

ETUDE DE LA THEORIE DE LA CONDENSATION DE Van KAMPEN ET DE LEBOWITZ - PENROSE

par RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA

Laboratoire de Physique - B.P. 138
Faculté des Sciences - Tananarive
Université de Madagascar (Madagascar)

Résumé :

La présente étude est un exposé avec *tous les détails de calculs* de deux théories de la condensation de Van KAMPEN et de LEBOWITZ - PENROSE. Elle n'a pas la prétention d'être originale ; cependant, de la comparaison des deux méthodes, il s'avère qu'elles se complètent, l'une apportant ce qui manque à l'autre.

Signalons que la construction de l'aire égale de MAXWELL, qui est une hypothèse supplémentaire dans la théorie de Van DER WAALS, apparaît ici comme une conséquence dans le cadre des deux théories.

Abstract :

The present study is a presentation of the condensation theories of Van KAMPEN and LEBOWITZ - PENROSE with all the details of calculations. It contains no new results. Nevertheless, it is interesting because the comparison of the methods shows that they are completing each other. Let us notice the following result : the equal area construction of MAXWELL, which is a supplementary hypothesis, an input, in the Van DER WAALS theory, is an output of the method in both theories.

Introduction

Il y a différentes sortes de problèmes qui surgissent quand nous essayons d'obtenir une théorie moléculaire de l'équation d'état des gaz et des liquides.

Nous demandons à ce que la théorie explique de façon qualitative leur comportement. L'une des caractéristiques la plus frappante de ce dernier est l'existence *très nette* de transition de phase (condensation et évaporation). Du point de vue mathématique, cette propriété signifie que l'équation d'état ne peut être représentée par une *seule* fonction analytique, mais est formée de plusieurs morceaux de courbes différentes analytiquement. Cette propriété étant commune à toutes les substances, nous devons donc nous attendre à ce qu'il soit possible d'en donner une explication générale sans chercher à connaître de façon exacte les interactions entre les molécules ; ces interactions varient évidemment selon la substance considérée.

Le premier essai d'une telle explication est la théorie de Van der Waals. Van der Waals obtient l'équation qui porte son nom en incorporant les effets des interactions moléculaires dans l'équation d'état d'un gaz dilué. Il suppose l'existence d'un potentiel entre les molécules, potentiel qui comporte une partie répulsive et une partie attractive. La partie répulsive vient des répulsions coulombiennes des nuages électroniques extérieurs et son effet est assimilé à celui d'une sphère infiniment dure. Ce « cœur dur » a pour effet d'empêcher la présence d'une autre molécule dans un certain volume centré autour d'une molécule. Ainsi, si Ω est le volume total, le volume effectif est diminué d'une quantité b qui peut être évaluée et est égale approximativement à 4 fois le volume total occupé par toutes les molécules. La partie attractive, elle, vient de la polarisation électrique mutuelle de deux molécules. Elle a tendance à former un état lié, ce qui diminue la pression effective que le gaz exerce sur la paroi du réservoir. Son effet peut aussi être évalué.

L'équation de Van der Waals fait apparaître l'existence de température, de volume et de pression critiques. Si maintenant nous prenons les quantités critiques (température, volume et pression critiques) comme échelle de base, l'équation de Van der Waals se met alors sous une forme remarquable : elle ne contient plus explicitement aucune constante dépendant de la substance considérée. C'est une équation *universelle*, valable pour tous les corps, et appelée la loi des états correspondants (« law of corresponding states »).

L'équation de Van der Waals, bien qu'elle décrit assez bien les réseaux d'isothermes pour les températures T supérieures à la température critique T_c , conduit cependant à une compressibilité isothermique négative pour les températures inférieures à la température critique T_c . Pour sortir de cette situation fâcheuse, nous supposons avec Maxwell que la pression est *constante* durant toute la transition (la condensation ou l'évaporation) et la construction de l'aire égale de Maxwell permet de déterminer sa valeur.

Nous avons donc besoin d'une hypothèse thermodynamique *supplémentaire* pour fixer la pression. Une théorie statistique satisfaisante d'un gaz non idéal et de l'état liquide ne doit faire appel à aucun argument thermodynamique. Aussi, est-il clair

que, à partir de la fonction de partition $Z(\Omega, T, N)$ de N particules à la température T et contenues dans le volume Ω , nous devons trouver seulement les états d'équilibre thermodynamique et non les états instables et métastables du système.

Signalons aussi que le théorème de Van Hove permet de dire que l'expression de la pression obtenue à partir de celle de la fonction de partition $Z(\Omega, T, N)$ est une fonction *monotone non croissante* de la quantité finie $v = \lim_{\substack{\Omega \rightarrow \infty \\ N \rightarrow V}} \Omega/N$ quand le volume Ω et

le nombre N de particules tendent vers l'infini.

L'étude, que nous nous proposons de faire maintenant et qui n'a pas la prétention d'être originale, est cependant intéressante : elle montre comment l'évaluation de la fonction de partition (ou ce qui revient au même de l'énergie libre) permet de préciser les conditions sur les potentiels d'interaction entre les particules.

Nous étudierons d'abord le modèle de Van Kampen, nous verrons comment interviennent de façon « physiquement » compréhensible ces conditions ; puis l'étude du modèle de Lebowitz-Penrose montrera que ces conditions peuvent être formulées de façon précise, donnant ainsi à la théorie de la condensation une structure mathématique rigoureuse et satisfaisante.

Le « problème de la condensation » peut être subdivisé en deux. Il faut :

— montrer d'abord comment le calcul de la fonction de partition pour un ensemble de particules peut conduire à des propriétés thermodynamiques bien connues d'un système en condensation,

— et ensuite en tirer les propriétés macroscopiques d'un système à deux phases.

De façon générale, il semble a priori que le calcul de la fonction de partition ne puisse conduire à des discontinuités qui sont les traits essentiels d'une transition de phase, à moins de passer à la limite d'un volume infini. Avec Van Kampen, nous allons montrer, en utilisant la méthode standard de la Mécanique Statistique que nous n'avons nul besoin de faire explicitement le passage à la limite. Ce résultat est facilement compréhensible : la méthode standard utilise des formules asymptotiques qui implicitement supposent déjà le système infiniment grand. Les discontinuités apparaissent alors de façon simple car elles ne font intervenir que les différentes expressions asymptotiques des variables thermodynamiques.

