

Durée : 2 h.

La qualité de la rédaction sera prise en compte dans la notation : **on justifiera soigneusement les réponses.**

Exercice 1 : Paires de spins

On considère deux électrons fixes de spins \vec{S}_1 et \vec{S}_2 en interaction plongés dans un champ magnétique \vec{B} parallèle à \vec{Oz} . Le hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = 2\mu_B \frac{1}{\hbar} (S_{1z} + S_{2z}) + \frac{J}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \text{ où } J \text{ est une constante positive.}$$

Ce système a 4 micro-états notés $|S\rangle, |T_-\rangle, |T_0\rangle, |T_+\rangle$ et respectivement d'énergie :

$$-\frac{3J}{4}, \frac{J}{4} - 2\mu_B, \frac{J}{4}, \frac{J}{4} + 2\mu_B.$$

Ce système est appelé une paire. Il est en équilibre avec un thermostat à la température T .

- 1) Calculer la fonction de partition Z_1 de ce système.
- 2) Calculer son énergie U_1 .
- 3) Exprimer son entropie S_1 en fonction de U_1, Z_1 et T .

On considère un échantillon de matériau contenant N paires, occupant une position fixée, et suffisamment éloignées pour qu'on puisse négliger leurs interactions mutuelles.

- 4) Calculer la fonction de partition Z de ce système en fonction de Z_1 . En déduire l'énergie du système U en fonction de U_1 et l'entropie du système S en fonction de S_1 .
- 5) Dans le cas où $B=0$, calculer les limites de U et S quand $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$. Commenter en montrant qu'on peut obtenir ces limites sans calcul.
- 6) On suppose à nouveau B non nul. Calculer l'aimantation M du système.
- 7) En déduire la susceptibilité magnétique $\chi = \frac{1}{\mu_0} \lim_{B \rightarrow 0} \left(\frac{M}{B} \right)$.

Limites et commentaires quand $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$?

Exercice 2 : Démixtion dans un alliage

Un alliage binaire contient Nx atomes A et $N(1-x)$ atomes B occupant les N sites d'un réseau cristallin.

Chaque site possède z plus proches voisins. On ne considère que les interactions entre atomes plus proches voisins. On note l'énergie d'interaction entre deux atomes A : ε_{AA} , entre deux atomes B : ε_{BB} , et entre un atome A et un atome B ε_{AB} .

On pose : $w = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$. On suppose $w > 0$, de sorte que les atomes de même espèce ont tendance à se regrouper.

L'alliage est en contact avec un thermostat à la température T .

On considère tout d'abord un état homogène, où la concentration des atomes A est la même partout. On suppose valable l'approximation du champ moyen : la probabilité de trouver un atome d'une certaine espèce sur un site donné ne dépend pas de la nature des atomes qui entourent ce site.

- 1) Calculer le nombre de paires de plus proches voisins de type AA (N_{AA}), de type BB (N_{BB}) et de type AB (N_{AB}). Vérifier que $N_{AA} + N_{BB} + N_{AB} = Nz/2$.

- 2) En déduire l'énergie $E(x)$ de l'alliage en fonction de $E_0(x) = \frac{Nz}{2}(x\epsilon_{AA} + (1-x)\epsilon_{BB})$ et de $J(x) = Nzwx(1-x)$.
- 3) Calculer la fonction de partition du système en fonction de $E(x)$.
- 4) Calculer l'entropie du système $S(x)$ et exprimer l'énergie libre $F_H(T, x)$ en fonction des quantités $E_0(x)$, $J(x)$, $S(x)$ et T .

On suppose maintenant que le système, contenant globalement Nx_0 atomes A , se scinde en deux phases 1 et 2 sans interactions entre elles, de concentrations respectives en atomes A x_1 et x_2 . Soit $N\alpha$ le nombre total d'atomes (A ou B) dans la phase 1.

- 5) Donner la relation liant α , x_1 , x_2 et x_0 .
- 6) Exprimer l'énergie libre du système global des deux phases $F_D(T, x_0, x_1, x_2)$ en fonction de $F_H(T, x_1)$, $F_H(T, x_2)$ et α .
- 7) Quel est l'état d'équilibre du système si la quantité $\Delta F = F_D(T, x_0, x_1, x_2) - F_H(T, x_0)$ est positive pour toutes les valeurs possibles de x_1 et x_2 ?

On pose $\hat{F}_H(T, x) = F_H(T, x) - E_0(x)$ et $\hat{F}_D(T, x_0, x_1, x_2) = F_D(T, x_0, x_1, x_2) - E_0(x_0)$,

- 8) Calculer ΔF en fonction de $\hat{F}_D(T, x_0, x_1, x_2)$ et $\hat{F}_H(T, x)$.
- 9) Exprimer $\hat{F}_D(T, x_0, x_1, x_2)$ en fonction de $\hat{F}_H(T, x_1)$ et $\hat{F}_H(T, x_2)$.
- 10) Vérifier que $\hat{F}_D(T, x_0, x_1, x_2)$ est égale à l'ordonnée du point d'abscisse x_0 sur la droite passant par les points $(x_1, \hat{F}_H(T, x_1))$ et $(x_2, \hat{F}_H(T, x_2))$.
- 11) Montrer que si T est supérieure à une température critique T_C que l'on précisera, $\hat{F}_H(T, x)$ ne possède qu'un minimum en $x=1/2$.
- 12) Montrer que, si $T < T_C$, $\hat{F}_H(T, x)$ possède trois extremums : un maximum en $x=1/2$, et deux minimums en xm_1 et xm_2 (on ne cherchera pas à calculer xm_1 et xm_2 , mais on montrera que $xm_2 = 1 - xm_1$, et on prendra $xm_1 < xm_2$).
- 13) En déduire que si $T > T_C$ l'état d'équilibre est l'état homogène quel que soit x_0 , et que si $T < T_C$ l'état d'équilibre est encore l'état homogène pour des faibles concentrations en atomes A ou B , tandis que si $xm_1 < x_0 < xm_2$, le système se sépare en deux phases de concentration respectives xm_1 et xm_2 en atomes A . Que vaut alors la proportion α d'atomes dans la phase 1 ?

Indication pour toute cette question : on s'aidera d'une représentation graphique de $\hat{F}_H(T, x) / Nzwx$.