

# Examen de Physique Statistique

Mercredi 18 mai 2011  
Durée : 3 heures

Les documents et les calculatrices ne sont pas autorisés pendant l'épreuve.  
Les réponses doivent être justifiées.

## 1 L'équilibre liquide-gaz de l'eau

L'objet de ce problème est l'étude de la courbe de coexistence liquide-gaz de l'eau. Dans la suite le gaz est supposé parfait (section **A**) et deux modèles de liquide sont considérés, l'un dans lequel le liquide est incompressible (section **B**), l'autre dans lequel il est compressible (section **C**). Les coordonnées du point triple et du point critique de l'eau sont :

- Le point triple :  $T_p = 273$  K,  $P_p = 0.006$  atm et  $\rho_c = 1$  g cm<sup>-3</sup>
- Le point critique :  $T_c = 647$  K,  $P_c = 218$  atm et  $\rho_c = 0.32$  g cm<sup>-3</sup>

▷ **1-1** Donner l'allure du diagramme de phase  $P - T$  de l'eau (sans respecter les échelles de pression et de température). Localiser sur le schéma les phases gazeuse (G), liquide (L) et solide (S) ainsi que le point triple (T) et le point critique (C).

### A La phase gazeuse

La phase gazeuse est modélisée par un gaz parfait de  $N \gg 1$  particules indiscernables contenues dans un récipient de volume  $V_g$  dont la température  $T$  est maintenue constante.

- ▷ **1-2** Justifier le choix de l'ensemble statistique utilisé dans ce problème. Calculer la fonction de partition  $Z_g$  du gaz en fonction de la longueur d'onde thermique  $\lambda$ , dont on donnera l'expression.
- ▷ **1-3** En déduire l'énergie libre  $F_g$ , l'entropie  $s_g$  *par particule* et le potentiel chimique  $\mu_g$  que l'on exprimera en fonction de la pression  $P_g$  du gaz.

### B La phase liquide incompressible

La phase liquide est constituée de  $N \gg 1$  particules indiscernables contenues dans un récipient de volume  $V_l$  à la température  $T$  fixée. Dans la suite, on traitera le liquide comme un *gaz parfait* dont chaque particule a en plus de son énergie cinétique une énergie potentielle constante  $-\epsilon < 0$ .

▷ **1-4** Calculer la fonction de partition  $Z_l$  et l'énergie libre  $F_l$  du liquide en fonction de la longueur d'onde thermique  $\lambda$ , de  $V_l$  et de  $\epsilon$ .

Pour tenir compte de la répulsion entre les particules, on suppose que le liquide est incompressible. Son volume est donc constant quelles que soient la pression et la température et s'écrit  $V_l = Nv_0$ , où  $v_0$  est le volume (constant) par particule.

▷ **1-5** En déduire l'énergie libre  $F_l$  en fonction de  $v_0$ . Calculer l'énergie moyenne du liquide.

▷ **1-6** Calculer l'entropie  $s_l$  *par particule* et montrer que le potentiel chimique  $\mu_l$  du liquide s'écrit

$$\mu_l = -A - kT \left[ \ln \frac{B}{\lambda^3} + C \right],$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes que l'on précisera.

### L'équilibre liquide-gaz

Les phases liquide et gazeuse sont à présent en contact et à l'équilibre thermodynamique.

▷ **1-7** Quelles sont alors les conditions d'équilibre sur les grandeurs thermodynamiques des deux phases? En déduire l'expression de la pression d'équilibre  $P_{eq}$  *du gaz* en fonction de la température (on ne calculera pas la pression du liquide). Donner l'allure de  $P_{eq}(T)$ .

▷ **1-8** Calculer la différence d'entropie *par particule*,  $s_g - s_l$ , entre les deux phases à l'équilibre (commenter son signe) en fonction de  $T$  dans la limite  $\beta\epsilon \gg 1$ . Pourquoi cette limite est-elle justifiée dans ce problème? Montrer que dans ce modèle la chaleur latente *par particule*,  $l \equiv T(s_g - s_l)$ , est indépendante de la température.

