

Série 10: 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 :

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

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.

Exercice 1 Le fluide de sphères dures

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

- Q1.** En quoi ce modèle décrit-il bien un fluide de sphères dures?
- Q2.** Calculer la grande fonction de partition d'un site. En déduire la grande fonction de partition $\Xi(T, \mu)$ du système global.
- Q3.** Calculer la pression $P(T, \mu)$ du système ainsi que le nombre moyen $N(T, \mu)$ d'atomes dans le récipient.
- Q4.** 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?

Solution of Exercise 1

Dans le modèle de "gaz sur réseau", on discrétise l'espace et on suppose que les sites occupés par une particule interagissent à l'aide d'un potentiel carré.

- Q1.** Pour $\epsilon = 0$, on supprime l'attraction entre particules plus proches voisines. Et chaque site ne peut être occupé que par au plus une particule, ce qui prend en compte la répulsion de cœur dur.
- Q2.** Les sites étant indépendants et discernables, la grande fonction de partition du système s'écrit :

$$\Xi(\mu, V, T) = g^{N_0}$$

où g est la grande fonction de partition d'un site :

$$g = \sum_{n_1=0,1} e^{\beta \mu n_1} = 1 + e^{\beta \mu}$$

donc

$$\Xi = \left(1 + e^{\beta \mu}\right)^{N_0}.$$

Q3. La pression est donnée par

$$P = -\frac{\partial J}{\partial V} = -\frac{J}{V} = \frac{1}{V} kT \ln \Xi = \frac{kT}{v_0} \ln \left(1 + e^{\beta \mu}\right)$$

qui est bien homogène et intensive. Le nombre moyen de particules est donné par :

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = kT N_0 \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{\beta \mu}\right) = \frac{N_0}{1 + e^{-\beta \mu}}.$$

Q4. On en déduit l'équation d'état en inversant la dernière relation ($e^{\beta \mu} + 1 = N_0 / (N_0 - N)$) :

$$P = \frac{kT}{v_0} \ln \frac{N_0}{N_0 - N} = \frac{kT}{v_0} \ln \frac{1}{1 - n}$$

où $n = N/N_0$ est la densité. À faible densité $n \ll 1$, on retrouve l'équation d'état des gaz parfaits.

Exercice 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 (1) en utilisant la décomposition suivante

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

où n est la valeur moyenne du nombre d'occupation d'un site, qui est indépendante du site considéré.

Q1. 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

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

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

Q2. Calculer la grande fonction de partition $\Xi(T, \mu, n)$ pour n fixé ainsi que le grand potentiel $J(T, \mu, n)$.

Q3. Montrer que n doit vérifier une équation d'auto-cohérence et déterminer cette équation.

Q4. Montrer que l'on peut obtenir le même résultat en utilisant une approche variationnelle et en minimisant l'énergie libre de Gibbs avec un *ansatz* que l'on précisera.

Q5. Calculer la pression du système et montrer que l'équation d'état est donnée par :

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

Que devient cette équation d'état à basse densité?

- Q6.** Donner l'allure générale des isothermes $P = f(n)$, où n est le taux d'occupation ($n = Nv_0/V$). 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.

Solution of Exercise 2

- Q1.** La variable $n_i - n$ représente les fluctuations du taux d'occupation autour de la valeur moyenne n .

$$H = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} (n_i - n)(n_j - n) - \epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} (-n^2 + n(n_i - n_j)),$$

Et on néglige le premier terme de fluctuation (approximation de champ moyen). Remarque, on ne néglige pas toutes les fluctuations (en faisant $n_i = n$) mais seulement les termes du deuxième ordre en $(n_i - n)(n_j - n)$. On a donc

$$\begin{aligned} H &\simeq -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} (-n^2 + n(n_i + n_j)) \\ &\simeq \epsilon n^2 \sum_{\langle i,j \rangle} 1 - 2\epsilon n \sum_{\langle i,j \rangle} n_i \end{aligned}$$