Dans toute la suite, nous séparerons l'effet total du potentiel en deux : il y aura un potentiel répulsif et un potentiel attractif. Et le problème consiste à donner des conditions de plus en plus précises sur ces deux types de potentiel.

Dans le premier chapitre, nous étudierons le modèle de Van Kampen qui est celui d'un gaz formé de sphères infiniment dures. Cette dernière propriété des particules revient tout simplement à dire qu'il existe un potentiel répulsif infini à courte portée. Le potentiel attractif entre les particules est alors supposée à très longue portée ; aucune autre précision n'est d'abord donnée sur le comportement de ce potentiel d'attraction. Nous étudierons le modèle dans le cadre classique de la statistique de Boltzmann. Nous obtenons ainsi le palier de l'isotherme comme

une conséquence nécessaire de la Mécanique Statistique et les configurations d'équilibre en utilisant le principe variationnel. La méthode variationnelle donne les extréma de la fonction de partition. Les configurations qui correspondent aux extréma sont appelées les «états». Les maxima absolus de la fonction de partition correspondent aux états physiques stables, les maxima relatifs (qui ne sont pas des maxima absolus) à des états physiques métastables, et les minima à des états instables donc non physiques.

L'hypothèse d'une distribution uniforme des particules dans les cellules (densité homogène) conduit à une forme généralisée de l'équation d'état de Van der Waals. Si nous ne faisons pas cette hypothèse, la minimisation de l'énergie libre nous donne la distribution dans les cellules et montre l'existence d'une transition de phase du premier ordre.

La méthode employée est simple et est facile à comprendre «physiquement». Nous pouvons cependant lui reprocher de manquer de rigueur mathématique et de ne pas pouvoir donner explicitement les conditions imposées sur le potentiel attractif.

Dans le second chapitre, nous allons reprendre le problème de la condensation en spécifiant cette fois-ci ces conditions et en y mettant toute la rigueur mathématique possible.

Nous considérons un type de potentiel de KAC :

$$v(r) = q(r) + \omega(r, \gamma)$$

où a) $q(r)$ est un potentiel répulsif à courte portée

$$q(r) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r < r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases}$$

r désigne la distance entre une paire de particules.

C'est l'expression mathématique de la sphère infiniment dure de Van Kampen.

b) $\omega(r, \gamma)$, appelé potentiel de KAC, est de portée $\frac{1}{\gamma}$.

Pour le modèle à une dimension, on peut montrer avec le potentiel $q(r)$ ci-dessus et la forme particulière $\omega(r, \gamma) \equiv \frac{1}{2} \alpha \gamma \exp\{-\gamma r\}$ ($-\alpha$: positif) que pour γ fini il n'y a pas de transition de phase. La transition de phase s'obtient seulement en faisant la limite $\gamma \rightarrow 0$ c'est-à-dire un potentiel à très longue portée. Le problème peut être généralisé en prenant une classe plus générale de potentiels que celle de KAC, UHLENBECK et HEMMER et en l'étendant à un système à

ν dimensions ($\nu > 1$). La méthode consiste à trouver une borne supérieure et inférieure de l'énergie libre au moyen d'une succession de trois passages à la limite suivante :

1 — la limite thermodynamique consiste à chercher la limite des expressions (énergie libre, pression etc...) pour le volume Ω contenant N particules dans les conditions suivantes :

$$\Omega \rightarrow \infty, \quad N \approx \rightarrow \infty \quad \text{mais} \quad \rho = \frac{N}{\Omega} \quad \text{tendant vers une limite finie}$$

2 — ensuite, la limite de Van der Waals consiste à faire $\gamma \rightarrow 0$ c'est-à-dire à faire tendre la portée du potentiel de KAC vers l'infini.

3 — et finalement la limite $\omega \rightarrow \infty$, ω désignant le volume des cellules ω_i utilisées dans la recherche des bornes supérieures et inférieures.

Dans le cas où les bornes supérieures et inférieures coïncident (comme c'est le cas du potentiel de KAC défini non positif, celui du potentiel de KAC défini non négatif, ou celui plus général du potentiel de KAC), nous obtenons alors l'expression de l'énergie libre $a(\rho, 0+)$, puis l'équation d'état avec la modification de Maxwell pour l'équation d'état correspondante de Van der Waals. Nous pouvons aussi avoir la fonction de distribution de paires et montrer qu'il y a effectivement une transition de phase du premier ordre : deux phases de densités différentes coexistent pendant la transition.

Au cours de la recherche des expressions, nous sommes amenés à imposer des conditions sur le potentiel, conditions qui peuvent être explicitement données, savoir :

— le potentiel à courte portée $q(r)$ est tel que :

$$q(r) = \begin{cases} +\infty & \text{pour } r < r_0 \\ |q(r)| < D_2 \cdot \frac{1}{r^{\nu+\varepsilon}} & \text{pour } r > r_0, \quad \varepsilon > 0, \quad D_2 > 0 \end{cases}$$



$\nu > 0$ est la dimension de l'espace

r_0 est un paramètre qui est le diamètre du cœur dur.

— le potentiel de KAC $\omega(r, \gamma) = \gamma^\nu \varphi(\gamma r)$ est tel que :

$$|\varphi(r)| < D_3 \frac{1}{r^{\nu+\varepsilon}} \quad D_3 \text{ constante positive}$$

$\varphi(r)$ est continu pour $r = 0$.

$\int \varphi(r) \vec{dr}$ existe en tant qu'intégrale de Riemann

La première méthode, celle de Van KAMPEN, est simple et facile à suivre; nous en voyons facilement le sens physique, mais elle manque de rigueur mathématique. La seconde, celle de LEBOWITZ et PENROSE, est rigoureuse mais elle est compliquée, et d'un emploi peu pratique et nous ne voyons pas très bien le sens physique des conditions derrière les complications mathématiques.

Toutefois, l'intérêt des deux méthodes réside dans le fait que la modification de Maxwell, qui est une *hypothèse supplémentaire* si nous partons de la théorie de Van der Waals, apparaît ici comme une conséquence de la théorie.

