

EXAMEN

DURÉE : 3H ; DOCUMENTS ET CALCULATRICES INTERDITS

Barème indicatif : I sur 7 points, II sur 6 points et III sur 7 points

L'énoncé est long, mais le problème sera corrigé avec bienveillance...

I Fluctuations de travail et gaz de Jepsen

N.B. Ce problème peut être vu comme un prolongement du devoir à la maison d'avril-mai 2010 ; l'énoncé en est toutefois complètement indépendant.

Depuis une quinzaine d'années, un certain nombre de résultats remarquables ont été obtenus dans le domaine de la physique statistique des systèmes hors d'équilibre. L'un des exemples les plus connus est la relation de Jarzynski, qui s'écrit

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}. \quad (1)$$

Dans cette égalité, W est le travail reçu par le système lorsque son état macroscopique évolue sous l'action d'une perturbation extérieure (un champ appliqué par exemple), tandis que ΔF est la variation d'énergie libre correspondante. Le système, supposé hamiltonien et classique, est initialement à l'équilibre thermique à la température T (on note $\beta^{-1} = k_B T$). Les crochets $\langle \dots \rangle$ désignent par ailleurs une valeur moyenne sur les différentes réalisations possibles du protocole expérimental (les états initiaux et finals étant donc fixés).

Le problème a pour but de vérifier explicitement l'égalité de Jarzynski – ainsi qu'une formulation plus générale, dite relation de Crooks – sur l'exemple d'un modèle unidimensionnel exactement soluble : le gaz de Jepsen. Nous considérerons ainsi un gaz de N particules ponctuelles identiques et de masse m , se déplaçant sur une ligne (qui définira l'axe des x), et subissant des collisions binaires élastiques, qui conservent donc la quantité de mouvement et l'énergie cinétique. Ces N particules sont initialement uniformément réparties dans l'intervalle $[-L, 0]$, et leur distribution de vitesse est Maxwellienne :

$$\phi(v) = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} e^{-\beta m v^2 / 2}. \quad (2)$$

Le gaz en question est confiné par un piston de masse bien supérieure à m , que l'on supposera infinie. Ce piston se déplace à la vitesse V . Si t désigne la durée de l'«expérience», le piston se déplace ainsi de la position initiale $X = 0$ à la position finale $X = Vt$.

1. Loi de collision.

- Deux particules rentrent en collision. On note (v_1, v_2) leurs vitesses pré-collisionnelles, et (v'_1, v'_2) les vitesses après collision. Montrer que $v'_1 = v_2$ et $v'_2 = v_1$.
- Montrer qu'une particule de vitesse v subissant une collision –supposée élastique– avec le piston, rebondit avec une vitesse $v' = 2V - v$. On pourra considérer la collision dans le référentiel du piston.
- Quelle est la variation d'énergie cinétique d'une particule rentrant en collision avec le piston ?

- Expression du travail.** La question 1a) montre que les collisions inter-particulaires se traduisent par un simple échange de label des particules, par ailleurs indiscernables. Nous pouvons donc ignorer ces collisions, et considérer que les particules n'interagissent pas. Seules comptent les collisions avec le piston. Par ailleurs, dans toute la suite du problème, nous supposerons L très grand (et nous prendrons en temps utile la limite thermodynamique), ce qui permet de supposer qu'une particule ne peut rentrer en collision qu'une fois au plus avec le piston, et qui permet de considérer également que la distribution de vitesse ne dépend pas du temps.

- (a) Justifier succinctement et qualitativement cette dernière assertion (collisions multiples particule-piston –on parle de re-collisions– négligées).
- (b) Montrer que le travail reçu par le gaz durant l'intervalle de temps t se met sous la forme

$$W = \sum_{j=1}^N \Delta W_j = \sum_{j=1}^N 2mV(V - v_j) \theta(x_j + v_j t - Vt), \quad (3)$$

où θ désigne la distribution de Heaviside, et où on précisera le sens des différentes quantités. Comment le signe de W est-il relié au signe de V ?

