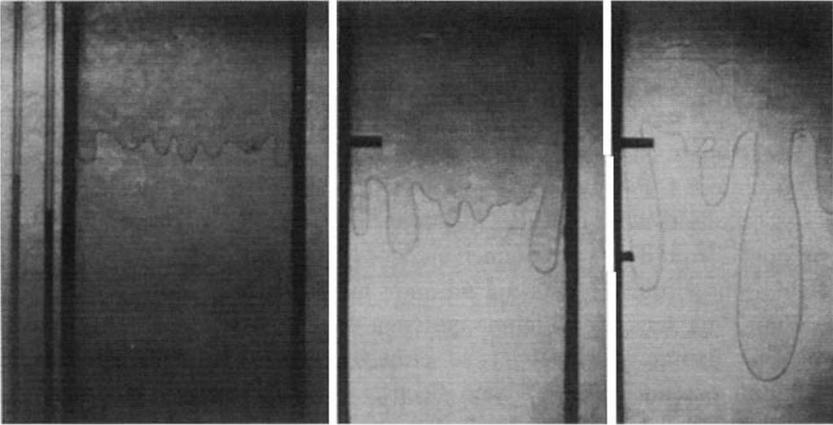


Figure I.1 Photographie d'une interface eau-air se déformant dans une cellule de Hele-Shaw (Saffman et Taylor, 1958).

pétales croissent dans chacune des directions cristallographiques principales). Comme le montre la figure I.2 (Huang and Glicksman 1981), les lobes se transforment en dendrites : des pointes cristallines croissent à vitesse constante, et émettent des branches secondaires sur les côtés.

Considérons ensuite un mélange réactif gazeux, combustible à température ambiante, et élevons notablement sa température en un point. La réaction de combustion étant fortement exothermique, la réaction va se propager du fait de la diffusion de la chaleur vers le mélange frais et de l'activation de la réaction par l'élévation de la température du gaz. L'énergie d'activation de ce type de réaction étant en général très grande devant kT , le taux de réaction est très sensible à la température, et il se forme une très fine région où s'effectue la réaction chimique, le front de flamme. Cette zone sépare les gaz frais des gaz brûlés et se propage par rapport aux gaz frais avec une vitesse bien déterminée. Ainsi que le montre la figure I.3 (Pelcé-Savornin *et al.*, 1988), lorsque la flamme se propage dans un tube vertical, une forme courbée très stable peut être observée.

À partir d'une solution de sulfate de zinc, on fait croître de fines feuilles de zinc à l'interface de la solution et de *n*-butyl acétate, par la méthode d'électrodéposition (Matsushita *et al.*, 1984). Un champ électrique radial est maintenu dans la solution entre une cathode de carbone au centre et une anode annulaire en zinc à la périphérie. Comme le montre la figure I.4, si le champ appliqué n'est pas trop fort (quelques *mV*), de fines feuilles de zinc, extrêmement dentelées, se forment à la surface de la solution. Cette forme de croissance est composée de plusieurs branches que l'on peut classer en principales, secondaires, tertiaires, etc. La structure d'une branche d'ordre plus élevé est la même que celle d'une branche principale,

