

PA201 - Professeur Pascal Debu

Examen - 26 mars 2025

Durée de l'épreuve : 3 heures.

Aucun document autorisé.

L'évaluation tiendra compte de la rédaction : on prendra soin de bien justifier les réponses.

1 Spin 1

On considère un cristal composé de N atomes indépendants en contact avec un thermostat à la température T . Chaque atome peut être dans trois états distincts. Dans chacun de ces états, l'atome possède un moment magnétique m_z différent suivant l'axe (Oz), défini par un champ magnétique externe $\vec{B} = B \cdot \vec{e}_z$. Dans le premier état $m_z = +1$; dans le deuxième état $m_z = 0$; dans le troisième état $m_z = -1$.

L'énergie de chaque atome est donnée par : $\varepsilon = -\alpha B m_z$, où α est une constante. (α et B sont positifs).

1. Quel est l'état de plus basse énergie?

Tous les moments alignés avec \vec{B} , $E_{\min} = -N\alpha B$.

2. Calculer la fonction de partition Z des N atomes.

Pour un atome :

$$z = 1 + 2 \cosh(\alpha B \beta) \text{ avec } \beta = 1/kT.$$

Les atomes sont discernables et indépendants : $Z = z^N$.

3. Trouver l'énergie interne U du système des N atomes.

$$U = -\partial \ln Z / \partial \beta = -2N\alpha B \sinh(\alpha B \beta) / (1 + 2 \cosh(\alpha B \beta))$$

4. En déduire l'aimantation moyenne M_z .

$$\text{Pour un atome : } \langle m_z \rangle = 2 \sinh \alpha B \beta / (1 + 2 \cosh \alpha B \beta).$$

$$M_z = N\alpha \langle m_z \rangle / V.$$

5. Montrer que dans le cas où B est petit (préciser le critère exact), M_z est proportionnelle à B . Le coefficient de proportionnalité est appelé susceptibilité magnétique χ : $M_z = \chi B$. Calculer χ .

$$\text{Si } \alpha B \beta \ll 1 \text{ } M_z \simeq 2N\alpha^2 B \beta / 3; \chi = 2N\alpha^2 B \beta / 3V.$$

6. Comment se comporte χ quand la température tend vers 0?

$$\chi \rightarrow +\infty.$$

7. Calculer l'énergie libre F .

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln(1 + 2 \cosh \alpha B / kT).$$

8. Calculer l'entropie S du système. Discuter les valeurs limites de S quand $T \rightarrow \infty$ et $T \rightarrow 0$.

$$S = (U - F) / T = Nk \left(\ln(1 + 2 \cosh(\alpha B / kT)) - \frac{2\alpha B \sinh(\alpha B / kT) / kT}{1 + 2 \cosh(\alpha B / kT)} \right).$$

$$\text{Si } T \rightarrow \infty, S \rightarrow Nk \ln(3).$$

$$\text{Si } T \rightarrow 0, S \rightarrow 0 \text{ (faire un développement limité...)}$$

2 Attracteur

On considère un système de particules pouvant se trouver dans quatre états A, B, C et X , et on note $P_A(t), P_B(t), P_C(t)$ et $P_X(t)$ les probabilités de chaque état à l'instant t .

Les seules transitions possibles entre états sont les suivantes : $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow A$, avec des taux de transition respectifs a_{BA}, a_{CB}, a_{AC} non nuls, et les transitions $A \rightarrow X, B \rightarrow X$ et $C \rightarrow X$ avec les taux de transition respectifs b_{XA}, b_{XB}, b_{XC} .

1. Écrire les équations d'évolution des probabilités des différents états. On vérifiera que la somme des probabilités des différents états est constante dans le temps.

$$dP_A/dt = a_{AC}P_C - a_{BA}P_A - b_{XA}P_A;$$

$$dP_B/dt = a_{BA}P_A - a_{CB}P_B - b_{XB}P_B;$$

$$dP_C/dt = a_{CB}P_B - a_{AC}P_C - b_{XC}P_C;$$

$$dP_X/dt = b_{XA}P_A + b_{XB}P_B + b_{XC}P_C.$$

On suppose dans toute la suite que tous les coefficients $a_{..}$ sont égaux à a , et tous les coefficients b_X sont égaux à b .