MODELE DE VAN KAMPEN

Nous considérons un modèle de gaz de sphères infiniment dures. L'interaction entre les particules est représentée par le potentiel attractif $-\omega(\vec{r}, \vec{r}') = -\omega(|\vec{r} - \vec{r}'|)$. [12]

Nous cherchons d'abord l'état à une phase en minimisant l'énergie libre et en postulant l'existence d'une densité homogène, et nous étudions ensuite la stabilité de cet état. Puis nous construisons l'état à deux phases en supposant que la densité n'est plus homogène, mais dépend de l'espace (de la position \vec{r}).

Soient δ le volume d'une sphère dure, et Ω le volume du récipient divisé en cellules de volume Δ . Nous supposons Δ physiquement infinitésimal, c'est-à-dire :

— suffisamment grand pour qu'il puisse contenir beaucoup de particules

— mais suffisamment petit pour que le potentiel $\omega(\vec{r})$ puisse être *considéré comme constant* à l'intérieur de Δ et pour que la densité soit suffisamment grande de sorte que beaucoup de particules interagissent simultanément.

Soient \vec{r}_i la position de la $i^{\text{ème}}$ cellule, et N_i le nombre de particules qui y sont contenues, $\omega(N_i)$ l'élément d'espace de phase de N_i sphères dures dans le volume Δ . Pour une dimension, nous avons :

$$(I.1) \quad \omega(N_i) = (\Delta - N_i \delta)^{N_i}$$

Nous prendrons cette forme pour le cas à 3 dimensions ; dans ce dernier cas, il est bien connu qu'il faut remplacer $N_i \delta$ par $4 \times N_i \delta$, c'est-à-dire quatre fois le volume total occupé par les sphères dures. [c. f. Théorie de Van der Waals (1)]. Ce facteur n'est d'ailleurs pas essentiel car seule la forme générale de $\omega(N_i)$ est importante pour la suite.

La configuration est définie par l'ensemble de nombres $\{N_i\}$. Le nombre total de particules d'une configuration donnée $\{N_i\}$ est :

$$(1.2) \quad \sum_i N_i = N$$

et l'énergie est :

$$- \sum_{i < j} \omega(\vec{r}_i, \vec{r}_j) N_i N_j = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \omega_{ij} N_i N_j$$

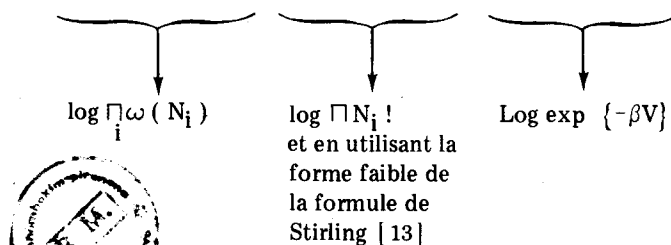
L'intégrale de configuration canonique (c'est la fonction de partition dans laquelle on a omis la partie de l'énergie cinétique car $\omega(\vec{r})$ ne dépend pas de l'impulsion) est : [2] [3]

$$Q_N = \frac{1}{N!} \sum_{\{N_i\}} \frac{N!}{\prod_i N_i!} \cdot \prod_i \omega(N_i) \cdot \exp \left\{ \frac{1}{2} \beta \sum_{i,j} \omega_{ij} N_i N_j \right\}$$

Statistique de Boltzmann («correct Boltzmann counting»)	Sommatation sur les configurations soumises à la restriction $\sum N_i = N$	Nombre d'états correspondant au même nombre d'occupation $\{N_i\}$	élément de volume de N_i particules ($\equiv d x_i$)	terme en $\exp \{-\beta V\}$
---	---	--	--	------------------------------

$$(1.3) \quad Q_N = \sum_{\{N_i\}} \exp \phi \{N_i\}$$

$$(1.4) \quad \text{où } \phi \{N_i\} = \sum_i \{ N_i \log (\Delta - N_i \delta) - N_i \log N_i + N_i \} + \frac{1}{2} \beta \sum_{i,j} \omega_{ij} N_i N_j$$



β est égal à $1/kT$, k désignant la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Rappelons que l'énergie libre A est reliée à la fonction de partition par la relation $Z_N(V, T) = \exp \{-\beta A(V, T)\}$ [4] en nous plaçant dans l'ensemble canonique c'est-à-dire $-\beta A(V, T) = \text{Log } Z_N(V, T)$; $\Phi\{N_i\}$ représente donc $-\beta A$ à une constante additive près.*

Chercher le maximum de l'énergie libre équivaut donc à chercher le maximum absolu de $\Phi\{N_i\}$ dans (I.4)

Nous allons utiliser alors la procédure standard. Nous cherchons les extréma de (I.4) astreint à la condition (I.2) :

$$\frac{\delta}{\delta N_i} \left\{ \Phi\{N_i\} - \alpha \sum_i N_i \right\} = 0 \quad \text{où } \alpha \text{ est le multiplicateur de Lagrange}$$

$$\rightarrow (I.5) \quad \begin{cases} \text{Log } \frac{\Delta - N_i \delta}{N_i} - \frac{N_i \delta}{\Delta - N_i \delta} + \beta \sum_j \omega_{ij} N_j = \alpha. & ** \\ \sum_i N_i = N \end{cases}$$

Cherchons maintenant les solutions de (I.5)

I. a) — ETAT A UNE PHASE

Nous pouvons trouver une solution de (I.5) en *postulant* une densité homogène $\rho_i = \rho$.

$$(I.a.1) \quad \rho = \frac{N_i}{\Delta} = \frac{N}{\Omega} \Leftrightarrow N_i = N \frac{\Delta}{\Omega}$$

La formule (I.5) donne alors :

$$(I.a.2) \quad \text{Log } \frac{\Omega - N \delta}{N} - \frac{N \delta}{\Omega - \delta N} + \beta \omega_0 \frac{N}{\Omega} = \alpha$$

$$\text{où} \quad \omega_0 = \sum_j \omega_{ij} \Delta = \int \omega(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

* Si on introduit la densité $\rho_i = \frac{N_i}{\Delta}$, (I.4) s'écrit :

$$(I.4a) \quad \Phi\{N_i\} = \sum_i \rho_i \Delta \left\{ \text{Log } \frac{1 - \rho_i \delta}{\rho_i} + 1 \right\} + \frac{1}{2} \beta \sum \omega_{ij} \rho_i \rho_j (\Delta)^2$$

Cette formule sera utile pour la suite.

