

DEVOIR À LA MAISON - CORRECTION SUCCINCTE

I Approfondissement du cours

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

→ On peut par exemple utiliser le bit 0 comme séparateur de mois, et coder les jours de pluie en base 2 sur 6 bits : 100001 pour pluie le premier jour, 100010 pour pluie le deuxième jour etc. On rajoute ainsi un 1 devant le jour codé sur 5 bits, pour éviter les confusions au décodage dues à l'utilisation de 0 comme marqueur de fin de mois. En moyenne, on stocke 6+1 bits par période de 30 jours (un jour de pluie, et un séparateur) d'où un taux de compression de $7/30 \simeq 0.233$ bit/jour.

→ Pour mieux faire, et se rapprocher de la borne de Shannon (0.21 bit/jour en moyenne), on peut avoir recours au *codage arithmétique*, qui permet de se rapprocher arbitrairement près de l'entropie (pour peu que la chaîne à comprimer soit suffisamment longue). Considérons des blocs de N symboles, où chaque symbole est constitué d'un A avec probabilité p , ou d'un B avec probabilité $q = 1 - p$: on peut ainsi former 2^N mots, de probabilités inégales ($p^n q^{N-n}$). L'idée est de diviser l'intervalle $[0,1]$ en autant de segments, dont la longueur correspond à la probabilité du mot. Un réel r élément d'un segment donné représente ainsi le mot associé au segment. Il s'agit ensuite de coder de la manière la plus compacte possible un réel pour chaque intervalle en question : cela est possible via une recherche dichotomique : 0 code l'intervalle $[0,1/2]$, 1 code $[1/2,1]$, 01 code $[1/4,1/2]$, 101 code $[5/8, 3/4]$... A la k -ième étape de la dichotomie, on obtient des intervalles de longueur 2^{-k} , et pour pouvoir coder un mot de probabilité $p^n q^{N-n}$, il suffit d'avoir $2^{-k} \leq p^n q^{N-n}$, d'où $k > -n \log_2 p + (N - n) \log_2 q$. Ainsi, compte tenu de $\langle n \rangle = Np$, la longueur moyenne du code, $\langle k \rangle$, est proche de $-N(p \log_2 p + q \log_2 q)$ (rajouter 1 pour une question de partie entière...). C'était bien l'objectif recherché. Noter que l'on code ici directement l'ensemble de la séquence (et sans se préoccuper de problèmes de précision numérique, ce qui est certainement optimiste!). La procédure se généralise sans difficulté à des schémas non binaires...

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

a) On note \mathbf{R}_i la position de la i -ième molécule de solvant ($1 \leq i \leq N$) et pour la α -ième molécule de soluté : \mathbf{r}_α , avec $1 \leq \alpha \leq N'$. Le Hamiltonien du système s'écrit

$$H(\mathbf{R}^N, \mathbf{r}^{N'}) = H_0(\mathbf{R}^N) + \sum_{\alpha=1}^{N'} v(\mathbf{R}^N, \mathbf{r}_\alpha), \quad (1)$$

d'où la fonction de partition ($\Lambda \leftrightarrow$ longueur de de Broglie) :

$$Z(T, V, N, N') = \frac{1}{N! N'! \Lambda^{3N} \Lambda'^{3N'}} \int d\mathbf{R}^N e^{-\beta H_0(\mathbf{R}^N)} \int d\mathbf{r}^{N'} \prod_{\alpha=1}^{N'} e^{-\beta v(\mathbf{R}^N, \mathbf{r}_\alpha)} \quad (2)$$

$$= \frac{1}{N! N'! \Lambda^{3N} \Lambda'^{3N'}} \int d\mathbf{R}^N e^{-\beta H_0(\mathbf{R}^N)} \left[\int d\mathbf{r} e^{-\beta v(\mathbf{R}^N, \mathbf{r})} d\mathbf{r} \right]^{N'} \quad (3)$$

$$= Z_0(T, V, N) \frac{1}{N'! \Lambda'^{3N'}} \left\langle \left(\int d\mathbf{r} e^{-\beta v(\mathbf{R}^N, \mathbf{r})} d\mathbf{r} \right)^{N'} \right\rangle_0 \quad (4)$$