3. Relation de Jarzynski.

- (a) On souhaite calculer dans un premier temps le membre de droite de la relation (1). Rappeler l'expression de la force exercée par le gaz (dont la densité reste uniforme à tout temps) sur le piston. On exprimera le résultat en fonction de N, β et de la longueur \mathcal{L} occupée par le gaz à un instant t ($\mathcal{L} = L + Vt$). En déduire ΔF (que l'on pourra aussi obtenir par d'autres méthodes si nécessaire). Établir que dans la limite thermodynamique où $L \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty$ avec une densité $n = N/L$ fixée, on a

$$e^{-\beta \Delta F} = e^{\alpha n V t}, \quad (4)$$

où α est un coefficient numérique que l'on précisera.

- (b) On s'intéresse ensuite au membre de gauche de l'égalité (1). Montrer que l'on a, en négligeant les recollisions et pour L assez grand,

$$\langle e^{-\beta W} \rangle \simeq \left\{ 1 + \int_V^\infty \frac{(v - V)t}{L} \left[e^{2\beta m V(v - V)} - 1 \right] \phi(v) dv \right\}^N \quad (5)$$

- (c) Montrer que $\int_V^\infty (v - V) \left[e^{2\beta m V(v - V)} - 1 \right] \phi(v) dv = \gamma V$. On donnera la valeur de γ . On pourra remarquer que le produit $e^{2\beta m V(v - V)} \phi(v)$ définit la loi de probabilité gaussienne "décalée" $\phi(v - 2V)$.
- (d) Que devient l'expression (5) dans la limite thermodynamique où $N \rightarrow \infty$ avec $n = N/L$ fixé? Conclure.

4. **Relation de Crooks** (*question plus difficile*). Il est possible de vérifier une relation plus générale que celle de Jarzynski, en reliant la loi de probabilité du travail W pour l'expérience "directe" (que nous noterons $P_V(W)$), à la loi de probabilité $P_{-V}(W)$ pour le protocole renversé, où le signe de la vitesse du piston a été changé. La relation dite de Crooks affirme en effet que l'on doit avoir

$$P_V(W) e^{-\beta W} = e^{-\beta \Delta F} P_{-V}(-W); \quad (6)$$

c'est ce que nous nous proposons de vérifier dans cette question.

- (a) En utilisant la représentation $\delta(x) = \int \exp(ikx) dk / (2\pi)$ de la distribution de Dirac, montrer que dans la limite thermodynamique :

$$P_V(W) = \int \frac{dk}{2\pi} \exp[ikW + ntC(k, V)] \quad \text{où} \quad C(k, V) = \int_V^\infty (v - V) \left[e^{2ikmV(v - V)} - 1 \right] \phi(v) dv. \quad (7)$$

- (b) Établir la propriété de symétrie suivante

$$C(k, V) = V + C(-k - \beta i, -V). \quad (8)$$

- (c) En déduire la relation de Crooks.

- (d) Expliquer pourquoi le comportement de la fonction $C(k, V)$ aux petits k permet de calculer les valeurs moyennes $\langle W \rangle$, $\langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2$ etc. Si le cœur vous en dit, vous pouvez calculer le premier moment $\langle W \rangle$. Vous pourrez introduire les variables adimensionnées $\widetilde{W} = \beta W$, $\widetilde{v} = v(m\beta/2)^{1/2}$, $\tau = nt[2/(m\beta)]^{1/2}$, et utiliser l'annexe ci-dessous.
- (e) Dans quelle limite s'attend-t-on à trouver une distribution de travail gaussienne ?
5. **Un paradoxe apparent...** On imagine que le piston est déplacé très rapidement (avec $V > 0$, bien plus vite que la vitesse typique des molécules du gaz, que l'on précisera). On s'attend alors à ce que les collisions particules-piston deviennent très rares, et que W devienne faible, voire nul. Dans ces conditions, comment l'égalité de Jarzynski peut-elle tenir (elle ne fait pas intervenir l'ordre de grandeur de V) ? On se limitera à une brève discussion qualitative.
6. **Encore un paradoxe ? La détente de Joule...** (*Question difficile mais admettant des réponses courtes*). On réalise une expérience légèrement différente. Le système est constitué de deux compartiments. L'un contient initialement le gaz (segment $[-L, 0]$, il s'agit du compartiment de gauche), et l'autre initialement vide (segment $[0, Vt]$, compartiment de droite). On suppose ici $V > 0$. La paroi séparant les deux compartiments est enlevée instantanément, sans travail. Par ailleurs, ΔF est non nul, et a la même valeur qu'avec le protocole décrit aux questions précédentes. Puisque $W = 0$, l'égalité de Jarzynski est prise en défaut. Quel est le problème ?