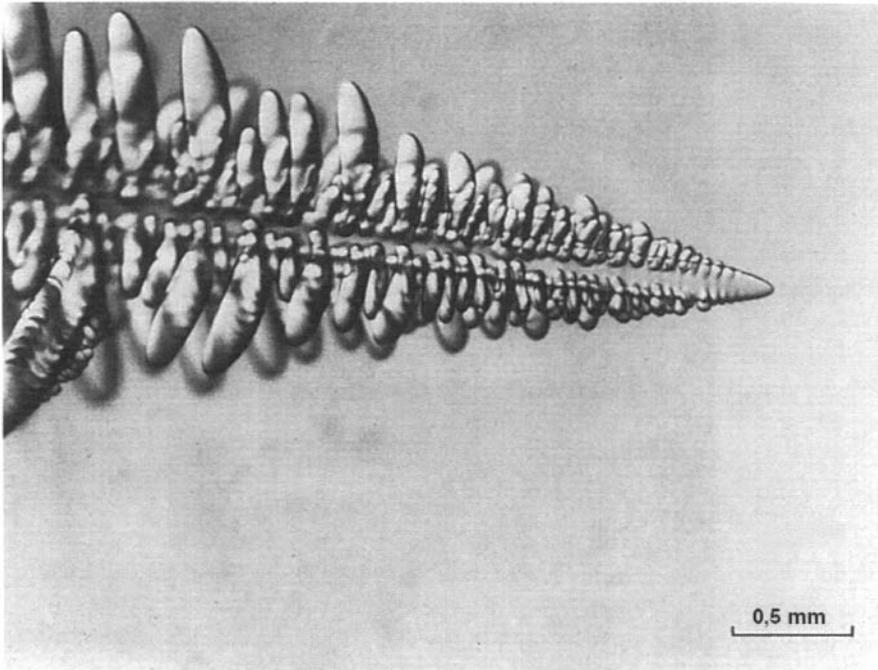


Figure I.2 Dendrite de Succinonitrile (Huang Glicksman, 1981).

conférant à l'agrégat métallique la propriété d'invariance d'échelle. C'est une forme fractale de dimension bien définie, $D \approx 1,7$.

I.2 DES MILIEUX HORS D'ÉQUILIBRE

Ces formes se développent dans des milieux hors d'équilibre. Des gradients imposés par le milieu extérieur guident la croissance. Ainsi, une forme de croissance ne résulte pas en général d'un principe variationnel minimisant une énergie libre, comme pour une forme d'équilibre, mais est solution d'équations qui déterminent la dynamique de croissance. Lorsque la force motrice de croissance est supprimée, ces formes relaxent en général vers des formes d'équilibre. Cependant, si les cinétiques de croissance sont très lentes, comme pour les cristaux facettés, ou si la matière qui constitue l'objet est suffisamment rigide, comme une structure métallique après trempe, les formes de croissance peuvent être observées pendant très longtemps. Les lois fondamentales qui déterminent la croissance de ces formes sont donc issues de la physique des systèmes hors d'équilibre.

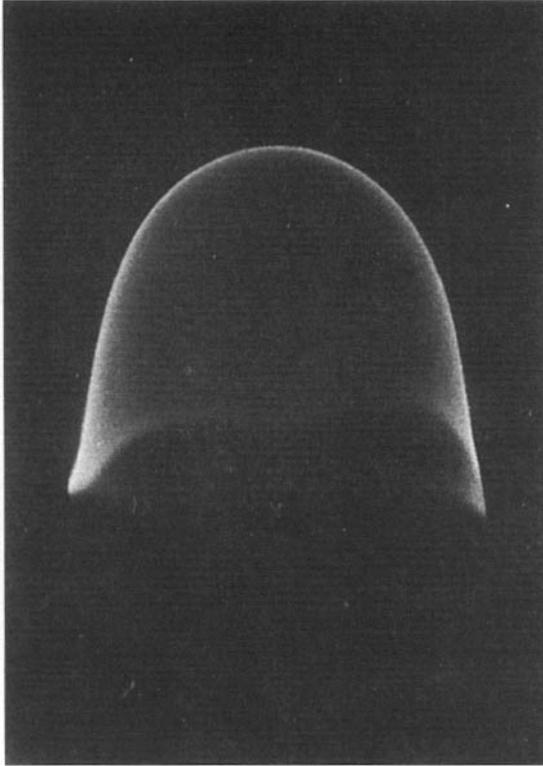


Figure I.3 Flamme courbée stabilisée dynamiquement dans un tube. Les gaz réactifs s'écoulent vers le bas, les gaz frais et brûlés respectivement en dessus et en dessous (Pelcé-Savornin *et al.*, 1988).

