

DEVOIR À LA MAISON

I Approfondissement du cours

1. **Théorèmes de Shannon** (chapitre I.2.c).

Proposer une méthode de compression du signal météorologique de Las Vegas, qui permette de s'approcher davantage de la borne de Shannon (0.21 bit/jour) que l'algorithme décrit en cours (0.33 bit/jour).

2. **Potentiel chimique d'une solution diluée** (chapitre II.4.b).

a) Dans la limite d'une solution diluée, on note N et N' les nombres de molécules respectifs de solvant et de soluté confinés dans un volume V . On note également H_0 le Hamiltonien correspondant aux interactions solvant-solvant, et v le potentiel d'interaction entre une molécule de soluté et les N molécules de solvant (on ne suppose donc pas que les interactions solvant-soluté impliquent un potentiel de paire). Par un calcul direct, montrer que la fonction de partition canonique peut se mettre sous la forme (pour N et N' grands, avec $N' \ll N$)

$$Z(T, V, N, N') = Z_0(T, V, N) \frac{[z(T, V, N)]^{N'}}{N!}, \quad (1)$$

où Z_0 est la fonction de partition du solvant pur. Donner l'expression de z . Calculer cette quantité dans le cas d'un mélange de gaz parfaits.

b) Calculer la fonction de partition isotherme-isobare $\mathcal{Z}(T, P, N, N')$ pour un mélange de deux gaz parfaits discernables. Retrouver le résultat précédent pour z .

3. **Fonction de corrélation du modèle d'Ising 1D** (chapitre III.1.e)

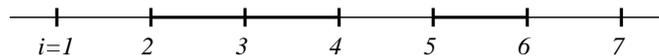
On souhaite calculer ici $\langle S_i S_j \rangle$ pour le modèle d'Ising ferromagnétique $J > 0$ unidimensionnel, en champ magnétique nul. On supposera les conditions aux limites libres. En remarquant que

$$e^{KS_i S_{i+1}} = \cosh(K) + S_i S_{i+1} \sinh(K), \quad (2)$$

la fonction de partition à N spins peut s'écrire

$$Z = (\cosh \beta J)^{N-1} \sum_{\{S_i\}_{1 \leq i \leq N}} \prod_{i=1}^{N-1} [1 + (\tanh \beta J) S_i S_{i+1}]. \quad (3)$$

On peut associer un graphe à chaque terme du développement du produit. Par exemple, pour le terme $(\tanh \beta J)^3 (S_2 S_3)(S_3 S_4)(S_5 S_6)$:



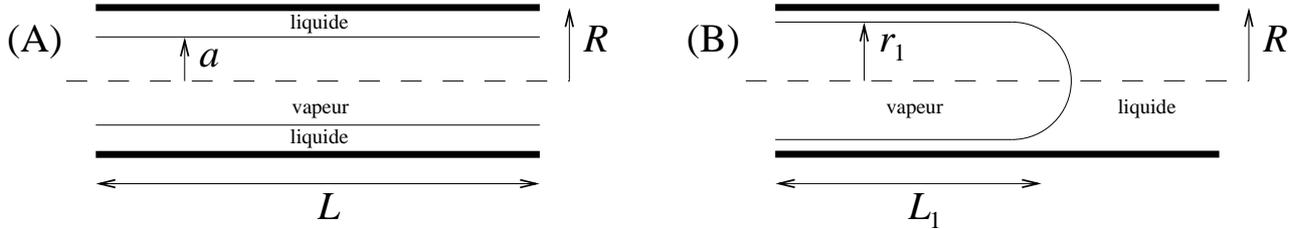
où un trait épais joint les spins plus proches voisins présents dans le terme considéré. A quelle condition un graphe donne-t-il une contribution non nulle à la fonction de partition? Calculer Z (et retrouver ainsi un résultat connu). Utiliser la même méthode pour montrer que la fonction de corrélation s'écrit

$$\langle S_i S_j \rangle = \exp(-|i - j|/\xi), \quad (4)$$

où ξ est une longueur de corrélation que l'on précisera. Montrer que $\xi \rightarrow \infty$ dans la limite $T \rightarrow 0$. De quel phénomène est-ce la signature?

II Condensation dans un milieu poreux

On considère un pore cylindrique de rayon R et de longueur L , à une température T fixée. Une particule repérée par ses coordonnées cylindriques (r, θ, z) interagit avec la paroi selon un potentiel $U(r)$. Le liquide mouille parfaitement la paroi. On note $P_i(r)$ la pression de la phase i ($i = \text{liq}$ pour liquide ou vap pour vapeur) au point de rayon r , P_0 la pression de vapeur saturante à T , v_{liq} le volume par particule dans la phase liquide (qu'on prendra constant), et σ la tension de surface liquide-vapeur.



A Instabilité du film liquide

On considère un film annulaire de liquide, de rayon intérieur a , en équilibre avec la vapeur (configuration (A)).