** En utilisant la densité $\rho_i = N_i / \Delta$, (I.5) se met sous la forme :

$$(I.5') \quad \text{Log } \frac{1 - \rho_i \delta}{\rho_i} - \frac{\rho_i \delta}{1 - \rho_i \delta} + \beta \sum_j \omega_{ij} \Delta \cdot \rho_j = \alpha.$$

La relation (I.a.2) peut se simplifier en introduisant la densité $\rho_i = \rho = \frac{N}{\Omega}$:

$$(I.a.2)' \quad \text{Log} \frac{1-\rho\delta}{\rho} - \frac{\rho\delta}{1-\rho\delta} + \beta\omega_0\rho = \alpha.$$

La valeur stationnaire correspondante Φ_S de $\Phi \{ N_i \}$ est obtenue en remplaçant dans (I.4) N_i par $N\Delta/\Omega$ soit :

$$(I.a.3) \quad \Phi_S = N \text{Log} \frac{\Omega - N\delta}{N} + N + \frac{1}{2} \beta\omega_0 N^2/\Omega$$

en remarquant que : $\sum_i \Delta = \Omega$.

(rappelons que $Q_N = \exp \{ \Phi_S \} \Rightarrow -\beta A = \Phi_S + \text{Constante}$ où A est l'énergie libre).

Nous pouvons encore écrire (I.a.3) en introduisant la densité $\rho = N/\Omega$:

$$(I.a.3)' \quad \Phi_S = \Omega \left\{ \rho \text{Log} \left(\frac{1-\rho\delta}{\rho} \right) + \rho + \frac{1}{2} \beta\omega_0 \rho^2 \right\}$$

(I.a.3)'' soit $\Phi_S = \Omega \varphi(\rho)$

$$(I.a.4) \quad \text{où } \varphi(\rho) \equiv \rho \text{Log} \left(\frac{1-\rho\delta}{\rho} \right) + \rho + \frac{1}{2} \beta\omega_0 \rho^2$$

I.a.1) — Equation d'état

Nous avons : $-\beta A = \Phi_S + \text{Constante}$. En utilisant la relation de Maxwell

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial \Omega} \right)_T$$

nous trouvons après avoir dérivé Φ_S par rapport à Ω :

$$(I.a.1.1) \quad \beta p = \frac{N}{\Omega - N\delta} - \frac{1}{2} \beta\omega_0 \frac{N^2}{\Omega^2}$$

qui n'est autre que l'équation de Van der Waals avec le coefficient $b = N\delta$ (qui doit en fait être égal à $4N\delta$) et le coefficient $a = \frac{1}{2} \omega_0 N^2$. Nous rappelons que l'équation de Van der Waals est :

$$(I.a.1.2) \quad (\Omega - b) \left(p + \frac{a}{\Omega^2} \right) = n k T \quad n : \text{nombre de moles dans } \Omega .$$

$$k T = \frac{1}{\beta}$$

$$\text{soit :} \quad \beta p = \frac{N}{\Omega - b} - \frac{a\beta}{\Omega^2}$$

En introduisant la densité $\rho = \frac{N}{\Omega}$, nous obtenons

$$(I.a.1.3) \quad \beta p = \frac{\rho}{1 - \rho \delta} - \frac{1}{2} \beta \omega_0 \rho^2$$

Le coefficient $a = \frac{1}{2} \omega_0 N^2$ est en accord avec l'interprétation de Van der Waals car $\frac{1}{2} \omega_0$ est le travail que doit fournir une particule pour vaincre l'attraction des particules environnantes et atteindre la paroi extérieure. [voir par exemple [5]]. Il est bon de signaler qu'au voisinage de la paroi extérieure, la densité n'est pas homogène, mais ceci n'affecte pas les propriétés thermodynamiques du système pourvu que ce dernier soit très grand.

I.a.2) – Stabilité des états à une phase :

Nous avons vu que : [formules (I.a.3)" et (I.a.4)]

$$\Phi_S = \Omega \varphi(\rho)$$

$$\text{avec } \varphi(\rho) \equiv \rho \text{ Log } \left(\frac{1 - \rho}{\rho} \right) + \rho + \frac{1}{2} \beta \omega_0 \rho^2$$

où nous avons posé $\delta = 1$ (choix de l'unité de volume).

$$\delta = 1 \Rightarrow \underline{0 \leq \rho \leq 1}$$

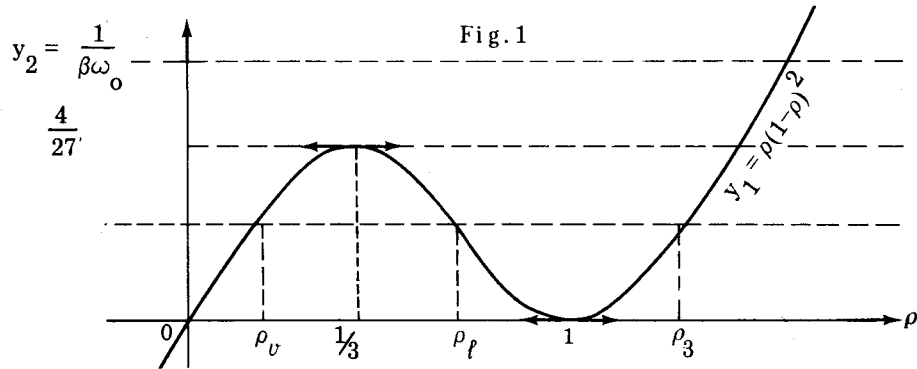
L'équation (I.a.2') { condition d'extremum de Φ_S } s'écrit :

$$(I.a.2.1) \quad \frac{d\varphi}{d\rho} \equiv \text{Log } \frac{1 - \rho}{\rho} - \frac{\rho}{1 - \rho} + \beta \omega_0 \rho = \alpha$$

Et calculons la dérivée seconde :