La théorie générale des milieux hors d'équilibre de la matière inanimée est relativement ancienne, puisqu'elle part du siècle dernier avec les équations de Navier (1822) et Stokes (1845) pour les fluides, et de l'équation de diffusion de la chaleur de Fourier (1822). Ces équations, présentées par exemple dans le tome 6 du Cours de physique théorique de Landau et Lifchitz (édition de 1989), forment la base d'une thermodynamique hors d'équilibre (Glansdorff et Prigogine 1971, Prigogine 1996), résumée par le taux de production d'entropie, de relations linéaires entre forces thermodynamiques et flux, de propriétés de symétrie entre les coefficients cinétiques découvertes par Onsager (1931). Ces équations ont des solutions relativement robustes, des structures dissipatives, des états stationnaires résultant d'un équilibre entre l'apport d'énergie favorisé par les conditions extérieures, et sa dissipation par les processus de viscosité et de diffusion. Les formes de croissance de la matière inanimée que nous présentons ici en sont quelques exemples. D'une

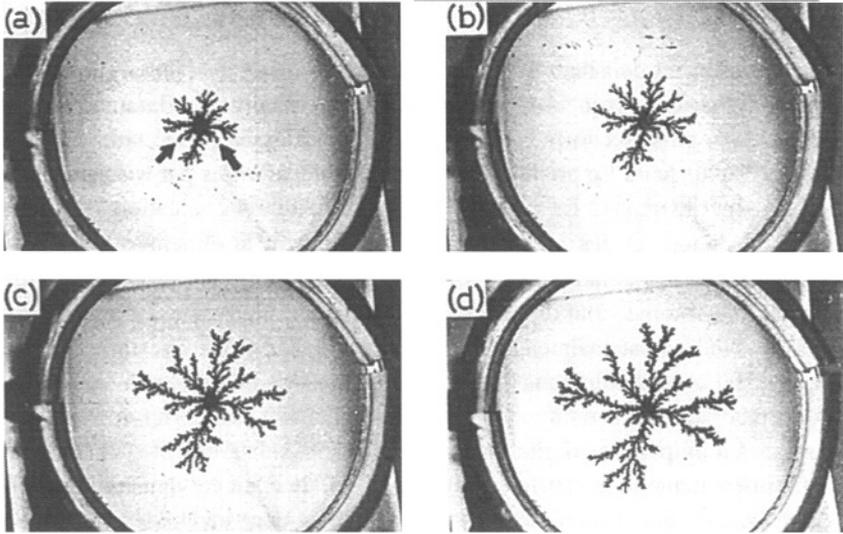


Figure I.4 Agrégat métallique formé par électrodéposition (Matsushita *et al.*, 1984).

certaines façon, cette théorie devrait aussi s'étendre aux organismes vivants, et expliquer ainsi une partie des phénomènes observés pendant leur morphogenèse.

Les exemples exposés plus haut forment une classe particulière de milieux hors d'équilibre. La forme des objets ou organismes considérés est une frontière délimitant un intérieur et un extérieur dans lesquels des champs évoluent selon des dynamiques appropriées. Sur l'interface doivent être satisfaites certaines conditions aux limites pour ces champs. Elles sont déterminées par des relations de conservation des différentes quantités physiques qui règlent la croissance et les propriétés physiques de l'interface elle-même. Par exemple, dans les digitations visqueuses considérées au début, une interface entre deux fluides de viscosités différentes évolue, sous l'influence du mouvement des fluides. Dans le cas des cristaux, l'interface liquide-solide interagit avec les champs de température ou de concentration d'impuretés libérés par le changement de phase. Lors de la combustion de gaz prémélangé, une fine région de gaz, où la réaction se produit, interagit avec les champs de température, de concentration en réactif et de vitesse des fluides frais et brûlés. Lors de l'électrodéposition d'atomes de métal sur une électrode, la vitesse de dépôt des atomes sur la surface métallique est influencée par la concentration des ions, le potentiel électrique et les écoulements d'origine électro-osmotique.