La première somme est le nombre de liens dans le réseau (en négligeant les effets de surface) soit $6N_0/2$, car chaque site à 6 voisins (dans un réseau cubique) et le facteur $1/2$ évite le double comptage des liens. La seconde somme se décompose en $\sum_{\langle i,j \rangle} n_i = \frac{1}{2} \sum_i n_i \sum_{j(i)} 1$, où $j(i)$ indique une somme sur les 6 voisins de i (le facteur $1/2$ évite le double comptage), on obtient donc $3 \sum_i n_i$. Donc

$$H \simeq 3\epsilon N_0 n^2 - 6\epsilon n \sum_{i=1}^{N_0} n_i \simeq \sum_{i=1}^{N_0} h_i$$

où

$$h_i = -6\epsilon n n_i + 3\epsilon n^2$$

est le Hamiltonien du site i . Le Hamiltonien du fluide s'écrit donc dans l'approximation du champ moyen comme le Hamiltonien de particules (sites) indépendantes qui n'interagissent pas entre elles, mais avec un champ "extérieur" représentant l'interaction avec toutes les autres particules. Le Hamiltonien par site s'écrit à une constante près ($3\epsilon n^2$), $h_i = -n_i A$, où $A = 6\epsilon n$ correspond à l'attraction moyenne avec les 6 sites voisins.

L'approximation de champ moyen revient à négliger le terme de fluctuation du Hamiltonien pour le réécrire sous la forme d'un Hamiltonien de particules indépendantes. En effet

$$\sum_{\langle i,j \rangle} (n_i - n)(n_j - n) \simeq \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_0} (n_i - n)}_{=0} \underbrace{\sum_{j(i)} (n_j - n)}_{\text{indépendant de } i} = 0$$

où le facteur $1/2$ évite le double comptage et où $j(i)$ indique une somme sur les plus proches voisins du site i . En supposant que chaque site i voit le même environnement, la somme sur j devient indépendante du site i et la somme sur i restante est nulle par définition de la valeur moyenne n . Cette approximation serait exacte dans la limite d'une coordonnée infinie, puisque la somme sur j serait nulle.

Q2. La grande fonction de partition pour des sites indépendants s'écrit :

$$\Xi = g^{N_0}$$

où

$$g = \sum_{n_1=0,1} e^{-\beta(h_1 - \mu n_1)} = \sum_{n_1=0,1} e^{-\beta(3\epsilon n^2 - n_1(6\epsilon n + \mu))} = e^{-3\beta\epsilon n^2} \left[1 + e^{\beta(6\epsilon n + \mu)} \right].$$

Donc

$$\Xi = e^{-3\beta\epsilon N_0 n^2} \left[1 + e^{\beta(6\epsilon n + \mu)} \right]^{N_0}$$

et

$$J = 3\epsilon N_0 n^2 - kT N_0 \ln \left(1 + e^{\beta(6\epsilon n + \mu)} \right)$$

Q3. Le nombre moyen de particules est donné par:

$$N = nN_0 = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = N_0 \frac{e^{\beta(6\epsilon n + \mu)}}{1 + e^{\beta(6\epsilon n + \mu)}}$$

La densité moyenne n doit donc vérifier l'équation autocohérente suivante :

$$n = \frac{1}{1 + e^{-\beta(6\epsilon n + \mu)}}.$$

Remarque si on considère que n est une variable interne, on obtient la même équation avec la condition d'équilibre $\frac{\partial J}{\partial n} = 0$.

Q4. Par rapport au potentiel de Gibbs vu dans le cours, nous devons ajouter le terme pour passer de l'ensemble canonique à l'ensemble grand-canonique, de sorte que nous ayons :

$$N_0 \Phi^G(P_{\text{guess}}) = S - \beta \langle \mathcal{H} \rangle_{P_{\text{guess}}} + \beta \mu \langle N \rangle_{P_{\text{guess}}}. \quad (2)$$

L'ansatz que nous adoptons est le suivant :

$$P_{\text{guess}}(\vec{n}) = \prod_{i=1}^{N_0} (1 - n) \delta(n_i) + n \delta(n_i - 1), \quad (3)$$

qui est l'analogie de l'ansatz utilisé dans le cours, mais pour les variables $\{0, 1\}$.