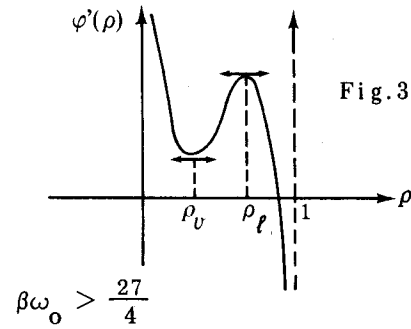
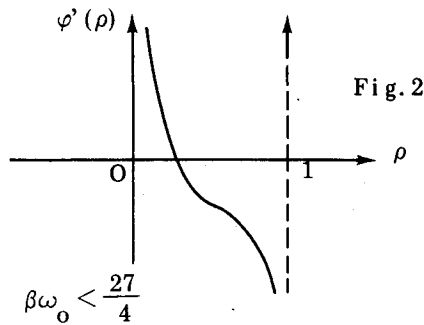
$$(I.a.2.2) \quad \frac{d^2\varphi}{d\rho^2} = \left\{ -\frac{1}{\rho(1-\rho)^2} + \beta \omega_0 \right\}$$

Nous cherchons les zéro de $\varphi''(\rho)$ à partir des points d'intersection de la courbe du 3^e degré $y_1 = \rho(1-\rho)^2$ et de la droite $y_2 = \frac{1}{\beta\omega_0}$. La courbe représentative est donnée à la Figure 1. Etudions les racines de $\varphi''(\rho)$ pour $0 \leq \rho \leq 1$. (Fig. 1).



α) – Pour $\frac{1}{\beta\omega_0} > \frac{4}{27}$, il n'y a pas de racine dans l'intervalle $[0, 1]$.

$\varphi''(\rho) < 0$ $\varphi'(\rho)$ est une fonction monotone non croissante. (Fig. 2).



β) – Pour $\frac{1}{\beta\omega_0} < \frac{4}{27}$ $\beta\omega_0 > \frac{27}{4}$, nous avons 2 racines ρ_l et ρ_v ($\rho_v < \rho_l$) comprises dans l'intervalle $0,1$ et une autre racine ρ_3 plus grande que 1. Le tableau de variation est le suivant :

ρ	0	ρ_v	ρ_l	1	
$\varphi''(\rho)$	-	0	+	0	-
$\varphi'(\rho)$	∞				$-\infty$

Conformément à la théorie de Van der Waals, $\beta\omega_0 > \frac{27}{4}$ et $\beta\omega_0 < \frac{27}{4}$ signifie que nous sommes au-dessous et en dessus de la température critique T_c . Pour $\beta\omega_0 > \frac{27}{4} \Leftrightarrow T < T_c$, nous avons pour $\varphi'(\rho)$ une bosse et il faut montrer que cette bosse correspond bien à la condensation.

Pour vérifier si la solution trouvée donne bien un maximum de $\Phi \{N_i\}$, calculons la dérivée seconde $\frac{\partial^2}{\partial N_i \partial N_j} \Phi$.

$$\frac{\partial^2}{\partial N_i \partial N_j} \Phi = - \left\{ \delta_{ij} \frac{\Delta^2}{N_i (\Delta - N_i)^2} - \beta\omega_{ij} \right\}$$

Utilisons le lemme suivant : Soit A une matrice réelle symétrique de la forme $A_{ij} = a_i \delta_{ij} - b_{ij}$ avec $b_{ij} = b_{ji} \geq 0$; cette matrice est positive définie si $a_i > \sum_j b_{ij}$ pour tout i .

L'appliquant à $\frac{\partial^2}{\partial N_i \partial N_j} \Phi$, nous trouvons que cette dernière est définie négative si :

$$\frac{\Omega^3}{N\Delta \{\Omega - N\}^2} > \sum_j \beta\omega_{ij} = \beta \frac{\omega_0}{\Delta}$$

Rappelons que $N_i = \Delta N / \Omega$

$$\Rightarrow - \frac{1}{\rho(1-\rho)^2} + \beta\omega_0 < 0 \Leftrightarrow \frac{d^2 \varphi(\rho)}{d\rho^2} < 0.$$

car
$$\varphi''(\rho) = - \frac{1}{\rho(1-\rho)^2} + \beta\omega_0$$

Ainsi : Partout où la courbe $\varphi'(\rho)$ a une pente négative, nous avons un maximum relatif (qui est d'ailleurs un maximum absolu) de $\Phi \{N_i\}$.

De même, de l'inégalité

$$\frac{\Delta^2}{N_i (\Delta - N_i)^2} \geq \beta \sum_j \omega_{ij} = \beta \frac{\omega_0}{\Delta}$$

Nous nous plaçons dans le cas $\beta\omega_0 < \frac{27}{4}$ en dessus de la température critique, la matrice $\frac{\partial^2}{\partial N_i \partial N_j} \Phi$ est définie négative pour toute configuration $\{N_i\}$. En conséquence, $\Phi(N_i)$ est une fonction convexe des variables N_i . Ceci montre alors que pour $\beta\omega_0 < \frac{27}{4}$ c'est-à-dire pour $T > T_c = \frac{4}{27} \frac{\omega_0}{k}$, l'état stable obtenu est un état à une phase avec une densité homogène dans le volume Ω .

I.b) — ETAT A DEUX PHASES.

Nous allons considérer maintenant le cas où $T < T_c \equiv \frac{4}{27} \frac{\omega_0}{k}$ c'est-à-dire $\beta\omega_0 > \frac{27}{4}$

La courbe représentative de $\varphi'(\rho)$ est donnée par la figure 4.

La condition d'extremum de $\Phi\{N_i\}$ s'écrit : $\varphi'(\rho) = \alpha$. Pour un paramètre de Lagrange α donné, il existe donc 3 densités $\rho_I, \rho_{II}, \rho_{III}$. Pour ρ_I et ρ_{II} , $\frac{d}{d\rho} \varphi'(\rho) = \varphi''(\rho) < 0$ donc ils correspondent à des maxima relatifs de $\Phi\{N_i\}$.

Pour ρ_{III} , $\varphi''(\rho_{III}) > 0$, $\Phi\{N_i\}$ est stationnaire mais il ne correspond pas à un maximum (c.f. lemme) donc ne correspond pas à un état physique.

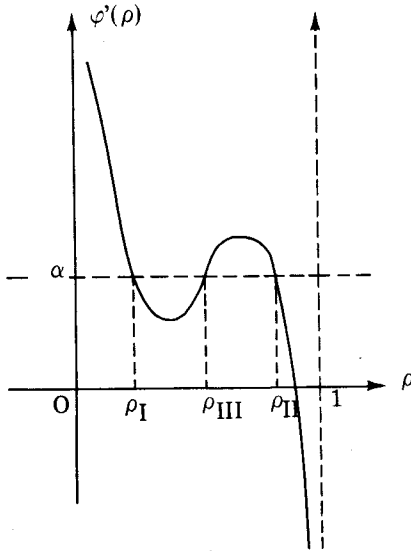


Fig. 4

Comme un état à deux phases ne peut plus être décrit par une densité homogène, il faut retourner à l'équation (15) en supposant cette fois que ρ n'est plus constante, mais dépend de \vec{r} .