Annexe : On donne la définition de la fonction erreur complémentaire, qui peut être utile à la question 4 :

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt, \quad \text{de sorte que } \operatorname{erfc}(0) = 1. \quad (9)$$

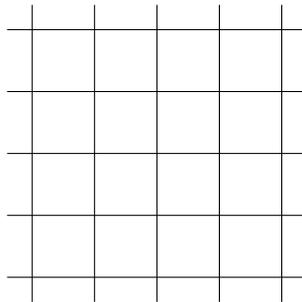
Pour les grands arguments ($x \rightarrow \infty$), on a $\operatorname{erfc}(x) \sim \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}}$.

Référence :

Jarzynski equality for the Jepsen gas, I. Bena, C. Van den Broeck, R. Kawai, Europhys. Lett. **71**, 879 (2005).

II La température critique du modèle d'Ising bidimensionnel

On s'intéresse au modèle d'Ising sur un réseau carré à deux dimensions, schématisé sur la figure ci-dessous.



Les degrés de liberté sont $N = L^2$ spins d'Ising $\sigma_i = \pm 1$ placés sur les sommets d'une portion de taille L du réseau. L'énergie d'une configuration est définie par

$$H(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (10)$$

où la somme porte sur les liens du réseau, et l'on supposera des conditions aux limites périodiques dans les deux directions. L'objectif de l'exercice est de déterminer la température critique T_c du modèle.

1. De quel signe doit être la constante J pour avoir des interactions ferromagnétiques ?

2. Combien de termes comporte la somme dans l'équation (10) ?
3. Montrer que l'on peut écrire $e^{\beta J \sigma_i \sigma_j} = c(1 + t\sigma_i \sigma_j)$, où l'on précisera les valeurs des constantes c et t .
4. En déduire l'écriture suivante de la fonction de partition pour N spins, à la température inverse β :

$$Z_N(\beta) = c^{2N} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + t\sigma_i \sigma_j) . \quad (11)$$

Combien de termes comporte le développement du produit dans cette équation ?

5. On associe à chacun de ces termes un diagramme, c'est-à-dire un sous-ensemble des liens du réseau, correspondant aux facteurs dans lesquels on a retenu $t\sigma_i \sigma_j$ dans le développement. Caractériser les diagrammes qui contribuent dans l'équation (11). On pourra proposer un raisonnement graphique.
6. **Développement de haute température.** On ordonne ce développement en puissances de t , en définissant des coefficients $a_{N,n}$ selon

$$Z_N(\beta) = (2c^2)^N \sum_{n=0}^{\infty} a_{N,n} t^n . \quad (12)$$

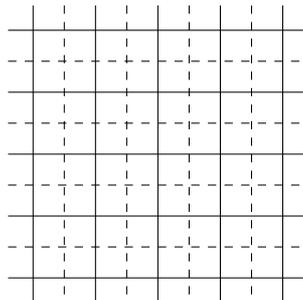
Justifier le nom de développement de haute température donné à cette série. On notera dans la suite $A_N(x) = \sum_n a_{N,n} x^n$.

