

Corrigé 12

Dans cet exercice, on étudie un modèle d'Ising sous l'effet d'un champ extérieur, puis on montre comment il permet de décrire le phénomène de condensation capillaire.

1. On considère un modèle d'Ising sur un réseau de coordination q (chaque site a q voisins), soumis à un champ (magnétique) h . L'énergie d'une configuration des N spins s'écrit alors

$$E(\{S_i\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_{i=1}^N S_i. \quad (1)$$

On traite ce modèle dans une approximation de champ moyen. Généraliser les résultats du cours pour obtenir l'énergie libre en fonction de m , ainsi qu'une équation autocohérente sur m .

Solution :

La fonction de partition d'un système caractérisé par l'énergie donnée est

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta E(\{S_i\})} = \sum_{\{S_i\}} \exp \left(\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + \beta h \sum_{i=1}^N S_i \right) \quad (2)$$

On simplifie cette fonction à l'aide de l'approximation du champ moyen, qui présuppose une faible fluctuation des valeurs des spins autour de leur moyenne, $S_i = \langle S_i \rangle + \delta S_i$. La définition de la magnétisation moyenne $m = \langle S_i \rangle$ permet de récrire le produit de deux spins comme $S_i S_j = (\langle S_i \rangle + \delta S_i)(\langle S_j \rangle + \delta S_j) = -m^2 + m(S_i + S_j)$. La fonction de partition devient alors

$$Z \approx \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta E(\{S_i\})} = \sum_{\{S_i\}} \exp \left(\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} (-m^2 + m(S_i + S_j)) + \beta h \sum_{i=1}^N S_i \right) \quad (3)$$

La somme sur les voisins contient $Nq/2$ paires de voisins, puisque le réseau a une coordination q . Le facteur $1/2$ évite un double comptage d'une paire ; en effet, pour un S_i et un S_j donnés, la liaison $S_i \leftrightarrow S_j$ est comptée dans la somme une fois lorsque S_i est le spin central et S_j le spin voisin ($S_i \rightarrow S_j$), et une fois dans la situation réciproque ($S_i \leftarrow S_j$).

Le terme $-m^2$ ne contient aucune dépendance en i ou en j et est ainsi juste multiplié par le nombre de paires de voisins. La somme sur les paires de voisins de S_i (respectivement S_j) se décompose en une somme sur toutes les valeurs que peut prendre S_i , multipliée par son nombre de voisins respectifs, soit q . On obtient donc

$$Z \approx \sum_{\{S_i\}} \exp \left(\frac{-N\beta J m^2 q}{2} + \frac{\beta J m}{2} \sum_{i=1}^N S_i \sum_{j \text{ voisin de } i} 1 + \frac{\beta J m}{2} \sum_{j=1}^N S_j \sum_{i \text{ voisin de } j} 1 + \beta h \sum_{i=1}^N S_i \right) \quad (4)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \exp \left(\frac{-N\beta J m^2 q}{2} + \beta J q m \sum_{i=1}^N S_i + \beta h \sum_{i=1}^N S_i \right) \quad (5)$$

$$= e^{-N\beta J m^2 q/2} \sum_{\{S_i\}} \exp \left(\beta (J q m + h) \sum_{i=1}^N S_i \right) \quad (6)$$

Il est nécessaire d'expliciter la somme sur les micro-états pour continuer le calcul. Les spins S_i prennent uniquement les valeurs ± 1 . Ainsi,

$$\sum_{\{S_i\}} e^{\sum_{i=1}^N S_i} = \sum_{S_1=-1}^{+1} \sum_{S_2=-1}^{+1} \cdots \sum_{S_N=-1}^{+1} e^{\sum_{i=1}^N S_i} \quad (7)$$

$$= \sum_{S_1=-1}^{+1} \sum_{S_2=-1}^{+1} \cdots \sum_{S_N=-1}^{+1} e^{S_1+S_2+\cdots+S_N} \quad (8)$$

$$= \sum_{S_1=-1}^{+1} e^{S_1} \sum_{S_2=-1}^{+1} e^{S_2} \cdots \sum_{S_N=-1}^{+1} e^{S_N} \quad (9)$$

$$= \prod_{i=1}^N \sum_{S_i=-1}^{+1} e^{S_i} \quad (10)$$

où l'on a ramené un enchaînement de sommes à un produit de sommes. La fonction de partition s'écrit donc

$$Z \approx e^{-N\beta J m^2 q/2} \prod_{i=1}^N \sum_{S_i=\pm 1} \exp(\beta(Jqm + h)S_i) \quad (11)$$