Nous obtenons alors

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{P_{\text{guess}}} = -\epsilon \sum_i \sum_{j \in \partial_i} \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle = -3\epsilon N_0 n^2 \quad (4)$$

et

$$S = - \int dP_{\text{guess}} \log P_{\text{guess}} = -N_0 [(1 - n) \log(1 - n) + n \log n] \quad (5)$$

et en utilisant le fait que $\langle N \rangle_{P_{\text{rmguess}}} = N_0 n$ le potentiel entier peut être écrit comme suit

$$\Phi^G(n) = -3\epsilon n^2 - (1 - n) \log(1 - n) - n \log n + \beta \mu n. \quad (6)$$

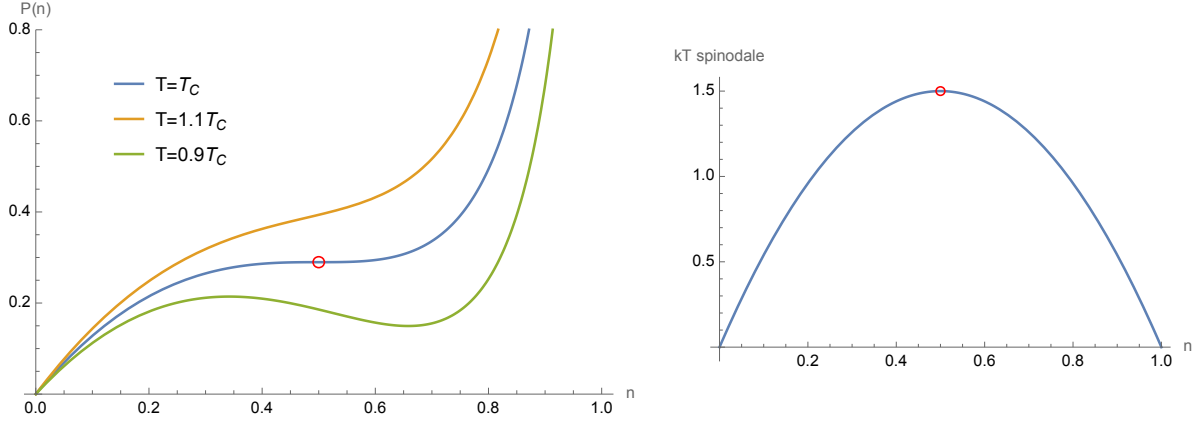


Figure 1: Isothermes $P(n)$ dans le diagramme $P - n$ (à gauche) et courbe spinodale (sous laquelle $\chi < 0$) dans le diagramme $T - n$ (à droite), pour $\epsilon = v_0 = 1$. Le cercle rouge indique la position du point critique.

En extrêmisant l'expression, nous obtenons

$$\frac{\partial \Phi^G}{\partial n} = 0 = \log(1-n) + 1 - \log n - 1 + g\beta\epsilon n + \beta\mu = \log\left(\frac{1-n}{n}\right) + \beta(\mu + 6\beta\epsilon) \quad (7)$$

à partir de laquelle on peut écrire

$$\frac{1}{n} = 1 + e^{-\beta(\mu + 6\beta\epsilon)} \quad (8)$$

qui est exactement l'inverse de l'équation autoconsistante que nous avons trouvée à la question précédente.

Q5. La pression est donnée par

$$P = -\frac{J}{V} = -\frac{1}{v_0} \left(3\epsilon n^2 - kT \ln \left(1 + e^{\beta(6\epsilon n + \mu)} \right) \right),$$

et avec l'équation autocohérente on a $1 + e^{\beta(6\epsilon n + \mu)} = 1/(1-n)$ soit

$$P = \frac{1}{v_0} \left(-3\epsilon n^2 - kT \ln(1-n) \right) = -\frac{kT}{v_0} \ln \left(1 - \frac{Nv_0}{V} \right) - 3\epsilon v_0 \frac{N^2}{V^2}.$$

Si $\epsilon = 0$ on retrouve l'équation d'état des sphères dures. À basse densité $n \ll 1$ au deuxième ordre en N/V :

$$\begin{aligned} P &\simeq \frac{kT}{v_0} \left(\frac{Nv_0}{V} + \frac{1}{2} \left(\frac{Nv_0}{V} \right)^2 + \dots \right) - 3\epsilon v_0 \frac{N^2}{V^2} \\ &\simeq kT \frac{N}{V} + \frac{kTv_0}{2} \frac{N^2}{V^2} - 3\epsilon v_0 \frac{N^2}{V^2} \\ &\simeq kT \frac{N}{V} \left(1 + \frac{v_0}{2} \frac{N}{V} \right) - 3\epsilon v_0 \frac{N^2}{V^2} \\ &\simeq \frac{kTN}{V - bN} - a \frac{N^2}{V^2} \end{aligned}$$

où $b = v_0/2$ et $a = 3\epsilon v_0$. On retrouve l'équation de van der Waals (champ moyen à basse densité).