où Z_0 est la fonction de partition du solvant pur et $\langle \dots \rangle_0$ désigne une moyenne avec le poids de Boltzmann $\exp(-\beta H_0)$. En général, on ne peut bien entendu pas intervertir la puissance N' -ième et $\langle \dots \rangle_0$ dans (4), et il n'est pas immédiat de mettre l'expression (4) sous la forme demandée

$$Z(T, V, N, N') \simeq Z_0(T, V, N) \frac{[z(T, V, N)]^{N'}}{N'!}. \quad (5)$$

Voire même : intégrer d'abord sur les \mathbf{r}_α , et ensuite sur les \mathbf{R}_i , comme nous l'avons fait ici, se révèle une fausse piste! Pour obtenir le résultat souhaité, il faut explicitement faire intervenir l'hypothèse

$N' \ll N$, et il est préférable d'écrire l'intégrale (2) comme $\int d\mathbf{r}^{N'} \int d\mathbf{R}^N$. Pour chaque configuration $\mathbf{r}^{N'}$, on décompose ensuite le volume en une collection de N' cellules $\{\mathcal{C}_\alpha\}_{1 \leq \alpha \leq N'}$ contenant chacune une molécule de soluté, et $N/N' \gg 1$ molécules de solvant. Les dimensions de chaque cellule sont supposées grandes devant la portée des interactions, et les cellules forment ainsi des systèmes indépendants, d'où une factorisation de la fonction de partition :

$$Z(T, V, N, N') \simeq \frac{1}{N! N'! \Lambda^{3N} \Lambda'^{3N'}} \int d\mathbf{r}^{N'} \prod_{\alpha=1}^{N'} \underbrace{\int_{\mathcal{C}_\alpha^N} d\mathbf{R}^N e^{-\beta H_0} e^{-\beta v(\mathbf{R}^N, \mathbf{r}_\alpha)}}_{\equiv \exp(-\beta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}_\alpha))} \quad (6)$$

Chaque molécule α de soluté est soumise au potentiel effectif v_{eff} défini ci-dessus, qui provient des molécules de solvant qui l'entourent. Sauf au voisinage immédiat des parois du récipient, ce potentiel ne dépend pas de \mathbf{r}_α (environnement homogène). Ainsi,

$$Z(T, V, N, N') \simeq \frac{1}{N! N'! \Lambda^{3N} \Lambda'^{3N'}} V^{N'} \left(\int_{\mathcal{C}_1^N} d\mathbf{R}^N e^{-\beta H_0} e^{-\beta v(\mathbf{R}^N, \mathbf{r}_1)} \right)^{N'}, \quad (7)$$

où l'intégrale porte sur l'une quelconque des N' cellules. Par ailleurs, Z_0 peut également s'écrire

$$Z_0(T, V, N) \simeq \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \left(\int_{\mathcal{C}_1^N} d\mathbf{R}^N e^{-\beta H_0} \right)^{N'}, \quad (8)$$

si bien que Z se met sous la forme (5), avec

$$z \simeq \frac{V}{\Lambda'^3} \left\langle e^{-\beta v(\mathbf{R}^N, \mathbf{r})} \right\rangle_0. \quad (9)$$

Ici, z est le produit d'une fonction de V et d'une fonction dépendant de N/V et T [il s'agit-là du pendant dans l'ensemble canonique de $z = N/\exp(\beta\psi(P, T))$ obtenu dans le cours dans l'ensemble isotherme isobare, par des arguments plus compacts; les mêmes arguments, dans le cas présent, donneraient $z = Nf(T, N/V)$]. En définitive :

$$z(T, V, N) = \frac{1}{\Lambda'^3} \left\langle \int e^{-\beta v(\mathbf{R}^N, \mathbf{r})} d\mathbf{r} \right\rangle_0 \quad (10)$$