Soit $\rho(\vec{r}) = \frac{N_i}{\Delta}$ la densité spatiale. Nous avons alors (c.f. I.4.a)

$$\begin{aligned} \Phi\{N_i\} &= \int_V d\vec{r} \rho(\vec{r}) \left\{ \text{Log} \frac{1 - \rho(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} + 1 \right\} + \frac{1}{2} \beta \iint_V d\vec{r} d\vec{r}' \omega(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \\ &= \int_V d\vec{r} \rho(\vec{r}) \left\{ \text{Log} \frac{1 - \rho(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} + 1 \right\} + \frac{1}{2} \beta \int_V \omega(\vec{r}') d\vec{r}' \int_V \rho^2(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &\quad - \frac{1}{4} \beta \int_V \int_V \omega(\vec{r}, \vec{r}') \left\{ \rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}') \right\}^2 d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned}$$

où nous avons remplacé :

$$\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') = \frac{1}{2} \left\{ \rho(\vec{r})^2 + \rho(\vec{r}')^2 - [\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')]^2 \right\}$$

$$\varphi \{N_i\} = \int \varphi(\rho(\vec{r})) d\vec{r} - \frac{1}{4} \beta \int_V \int_V \omega(\vec{r}, \vec{r}') \{ \rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}') \}^2 d\vec{r} d\vec{r}'$$

où $\varphi(\rho) = \rho \left\{ \text{Log} \frac{1-\rho}{\rho} + 1 \right\} + \frac{1}{2} \beta \omega_0 \rho^2$ (c. f. formule I. a. 4)

$\Phi \{N_i\} = \Phi \{ \rho(\vec{r}) \}$ est une fonctionnelle de la densité spatiale $\rho(\vec{r})$. La différentiation par rapport à N_i devient donc ici une dérivation fonctionnelle :

$$\frac{\delta \Phi}{\delta \rho(\vec{r})} \equiv \varphi'(\rho(\vec{r})) - \beta \int \omega(\vec{r}, \vec{r}') \{ \rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}') \} d^3 \vec{r}' = \alpha.$$

Nous obtenons donc une équation intégrale.

Pour la résoudre, nous ferons deux simplifications [qui sont d'ailleurs inutiles dans le cas général, c/] :

I.b. α — $\rho(\vec{r})$ varie peu, comparé à la portée du potentiel $\omega(\vec{r})$

On peut alors développer $\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')$ au voisinage de $r = r'$:

$$\rho(\vec{r}') = \rho(\vec{r}) + \frac{(\vec{r} - \vec{r}')^2}{2!} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \rho(\vec{r}) + \dots$$

Après intégration :

$$\varphi'(\rho(\vec{r})) + \frac{1}{2} \beta \int (\vec{r} - \vec{r}')^2 \omega(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' \cdot \nabla^2 n(\vec{r}) = \alpha$$

$$\varphi'(\rho(\vec{r})) + \frac{1}{2} \beta \omega_2 \nabla^2 n(\vec{r}) = \alpha$$

où $\omega_2 = \int (\vec{r} - \vec{r}')^2 \omega(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' = \frac{1}{3} \int_0^\infty r^2 \omega(r) dr$

L'existence de $\int_0^\infty r^2 \omega(r) dr$ suppose donc : que pour

$$-r \approx \infty \quad \omega(r) < D_3 \frac{1}{r^{3+\varepsilon}} \text{ avec } \varepsilon > 0 \text{ (} \exists \int_0^\infty r^2 \omega(r) dr \text{)}$$

$$\text{et } D_3 > 0.$$

$$-r = 0 \quad \omega(r) \text{ soit continu à l'origine.}$$

Nous exigeons donc l'existence de $\omega_0 = \sum \omega_{ij} \Delta = \int \omega(\vec{r}) d\vec{r}$ en tant qu'intégrale de Riemann.

Ces conditions, que Van KAMPEN n'a pas écrites explicitement mais qui découlent de l'existence de $\int \omega(r) d\vec{r}$ et $\int \vec{r}^2 \omega(\vec{r}) d^3 \vec{r}$, sont donc déjà supposées être satisfaites ; elles seront reprises par Lebowitz et Penrose (c. f. plus bas).

Nous voyons aussi apparaître les conditions sur le potentiel de KAC :

$$\omega(\mathbf{r}, \gamma) = \gamma^\nu \varphi(\gamma \mathbf{r}) \text{ avec } |\varphi(\mathbf{r})| < D_3 \frac{1}{r^{\nu+\varepsilon}}$$

$\varphi(\mathbf{r})$ est continu pour $r=0$

$$\exists \int \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \text{ en tant qu'intégrale de Riemann}$$

ν est la dimension de l'espace. Dans le cas de Van Kampen, $\nu = 3$, nous voyons donc comment intervient la dimension de l'espace.

I.b.β) — nous supposons $\rho(\vec{r}) = \rho(x)$ où x est une coordonnée seulement.

Le laplacien ∇^2 devient alors $\frac{d^2}{dx^2}$ et nous avons alors une équation différentielle du 2° ordre habituelle :

$$\frac{1}{2} \beta \omega_2 \frac{d^2}{dx^2} \rho(x) = -\frac{d}{d\rho} \varphi(\rho) + \alpha$$

c'est l'équation de mouvement d'un point de masse $\frac{1}{2} \beta \omega_2$, d'abscisse ρ , avec x jouant le rôle du temps. Cette masse ponctuelle est placée dans le potentiel $\Psi(\rho) = \varphi(\rho) - \alpha \rho$. Le maximum de $\Psi(\rho)$ est obtenu pour $\varphi'(\rho) - \alpha = 0$ c'est-à-dire pour ρ_I et ρ_{II} ; et à ρ_{III} correspond un minimum de $\Psi(\rho)$. (Fig. 7)

