TD 7 : Particules en interaction I

1 Comportement critique du fluide de van der Waals

Le fluide de van der Waals (champ moyen) est décrit par l'équation d'état $P(v,T) = \dfrac{kT}{v-b} - \dfrac{a}{v^2}$, où $v = V/N$ est le volume par particule et a et b sont des paramètres qui dépendent du fluide considéré.

▷ **1-1** Sachant que l'isotherme critique présente un point d'inflexion au point critique dans le diagramme $P-v$, déterminer la température T_c, le volume par particule v_c et la pression P_c au point critique.

▷ **1-2** Montrer que l'équation d'état s'écrit

$$\pi = \frac{8t(1+2\phi+\phi^2) - 3\phi^3}{2+7\phi+8\phi^2+3\phi^3}, \quad \text{où} \quad \pi = P/P_c - 1, \quad \phi = v/v_c - 1 \quad \text{et} \quad t = T/T_c - 1. \tag{1}$$

Dans la suite, on s'intéresse au comportement des grandeurs thermodynamiques au voisinage du point critique, pour $\pi \simeq 0$, $\phi \simeq 0$ et $t \simeq 0$.

▷ **1-3** Montrer que le long de l'isotherme critique ($t = 0$) la pression a le comportement suivant : $\pi \sim |\phi|^\delta$. Quelle est la valeur de l'*exposant critique* δ ? Dépend-elle du fluide considéré ?

▷ **1-4 Question supplémentaire** : Pour $t < 0$, le long de la courbe de coexistence et au voisinage du point critique, on peut écrire $|\phi| \simeq c(-t)^\beta$, où c est une constante et $\beta > 0$. À quelle condition sur β a-t-on $\pi \simeq 4t$? En ne conservant que les termes d'ordres inférieurs ou égaux à ϕ^3, montrer que les volumes du liquide ϕ_l et du gaz ϕ_g, le long de la courbe de coexistence, sont donnés par l'équation $\phi^2 + 8t\phi + 4t = 0$. En déduire ϕ_l et ϕ_g ainsi que la valeur de β.

▷ **1-5 Question supplémentaire** : Montrer, en différenciant l'équation d'état (1), que la compressibilité isotherme diverge au voisinage du point critique (pour $t > 0$ et $\phi = 0$ et pour $t < 0$ le long de la courbe de coexistence) comme $\chi \sim |t|^{-\gamma}$. Quelle est la valeur de γ ? Les exposants β et γ dépendent-ils du fluide considéré ?

2 Le gaz sur réseau

Pour simplifier l'étude des fluides réels, on suppose que les positions des particules sont discrétisées. Dans le modèle de "gaz sur réseau", le volume V du récipient est découpé en petits cubes élémentaires de volume v_0 (de l'ordre de grandeur d'un volume atomique) ; les centres des cubes forment donc les sites d'un réseau cubique simple (de coordinence $q = 6$), les atomes du fluide ne pouvant occuper que l'un des $N_0 = V/v_0$ sites, à raison d'un atome au plus par site. L'interaction entre les atomes est supposée à courte portée (limitée aux plus proches voisins) et attractive ; elle est prise en compte via le Hamiltonien :

$$H_{GR} = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i \, n_j \ , \tag{2}$$

où le taux d'occupation vaut $n_i = 1$ si le site i est occupé par un atome, $n_i = 0$ s'il est vide et où $\langle i,j \rangle$ indique que la somme est prise sur toutes les paires de plus proches voisins. La constante ϵ est positive. Nous allons étudier ce système dans le cadre du formalisme grand-canonique.

2.1 Le fluide de sphères dures

On considère tout d'abord le cas $\epsilon = 0$.

▷ **2-1** En quoi ce modèle décrit-il bien un fluide de sphères dures ?

▷ **2-2** Calculer la grande fonction de partition *d'un site*. En déduire la grande fonction de partition $\Xi(T, \mu)$ du système global.

▷ **2-3** Calculer la pression $P(T, \mu)$ du système ainsi que le nombre moyen $N(T, \mu)$ d'atomes dans le récipient.

▷ **2-4** Déterminer l'équation d'état du fluide en fonction de la densité $n = N/N_0$. Que devient cette équation dans la limite des faibles densités ?

2.2 Le fluide réel dans l'approximation du champ moyen

On considère maintenant le cas d'un fluide réel pour lequel $\epsilon > 0$. On traite le problème dans l'approximation dite du champ moyen. Pour ce faire on réécrit le Hamiltonien (2) en utilisant la décomposition suivante

$$n_i n_j = (n_i - n)(n_j - n) + n(n_i + n_j) - n^2,$$

où $n = N/N_0$ est la valeur moyenne du nombre d'occupation d'un site (densité), qui est *indépendante* du site considéré.

▷ **2-5** Dans l'approximation du champ moyen on néglige le terme de fluctuation $\sum_{\langle i,j \rangle} (n_i - n)(n_j - n)$. Montrer que dans ce cas, le Hamiltonien s'écrit

$$H \simeq \sum_{i=1}^{N_0} \Big(- 6\epsilon n n_i + 3\epsilon n^2 \Big). \tag{3}$$

Donner une interprétation du "champ moyen". Dans quelles conditions l'approximation du champ moyen est-elle valable ?

▷ **2-6** Calculer la grande fonction de partition $\Xi(T, \mu, n)$ pour n *fixé* ainsi que le grand potentiel $J(T, \mu, n)$.

▷ **2-7** Montrer que n doit vérifier une équation d'auto-cohérence et déterminer cette équation.

▷ **2-8** Calculer la pression du système et montrer que l'équation d'état est donnée par :

$$P = -\frac{kT}{v_0} \ln(1-n) - \frac{3\epsilon}{v_0} n^2. \tag{4}$$

Que devient cette équation d'état à basse densité ?

▷ **2-9** Donner l'allure générale des isothermes $P = f(n)$. Montrer que si T est inférieure à une température critique T_c, le système peut devenir instable, c'est-à-dire que sa compressibilité isotherme

$$\chi \hat{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)_T,$$

est négative pour certaines valeurs du taux d'occupation. Déterminer les coordonnées T_c, P_c et n_c du point critique.

2.3 Équivalence avec le modèle d'Ising (en supplément)

Nous allons montrer l'équivalence formelle entre le modèle de gaz sur réseau et le modèle d'Ising à la limite thermodynamique pour un réseau cubique de coordinence q.

▷ **2-10** Écrire la fonction de partition canonique du gaz sur réseau pour N particules. On introduira pour cela la contrainte $N = \sum_{i=1}^{N_0} n_i$ sous la forme d'une distribution de Dirac dans la somme sur les microétats.

▷ **2-11** À l'aide du changement de variables $n_i = \dfrac{1+\sigma_i}{2}$, réécrire la fonction de partition en terme d'une somme sur les variables de spins $\sigma_i = \pm 1$.

▷ **2-12** Donner l'expression de la grande fonction de partition du gaz sur réseau dans l'ensemble grand-canonique et montrer qu'elle est égale à la fonction de partition canonique du modèle d'Ising à un facteur multiplicatif près.