La résolution des problèmes ainsi posés fait intervenir des méthodes mathématiques souvent difficiles. Cependant, on obtient plus simplement des ordres de grandeur, souvent suffisants pour les systèmes relativement complexes, en se limitant en général à une analyse essentiellement dimensionnelle.

I.3 UNE CERTAINE COMPLEXITÉ

On peut aisément constater que la complexité du système s'accroît lorsque l'on passe des digitations visqueuses aux cristaux, des cristaux aux flammes et dépôts électrolytiques, puis aux formes biologiques. Ce qui explique le choix des exemples exposés plus haut. Le premier est le plus simple, à la fois par les aspects théoriques et expérimentaux. La modélisation, c'est-à-dire l'évaluation des bonnes quantités physiques et des paramètres qui déterminent la dynamique des digitations visqueuses, est relativement ancienne. À part quelques problèmes fins de physicochimie comme celui du contact d'un fluide en mouvement avec une paroi, le modèle standard est maintenant bien achevé. Il faut décrire le mouvement de fluides satisfaisant les équations de Navier et Stokes, en interaction avec une interface qui intervient de façon dynamique, essentiellement par l'effet de son énergie de surface. La plupart des digitations visqueuses sont relativement simples à réaliser expérimentalement, la configuration la plus idéale étant certainement celle réalisée par Saffman and Taylor (1958), où un fluide déplace un fluide plus visqueux contenu dans une cellule de Hele-Shaw en mouillant complètement ses parois. Du fait de la simplicité de la modélisation des digitations visqueuses et de leur réalisation expérimentale, elles apparaissent comme des prototypes de formes de croissance dont on doit s'inspirer pour comprendre les formes générées par des dynamiques plus complexes.

L'étude de la croissance des cristaux est un peu plus complexe, aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental, principalement par la structure de l'interface liquide-solide qui sépare deux phases d'un même corps. Contrairement au cas précédent, où l'interface sépare deux fluides non miscibles se déplaçant par mouvement des deux fluides, l'interface liquide-solide se déplace par changement de l'une des phases dans l'autre, les deux phases pouvant rester au repos. Des effets cinétiques de changement de phase qui ne sont pas encore totalement compris peuvent alors intervenir. Même quand ces effets sont négligeables, le problème de la structure de l'interface est délicat et, même à l'équilibre, l'interface peut être rugueuse et se déformer comme une interface entre deux fluides, ou lisse et présenter des facettes planes à l'échelle macroscopique. La dépendance de l'énergie de surface vis-à-vis de la direction cristalline est alors importante pour déterminer l'un ou l'autre comportement. Une autre source de complexité est la multiplicité des champs à considérer dans une expérience réelle : champ de température, champ de concentration d'impuretés, champ de vitesse du fluide mis en mouvement par des effets convectifs par exemple.

La combustion est aussi complexe, mais pour des raisons différentes. Il n'y a pas deux phases au contact, mais une seule phase gazeuse dans deux états chimiques différents. L'interface est ici une fine région où se produit la réaction chimi-

que exothermique. La complexité du phénomène provient, d'une part du nombre important des réactifs intermédiaires intervenant dans la réaction, et d'autre part, comme dans le cas précédent, de la multiplicité des champs mis en jeu dans le processus de combustion : champ de température, de concentration des réactifs, de vitesse des gaz frais et brûlés mis en mouvement par le saut de densité des gaz au travers du front de flamme. Les conditions expérimentales sont également délicates. Il faut maîtriser de grands écarts de température sur de petites distances, sans parler de tous les problèmes de conditions aux parois des enceintes et des problèmes de convection parasite qui peuvent modifier la dynamique intrinsèque des flammes.