On note la différence entre la somme sur les valeurs prises par les spins $\sum_{S_i=-1}^{+1}$ et celle sur les indices de spins $\sum_{i=1}^N$, qui concerne leurs positions sur le réseau. La somme ne dépend pas du nom de la variable de sommation, ce qui permet d'introduire $S \equiv S_i$:

$$Z \approx e^{-N\beta J m^2 q/2} \prod_{i=1}^N \sum_{S=\pm 1} \exp(\beta(Jqm + h)S) \quad (12)$$

$$= e^{-N\beta J m^2 q/2} \left(\sum_{S=\pm 1} \exp(\beta(Jqm + h)S) \right)^N \quad (13)$$

$$= e^{-N\beta J m^2 q/2} \left(e^{\beta(Jqm+h)\cdot(+1)} + e^{\beta(Jqm+h)\cdot(-1)} \right)^N \quad (14)$$

$$= \left(e^{-\beta J m^2 q/2} \cdot 2 \cosh(\beta(Jqm + h)) \right)^N \quad (15)$$

L'énergie libre vaut, en prenant le logarithme de cette dernière expression,

$$F = -k_B T \ln(Z) = \frac{N J m^2}{2} - N k_B T \ln [2 \cosh(\beta(Jqm + h))] \quad (16)$$

L'équation auto-cohérente pour m découle de la définition de la magnétisation :

$$m = \langle S_k \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{S_i\}} S_k e^{-\beta E(\{S_i\})} \quad (17)$$

$$= \frac{1}{(e^{-\beta J m^2 q/2} \cdot 2 \cosh(\beta(Jqm + h)))^N} \sum_{\{S_i\}} S_k e^{-N\beta J m^2 q/2 + \beta(Jqm+h) \sum_{i=1}^N S_i} \quad (18)$$

$$= \frac{1}{(2 \cosh(\beta(Jqm + h)))^N} \sum_{\{S_i\}} S_k e^{\beta(Jqm+h) \sum_{i=1}^N S_i} \quad (19)$$

Le facteur S_k présent dans la somme empêche d'expliciter la somme sur les micro-états de la même manière que précédemment ; il faut distinguer le spin S_k :

$$\sum_{\{S_i\}} S_k e^{\sum_{i=1}^N S_i} = \sum_{S_1=-1}^{+1} e^{S_1} \dots \sum_{S_{k-1}=-1}^{+1} e^{S_{k-1}} \sum_{S_k=-1}^{+1} S_k e^{S_k} \sum_{S_{k+1}=-1}^{+1} e^{S_{k+1}} \dots \sum_{S_N=-1}^{+1} e^{S_N} \quad (20)$$

$$= \left(\sum_{S_1=-1}^{+1} e^{S_1} \dots \sum_{S_{k-1}=-1}^{+1} e^{S_{k-1}} \sum_{S_{k+1}=-1}^{+1} e^{S_{k+1}} \dots \sum_{S_N=-1}^{+1} e^{S_N} \right) \sum_{S_k=-1}^{+1} S_k e^{S_k} \quad (21)$$

$$= \left(\prod_{i=1}^{N-1} \sum_{S_i=-1}^{+1} e^{S_i} \right) \sum_{S_k=-1}^{+1} S_k e^{S_k} \quad (22)$$

On récrit dès lors la magnétisation, pour $S \equiv S_i$,

$$m = \frac{1}{(2 \cosh(\beta(Jqm + h)))^N} \left(\prod_{i=1}^{N-1} \sum_{S_i=-1}^{+1} e^{\beta(Jqm+h)S_i} \right) \sum_{S_k=-1}^{+1} S_k e^{\beta(Jqm+h)S_k} \quad (23)$$

$$= \frac{(\sum_{S=-1}^{+1} e^{\beta(Jqm+h)S})^{N-1}}{(2 \cosh(\beta(Jqm + h)))^N} \sum_{S_k=-1}^{+1} S_k e^{\beta(Jqm+h)S_k} \quad (24)$$

