Département de Physique
École normale supérieure

Soutien : Tension de surface à la température critique

avril 2015

L'objectif de l'exercice est de présenter une modélisation 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 macroscopique de volume $V = L_x L_y L_z$. 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 $n(\vec{r})$:

$$F[n] = \int_V \mathrm{d}^3\vec{r}\, \left[f(n(\vec{r})) + \lambda(\vec{\nabla} n(\vec{r}))^2 \right] \ , \tag{1}$$

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.

1) Qualitativement, quel est l'effet du terme proportionnel à λ ? Quel doit être son signe ?
2) Exprimer la conservation du nombre de particules à l'aide d'une intégrale. Écrire alors l'équation de minimisation de la fonctionnelle F en introduisant le multiplicateur de Lagrange μ afin d'imposer cette conservation.
3) En déduire l'équation différentielle vérifiée par le profil de densité à l'équilibre $n(\vec{r})$:

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

On se restreint désormais 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 $z \to -L_z/2$ (resp. $z \to +L_z/2$), autrement dit les conditions aux limites sont $n(-L_z/2) = n_\mathrm{l}$ et $n(+L_z/2) = n_\mathrm{g}$.

4) 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 3 dans le cas unidimensionnel, fixer le paramètre de Lagrange à l'aide des conditions aux bords ci-dessus, et finalement montrer que le profil $n(z)$ vérifie :

$$z(n) = \int_n^{n(z=0)} \sqrt{\frac{\lambda}{\phi(m)}}\, \mathrm{d}m \ , \tag{3}$$

où est introduite la fonction $\phi(n) = f(n) - f_\mathrm{l} - \mu_\mathrm{l}(n - n_\mathrm{l})$.

5) Comment définir la tension de surface σ à partir de l'énergie libre ? Montrer alors que :

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

puis mettre cette relation sous la forme :

$$\sigma = 2 \int_{n_\mathrm{g}}^{n_\mathrm{l}} \sqrt{\lambda \phi(n)}\, \mathrm{d}n \ . \tag{5}$$

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 :

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

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

7) 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.

8) Montrer que le profil à l'équilibre s'écrit :

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

9) Montrer que la tension de surface correspondante vaut :

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