2. Mettre les trois premières équations d'évolution sous une forme matricielle $dP/dt = MP$, où $P = (P_A, P_B, P_C)^T$.

$$\frac{dP}{dt} = \begin{pmatrix} -(a+b) & 0 & a \\ a & -(a+b) & 0 \\ 0 & a & -(a+b) \end{pmatrix} P.$$

3. On suppose dans toute la suite que $P_X(t=0) = 0$. En déduire l'expression de $(P_A(t) + P_B(t) + P_C(t))$ et celle de $P_X(t)$ pour $t \geq 0$. Quel est l'état final du système ?

$$d(P_A(t) + P_B(t) + P_C(t))/dt = -b(P_A(t) + P_B(t) + P_C(t)) \Rightarrow (P_A(t) + P_B(t) + P_C(t)) = \exp(-bt),$$

et donc $P_X(t) = 1 - \exp(-bt)$. *État final : toutes les particules dans l'état X.*

4. Exprimer les valeurs propres λ_1 , λ_2 et λ_3 de la matrice M en fonction de a et b . On note v_1 , v_2 et v_3 des vecteurs propres correspondants, qu'on ne cherchera pas à déterminer.

Équation aux valeurs propres :

$$\det[M - \lambda Id] = 0 \Leftrightarrow -(a+b+\lambda)^3 + a^3 = 0 \Leftrightarrow \lambda_{k=1,2,3} = -(a+b) + a \exp(2ik\pi/3).$$

5. En déduire l'expression générale de $P(t)$ en fonction des vecteurs propres, des valeurs propres, du temps, et de constantes dont on indiquera la façon de les déterminer, sans le faire explicitement.

$$P(t) = \sum_{k=1}^3 a_k \exp(\lambda_k t) v_k.$$

Les constantes a_k sont déterminées par les conditions initiales.

3 Ensemble T-P

On considère un système (fluide) Σ en équilibre avec un thermostat Θ à la température T à travers une paroi mobile, de sorte que le volume du fluide V peut varier. Le thermostat Θ est très grand devant Σ , de sorte que sa pression reste constante égale à P , indépendamment du volume de Σ . Le système $\Sigma \cup \Theta$ est isolé, en particulier son énergie et son volume sont constants. On suppose que l'entropie globale est la somme des entropies S du système et S_Θ du thermostat. Le nombre de particules du système est constant, ainsi que celui du thermostat, de sorte qu'on peut considérer l'entropie comme fonction uniquement de l'énergie interne et du volume.

1. Montrer la relation $P/T = (\partial S/\partial V)_U$ à partir de l'identité thermodynamique.

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow dS = dU/T + PdV/T = (\partial S/\partial U)_V dU + (\partial S/\partial V)_U dV.$$

2. Montrer que l'entropie du thermostat est une fonction linéaire de U (énergie du fluide) et de V (volume du fluide). L'écrire en fonction de T , U , V et d'une constante.

$$T = 1/(\partial S/\partial U_\Theta) \text{ indépendant de } U_\Theta \text{ donc } \partial^2 S/\partial U_\Theta^2 = 0.$$

$$\text{Comme } U_\Theta = U_T - U \text{ avec } U_T \text{ énergie du système global, on a : } S_\Theta(U_\Theta, V_\Theta) = S_\Theta(U_T, V_\Theta) - U/T.$$

$$\text{De même, } P = T(\partial S/\partial V_\Theta) \text{ indépendant de } V_\Theta \text{ donc } \partial^2 S/\partial V_\Theta^2 = 0.$$

$$\text{Comme } V_\Theta = V_T - V \text{ avec } V_T \text{ volume du système global, on a : } S_\Theta(U_\Theta, V_\Theta) = S_\Theta(U_\Theta, V_T) - PV/T.$$

$$\text{Finalement : } S_\Theta(U_\Theta, V_\Theta) = S_\Theta(U_T, V_T) - U/T - PV/T.$$