Dans le cas où solvant et soluté sont des gaz parfaits discernables, on a $v = 0$ et

$$z = \frac{V}{\Lambda'^3}. \quad (11)$$

b) Connaissant la fonction de partition canonique, on a

$$\mathcal{Z}(T, P, N, N') = \int_0^\infty dV e^{-\beta PV} \frac{V^{N+N'}}{N! N'! \Lambda^{3N} \Lambda'^{3N'}} \quad (12)$$

$$= \frac{(N+N')!}{N! N'!} \left(\frac{1}{\beta P} \right)^{N+N'+1} \frac{1}{\Lambda^{3N} \Lambda'^{3N'}}. \quad (13)$$

Remarque : en tenant compte de $\beta P = (N+N')/V$, et en appliquant la formule de Stirling, on en déduit l'enthalpie libre

$$\beta G = -\log \mathcal{Z} = N \log \left(\frac{N \Lambda^3}{V} \right) + N' \log \left(\frac{N' \Lambda'^3}{V} \right), \quad (14)$$

qui, exprimée en terme des potentiels chimiques, est bien de la forme attendue : $G = N\mu + N'\mu'$.

On peut mettre ensuite (13) sous une forme similaire à (5) : $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_0 z^{N'} / N'!$, avec $\mathcal{Z}_0 = (\beta P)^{-N-1} / \Lambda^{3N}$ pour le “solvant” pur. On est alors conduit à l’identification (utiliser de nouveau Stirling... et $N' \ll N$)

$$\log z \simeq \frac{N}{N'} \log \frac{N + N'}{N} + \log(N + N') - 1 - \log(\beta P \Lambda'^3) \simeq \log \frac{N + N'}{\beta P \Lambda'^3}, \quad (15)$$

d’où

$$z \simeq \frac{N}{\beta P \Lambda'^3}. \quad (16)$$

On peut retrouver ce résultat en se rappelant que le potentiel chimique du “soluté” doit s’écrire, pour les faibles concentrations $c \equiv N' / (N + N')$:

$$\beta \mu' = \log c + \psi(P, T) + \mathcal{O}(c) = \log c + \log \frac{N}{z} + \mathcal{O}(c). \quad (17)$$

Or,

$$\beta \mu' = \log \left(\frac{N' \Lambda^3}{V} \right) = \log (c \beta P \Lambda'^3) \quad \Longrightarrow \quad z = \frac{N}{\beta P \Lambda'^3} \simeq \frac{V}{\Lambda^3}. \quad (18)$$

C’est bien que que donne la formule (10) lorsque $v = 0$.

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

Pour qu’un graphe donne une contribution non nulle, il est nécessaire que de chaque spin, parte un nombre pair de liaisons (0 ou 2). Le graphe donné en exemple dans l’énoncé ne contribue pas à Z : la somme sur S_2 annule le terme correspondant (même remarque pour les sommes sur S_4, S_5 et S_6). De plus, S_1 et S_N sont des liens pendants, desquels ne peuvent partir que 0 ou 1 lien. Ainsi, pour la fonction de partition, seul contribue le graphe sans lien. On trouve donc :

$$Z = 2^N \cosh(\beta J)^{N-1}. \quad (19)$$

Pour la fonction de corrélation

$$\langle S_i S_j \rangle = \frac{1}{Z} (\cosh \beta J)^{N-1} \sum_{\{S_k\}_{1 \leq k \leq N}} S_i S_j \prod_{k=1}^{N-1} [1 + (\tanh \beta J) S_k S_{k+1}], \quad (20)$$

on utilise la même méthode graphique. On suppose $i < j$; on a par ailleurs

$$S_i S_j = (S_i S_{i+1})(S_{i+1} S_{i+2}) \dots (S_{j-1} S_j) \quad (21)$$

et de nouveau, il faut identifier les graphes pour lesquels un nombre pair de liens est issu de chaque spin. La seule possibilité est de “recouvrir” le segment $[S_i S_j]$ de liens. Il y en a $j - i$. Ainsi,

$$\langle S_i S_j \rangle = \frac{1}{Z} (\cosh \beta J)^{N-1} 2^N (\tanh \beta J)^{j-i}. \quad (22)$$

On a donc montré

$$\langle S_i S_j \rangle = \exp(-|i - j| / \xi) \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{1}{|\log \tanh \beta J|}. \quad (23)$$

Dans la limite $T \rightarrow 0$, on a $\xi \sim \exp(2J/kT) \rightarrow \infty$. Cette divergence est la signature d’une transition à température nulle (passage d’un état ordonné ferromagnétique pour $T = 0$ à un état paramagnétique pour $T > 0$).