$$= \frac{(e^{\beta(Jqm+h) \cdot (+1)} + e^{\beta(Jqm+h) \cdot (-1)})^{N-1}}{(2 \cosh(\beta(Jqm + h)))^N} [(+1) \cdot e^{\beta(Jqm+h)(+1)} + (-1) \cdot e^{\beta(Jqm+h)(-1)}] \quad (25)$$

$$= \frac{(2 \cosh(\beta(Jqm + h)))^{N-1}}{(2 \cosh(\beta(Jqm + h)))^N} \cdot 2 \sinh(\beta(Jqm + h)) \quad (26)$$

$$= \frac{\sinh(\beta(Jqm + h))}{\cosh(\beta(Jqm + h))} \quad (27)$$

$$= \tanh(\beta(Jqm + h)) \quad (28)$$

ce qui procure une équation auto-cohérente pour m .

Remarque : nous avons repris ici en grand détail le calcul fait dans le cours. Pour simplement répondre à la question, il n'était pas nécessaire de refaire tout le calcul. Il suffisait de remarquer qu'en présence du champ extérieur, le champ local ressenti par un spin est modifié selon $Jqm \mapsto Jqm + h$ et de modifier les résultats obtenus dans le cours en conséquence.

2. Représenter qualitativement m en fonction de h . On s'aidera du fait que la solution "physique" de l'équation autocohérente est celle qui correspond au minimum global de l'énergie libre.

Solution :

On résoud graphiquement l'équation auto-cohérente $m = \tanh(\beta(Jqm+h))$. Pour visualiser clairement l'effet du champ h , on effectue le changement de variable $x = \beta(Jqm+h)$, ce qui donne $\frac{x}{\beta Jq} - \frac{h}{Jq} = \tanh(x)$. Chercher les solutions de cette équation revient à trouver intersections des courbes des deux côtés de l'égalité : une droite affine et une tangente hyperbolique.

Nous avons étudié dans le cours les solutions de cette équation pour $h = 0$: la droite passe alors par l'origine des axes (Fig. 1a). La pente de la droite est déterminée par la

température. A haute température ($T > T_c = Jq/k_B$), la pente est plus grande que 1 et il n'y a qu'un seul point d'intersection en $m = 0$. A basse température ($T < T_c$), la pente est plus petite que 1 et il y a trois points d'intersection : la solution $m = 0$ est instable, alors que les deux solutions à m non nul sont stables.

En présence du champ h (Fig. 1b), la droite est décalée dans le sens de h . Selon la valeur de h et de T , il y a soit trois points d'intersection (un du même signe que h , un de signe opposé, un entre les deux). En regardant la forme de l'énergie libre (Fig. 2), on voit que la solution d'énergie libre minimale (donc celle qui correspond à l'aimantation effectivement adoptée par le système) est toujours celle du même signe que h . Il y a donc deux cas de figure (Fig. 3). Pour $T > T_c$, m est une fonction continue de h . Pour $T < T_c$, m est discontinue en $h = 0$: il y a un renversement brutal de l'aimantation quand h change de signe.