L'électrodéposition est d'une complexité du même ordre ; elle a des propriétés communes avec la croissance dendritique par la croissance d'une phase condensée, et avec la combustion par les réactions chimiques de surface et des écoulements de fluide qui sont dans ce cas d'origine électro-osmotique ou convective (Fleury 1998). De plus, intervient la dynamique de particules chargées, qui couple les concentrations ioniques et le champ électrique. Comme pour la combustion, la cinétique fait intervenir des lois exponentielles de type Arrhénius, qui les rendent très sensibles aux variations de certains paramètres. Cette sensibilité joue un grand rôle dans la diversité des régimes de croissance observés.

À part le cas d'école des digitations visqueuses, les systèmes considérés sont relativement complexes et rendent le nombre de paramètres de contrôle relativement important. La modélisation de systèmes complexes impose l'hypothèse réductionniste. On commence par ne retenir que quelques paramètres, *a priori* les plus importants, et on établit les formes et les vitesses de croissance correspondant aux phénomènes réglés par ces paramètres de contrôle. Les différences observées avec les résultats expérimentaux conduisent alors à introduire des phénomènes plus secondaires dans la théorie, et à tenir compte de paramètres de contrôle de plus en plus nombreux. Ainsi, contrairement aux lois quantitatives de la physique telles que la loi de la gravitation ou de la longueur d'onde d'un corpuscule en fonction de sa quantité de mouvement, une loi de croissance peut trouver un grand nombre d'expressions analytiques selon le domaine de paramètres de contrôle considéré, le cas général n'étant exprimable que de façon numérique sous forme de graphes et de courbes.

I.4 ÉQUATIONS DE CONSERVATION

Ces équations sont classiques de la mécanique des fluides. Remarquablement exposées dans le tome 6 du Cours de physique théorique de Landau et Lifchitz (1989), nous les présentons à nouveau ici pour faciliter la lecture de ce livre. Elles

expriment la conservation de quantités telles que la masse du fluide, son énergie, sa quantité de mouvement, et le nombre de molécules de soluté.

La conservation de la masse exprime que la variation de quantité de masse du fluide contenu dans un élément de volume V , ne peut venir que de la quantité de fluide traversant la frontière du volume considéré par unité de temps,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V dV \rho = - \int_S dS \rho \vec{w} = \int_V dV \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{w}), \quad (\text{I.1})$$

où ρ est la masse volumique et \vec{w} le champ de vitesse du fluide. On en déduit

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{w}) = 0. \quad (\text{I.2})$$

La loi de conservation de l'énergie se détermine en exprimant la dérivée par rapport au temps de l'énergie de l'unité de volume de fluide, $\partial/\partial t(\rho e + \rho w^2/2)$, où e est l'énergie interne de l'unité de masse de fluide. Tout d'abord, la variation d'énergie cinétique

$$\frac{\partial(\rho w^2)}{\partial t} = \frac{w^2}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \vec{w} \cdot \frac{\partial \vec{w}}{\partial t}. \quad (\text{I.3})$$

En supposant tout d'abord le fluide parfait, la dynamique du fluide satisfait l'équation d'Euler

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{w}}{\partial t} + \vec{w} \cdot \vec{\nabla} \vec{w} \right) = - \vec{\nabla} p \quad (\text{I.4})$$

où p est la pression. En utilisant la relation thermodynamique $dh = Tds + dp/\rho$, où h et s sont respectivement l'enthalpie et l'entropie par unité de masse de fluide, et les équations (I.2) et (I.4), on obtient, à partir de l'équation (I.3)

$$\frac{\partial(\rho w^2)}{\partial t} = - \frac{w^2}{2} \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{w}) - \rho \vec{w} \cdot \vec{\nabla} \left(h + \frac{w^2}{2} \right) + \rho T \vec{w} \cdot \vec{\nabla} s. \quad (\text{I.5})$$