II Condensation dans un milieu poreux

A Instabilité du film liquide

1. Le liquide est soumis à un potentiel extérieur ; son potentiel chimique μ_{liq} s'exprime en fonction du potentiel chimique μ_{liq}^0 du système sans champ : $\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{liq}}^0(T, P) + U(r)$. Ici, P dépend de r (système inhomogène). En utilisant la relation de Gibbs-Duhem [$Nd\mu = VdP - SdT$], on a en $r = a$

$$\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{liq}}^0(T, P_0) + v_{\text{liq}}(P_{\text{liq}}(a) - P_0) + U(a). \quad (24)$$

2. Pour un gaz parfait de densité n et sans champ extérieur, $\mu_{\text{vap}}^0 = kT \log(n\Lambda^3)$, d'où, en $r = a$

$$\mu_{\text{vap}} = \mu_{\text{vap}}^0(T, P_0) + kT \log\left(\frac{P_{\text{vap}}(a)}{P_0}\right) + U(a). \quad (25)$$

3. Condition d'équilibre mécanique à l'interface liquide-vapeur : loi de Laplace

$$P_{\text{vap}}(a) - P_{\text{liq}}(a) \simeq \frac{\sigma}{a}. \quad (26)$$

4. A l'équilibre : $\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{vap}}$ [sans oublier $\mu_{\text{liq}}^0(T, P_0) = \mu_{\text{vap}}^0(T, P_0)$]. En supposant $P_0 - P_{\text{vap}}(a) \ll \sigma/a$, on a $P_{\text{liq}}(a) - P_0 \simeq -\sigma/a$. On en déduit

$$P_{\text{vap}}(a) = P_0 \exp\left(-\frac{\sigma v_{\text{liq}}}{a k_{\text{B}}T}\right). \quad (27)$$

Noter que $P_{\text{liq}}(a) < P_{\text{vap}}(a) < P_0$.

5. A l'équilibre, le potentiel chimique est uniforme :

$$\mu = \mu_{\text{vap}}^0(T, P_0) - v_{\text{liq}} \frac{\sigma}{a} + U(a). \quad (28)$$

6. On doit prendre garde que pour une phase pure homogène, l'intensivité de μ impose

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, P} = 0. \quad (29)$$

Dans le cas présent à T et P_0 fixés, la stabilité du film liquide impose que μ soit une fonction croissante du nombre de molécules N_{liq} (si $\delta N_{\text{liq}} > 0$, la croissance de μ induit un transfert vers le réservoir \equiv force de rappel). Autrement dit, on doit avoir

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial a}\right)_{T, P_0} \leq 0. \quad (30)$$

Implicitement, le potentiel $U(r)$ doit être attractif ; il est donc minimum en $r = R$ (contact avec la paroi du pore), et varie peu au voisinage de $r = 0$. La fonction $-v_{\text{liq}} \sigma/r + U(r)$ a donc une forme en cloche avec un maximum en $r = a_c$ avec

$$v_{\text{liq}} \frac{\sigma}{a_c^2} = -\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=a_c}. \quad (31)$$

La condition de stabilité du film liquide s'écrit finalement $a > a_c$.