3. En déduire qu'à l'équilibre, la fonction $G = U + PV - TS$ est minimale.
À l'équilibre, $S + S_{\Theta}$ est maximal, donc, puisque T et $S(U_T, V_T)$ sont des constantes, $S - U/T - PV/T$ est maximal.
4. En déduire qu'à l'équilibre la température du système vaut T et sa pression P .
À l'équilibre $S + S_{\Theta}$ est maximal donc, avec la formule précédente :
 $\partial S/\partial U - 1/T = 0$ et $\partial S/\partial V - P/T = 0$, d'où le résultat demandé compte tenu de la définition de la température et de la pression du système.
5. Exprimer la probabilité d'un micro-état α du fluide d'énergie $U(\alpha)$ et de volume $V(\alpha)$ en fonction de T , $U(\alpha)$, $V(\alpha)$ et d'un facteur de normalisation Z_{TP} que l'on exprimera. On supposera ici pour simplifier que l'énergie et le volume sont des variables discontinues et dénombrables. Le volume sera supposé varier par sauts de δV fixe. Les volumes possibles sont donc de la forme $V_j = j\delta V$.

$$P(\alpha) = \frac{\# \text{ microétats de } \Theta \text{ d'énergie } U_T - U(\alpha) \text{ et de volume } V_T - V(\alpha)}{\# \text{ total de microétats du système global}}$$

$$= \frac{W_{\Theta}(U_T - U(\alpha))}{W_T(U_T, V_T)} = \frac{\exp(S_{\Theta}(U_T, V_T) - U(\alpha)/T - PV(\alpha)/T)}{W_T(U_T, V_T)}$$

$$= \frac{1}{Z_{TP}} \exp(-U(\alpha)/kT - P(V(\alpha)/kT)),$$

$$\text{avec } Z_{TP} = \sum_{\alpha} \exp[(-U(\alpha) - PV(\alpha))/kT].$$

6. Exprimer alors le volume V du système puis son énergie U en fonction de P , T et Z_{TP} . On utilisera $\beta = 1/kT$ pour simplifier les expressions.

$$V = -kT \partial \ln Z_{TP} / \partial P.$$

$$U + PV = -\partial \ln Z_{TP} / \partial \beta.$$

7. Exprimer Z_{TP} comme une somme de fonctions de partition canoniques Z_{TV} .

Dans Z_{TP} , on transforme la somme sur α sur une double somme sur les énergies et volumes possibles U_i et V_j :

$$Z_{TP} = \sum_j \exp[-PV_j/kT] \sum_i g_{ij} \exp[-U_i/kT] = \sum_j \exp[-PV_j/kT] Z_{TV_j}.$$

8. On rappelle la fonction de partition canonique du gaz parfait :

$$Z_{TV} = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2}.$$

En déduire la fonction de partition Z_{TP} du gaz parfait.

Indication : On passera à la limite continue sur le volume et on fera comme si le volume du système pouvait varier de 0 à l'infini. Justifier cette approximation.

$$\text{On donne : } \int_0^{\infty} x^N \exp(-x) dx = (N!).$$

$$Z_{TP} = \sum_j \exp[-PV_j/kT] Z_{TV} = \int_0^{\infty} dV V^N \exp(-PV/kT) A^N / \delta V N! = (kT/P)^{N+1} A^N / \delta V$$

$$\text{avec } A = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Comme le système est très petit devant Θ , les microétats de volume grand devant V ont un poids relatif négligeable dans l'intégrale et ne modifient pas le résultat de façon significative.

9. En déduire l'équation d'état du gaz parfait dans l'ensemble T-P. Retrouve-t-on la relation habituelle ? Commenter.

$$V = -kT \partial \ln Z_{TP} / \partial P = (N+1)kT/P.$$

Comme $N \gg 1$, cette équation d'état est équivalente à celle du gaz parfait.