

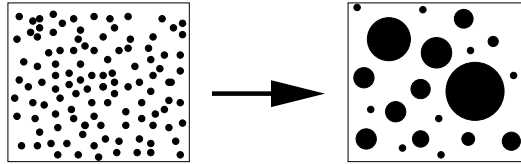
Transition de phase liquide-gaz et amas de particules

Références

- [1] N. Sator *Phys. Rep.* **376**, 1 (2003)
- [2] M.E. Fisher *Physics* **3**, 255 (1967)
- [3] C.S. Kiang *Phys. Rev. Lett.* **24**, 47 (1970)

1 Le gaz parfait d'amas

Considérons un ensemble de particules qui interagissent par un potentiel à deux corps, comportant un cœur dur répulsif et une attraction à courte portée. Dans ce formalisme, on traite ce fluide *réel de particules* comme un *gaz parfait d'amas* [1]. Pour l'instant, on ne sait pas comment ces amas sont définis, on suppose simplement qu'ils existent et qu'ils n'interagissent pas entre eux. Les N particules sont donc distribuées parmi les amas indiscernables de différentes tailles s . On note n_s la distribution en taille des amas (le nombre d'amas de taille s).



Un amas de taille s appartient à une espèce chimique de masse ms , de potentiel chimique μ_s , décrite par la fonction de partition $q_s(T, V)$ à la température T dans le volume V .

▷ **1-1** Montrer que la condition d'équilibre chimique entre les amas de différentes tailles et la conservation du nombre de particules impliquent $\mu_s = s\mu$ pour $s = 1, 2, \dots, N$, où $\mu = \mu_1$ est le potentiel chimique d'une particule (on utilisera la méthode des multiplicateurs de Lagrange). En déduire la fugacité $z_s = e^{\beta\mu_s}$ d'un amas de taille s en fonction de la fugacité z d'une particule.

▷ **1-2** Écrire la fonction de partition $Q_{\vec{P}}(T, V)$ du système pour une répartition $\vec{P} = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ des particules en amas en fonction de $q_s(T, V)$.

La fonction de partition (totale) du fluide s'écrit donc

$$Q_N(T, V) = \sum_{\vec{P}} Q_{\vec{P}}(T, V) \delta(\sum s n_s - N)$$

où $\sum_{\vec{P}}$ est une somme sur toutes les répartitions possibles et le symbole de Kronecker assure explicitement la conservation du nombre de particules.

▷ **1-3** Pour s'affranchir de la contrainte sur la conservation du nombre de particules, il est avantageux de passer dans l'ensemble grand-canonique. Montrer que la grande fonction de partition $\Xi(z, T, V)$ du système s'écrit en fonction de la fugacité z d'une particule :

$$\Xi(z, T, V) = e^{\sum_{s=1}^{\infty} q_s z^s}.$$

▷ **1-4** En déduire que la pression et la densité s'expriment à la limite thermodynamique :

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{V} \sum_{s=1}^{\infty} q_s(T, V) z^s \quad (1)$$

$$\rho = \frac{1}{V} \sum_{s=1}^{\infty} s q_s(T, V) z^s. \quad (2)$$

▷ **1-5** Il est pratique d'exprimer les grandeurs thermodynamiques en fonction de la série $\pi(T, z)$:

$$\pi(T, z) = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{q_s(T, V)}{V} z^s$$

$$\pi^{(n)}(T, z) = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)^{(n)} \pi(T, z).$$

Exprimer la pression, la densité, la compressibilité et la chaleur spécifique à volume constant en fonction de la série $\pi(T, z)$ et de ses dérivées.

▷ **1-6** Montrer que la distribution en taille moyenne des amas (le nombre moyen d'amas de taille s) est donnée par

$$\langle n_s \rangle = q_s z^s.$$

▷ **1-7** Soit m_n le moment d'ordre n de la distribution en taille défini par $m_n = \sum_{s=1}^{\infty} s^n \langle n_s \rangle$. Montrer que dans le formalisme du gaz parfait d'amas, les grandeurs thermodynamiques sont associées aux moments de la distribution en taille. Que deviennent ces relations dans le cas d'un gaz parfait de particules ?

2 Le modèle des gouttelettes de Fisher

Pour utiliser le formalisme du gaz parfait d'amas, il faut donc se donner une expression de la fonction de partition $q_s(T, V)$ des amas de taille s .