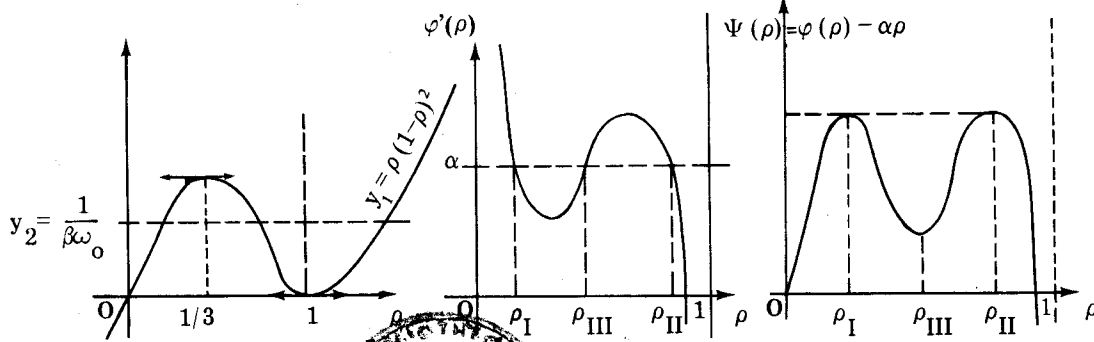


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Les équations du mouvement sont $\rho(x) = \rho_I$ et $\rho(x) = \rho_{II}$.

Nous nous intéressons à la solution qui tend vers ρ_I quand $x \rightarrow -\infty$ et vers ρ_{II} quand $x \rightarrow +\infty$.

Une telle solution existe *si et seulement si* le maximum du potentiel ont la même hauteur.

$$\Psi(\rho_I) = \Psi(\rho_{II})$$

Cette condition détermine implicitement α .

Pour montrer qu'il y a une *seule* solution $\alpha = \alpha_0$, nous l'écrivons sous les formes :

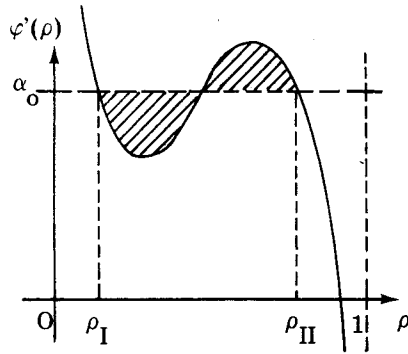


Fig. 8

$$\Psi(\rho_I) = \Psi(\rho_{II})$$

$$\varphi(\rho_I) - \alpha_0 \rho_I = \varphi(\rho_{II}) - \alpha_0 \rho_{II}$$

$$\varphi(\rho_{II}) - \varphi(\rho_I) = \alpha_0 (\rho_{II} - \rho_I)$$

$$\int_{\rho_I}^{\rho_{II}} \frac{d}{d\rho} \varphi(\rho) \cdot d\rho = \alpha_0 (\rho_{II} - \rho_I)$$

Et nous sommes amené à la construction d'aire égale de Maxwell. (Fig. 8)

La condition $\Psi(\rho_I) = \Psi(\rho_{II})$ signifie que la pression reste constante.

$$\text{En effet : } \beta p = \frac{\partial \Phi_S}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} V \varphi(\rho) = \varphi(\rho) - \rho \varphi'(\rho) = \Psi(\rho)$$

Soient Ω_g le volume rempli par la densité ρ_g

Ω_f le volume rempli par la densité ρ_f

$$\text{On a : } \left. \begin{array}{l} \Omega_g \geq 0 \\ \Omega_f \geq 0 \end{array} \right\} \Omega_g + \Omega_f = \Omega$$

$$\rho_g \Omega_g + \rho_f \Omega_f = N$$

Il existe un état avec $\rho_g \leq \rho = \frac{N}{V} \leq \rho_f$

Pour vérifier que nous avons bien un état *stable* à deux phases, il faut montrer que Φ n'est pas seulement *stationnaire* mais est bien *maximal*. Mais avant de le faire, nous allons étudier les propriétés des états à deux phases.

PROPRIETES DES ETATS A DEUX PHASES.

Les densités ρ_f et ρ_g sont déterminées par les deux conditions :

— même potentiel chimique, même α : $\varphi'(\rho_f) = \varphi'(\rho_g)$

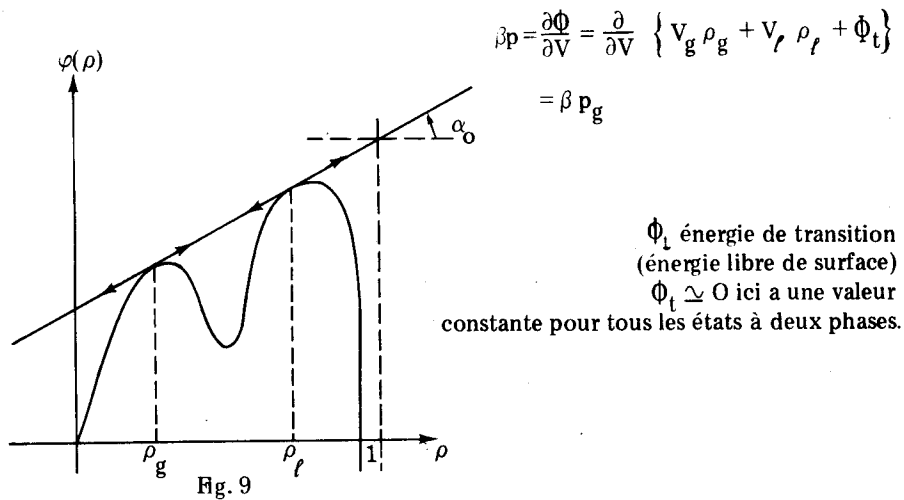
— même pression : $\varphi(\rho_f) = \varphi(\rho_g)$

$$\varphi(\rho_g) - \rho_g \varphi'(\rho_g) = \varphi(\rho_f) - \rho_f \varphi'(\rho_f)$$

Ce système est équivalent au suivant :

$$\begin{cases} \varphi'(\rho_f) = \varphi'(\rho_g) \\ \frac{\varphi(\rho_g) - \varphi(\rho_f)}{\rho_g - \rho_f} = \varphi'(\rho_g) = \varphi'(\rho_f) \end{cases}$$

Ce système signifie que ρ_f et ρ_g sont déterminées par la construction de la *double tangente* de la courbe $\varphi(\rho)$ par rapport à ρ . α_0 est la pente de la double tangente. (Figure 9)
On peut montrer aussi que ;



De même par construction, la double tangente est au-dessus de $\varphi(\rho)$. Mathématiquement, tout ce que nous avons fait, revient à introduire l'enveloppe convexe de la fonction $\varphi(\rho)$; c'est ce que feront Lebowitz et Penrose.