7. Calculer les valeurs de $a_{N,n}$ pour $n = 0, 1, \dots, 6$.
8. Donner une définition, sans calcul, du coefficient $a_{N,n}$ pour n quelconque.
9. **Développement de basse température.** Quel est l'ordre de grandeur de la température qui discrimine les "hautes" des "basses" températures ?
10. Quelles sont les configurations qui minimisent l'Hamiltonien (10) ? Donner leur nombre et leur énergie E_0 .
11. Quelle est l'énergie $E_1 > E_0$ des premiers niveaux excités ? Décrire les configurations correspondantes, et donner leur nombre.
12. Même question pour le niveau suivant, d'énergie $E_2 > E_1$.
13. En déduire le développement de basse température suivant,

$$Z_N(\beta) = 2e^{2N\beta J} \left(b_{N,0} + b_{N,4} \left(e^{-2\beta J} \right)^4 + b_{N,6} \left(e^{-2\beta J} \right)^6 + o \left(\left(e^{-2\beta J} \right)^6 \right) \right) , \quad (13)$$

où l'on précisera les valeurs des coefficients $b_{N,n}$. Les comparer aux coefficients $a_{N,n}$ du développement de haute température.

14. (*Question plus difficile*) Montrer que le développement de basse température peut s'écrire $Z_N(\beta) = 2e^{2N\beta J} A_N(e^{-2\beta J})$, où $A_N(x)$ est la fonction définie à la question 6. Pour cela on pourra considérer les diagrammes du réseau dual, schématisé en pointillés sur la figure suivante.



15. **Température de transition.**

On note $f(\beta) = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log Z_N(\beta)$ l'énergie libre par spin dans la limite thermodynamique. Dédurre des développements de haute et basse température deux expressions de $f(\beta)$; on notera $g(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log A_N(x)$.

16. On admet que le modèle présente une unique température critique, et que donc $f(\beta)$ est singulière en un unique point β_c . Montrer que

$$\beta_c J = \frac{1}{2} \log(1 + \sqrt{2}) . \quad (14)$$

17. (*Question subsidiaire*) Comment se compare la température critique T_c^{cm} , obtenue dans le cadre de l'approximation du champ moyen, avec le résultat exact qui précède (T_c)? Comment le rapport T_c^{cm}/T_c dépend-t-il de la coordinence du réseau (nombre de plus proches voisins), à dimension d'espace fixée? Enfin, comment ce même rapport dépend-t-il de la dimension d'espace (à topologie de réseau fixée)?

III Phases « girouettes » des alcanes

Entre leurs phases liquides et cristallines, les alcanes linéaires peuvent présenter une série de phases dites « girouettes » (*rotator* en anglais) (Fig. 1). Les molécules y sont disposées en couches, sur les sites d'un réseau cristallin à trois dimensions (ordre spatial à longue portée); les molécules peuvent tourner autour de l'axe moyen de la chaîne carbonée.

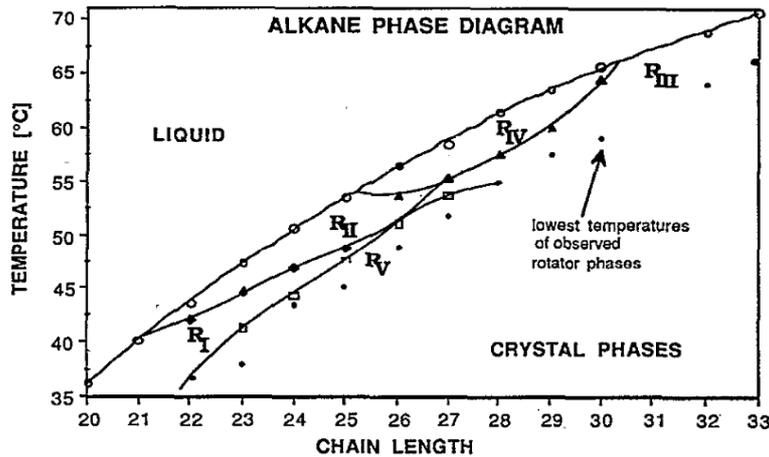


FIG. 1 – Diagramme de phase des alcanes linéaires en fonction du nombre de carbones.

