

TD 4 Transition liquide-gaz

1 Modèle de gaz sur réseau

On cherche à décrire les propriétés d'un fluide classique de N molécules occupant un volume V à la température T . On utilise pour cela un modèle extrêmement simplifié de gaz sur réseau. Le volume V est divisé en petites cases cubiques (indiquées par i) de volume v_0 qui peuvent être soit vides (nombre d'occupation $n_i = 0$) soit occupées par une molécule ($n_i = 1$). On appelle N_0 ($N_0 > N$) le nombre de cases du réseau. Le fait que le nombre d'occupation des cases soit au maximum de $n_i = 1$ modélise la partie répulsive de l'interaction entre deux molécules. Pour décrire les interactions attractives à courte portée on attribue l'énergie d'interaction $-\epsilon$ pour deux molécules dans deux cases proches voisines. Le hamiltonien total du système s'écrit donc

$$\mathcal{H} = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j, \quad (1)$$

où $\langle i, j \rangle$ représente une paire de proches voisins.

1.1 Étude du gaz parfait avec volume exclu

On s'intéresse dans un premier temps au cas du gaz parfait avec volume exclu (c'est-à-dire qu'on néglige les interactions attractives entre molécules, $\epsilon = 0$), et ceci dans l'ensemble canonique, à nombre de particule N fixé.

- (a) Montrez que la fonction de partition canonique Z du système s'écrit comme le nombre total de configurations que peut prendre le système,

$$Z = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!}.$$

- (b) En déduire les expressions à la limite thermodynamique ($N_0 > N \gg 1$) de l'énergie libre, de l'énergie moyenne, de l'entropie, et de la pression du gaz. Commentez.

1.2 Gaz réel

On considère maintenant le hamiltonien complet (1). On cherche à calculer la fonction de partition grand-canonique Ξ du système. On appelle μ le potentiel chimique.

1.2.1 Formalisme grand-canonique

Donnez l'expression formelle de la fonction de partition grand-canonique du système, ceci sans chercher à la calculer. Rappelez comment est déterminé le nombre moyen de molécules dans le système.

1.2.2 Calcul de la fonction de partition

On suppose maintenant que l'on connaît le nombre moyen d'occupation d'un site $\langle n_i \rangle = n$, supposé être le même quelque soit le site. On fait l'hypothèse que $n_i n_j \simeq n_i n + n_j n - n^2$.

- (a) Exprimez le nombre moyen de particules $\langle N \rangle$ en fonction de n . On définit la fonction $\mathcal{C}_{ij} = \langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$. Que représente-t-elle ? Que devient-elle dans cette approximation ?

(b) Montrez que le hamiltonien (1) se met sous la forme simplifiée

$$\mathcal{H} = -6\epsilon n \sum_{i=1}^{N_0} n_i + 3\epsilon N_0 n^2.$$

En déduire la grande fonction de partition Ξ et le grand potentiel Ω en fonction de n .

- (c) Donnez à partir du calcul de la fonction de partition l'expression du nombre moyen de molécules en fonction de n . En déduire une relation d'auto-cohérence sur n .
- (d) Montrez que l'équation d'état du système s'écrit

$$P = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left(1 - \frac{N}{V} v_0 \right) - 3\epsilon \left(\frac{N}{V} \right)^2 v_0.$$

- (e) Donnez l'allure des isothermes et commenter le diagramme. Montrez que si la température est inférieure à une température critique T_c , le système peut devenir instable. Montrez que le point critique a pour coordonnées

$$k_B T_c = \frac{3}{2}\epsilon, \quad V_c = 2Nv_0, \quad P_c = \frac{3}{2} \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \right) \frac{\epsilon}{v_0}.$$

Donnez les valeurs n_c et μ_c de n et μ au point critique.

1.2.3 Étude du point critique

On se place maintenant près du point critique. On suppose que $\mu = \mu_c$ et que n est proche de n_c . On pose alors $n = n_c(1 + m)$.

- (a) Montrez que l'équation d'auto-cohérence se met sous la forme

$$m = \tanh \left(\frac{T_c}{T} m \right).$$

- (b) Montrez que pour $T < T_c$ cette équation admet trois solutions : $0, -m_0(T), m_0(T)$. Montrez que la solution $m = 0$ correspond à un état instable du système et que les deux solutions $\pm m_0(T)$ correspondent toutes deux à un minimum du grand potentiel, avec $\Omega(+m_0) = \Omega(-m_0)$.
- (c) Calculez la compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

du système au voisinage du point critique. Comment se comporte-t-elle dans la limite $T \rightarrow T_c$?

1.2.4 Classes d'universalités

Comparez vos résultats à ceux du TD 3.

2 Équation d'état de van der Waals

On considère un fluide de N molécules monoatomiques de masse m occupant un volume V à la température T . On cherche à décrire la transition liquide-gaz. On rappelle que la fonction de partition canonique du système est donnée par

$$Z = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}(T)} \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)},$$

avec $\Lambda(T) = (2\pi\hbar^2/mk_B T)^{1/2}$ la longueur d'onde thermique de de Broglie, $\beta = 1/k_B T$, et $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ l'énergie potentielle du fluide.