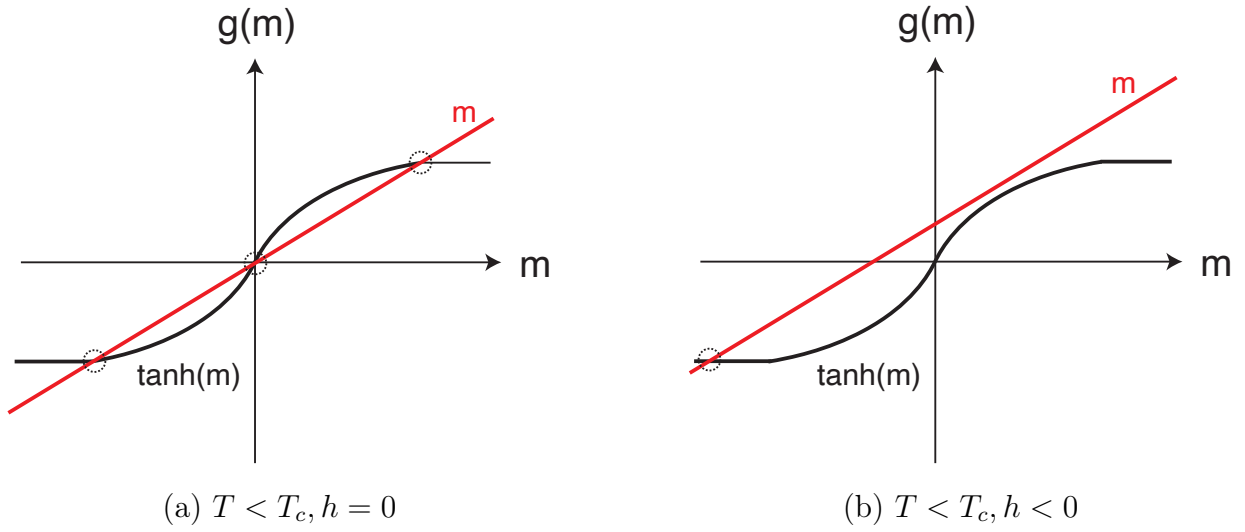


FIGURE 1

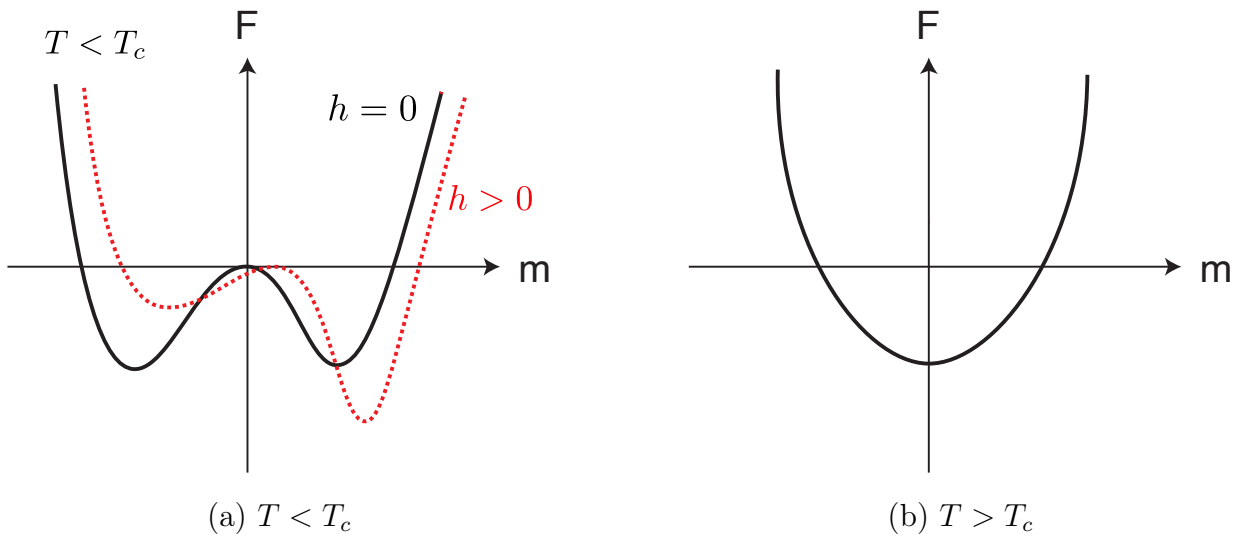


FIGURE 2

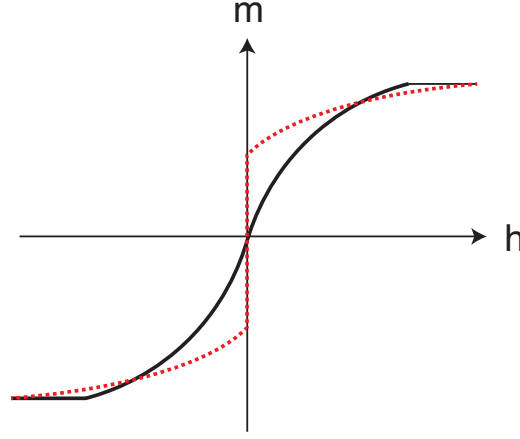
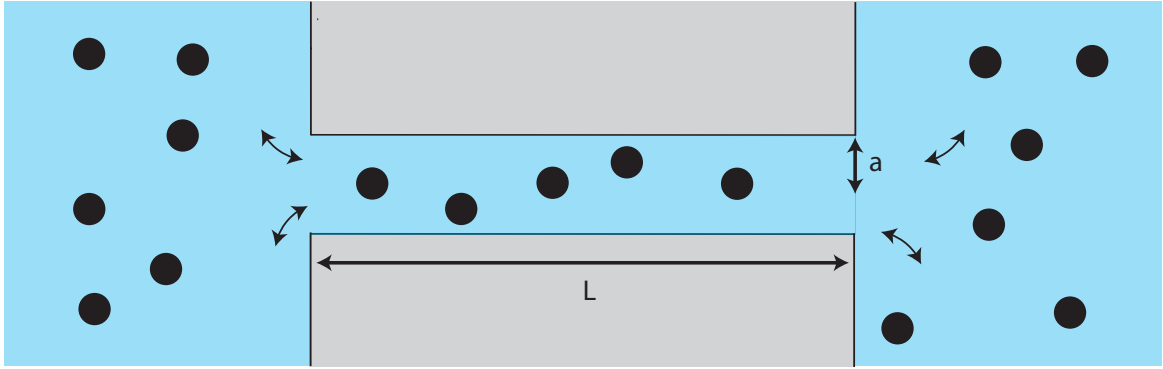


FIGURE 3

On considère maintenant un tout autre système : un gaz de particules en interaction contenu dans un pore cylindrique de rayon a et de longueur L , pouvant échanger des particules avec l'atmosphère gazeuse en dehors du pore, qui joue le rôle d'un réservoir de particules.



3. Montrer que la grande fonction de partition de ce système s'écrit

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{v_m^N N!} e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \beta \tilde{\mu} N}, \quad (29)$$

puis exprimer $\tilde{\mu}$ en fonction du potentiel chimique μ imposé par le réservoir, de la longueur d'onde de de Broglie Λ_T et de v_m , le volume moléculaire.

Solution :

On calcule la grande fonction de partition d'un gaz de particules en interaction, avec l'énergie $E(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Par définition,

$$\Xi = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta(E(\mathcal{C}) - \mu N)} \quad (30)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{\prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{h^{3N} N!} e^{-\beta \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m - \beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \beta \mu N} \quad (31)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N e^{-\beta \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \mu N} \quad (32)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\Lambda_T^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \mu N} \quad (33)$$

L'évaluation de la première intégrale grâce à la formule de l'intégrale gaussienne procure la longueur d'onde thermique de de Broglie Λ_T . La présence du potentiel dépendant des positions empêche néanmoins de remplacer l'intégrale sur les positions par le volume de l'enceinte. Pour obtenir le facteur v_m^N présent dans l'équation (29), il faut donc multiplier l'équation précédente par v_m^N/v_m^N :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{v_m}{\Lambda_T^3} \right)^N \int \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{v_m^N N!