On se propose de construire un modèle de Landau pour rendre compte de certaines des transitions de phases observées expérimentalement. Pour simplifier, on se restreint à une seule couche de molécules.

A Transition $R_I - R_{II}$

Dans les phases R_I et R_{II} , toutes les molécules sont orientées perpendiculairement à la couche. La différence réside dans le réseau sur lequel les molécules sont disposées au sein d'une couche. Dans la phase R_I , les molécules résident sur un réseau triangulaire comprimé selon une direction, tandis que dans la phase R_{II} , elles sont sur un réseau triangulaire parfait (cf Fig. 2). On décrit un groupe de 6 molécules en traçant l'ellipse qui passe par leur 6 positions. On note B la longueur de l'axe principal de l'ellipse reliant deux molécules, et A la longueur de l'axe perpendiculaire (voir fig. 3). On définit la quantité :

$$D = \frac{B^2 - A^2}{B^2 + A^2} . \quad (15)$$

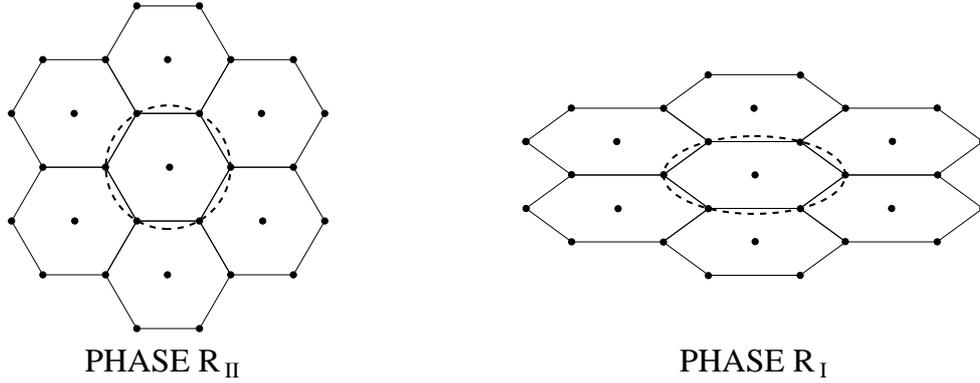


FIG. 2 – Représentation schématique des phases R_{II} et R_I . Les points représentent l'intersection du plan de la couche et de l'axe de la chaîne carbonnée de chaque alcane, perpendiculaire à la couche. Le cercle ou l'ellipse inscrit (ligne pointillée) sert à définir le paramètre D (voir ci-dessous).

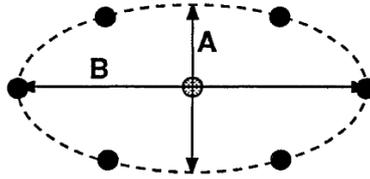


FIG. 3 – Définition du paramètre D .

1. Expliquer pourquoi D peut jouer le rôle de paramètre d'ordre pour la transition $R_I - R_{II}$. Dans quel intervalle peut varier D ?

Pour une configuration caractérisée par le paramètre D , on suppose que l'enthalpie libre à la température T admet le développement de champ moyen :

$$G_D(T, D) = G_0(T) + \frac{1}{2} a(T) D^2 - \frac{1}{3} b D^3 + \frac{1}{4} c D^4. \quad (16)$$

2. Que représente $G_0(T)$?
3. A haute température, le système est dans la phase R_{II} . Expliquer pourquoi il n'y a pas de terme linéaire en D dans l'équation (16). Quel est le signe de $a(T)$ à haute température ?
4. Pourquoi l'équation (16) comporte-t-elle un terme en D^3 ?
5. Pourquoi a-t-on inclus un terme en D^4 dans l'équation (16) ? Quel doit être le signe de c ?
6. On se place maintenant à une température T quelconque. Quelle est l'équation vérifiée par la valeur de D à l'équilibre ?