2.1 Cas du gaz parfait

On considère tout d'abord le cas du gaz parfait.

- Calculez l'énergie libre du système et en déduire l'équation d'état.
- Décrire l'allure des isothermes dans un diagramme P - V . Le gaz parfait permet-il de décrire la transition liquide-gaz ?

2.2 Rôle des interactions

- On considère uniquement des interactions entre paires de molécules. Montrez que l'énergie d'interaction se met sous la forme

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N u(r_{ij}),$$

où $u(r_{ij})$ est le potentiel d'interaction entre deux particules séparées de la distance r_{ij} . Donnez l'allure de $u(r)$.

- On s'intéresse d'abord à la partie attractive de $u(r)$ et on néglige les corrélations entre particules.
 - Quel est le nombre moyen de particules dans un volume infinitésimale $d^3\mathbf{r}$?
 - Montrez que le système se comporte comme un système de particules indépendantes soumises au potentiel $U/N \simeq -aN/V$, avec $a = -(1/2) \int d^3\mathbf{r} u(r)$ une constante qui ne dépend que de la forme choisie pour $u(r)$. (On peut, par exemple, calculer a pour $u(r) = -u_0(r_0/r)^s$. Que se passe-t-il pour $s \leq 3$?).
 - Donnez la fonction de partition du système et son énergie libre. Quel type d'approximation a-t-on réalisée ?
- Près d'une molécule, l'approximation précédente n'est plus valable. Pourquoi ? On supposera que l'on peut tenir compte des effets de volume exclu en remplaçant V par $(V - Nb)$ dans la contribution du gaz parfait à l'énergie libre. Justifier cette expression et en donner l'énergie libre du système. En déduire l'équation d'état de van der Waals

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T. \quad (2)$$

2.3 Transition liquide-gaz

On veut maintenant décrire la transition liquide-gaz à l'aide de l'équation d'état de van der Waals (2).

2.3.1 Allure des isothermes

- Tracez les isothermes dans un diagramme P - V . On montrera en particulier qu'il existe une température critique T_c telle que, pour $T < T_c$, les isothermes ne sont plus des fonctions monotones. (On notera V_- et V_+ les positions des deux extrema.)
- Pour l'isotherme critique il existe un point d'inflexion (P_c, V_c) appelé point critique. Exprimez P_c , V_c et T_c en fonction de a et b . Pour l'eau, on donne $a = 9.62 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3$ et $b = 51.1 \text{ \AA}^3$. Calculez T_c et P_c .
- Donnez l'allure de l'énergie libre en fonction de V , pour $T > T_c$ et $T < T_c$.
- On peut montrer de façon générale qu'un système thermodynamique tel que $(\partial P / \partial V)_T > 0$ ne peut pas être stable. Quelles régions des diagrammes P - V et F - V correspondent à des états instables thermodynamiquement ?

2.3.2 Instabilité critique

On va maintenant essayer de décrire le système dans ces régions instables. On notera $F(T, V, N)$ l'énergie libre calculée précédemment. On suppose que le système instable (P, V, N) se décompose en deux phases (P_1, V_1, N_1) et (P_2, V_2, N_2) décrites par l'équation de van der Waals (2).

- Rappelez les conditions d'équilibre entre les deux phases. Quelle est la proportion de molécules dans la phase 1 ? Dans la phase 2 ? En déduire l'expression du volume V .
- Exprimez l'énergie libre F_d du système diphasique en fonction de V , V_1 , V_2 et $F_i = F(T, V_i, N)$ ($i = 1, 2$). Tracez cette énergie sur le diagramme F - V . Discutez la stabilité du système dans les différentes régions du diagramme. Que se passe-t-il pour $V \in [V_1, V_-] \cup [V_+, V_2]$?
- Comment doit-on transformer les isothermes de van der Waals ? Montrer que les conditions d'équilibre des deux phases se traduisent par une propriété géométrique simple (*construction de Maxwell*). On rappelle la relation de Gibbs-Duhem pour une mole : $d\mu = -s dT + v dP$.
- Rappelez l'allure du diagramme P - T pour un corps pur. Quelle région vient-on de décrire ?

2.3.3 Fluctuations critiques

On veut décrire les fluctuations de densité ρ lors de la transition de phase. On peut montrer qu'elles sont liées à la compressibilité isotherme du système par

$$\overline{(\rho - \bar{\rho})^2} = \frac{k_B T}{V} \chi_T,$$

où

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T.$$

- Que peut-on dire des fluctuations au point critique ? Montrez que pour $\rho = \rho_c$, on a

$$\sqrt{\overline{(\rho - \bar{\rho})^2}} = \frac{2}{3\sqrt{N}} \frac{1}{\sqrt{T/T_c - 1}}.$$

- Près du point critique, les fluctuations de densité deviennent observables visuellement. C'est le phénomène d'*opalescence critique*. On suppose que l'indice optique n est proportionnel à ρ . A titre d'exemple, on indique que deux fluides sont distinguables à l'oeil nu lorsque leurs indices diffèrent d'environ 3 % (par exemple $n_{\text{H}_2\text{O}}=1.33$ et $n_{\text{hexane}}=1.37$). Donnez un ordre de grandeur des températures à atteindre pour voir les fluctuations critiques.