} e^{-\beta(\mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) - \mu N)} \quad (34)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{v_m^N N!} e^{-\beta(\mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) - \mu N - N k_B T \ln(v_m/\Lambda_T^3))} \quad (35)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{v_m^N N!} e^{-\beta(\mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) - (\mu + k_B T \ln(v_m/\Lambda_T^3))N)} \quad (36)$$

Cette dernière réécriture permet d'introduire un potentiel chimique effectif $\tilde{\mu}$ tel que

$$\tilde{\mu} = \mu + k_B T \log \left(\frac{v_m}{\Lambda_T^3} \right) \quad (37)$$

par analogie avec l'argument de l'exponentielle d'une fonction de partition grand canonique.

4. Pour calculer cette fonction de partition, on adopte une modélisation sur réseau. On suppose que les particules sont astreintes à occuper les noeuds d'un réseau de $M = V/v_m$ sites et de coordination q . On introduit des variables binaires S_i avec $S_i = 1$ si une particule est présente sur le site i , et $S_i = 0$ sinon. On suppose que les interactions sont attractives entre les sites proches voisins, avec une constante de couplage J , et on introduit une énergie d'interaction ϵ entre les particules et la paroi du pore. On peut alors écrire

$$\Xi = \sum_{\{S_i\}} \exp \left[\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + \beta(\tilde{\mu} + \epsilon) \sum_i S_i \right] \quad (38)$$

Ré-exprimer cette fonction de partition en fonction de variables binaires \tilde{S} qui prennent des valeurs $\tilde{S} = \pm 1$. Montrer que l'on se ramène alors au modèle d'Ising sous champ précédemment étudié, avec le champ $h = (\tilde{\mu} + \epsilon)/2 + qJ/4$. On utilisera donc les résultats dans l'approximation de champ moyen obtenus précédemment.