▷ **1-9** La formule de Clapeyron

$$l = T(v_g - v_l) \frac{dP_{eq}}{dT},$$

où  $v_g$  et  $v_l$  sont respectivement le volume *par particule* dans le gaz et dans le liquide, est-elle bien vérifiée dans le cadre de ce modèle dans la limite  $\beta\epsilon \gg 1$ ?

▷ **1-10** Comme on le voit sur la figure 1, la chaleur latente molaire de l'eau  $L$  décroît avec la température, contrairement à la prédiction du modèle étudié.

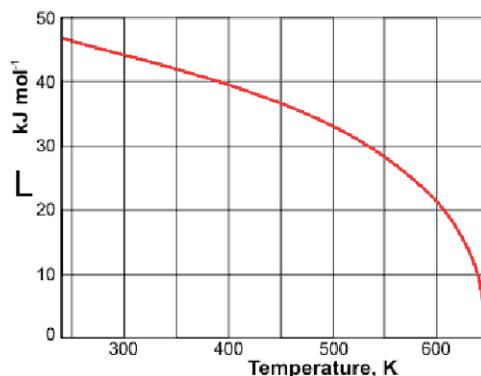


FIG. 1 – Chaleur latente molaire  $L$  de l'eau (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) en fonction de la température (en K).

Donner une justification simple de cette décroissance (et de son annulation en  $T_c$ ). A basse température,  $L \simeq 45 \text{ KJ}$ , en déduire une estimation de  $\epsilon/k$ . L'hypothèse  $\beta\epsilon \gg 1$  est-elle justifiée?

### C La phase liquide compressible

Comme dans le modèle précédent, le liquide est considéré comme un *gaz parfait* dont chaque particule a en plus de son énergie cinétique une énergie potentielle constante  $-\epsilon < 0$ , mais pour tenir compte de la compressibilité du liquide, on suppose que le volume du liquide s'écrit *le long de la courbe de coexistence liquide-gaz*

$$V_l = Nv_0 e^{(\frac{T}{T_0})^2},$$

où  $v_0$  et  $T_0$  sont des constantes.

▷ **1-11** En utilisant les résultats de la question **1-4**, donner l'expression de la fonction de partition  $Z_l$ , de l'énergie libre  $F_l$ , de l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  et de la capacité calorifique  $C_V$  du liquide compressible. Expérimentalement,  $C_V$  augmente avec la température le long de la courbe de coexistence. Est-ce le cas dans ce modèle?

▷ **1-12** En déduire l'entropie  $s_l$  par particule et le potentiel chimique  $\mu_l$  du liquide.

## L'équilibre liquide-gaz

▷ **1-13** Quelle est l'expression de la pression d'équilibre  $P_{eq}$  du gaz en fonction de la température? (on ne calculera pas la pression du liquide). Montrer qu'il existe une température  $T_{max}$  telle que  $P_{eq}(T)$  est croissante pour  $T < T_{max}$  (on ne cherchera pas à déterminer l'expression de  $T_{max}$ ).

▷ **1-14** Calculer la différence d'entropie par particule,  $s_g - s_l$ , entre les deux phases à l'équilibre et en déduire la chaleur latente par particule,  $l \equiv T(s_g - s_l)$ . Montrer que pour  $T > T_{min}$ ,  $l$  décroît bien avec la température. Donner l'expression de  $T_{min}$ .

▷ **1-15** Que vaut  $l(T_{max})$ ? Tracer l'allure de  $l(T)$  en fonction de la température pour  $T_{min} < T < T_{max}$  et comparer à la figure 1. Comment interpréter  $T_{min}$  et  $T_{max}$ ? En déduire une estimation de  $T_0$ . Le comportement de  $l(T)$  au voisinage de  $T_{max}$  est-il correct?

▷ **1-16** Une résolution graphique de  $T_{max}$ , permet d'estimer la valeur  $\epsilon/k \simeq 563$  K. En déduire l'énergie d'interaction entre deux molécules d'eau que l'on comparera à celle donnée par un potentiel d'interaction de Lennard-Jones dont les paramètres sont  $\epsilon_0/k = 78$  K et  $\sigma = 3.1$  Å.