En adoptant un point de vue phénoménologique, l'énergie moyenne interne et l'entropie d'un amas de taille s (suffisamment grande) et de surface moyenne A_s sont écrites sous la forme d'un terme de volume et d'un terme de surface :

$$U_s = -u_v s + u_a A_s$$

$$S_s = s_v s + s_a A_s$$

où $u_v > 0$ et s_v sont respectivement l'énergie et l'entropie de volume, et $u_a > 0$ et s_a , l'énergie et l'entropie de surface. Et l'énergie libre $F_s(T, V)$ d'un amas de taille s s'écrit

$$F_s(T, V) = U_s - T S_s.$$

Le modèle des gouttelettes proposé par M.E. Fisher [2] en 1967, repose sur deux hypothèses supplémentaires :

– Les amas ne sont a priori pas sphériques. La surface moyenne des amas de taille s varie donc comme :

$$A_s(T) = a_0(T) s^\sigma \quad \text{avec} \quad 0 < \sigma < 1$$

où σ est un premier paramètre "géométrique" qui peut dépendre de la température.

– Un terme correctif en $\tau kT \ln s$ est ajouté à l'énergie libre des amas de taille s (en plus des termes de volume et de surface), où τ est un second paramètre "géométrique".

L'énergie libre $F_s(T, V)$ d'un amas de taille s s'écrit donc :

$$-\beta F_s(T, V) = \beta(u_v + s_v T) s - \beta a_0(u_a - s_a T) s^\sigma - \tau \ln s + \ln c_0 V$$

Le terme en $\ln V$ provient de l'intégration sur la position du centre de masse de l'amas et c_0 est une constante.

▷ **2-1** En déduire la fonction de partition $q_s(T, V)$ d'un amas de taille s en fonction de

$$y(T, z) = z e^{\beta(u_v + s_v T)}$$

$$x(T) = e^{-\beta a_0(u_a - s_a T)}.$$

▷ **2-2** En utilisant le formalisme du gaz parfait d'amas, donner les expressions de la pression, de la densité et de la distribution en taille des amas en fonction de $y(T, z)$ et $x(T)$.

▷ **2-3** Dans ce modèle, le point de condensation (l'apparition de la phase liquide) est déterminé par la formation d'un amas de taille macroscopique ($s \gg 1$). Montrer que la condensation n'est possible que si $x < 1$. En déduire une limite supérieure T_c à la température de condensation. Quelle est la valeur au point de condensation de y ? En déduire z_{cond} , l'expression de la fugacité au point de condensation.

▷ **2-4** Malgré le domaine de validité de ce modèle, restreint par hypothèse au cas des faibles densités (gaz parfait d'amas!), nous allons étudier le comportement critique du fluide. Donner l'expression de $\pi^{(n)}(T, z_{cond})$ au point de condensation. En passant à la limite continue, montrer qu'au voisinage du point critique ($T \simeq T_c$) :

$$\pi^{(n)}(T, z_{cond}) \sim (T_c - T)^A$$

où A est un exposant que l'on exprimera en fonction de n , τ et σ .

▷ **2-5** En déduire le comportement critique de la chaleur spécifique C_v , de la densité ($\rho_c - \rho$) et de la compressibilité χ . On exprimera les exposants α_T , β_T , γ_T en fonction des deux paramètres σ et τ :

$$\begin{aligned} C_v &\sim (T_c - T)^{-\alpha_T} \\ \rho_c - \rho &\sim (T_c - T)^{\beta_T} \\ \chi &\sim (T_c - T)^{-\gamma_T} \end{aligned}$$

▷ **2-6** Afin de respecter le comportement critique des quantités thermodynamiques, les exposants α_T , β_T et γ_T doivent être positifs. En déduire que les valeurs des deux exposants géométriques τ et σ sont bornées.

▷ **2-7** Montrer que

$$\alpha_T + 2\beta_T + \gamma_T = 2$$

En déduire le nombre d'exposants critiques indépendants.

▷ **2-8** Voyons à présent la relation entre la thermodynamique et la description géométrique du fluide au point critique. Quelle est la distribution en taille des amas de Fisher au point critique?

▷ **2-9** Connaissant la valeur des exposants critiques thermodynamiques, on peut en déduire les deux exposants géométriques σ et τ :

	Champ moyen	Ising $2d$	Ising $3d$
σ	0.66	0.53	0.64
τ	2.33	2.07	2.21

TAB. 1 – Valeurs des exposants de Fisher σ et τ , au point critique thermodynamique, en champ moyen et dans les classes d'universalité du modèle d'Ising à 2 et 3 dimensions.

Montrer que le facteur de compressibilité $\frac{P}{kT\rho}$ mesuré au point critique permet d'évaluer l'exposant τ . Pour une large gamme de fluides, la mesure du facteur de compressibilité permet de calculer $\tau \simeq 2.2$ en très bon accord avec la valeur calculée à partir des exposants thermodynamiques [3].