

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 coordination $q = 6$), 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?

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 :

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

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.

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.