## 2 Chaîne de spins

Une chaîne de spins, constituée de  $N$  (où  $N$  est pair) spins alignés sur un réseau à une dimension (sans conditions aux limites périodiques), est décrite par le Hamiltonien d'Ising :

$$H = - \sum_{i=1}^{N-1} J_i S_i S_{i+1},$$

où  $S_i = \pm 1$  et l'interaction  $J_i > 0$  entre les deux spins plus proches voisins  $S_i$  et  $S_{i+1}$  dépend *a priori* du site  $i$ . La température  $T$  du système est constante.

### A Cas $J_i = J$

Considérons le cas où l'interaction  $J_i$  entre chaque paire de spins plus proches voisins  $S_i$  et  $S_{i+1}$  est la même et vaut  $J$  pour tout  $i$ . Soit  $g(E_n)$  le nombre de microétats d'énergie  $E_n$  du  $n^{eme}$  niveau d'énergie, pour  $n = 0, 1, 2, \dots$

▷ **2-1** Écrire la fonction de partition  $Z(T, N)$  en fonction de  $g(E_n)$  et de  $E_n$ .

▷ **2-2** Combien y-a-t il de paires de spins plus proches voisins? En déduire l'énergie fondamentale  $E_0$  et  $g(E_0)$ .

Lorsqu'on retourne des spins, on crée des "frontières" entre des domaines de spins "up" ( $S_i = +1$ ) et des domaines de spins "down" ( $S_i = -1$ ). Le premier niveau d'énergie  $E_1$  correspond à des microétats pour lesquels on a formé une *seule* "frontière" entre un domaine de spins "up" et un domaine de spins "down" :  $\uparrow\uparrow \dots \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow \dots \downarrow$

▷ **2-3** Donner la variation d'énergie  $E_1 - E_0$ . Que vaut  $g(E_1)$ ?

▷ **2-4** Le deuxième niveau d'énergie correspond à la formation de deux "frontières". Donner la variation d'énergie  $E_2 - E_0$  et  $g(E_2)$ .

▷ **2-5** En déduire  $E_n$  et  $g(E_n)$ . Dans quels microétats l'énergie du système est-elle maximale? Calculer l'énergie maximale  $E_{max}$  et  $g(E_{max})$  et en déduire la valeur  $n_{max}$  du niveau d'énergie maximale.

▷ **2-6** Calculer alors la fonction de partition  $Z(T, N)$ . En déduire l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  de la chaîne de spins.

## B Cas général

L'interaction  $J_i$  entre chaque paire de spins plus proches voisins  $S_i$  et  $S_{i+1}$  dépend du site  $i$ .

▷ **2-7** Donner l'expression de la fonction de partition  $Z(T, N)$  comme une somme sur les microétats et montrer qu'après avoir effectué la somme sur les deux valeurs possibles du premier spin  $S_1$ , on a

$$Z(T, N) = f(\beta J_1) Z(T, N - 1),$$

où  $f(\beta J_1)$  est une fonction que l'on déterminera et  $Z(T, N - 1)$  la fonction de partition pour les  $N - 1$  autres spins.

▷ **2-8** Calculer  $Z(T, 2)$  la fonction de partition des deux derniers spins  $S_{N-1}$  et  $S_N$ , qui ne dépend que de  $J_{N-1}$ , et en déduire  $Z(T, N)$ . Retrouve-t-on l'expression de  $Z(T, N)$  obtenue à la question (2-6) dans le cas  $J_i = J$ .

▷ **2-9** Calculer l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  et la chaleur spécifique  $C_v$  de la chaîne de spins.

▷ **2-10** Question supplémentaire : Exprimer  $\langle S_i S_{i+1} \rangle$  comme une dérivée de la fonction de partition. En déduire l'expression de la fonction de corrélation  $\langle S_i S_{i+n} \rangle$  que l'on calculera dans le cas  $J_i = J$ . Montrer qu'elle peut se mettre sous la forme

$$\langle S_i S_{i+n} \rangle = e^{-\frac{r}{\xi}},$$

où  $r = na$  est la distance entre les sites  $i$  et  $i + n$  ( $a$  est le pas du réseau) et  $\xi$  est une longueur dont on donnera l'expression en fonction de  $a$  et  $\beta J$ . Pour quelle température peut-elle diverger ?