1. Ecrire le potentiel chimique d'une particule dans le liquide au voisinage de l'interface en faisant apparaître $P_{\text{liq}}(a) - P_0$.
2. Ecrire le potentiel chimique d'une particule dans la vapeur au voisinage de l'interface en faisant apparaître $P_{\text{vap}}(a)/P_0$. On assimilera la vapeur à un gaz parfait.
3. Ecrire la condition d'équilibre mécanique à l'interface liquide-vapeur.
4. On suppose que $P_0 - P_{\text{vap}} \ll \sigma/a$. Montrer alors que, à l'équilibre :

$$P_{\text{vap}}(a) = P_0 \exp\left(-\frac{\sigma v_{\text{liq}}}{a k_B T}\right) \quad (5)$$

5. A l'équilibre, que peut-on dire du potentiel chimique en tout point ? A l'aide des questions A.2 et A.4, donner son expression.
6. Pour un système de N particules en contact avec un réservoir imposant la température T , la pression P et le potentiel chimique μ , l'équilibre fixe $N = N_{\text{eq}}$ et la stabilité de l'équilibre impose :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, P, N=N_{\text{eq}}} \geq 0 \quad (6)$$

Interpréter physiquement cette inégalité en terme d'échange de particules avec le réservoir.

En déduire que le film de la configuration (A) devient instable si le rayon a devient inférieur à un rayon critique a_c , et donner l'équation implicite satisfaite par a_c .

B Etude d'un pore partiellement rempli

On considère maintenant un pore dont une partie est couverte par un film annulaire de liquide de rayon r_1 et de longueur L_1 , et l'autre remplie de liquide (configuration (B)). On suppose le pore suffisamment long pour pouvoir négliger dans les calculs la contribution du ménisque raccordant les deux parties. On cherche la configuration (B) la plus stable, à nombre de particules fixé.

1. La température T est fixée, ainsi que le nombre total de particules dans le pore. On néglige le nombre de particules en phase vapeur. Le nombre de particules de liquide N est donc fixé, de même que le volume de liquide (car on le suppose incompressible). Quel est le potentiel thermodynamique Φ adapté ?

- Quand $L_1 \rightarrow L$, on se retrouve dans la configuration (A); on note a la valeur correspondante de r_1 , fixée par le nombre de particules N en phase liquide. Pour une configuration (B) quelconque, donner la relation entre r_1 , L_1 , a et L . Dans quel intervalle peut varier r_1 ?
- On rappelle que l'énergie libre par unité de volume f s'écrit :

$$f = \frac{\mu}{v_{\text{liq}}} - P \quad (7)$$

Exprimer $\Phi - [\mu_{\text{liq}}(T, P_0) - P_0 v_{\text{liq}}] N$ en fonction de σ , $U(r)$, v_{liq} , R , a , L , r_1 et L_1 .

- A l'aide de la question B.2, éliminer L_1 de l'expression de Φ .
- Montrer qu'un état d'équilibre du système correspond à $r_1 = a_m$ avec :

$$\frac{2}{a_m^2} \int_0^{a_m} dr r U(r) = U(a_m) + \frac{\sigma v_{\text{liq}}}{a_m} \quad (8)$$

a_m dépend-il de la quantité de liquide ?

On admet que, pour tout potentiel $U(r)$ physiquement acceptable, on a les propriétés suivantes :

- il existe un unique rayon a_c pour lequel la configuration (A) devient instable (voir question A.6)
 - il existe une unique solution a_m à l'équation (8)
 - Φ est minimal en a_m
 - $a_m > a_c$.
- On considère un film suffisamment mince pour avoir $a > a_m$. Tracer l'allure de $\Phi(r_1)$ pour r_1 compris entre a_c et R , en plaçant a et a_m sur l'axe des abscisses. La valeur $r_1 = a_m$ correspond-elle à une configuration (B) acceptable? Quelle est la configuration d'équilibre du système ?
 - On considère un film suffisamment épais pour avoir $a_c < a < a_m$. Tracer l'allure de $\Phi(r_1)$ pour r_1 compris entre a_c et R , en plaçant a et a_m sur l'axe des abscisses. La valeur $r_1 = a_m$ correspond-elle à une configuration (B) acceptable? Quelle est la configuration d'équilibre du système ?
 - Expliquer qualitativement pourquoi l'existence du ménisque crée en réalité une barrière d'énergie pour passer de la configuration (A) à la configuration (B). En déduire quelle est (ou quelles sont) la (ou les) configuration(s) possible(s) du système en fonction de a .

C Comparaison avec l'expérience

Dans une expérience, on mesure la fraction volumique du pore remplie par le liquide, x , en fonction de la pression imposée à l'extérieur du pore, $P_\infty = p P_0$. On a mesuré la courbe suivante pour du krypton dans un réseau de pores cylindriques. On observe une hystérésis entre la compression et la détente. Interpréter ces observations dans le cadre du modèle étudié, en donnant les configurations du système pour les différentes branches de la courbe expérimentale.