- Q6.** L'allure des isothermes est donnée sur la figure suivante. Pour déterminer le signe de la compressibilité isotherme calculons :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_T = \frac{1}{v_0} \left(-6\epsilon n + \frac{kT}{1-n} \right)$$

donc $\chi \geq 0$ si $\left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_T \geq 0$ quel que soit n , c'est-à-dire

$$kT \geq f_{\text{spino}}(n) = 6\epsilon n(1-n).$$

En dessous de la courbe $f_{\text{spino}}(n)$, la compressibilité est négative, le système est instable. La température maximale de la spinodale (son sommet) est obtenue pour $n = n_c = 1/2$ (le volume critique $V_c = 2Nv_0$) et vaut $kT_c = \frac{3}{2}\epsilon$. La pression critique vaut donc

$$P_c = \frac{3\epsilon}{2v_0} \left(-\frac{1}{2} + \ln 2 \right).$$

Remarquons que le facteur de compression critique vaut donc

$$\frac{P_c V_c}{N k T_c} = 3 \frac{-\frac{1}{2} + \ln 2}{\frac{3}{2}} = -1 + 2 \ln 2 \simeq 0.386$$

Alors que pour van der Waals, ce facteur vaut 0.375. C'est en moins bon accord avec les mesures expérimentales : 0.31 pour Ne, 0.29 pour O₂, 0.27 pour CO₂.

Exercice 3 Équivalence avec le modèle d'Ising

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 .

- Q1.** 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.
- Q2.** À l'aide du changement de variables $n_i = \frac{1+\sigma_i}{2}$, réécrire la fonction de partition en termes d'une somme sur les variables de spins $\sigma_i = \pm 1$.
- Q3.** 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.

Solution of Exercise 3

- Q1.** La fonction de partition canonique du gaz sur réseau s'écrit :

$$Z(N, V, T) = \sum_{n_i=0,1} e^{\beta\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j} \delta \left(N - \sum_{i=1}^{N_0} n_i \right),$$

pour ne conserver que les microétats avec N particules.

- Q2.** Avec $n_i = \frac{1+\sigma_i}{2}$, le Hamiltonien s'écrit

$$H = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j = -\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} (1 + \sigma_i)(1 + \sigma_j) = -\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} (1 + \sigma_i)(1 + \sigma_j) = -\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \frac{q\epsilon}{4} \sum_{i=1}^{N_0} \sigma_i - \frac{q\epsilon N_0}{8}$$

donc

$$Z(N, V, T) = \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta \left(\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \frac{q\epsilon}{4} \sum_{i=1}^{N_0} \sigma_i + \frac{q\epsilon N_0}{8} \right)} \delta \left(\sum_{i=1}^{N_0} \sigma_i + N_0 - 2N \right)$$

Q3. La grande fonction de partition du gaz sur réseau s'écrit

$$\Xi_{GR} = \sum_N Z(N, V, T) e^{\beta \mu N}$$

Mais dans cette somme sur le nombre de particules, seul le terme tel que $N = N^* = \frac{N_0 + \sum_{i=1}^{N_0} \sigma_i}{2}$ est différent de zéro. Donc

$$\begin{aligned} \Xi_{GR} &= Z(N^*, V, T) e^{\beta \mu N^*} \\ &= \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta \left(\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \frac{q\epsilon}{4} \sum_{i=1}^{N_0} \sigma_i + \frac{q\epsilon N_0}{8} \right)} e^{\beta \mu \frac{N_0 + \sum_{i=1}^{N_0} \sigma_i}{2}} \\ &= e^{\frac{\beta N_0}{2} \left(\frac{q\epsilon}{4} + \mu \right)} \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta \left(\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \left(\frac{q\epsilon}{4} + \frac{\mu}{2} \right) \sum_{i=1}^{N_0} \sigma_i \right)} \\ &= C \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta \left(J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j + B \sum_{i=1}^{N_0} \sigma_i \right)} \\ &= C Z_{Ising}, \end{aligned}$$

où $C = e^{\frac{\beta N_0}{2} \left(\frac{q\epsilon}{4} + \mu \right)}$, $J = \frac{\epsilon}{4}$ et $B = \frac{q\epsilon}{4} + \frac{\mu}{2}$.