De façon similaire,

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = h \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho T \frac{\partial s}{\partial t} = - h \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{w}) - \rho T \vec{w} \cdot \vec{\nabla} s, \quad (\text{I.6})$$

où l'on a utilisé la relation $d(\rho e) = e d\rho + \rho de = h d\rho + \rho T ds$, et la condition d'adiabaticité $ds/dt = 0$ du fluide parfait. En additionnant les équations (I.5) et (I.6), on déduit la relation de conservation de l'énergie

$$\frac{\partial \left(\rho e + \frac{\rho w^2}{2} \right)}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \left(\rho \vec{w} \left(\frac{w^2}{2} + h \right) \right). \quad (\text{I.7})$$

Pour la loi de conservation de la quantité de mouvement, on exprime

$$\frac{\partial(\rho w_i)}{\partial t} = \rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial t} w_i \quad (\text{I.8})$$

que l'on peut regrouper, à l'aide des équations (I.2) et (I.4), en

$$\frac{\partial(\rho w_i)}{\partial t} = - \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_k} \quad (I.9)$$

où $\Pi_{ik} = p\delta_{ik} + \rho w_i w_k$ est le tenseur de densité du flux d'impulsion.

En l'absence de courant de diffusion, la concentration d'un soluté est constante au cours de son déplacement, soit

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{w} \cdot \vec{\nabla} c = 0. \quad (I.10)$$

Utilisant alors la loi de conservation de la masse du fluide déterminée par l'équation (I.2), on déduit :

$$\frac{d(\rho c)}{dt} = \frac{\partial(\rho c)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho c \vec{w}) = 0. \quad (I.11)$$

Lorsque le fluide n'est plus supposé parfait, les quantités précédentes sont toujours conservées, mais les flux correspondants sont implémentés de flux supplémentaires de nature irréversible, dont l'expression peut être déduite de façon générale de la loi de production de l'entropie. On peut ainsi écrire les équations de conservation de l'énergie, d'un soluté et de la quantité de mouvement, sous la forme

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\rho \vec{w} \left(h + \frac{w^2}{2} \right) - (\vec{w} \cdot \vec{\sigma}') + \vec{j}_q \right) &= 0 \\ \frac{\partial(\rho c)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{w} c + \vec{j}_s) &= 0 \\ \frac{\partial(\rho w_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho \delta_{ik} + \rho w_i w_k - \sigma'_{ik}) &= 0, \end{aligned} \quad (I.12)$$

où \vec{j}_q et \vec{j}_s sont respectivement les flux irréversibles de chaleur et de molécules de soluté, σ'_{ik} le tenseur visqueux des contraintes. Leur expression, en fonction des gradients de température, de potentiel chimique, de gradients de vitesse, est non déterminée pour le moment, elle s'imposera d'après les principes généraux développés au paragraphe suivant.

Lorsque l'on intègre ces équations de conservation dans un petit volume entourant une portion d'interface, la transformation d'une intégrale de volume de la divergence d'un champ de vecteur en intégrale de surface du flux de ce même champ conduit à l'égalité des composantes normales de ces vecteurs sur l'interface. Ainsi, les composantes normales des densités de flux d'énergie, de soluté, de quantité de mouvement sont égales de part et d'autre d'une interface.

I.5 LOI DE PRODUCTION D'ENTROPIE

L'état d'équilibre d'un système thermodynamique isolé, caractérisé par des variables x_1, x_2, \dots, x_n est déterminé par le maximum de l'entropie $S(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Les quantités $X_i = \partial S / \partial x_i$ sont ainsi nulles à l'équilibre. Si le système est déplacé de son point d'équilibre, les variables x_i dépendent du temps. Si l'écart à l'équilibre est faible, on peut s'attendre à ce que les dérivées dx_i/dt s'expriment sous la forme d'une combinaison linéaire des quantités X_i , toujours petites au voisinage de l'équilibre. On peut ainsi écrire pour chaque i