Solution :

Le changement de variables est donné par la relation $\tilde{S}_i = 2S_i - 1$, qui implique $S_i = \frac{\tilde{S}_i + 1}{2}$. On applique ce changement à la fonction de partition, puis on calcule :

$$\Xi = \sum_{\{\tilde{S}_i\}} \exp \left[\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{(\tilde{S}_i + 1)}{2} \frac{(\tilde{S}_j + 1)}{2} + \beta(\tilde{\mu} + \epsilon) \sum_i \frac{\tilde{S}_i + 1}{2} \right] \quad (39)$$

$$= \sum_{\{\tilde{S}_i\}} \exp \left[\frac{\beta J}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} (\tilde{S}_i \tilde{S}_j + \tilde{S}_i + \tilde{S}_j + 1) + \beta(\tilde{\mu} + \epsilon) \sum_i \frac{\tilde{S}_i + 1}{2} \right] \quad (40)$$

$$= \sum_{\{\tilde{S}_i\}} \exp \left[\frac{\beta J}{4} \left(\sum_{\langle i,j \rangle} \tilde{S}_i \tilde{S}_j + \sum_{i=1}^N \tilde{S}_i \sum_{j \text{ voisin de } i} 1 + \sum_{\langle i,j \rangle} 1 \right) + \frac{\beta(\tilde{\mu} + \epsilon)}{2} \sum_{i=1}^N (\tilde{S}_i + 1) \right] \quad (41)$$

$$= \sum_{\{\tilde{S}_i\}} \exp \left[\frac{\beta J}{4} \left(\sum_{\langle i,j \rangle} \tilde{S}_i \tilde{S}_j + q \sum_{i=1}^N \tilde{S}_i + \frac{Nq}{2} \right) + \frac{\beta(\tilde{\mu} + \epsilon)}{2} \sum_{i=1}^N \tilde{S}_i + \frac{N\beta(\tilde{\mu} + \epsilon)}{2} \right] \quad (42)$$

$$= \sum_{\{\tilde{S}_i\}} \exp \left[\frac{\beta J}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} \tilde{S}_i \tilde{S}_j + \beta \left(\frac{qJ}{4} + \frac{(\tilde{\mu} + \epsilon)}{2} \right) \sum_{i=1}^N \tilde{S}_i + \frac{\beta J N q}{8} + \frac{N\beta(\tilde{\mu} + \epsilon)}{2} \right] \quad (43)$$

puisque le réseau est formé de $Nq/2$ paires de voisins.

On cherche à comparer cette expression à celle obtenue en (2), soit

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left(\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + \beta h \sum_{i=1}^N S_i \right) \quad (44)$$

Les deux fonctions de partition se correspondent à la constante multiplicative $\exp \left(\frac{\beta J N q}{8} + \frac{N\beta(\tilde{\mu} + \epsilon)}{2} \right)$ près (qui n'a pas d'influence sur le comportement du système) si l'on fixe le couplage $J' = J/4$ et le champ $h = \frac{(\tilde{\mu} + \epsilon)}{2} + \frac{qJ}{4}$.

5. On suppose que le réservoir se comporte comme un gaz parfait. Exprimer son potentiel chimique en fonction de sa densité ρ . Tracer alors qualitativement la densité dans le pore en fonction de ρ . A quelle condition a-t-on une transition de phase ?

Solution :

Le potentiel chimique d'un gaz parfait de densité ρ est donné par

$$\mu = k_B T \ln(\rho \Lambda_T^3), \quad (45)$$

et l'Eq. (37) devient donc

$$\tilde{\mu} = \mu + k_B T \log \left(\frac{v_m}{\Lambda_T^3} \right) = k_B T \ln(\rho v_m) \quad (46)$$

On voit que la densité dans le pore ρ_{pore} est l'analogue de l'aimantation dans le modèle d'Ising précédemment étudié, alors que la densité ρ dans le réservoir joue le même rôle que le champ h . Donc, qualitativement, l'évolution de ρ_{pore} en fonction de ρ est similaire à l'évolution de m en fonction de h dans le modèle d'Ising. L'évolution est continue à haute température, alors qu'à basse température, il y a une transition abrupte entre une phase de basse densité (gazeuse) et une phase de haute densité (liquide), comme représenté en Fig. 4.

