

THERMODYNAMIQUE – TD n° 7:
La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

Benjamin Langlois, Swann Piatecki et Guilhem Semerjian

Mai 2012

L'objectif du problème est de présenter une théorie microscopique de la tension de surface entre les phases liquide et gazeuse d'un fluide, dans une approximation de champ moyen. On déterminera notamment le profil de l'interface et son coût énergétique, et on discutera en particulier leurs comportements au voisinage du point critique de la transition liquide-gaz.

Pour décrire cette situation inhomogène on introduit, à une échelle mésoscopique, la densité volumique de particules $n(\vec{r})$ qui dépend de la position \vec{r} au sein du fluide, contenu dans un récipient parallélépipédique \mathcal{V} de volume macroscopique $V = L_x \times L_y \times L_z$. La température T et le nombre total N de particules dans le récipient sont fixés, et l'on suppose que l'énergie libre du fluide s'écrit comme une fonctionnelle de $n(\vec{r})$,

$$F[n] = \int_{\mathcal{V}} d^3\vec{r} \left[f(n(\vec{r})) + \lambda(\vec{\nabla} n(\vec{r}))^2 \right], \quad (1)$$

où $f(n)$ est l'énergie libre par unité de volume du fluide homogène de densité volumique n , calculée dans une approximation de champ moyen, et λ est une constante positive.

1. Quel est, qualitativement, l'effet du terme proportionnel à λ ?
2. Ecrire l'équation de minimisation de la fonctionnelle F , en introduisant le multiplicateur de Lagrange μ afin d'imposer la conservation de la quantité de matière; en déduire l'équation différentielle vérifiée par le profil de densité $n(\vec{r})$ à l'équilibre,

$$f'(n(\vec{r})) - 2\lambda\Delta n(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (2)$$

3. On suppose que le système admet deux états d'équilibre homogène, l'un liquide de densité n_l , l'autre gazeux de densité n_g . On note f_l et f_g les valeurs de f correspondantes, et μ_l le potentiel chimique associée à la phase liquide. Tracer l'allure de la fonction $f(n)$ ainsi que de la fonction $\phi(n) = f(n) - f_l - \mu_l(n - n_l)$.
4. On se restreint au cas unidimensionnel : $n(\vec{r})$ n'est fonction que de z . On impose au système d'être dans la phase liquide (resp. gazeuse) autour de $z \rightarrow -L_z/2$ (resp. $z \rightarrow +L_z/2$), autrement dit les conditions aux limites sont $n(-L_z/2) = n_l$ et $n(+L_z/2) = n_g$. Tracer l'allure de $n(z)$ (on supposera que cette fonction est monotone et que L_z est très grand devant la largeur de l'interface). Simplifier l'équation établie à la question 2 dans le cas unidimensionnel, fixer le paramètre de Lagrange à l'aide des conditions aux bords ci-dessus, et montrer que le profil $n(z)$ vérifie :

$$z(n) = \int_n^{n(z=0)} \sqrt{\frac{\lambda}{\phi(x)}} dx. \quad (3)$$

5. La tension de surface σ est définie comme la différence d'énergie libre, par unité de surface transverse, entre le cas $\lambda > 0$ et le cas $\lambda = 0$, avec les mêmes conditions aux bords et le même nombre total N de particules. Montrer que

$$\sigma = \int_{-L_z/2}^{L_z/2} dz [\phi(n(z)) + \lambda n'(z)^2] , \quad (4)$$

puis mettre cette relation sous la forme :

$$\sigma = 2 \int_{n_g}^{n_l} \sqrt{\lambda \phi(n)} dn . \quad (5)$$

6. On applique les résultats précédents au cas d'un fluide près de son point critique de densité n_c et de température T_c . On suppose que la fonction $\phi(T, n)$ peut s'écrire :

$$\phi(T, n) = \frac{c}{4} \left[\Delta n^2 + \frac{b}{c} \Delta T \right]^2 , \quad (6)$$

où b et c sont des constantes positives, $\Delta n = n - n_c$ et $\Delta T = T - T_c < 0$.

- (a) Justifier qualitativement cette expression. Montrer que pour $T < T_c$, le fluide peut exister sous deux phases homogènes, dont on exprimera les densités n_l et n_g .
- (b) Montrer que le profil à l'équilibre s'écrit :

$$n(z) = n_c + (n_l - n_c) \tanh \left(\frac{z}{\xi} \right) \quad \text{où} \quad \xi = 2 \sqrt{\frac{\lambda}{b(T_c - T)}} . \quad (7)$$

- (c) Montrer que la tension de surface correspondante vaut :

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{\lambda} b^3}{c} (T_c - T)^{3/2} . \quad (8)$$