$$\frac{dx_i}{dt} = \gamma_{ik} X_k. \quad (I.1)$$

Une première contrainte sur les coefficients γ_{ik} peut être obtenue en exprimant la variation de l'entropie du système par rapport au temps. On a ainsi :

$$\frac{dS}{dt} = X_i \frac{dx_i}{dt} = \gamma_{ik} X_i X_k. \quad (I.2)$$

Cette dérivée devant être positive, les coefficients γ_{ik} doivent être de signes tels que la forme quadratique du dernier membre de l'équation (I.2) soit positive. Une seconde contrainte, beaucoup moins évidente, utilise la symétrie des équations décrivant le mouvement de chaque particule du système par rapport au temps. Dans ces conditions, on peut montrer (Onsager 1931) que les coefficients cinétiques γ_{ik} sont symétriques, $\gamma_{ki} = \gamma_{ik}$.

Si la loi d'évolution d'un système thermodynamique proche de l'équilibre considérée dans cette généralité apparaît relativement simple, son application aux systèmes réels l'est moins. Il faut tout d'abord identifier les variables x_i et leurs quantités conjuguées X_i . On exprime alors la variation de l'entropie totale du système sous la forme (I.2), ou encore, lorsque il s'agit d'un milieu continu, l'expression de la dérivée $\partial/\partial t \int \rho s \, dV$. Pour cela, on part de l'expression des variations de l'énergie e et de l'enthalpie h par unité de masse en fonction de leurs variables respectives, c'est-à-dire

$$\begin{aligned} de &= Tds + \frac{p}{\rho^2} d\rho + \mu dc \\ dh &= Tds + \frac{1}{\rho} dp + \mu dc. \end{aligned} \quad (I.3)$$

En prenant la dérivée partielle par rapport au temps de la première de ces équations, et le gradient de la seconde, on obtient alors, en utilisant la relation de conservation de la masse,

$$\rho T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \vec{w} \cdot \vec{\nabla} s \right) = \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{w} h) - \rho \mu \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{w} \cdot \vec{\nabla} c \right) - \vec{w} \cdot \vec{\nabla} p \quad (I.4)$$

Index des sujets (§)

A

Acétylcholine 350, 351, 358, 360
Acétylcholinestérase 350, 358
Acide malonique 96
Acide pivalique 24, 42, 43, 44, 47, 52,
232, 233, 243
Achlya bisexualis 349, 353, 354, 357,
360, 371, 374
Actine 367, 370
Advection 122, 235, 311
Agrégation limitée par la diffusion 18,
20, 317, 328, 333, 335
Agrégats 5, 7, 18, 20, 25, 311, 317,
318, 319, 320, 321, 322, 323, 325,
328, 330, 331, 332, 333, 334, 335,
336, 337, 338, 356, 364
Angle de contact 26, 29, 109, 110
Anisotropie 33, 34, 44, 113, 222, 224,
230, 232, 237, 246, 286, 287, 296,
297, 304, 306, 328, 330, 332

B

Barrière de nucléation 67
Branche de solutions 210, 230, 231,
234, 239, 258, 259, 277
Branchement secondaire 19, 253, 254,
255, 263, 264, 265, 278, 291, 303,
347, 363, 364, 367
Bulles 20, 68, 84, 85, 297