On suppose **dans toute la suite** que $a(T) = a_0 (T - T_1)$.

7. En dessinant l'allure de $G_D(T, D)$ à différentes températures, montrer qu'il existe une transition entre R_{II} et R_I à la température T_{I-II} . Quel est l'ordre de la transition ?
8. On note $D_I(T)$ la valeur de D à l'équilibre dans la phase R_I à la température T . Ecrire les deux équations vérifiées par $D_I(T_{I-II})$.
9. Résoudre les deux équations de la question précédente pour exprimer $D_I(T_{I-II})$ et $T_{I-II} - T_1$ en fonction de a_0 , b et c .
10. Que représente T_1 ?
11. Donner l'expression de la chaleur latente L de la transition.

12. On définit le saut de capacité calorifique à pression constante ΔC_P à la transition par $\Delta C_P = C_P\{\text{phase } R_I\} - C_P\{\text{phase } R_{II}\}$. Montrer que

$$\Delta C_P = \mathcal{C} \frac{a_0^2}{c} T_{I-II}. \quad (17)$$

On précisera la valeur de la constante \mathcal{C} . On rappelle que $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$.

13. Exprimer $T_{I-II} - T_1$ en fonction de L et ΔC_P . *Application numérique* : pour le n-tricosane ($C_{23}H_{48}$), on mesure $L = 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta C_P = 1.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; calculer $T_{I-II} - T_1$.

B Transition $R_I - R_V$

On s'intéresse maintenant à la transition entre la phase R_I et la phase R_V , qui diffère de R_I car les molécules peuvent être inclinées par rapport à la normale à la couche. On note θ l'angle d'inclinaison moyen dans la phase R_V .

1. Expliquer pourquoi θ peut jouer le rôle de paramètre d'ordre pour la transition $R_I - R_V$. Dans quel intervalle peut varier θ ?

On note $G(T, D, \theta)$ l'enthalpie libre à la température T d'une configuration caractérisée par les paramètres D et θ . On s'intéresse tout d'abord au cas sans couplage entre D et θ . On suppose qu'on peut alors écrire :

$$G(T, D, \theta) = G_0(T) + \frac{1}{2} a(T) D^2 - \frac{1}{3} b D^3 + \frac{1}{4} c D^4 + \frac{1}{2} \alpha(T) \theta^2 + \frac{1}{4} \beta \theta^4 + \frac{1}{6} \delta \theta^6, \quad (18)$$

avec $a(T) = a_0 (T - T_1)$, $\alpha(T) = \alpha_0 (T - T_2)$, et $a_0, \alpha_0, b, c, \beta$ et δ positifs. On a aussi $T_2 < T_1$.

2. Ecrire l'équation vérifiée par θ à l'équilibre. Discuter du nombre et de la stabilité des solutions en fonction de la température.
3. Donner la température à laquelle se produit la transition entre R_I et R_V . Donner l'expression de la valeur de θ à l'équilibre au voisinage de cette température. Quel est l'ordre de la transition ?

On s'intéresse maintenant au cas avec couplage entre D et θ . On cherche à calculer comment sont modifiés les paramètres d'équilibre D et θ de la phase R_V par rapport au cas sans couplage. Pour cela, on suppose que ces paramètres sont proches de ceux de la phase R_I . On note D_0 la valeur de D à l'équilibre dans la phase R_I . **On considérera D_0 indépendant de T .** On admet qu'on peut écrire :

$$G(T, D, \theta) = G_I(D_0) + \frac{1}{2} u (D - D_0)^2 + \frac{1}{2} \alpha(T) \theta^2 + \frac{1}{4} \beta \theta^4 + \frac{1}{6} \delta \theta^6 + \gamma D \theta^2 + \frac{1}{2} \eta D^2 \theta^2, \quad (19)$$

avec les notations précédentes et $G_I(D_0)$ l'enthalpie libre de la phase I à l'équilibre, $u > 0$, $\gamma < 0$ et $\eta > 0$. On ne cherchera pas à calculer u .