Le changement abrupt d'aimantation dans le modèle d'Ising se produit à $h = 0$, ce qui correspond ici à une densité ρ^* dans le réservoir telle que $h(\rho^*) = 0$.

$$h(\rho^*) = 0 \Rightarrow \frac{1}{2}(k_B T \log(\rho v_m) + \epsilon) + \frac{qJ}{4} = 0, \quad (47)$$

donc

$$\rho^* = \frac{1}{v_m} e^{-\beta(qJ/2 + \epsilon)} \quad (48)$$

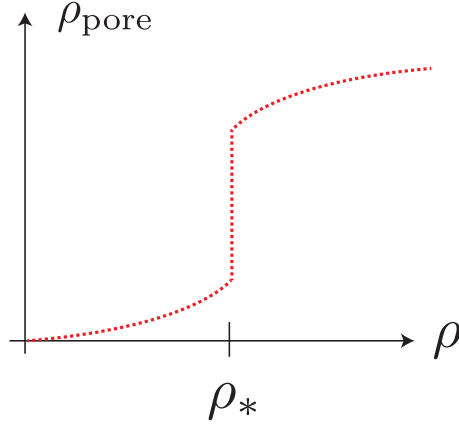


FIGURE 4

6. Montrer que la pression critique de gaz dans le réservoir pour laquelle il y a condensation dans le pore s'écrit

$$P^* = \frac{k_B T}{v_m} e^{-\beta(qJ/2 + \epsilon)}. \quad (49)$$

Solution :

Par la loi des gaz parfaits, la pression correspondant à la densité ρ^* est

$$P^* = \rho^* k_B T \quad (50)$$

En insérant dans l'Eq. (48) on trouve bien

$$P^* = \frac{k_B T}{v_m} e^{-\beta(qJ/2 + \epsilon)} \quad (51)$$

7. On donne $\epsilon = 2\gamma v_m/a$, où γ est la tension de surface solide-liquide (*question subsidiaire : justifier cette expression*). En déduire l'équation de Kelvin :

$$\log \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^*} \right) = \frac{2\gamma v_m}{a k_B T}, \quad (52)$$

où P_{sat} est la pression de vapeur saturante, soit la pression pour laquelle il y a condensation en l'absence de paroi.

Solution :

La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle se passerait la transition liquide-vapeur en l'absence d'interactions avec la paroi du pore : $P_{\text{sat}} = P^*(\epsilon = 0)$. On a donc

$$P^* = P_{\text{sat}} e^{-\beta\epsilon} \Rightarrow \log \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^*} \right) = \frac{\epsilon}{k_B T} \quad (53)$$

En remplaçant ϵ par l'expression donnée, on obtient bien l'équation de Kelvin.

On justifie maintenant l'expression de ϵ . En toute rigueur, ϵ dépend de la densité dans le pore. Ici, on fait une simplification en prenant pour ϵ la valeur correspondant à un pore rempli de liquide. ϵ représente alors l'énergie d'interaction par particule de

liquide (de densité $1/v_m$) avec la surface du pore, qui, par définition de la tension de surface, vaut γA , avec γ la tension de surface solide-liquide et A la surface du pore. On a donc, en utilisant les dimensions du pore,

$$\epsilon = \frac{\gamma \cdot 2\pi a L}{(1/v_m)\pi a^2 L} = 2\gamma v_m/a. \quad (54)$$

Nous avons ainsi décrit le phénomène de condensation capillaire. Dans un milieu poreux avec des parois hydrophiles ($\gamma > 0$), la vapeur se condense en liquide à une pression moins élevée que la pression de vapeur saturante, parce que le liquide a une interaction attractive (stabilisante) avec les parois du pore. L'équation de Kelvin nous dit que plus le pore est étroit (a petit), plus la condensation se fait à de faibles pressions : c'est logique car, plus le pore est petit, plus les effets de surface comptent par rapport aux effets de volume. La condensation capillaire crée notamment des effets d'adhésion dans les poudres, car du liquide se condense dans les interstices entre les grains.