C

Calcium 342, 343, 349, 350, 353, 355,
356, 357, 358, 359, 360, 364
Capillaire 27, 30, 36, 38, 43, 46, 51, 66,
106, 107, 108, 109, 110, 114, 140,
145, 146, 150, 152, 153, 190, 191,
201, 202, 210, 218, 228, 229, 230,
231, 232, 234, 236, 239, 245, 268,
269, 276, 277, 278, 280, 332, 334
Cellule de Hele-Shaw 3, 4, 8, 15, 16,
20, 101, 113, 178, 190, 201, 204,
218, 219, 242, 253, 268, 276, 288,
289, 296, 297, 306, 310, 312, 313,
323, 334, 338, 342
Coalescence
– d'agrégats 20
– cinétique de 118
– tardive 20
Condition de quantification 272, 274,
275
Condition de solvabilité 206, 212,
213, 215, 216, 217, 222, 225, 230,
233, 234, 245, 300, 304
Coefficient
– cinétique 69, 70, 115
– d'adhésion 367, 369
– de diffusion thermique 15, 84,
111, 123, 157, 201
– de diffusion solutal 111, 112,
227, 228
– de partage 43, 44, 238

Concentration micellaire critique 25
 Cône de croissance 350, 351, 355, 366, 369
 Constante de stabilité 222, 242, 269
 Corrélation
 – hétérodyne 63
 – homodyne 81, 85
 Couche d'ACh 350, 358
 Courants ioniques 134, 351, 352, 353, 354, 355
 Courbe hypoïde 361, 362, 363
 Courbe polaire 45, 46, 47
 Courbure 26, 30, 42, 45, 46, 48, 73, 100, 102, 103, 110, 113, 127, 128, 129, 130, 141, 143, 145, 147, 148, 150, 168, 182, 183, 184, 190, 194, 203, 205, 207, 207, 209, 213, 216, 217, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 230, 235, 237, 242, 243, 247, 254, 258, 259, 262, 264, 265, 267, 268, 280, 286, 291, 292, 293, 294, 297, 299, 304, 305, 326, 327, 339, 349, 357, 363, 367
 Cristaux 5, 7, 8, 153, 207, 230, 234, 242, 244, 254, 258, 259, 275, 276, 296, 297, 330
 Cristaux liquides 153, 242
 Croissance diffuse 348
 Croissance directionnelle 79, 115, 151, 235, 236, 239, 304
 Croissance par épitaxie 18, 336
 Croissance par les pointes 348, 349, 350, 352, 353, 356, 358
 Cytosquelette 349, 355, 364, 366

D

Décomposition polaire 287, 308
 Dendrite 2, 3, 15, 17, 201, 202, 203, 230, 231, 233, 239, 242, 243, 244, 245, 255, 256, 263, 265, 276, 277, 279, 297, 298, 304, 305, 306, 332, 356, 363

Dépolarisation 349
 Désagrégation 326
 Diagramme de mélange binaire 44
 Diffusion
 – thermique 15, 84, 111, 123, 157, 201
 – solutale 14, 11, 227
 – de la lumière 18, 32, 54, 55, 57, 58, 59, 61, 63, 79, 81
 Digitations visqueuses 1, 7, 8, 9, 18, 19, 100, 113, 141, 204, 219, 242, 277, 278, 288, 290, 323, 324, 325, 332
 Dilution 157, 158, 247
 Dimension fractale 3, 20, 37, 320, 322, 328, 334, 339, 341, 342
 Dislocation vis 72
 Doigts de Saffman-Taylor 19, 178, 180, 185, 190, 191, 201, 202, 211, 216, 218, 219, 230, 232, 233, 239, 241, 242, 243, 253, 254, 258, 259, 263, 264, 268, 269, 276, 277, 278, 288, 290, 323, 324, 325, 332

E

Écoulement
 – de lubrification 101
 – potentiel 168, 169, 173, 178, 192, 194
 – de stagnation 129, 195
 Effet cinétique 70, 244, 324, 325
 Effet de groupe 349
 Électrode vibrante 349
 Électrodéposition 7, 73, 74, 310, 311, 335, 336, 338
 Electro-osmose 135, 311, 352
 Électrophorèse 349, 351, 354, 359
 Élongation relative 285, 358, 367
 Énergie
 – d'activation 67, 69, 71, 74, 91, 122, 368
 – de marche 34, 54, 71
 Ensemble de Cantor 319