4. En considérant la dépendance de G en θ , montrer que la phase R_I devient instable à une température T_i dont on donnera l'expression.
5. En considérant la dépendance de G en D , montrer que la solution D à l'équilibre peut s'écrire sous la forme d'un développement en puissances de θ :

$$D = D_0 - \epsilon \theta^2 + K \epsilon \theta^4 + \mathcal{O}(\theta^6) \quad (20)$$

et donner les expressions de K et ϵ .

6. (*Question calculatoire*) En utilisant les équations (19) et (20), exprimer G sous la forme :

$$G = G_I(D_0) + \frac{1}{2} \alpha_1 (T - T_i) \theta^2 + \frac{1}{4} \beta_1 \theta^4 + \frac{1}{6} \delta_1 \theta^6 + \mathcal{O}(\theta^8), \quad (21)$$

et donner les expressions de α_1, β_1 et δ_1 .

7. Donner alors l'équation vérifiée par θ à l'équilibre. Donner l'expression de θ dans la phase R_V .
8. On suppose $\beta_1 > 0$ et $\delta_1 > 0$. Donner la valeur de θ dans la phase R_V à la température T_i à laquelle R_I devient instable. Conclure alors quant à l'ordre de la transition $R_I - R_V$.
9. On suppose $\beta_1 < 0$ et $\delta_1 > 0$. Donner la valeur de θ dans la phase R_V à la température T_i à laquelle R_I devient instable. Conclure alors quant à l'ordre de la transition $R_I - R_V$.
10. Des mesures de rayons X donnent accès aux paramètres de la phase R_V (voir figures ci-dessous). Expliquer à quels coefficients du modèle elles donnent accès.

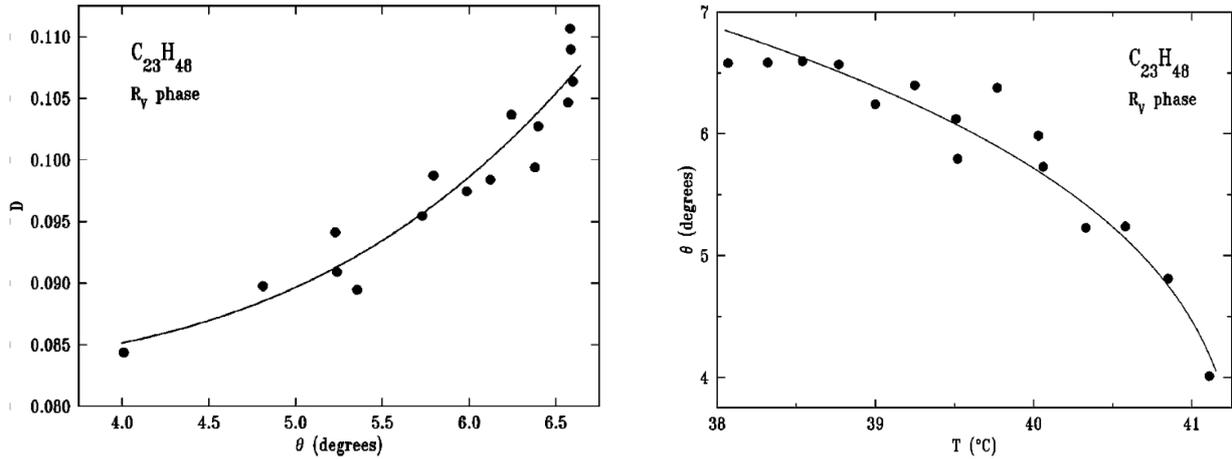


FIG. 4 – Paramètres de la phase R_V du n-tricosane mesurés par rayons X.

Références :

Landau theory of the rotator phases of alkanes, P.K. Mukherjee, M. Deutsch, Phys. Rev. B **60**, 3154 (1999).
Rotator phases of the normal alkanes : An x-ray scattering study, E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer and H.H. Shao, J. Chem. Phys. **98**, 7 (1993).