B Etude d'un pore partiellement rempli

1. Le potentiel thermodynamique adapté est l'énergie libre $\Phi = F(T, V, N)$.
2. Conservation de la matière : $Nv_{\text{liq}} = \pi(R^2 - a^2) = \pi(R^2 - r_1^2)L_1 + \pi R^2(L - L_1)$, soit aussi $a^2L = r_1^2L_1$ (conservation du volume occupé par le gaz). On a par conséquent $r_1 \in [a, R]$.
3. On intègre l'énergie libre volumique, sans oublier le coût de l'interface :

$$\Phi = 2\pi r_1 L_1 \sigma + L_1 \int_{r_1}^R f(r) 2\pi r dr + (L - L_1) \int_0^R f(r) 2\pi r dr. \quad (32)$$

Pour calculer $\Phi - [\mu_{\text{liq}}^0(T, P_0) - P_0 v_{\text{liq}}] N$, il suffit de remplacer f dans le membre de droite de (32) par $f - \mu_{\text{liq}}^0/v_{\text{liq}} + P_0$. Compte tenu de $f = \mu_{\text{liq}}/v_{\text{liq}} - P_{\text{liq}}$ et de la relation (24), on a finalement

$$\Phi = 2\pi r_1 L_1 \sigma + L_1 \int_{r_1}^R U(r) 2\pi r dr / v_{\text{liq}} + (L - L_1) \int_0^R U(r) 2\pi r dr / v_{\text{liq}} \quad (33)$$

$$= 2\pi r_1 L_1 \sigma + \frac{2\pi}{v_{\text{liq}}} \left[L \int_0^R U(r) r dr - L_1 \int_0^{r_1} U(r) r dr \right]. \quad (34)$$

4. On remplace L_1 par a^2L/r_1^2 dans l'énergie libre ci-dessus.
5. Condition de stationnarité de Φ : $\partial\Phi/\partial r_1 = 0$, soit encore

$$\frac{2}{r_1^2} \int_0^{r_1} dr r U(r) = U(r_1) + \frac{\sigma v_{\text{liq}}}{r_1}. \quad (35)$$

La solution de cette équation, notée a_m (rayon d'équilibre), ne dépend pas de la quantité de liquide. Elle ne dépend pas non plus de la taille du pore R , si ce n'est via la contrainte implicite $a_m < R$.

6. Cas $a > a_m$: le système ne dispose pas d'assez de matière pour pouvoir former un film de rayon intérieur a_m dans une partie du pore. On doit en effet toujours avoir $r > a$. La configuration (B) n'est donc pas acceptable, et le minimum admissible de Φ est atteint en $r = a$.
7. Si la quantité de matière est plus importante (cas $a_c < a < a_m$), la configuration (B) est physiquement acceptable, et le minimum de Φ est atteint en $r_1 = a_m$ (situation d'équilibre).
8. Le domaine de stabilité de la configuration (B) est $a < a_m$. A l'inverse, la configuration (A) peut exister pour $a > a_c$. Par hypothèse, $a_c < a_m$, et dans la zone $a_c < a < a_m$ la configuration (A) est *a priori* méta-stable : le passage de (A) à (B) nécessite la nucléation d'un ménisque, ce qui a un coût énergétique. On se convainc ainsi que la barrière d'énergie en question est responsable d'un phénomène d'hystérésis. En résumé :

variation de a :	0	a_c	a_m
(A) :	instable	métastable	stable
(B) :	stable	stable	instable

C Comparaison avec l'expérience

Lorsque P_0 augmente, a diminue. Pour les faibles pressions, le système se trouve dans la configuration (A), et y reste jusqu'à ce que a atteigne la valeur a_c , en dessous de laquelle la seule configuration stable est (B). On passe ainsi discontinûment d'un film d'épaisseur $R - a$ à une situation de type (B) avec des pores partiellement remplis, coexistant avec un film d'épaisseur $R - a_m < R - a$. La quantité x représentée sur le graphe croît avec $L - L_1$ et subit donc elle aussi une discontinuité. Inversement, en abaissant la pression, a augmente ; les pores se vident progressivement de sorte que L_1 augmente et r_1 reste fixé à la valeur a_m . Lorsque $a = a_m$, le système est dans une configuration (B) avec $L = L_1$, qui est donc également de type (A). Le système reste ensuite dans l'état (A) avec une valeur de a qui augmente graduellement. Il n'y a par conséquent pas de discontinuité de l'épaisseur du film lorsque P décroît depuis une situation de forte pression où (B) est stable. Ce scénario est cohérent avec les données expérimentales.