Conclusion : il faut montrer enfin que les *seuls états possibles* sont ceux à une et à deux phases qu'on a obtenus. Il faut montrer qu'il n'existe d'autres configurations pour lesquelles Φ est stationnaire. Ceci a été montré dans le cas où $T > T_c$ c'est-à-dire que $\beta\omega_0 < 27/4$. (état à une phase). Nous allons le montrer pour $\beta\omega_0 > 27/4$ ($T < T_c$) pour l'état à deux phases.

I. c. ← Il n'existe pas d'autres états pour lesquels Φ est stationnaire que ceux que nous venons d'étudier.

On a vu que : (formule du paragraphe I. b)

$$\Phi \{N_i\} = \Phi_1 + \Phi_2$$

$$\text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi_1 \{ \rho(\vec{r}) \} \equiv \int_{\Omega} \varphi(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \\ \Phi_2 \{ (\rho(\vec{r})) \} \equiv -\frac{1}{4} \beta \iint_{\Omega} \omega(\vec{r}, \vec{r}') \{ \rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}') \}^2 d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \\ \varphi(\rho) \equiv \rho \operatorname{Log} \frac{1-\rho}{\rho} + \rho + \frac{1}{2} \beta \omega_0 \rho^2 \end{array} \right.$$

Φ_1 est une intégrale sur Ω dont l'intégrand dépend de la valeur locale de la densité tandis que Φ_2 est une intégrale double dont l'intégrand contient la différence des densités en deux points différents. Quand la densité est homogène, Φ_2 est nul, autrement $\Phi_2 < 0$.

Nous allons négliger Φ_2 et chercher le maximum de Φ_1 . Pour cela, divisons le volume Ω en petits volumes $v(\rho) d\rho$ telle que la densité ρ en un point \vec{r} soit comprise entre $\rho < \rho(\vec{r}) < d\rho + \rho$:

$$(I. c. 1) \quad v(\rho) \geq 0; \quad \int_0^1 v(\rho) d\rho = \Omega; \quad \int_0^1 \rho v(\rho) d\rho = N$$

Il faut trouver les $v(\rho)$ de telle sorte que $\Phi_1 \{ \rho \}$ soit maximum avec les conditions (I. c. 1).

Pour résoudre ce problème, prenons des $v(\rho)$ de la forme :

$$v(\rho) = \sum_{\lambda=1}^{\hat{\Sigma}} v_{\lambda} \delta(\rho - \rho_{\lambda})$$

$$(I. c. 2) \quad \Phi_1 = \int_{\Omega} \varphi(\rho) d^3\vec{r} = \int_0^1 \varphi(\rho) v(\rho) d\rho \quad \text{devient}$$

$$(I. c. 2)' \quad \Phi_1 = \sum_{\lambda=1}^{\hat{\Sigma}} v_{\lambda} \varphi(\rho_{\lambda})$$

avec les conditions subsidiaires :

$$(I. c. 3) \quad v_{\lambda} \geq 0, \quad \sum_{\lambda=1}^{\hat{\Sigma}} v_{\lambda} = \Omega, \quad \sum_{\lambda=1}^{\hat{\Sigma}} \rho_{\lambda} v_{\lambda} = N$$

Pour chercher les extrémums de (I. c. 2)' avec les conditions (I. c. 3), appliquons la méthode habituelle, (le principe variationnel) sur la quantité :

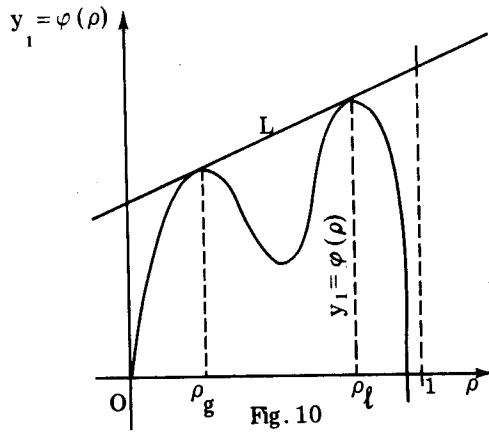
$$\gamma = \sum_{\lambda=1}^{\infty} v_{\lambda} \varphi(\rho_{\lambda}) - \alpha' \sum_{\lambda} v_{\lambda} - \alpha \sum_{\lambda} \rho_{\lambda} v_{\lambda}$$

$$\left| \begin{array}{l} \frac{\delta}{\delta v_{\lambda}} \gamma = 0 \Leftrightarrow \varphi(\rho_{\lambda}) - \alpha' - \alpha \rho_{\lambda} = 0 \Leftrightarrow \varphi(\rho_{\lambda}) = \alpha \rho_{\lambda} + \alpha' \\ \frac{\delta}{\delta \rho_{\lambda}} \gamma = 0 \Leftrightarrow v_{\lambda} \frac{d}{d\rho_{\lambda}} \varphi(\rho_{\lambda}) - \alpha v_{\lambda} = 0 \Leftrightarrow \varphi'(\rho_{\lambda}) = \alpha \end{array} \right.$$

(I. c. 4) Nous avons donc :

$$\left| \begin{array}{l} \varphi(\rho_{\lambda}) = \alpha \rho_{\lambda} + \alpha' \\ \varphi'(\rho_{\lambda}) = \alpha \end{array} \right.$$

Nous allons interpréter graphiquement ces deux conditions.



La condition (I. c. 4) : $\varphi(\rho_{\lambda}) = \alpha \rho_{\lambda} + \alpha'$ signifie que ρ_{λ} est donné par l'intersection de la courbe $y_1 = \varphi(\rho)$ et de la droite $L : y_2 = \alpha \rho + \alpha'$.

La seconde condition $\varphi'(\rho_{\lambda}) = \alpha$ signifie que cette droite est tangente à la courbe $y_1 = \varphi(\rho)$ au point d'intersection. D'où :

1°) $\mathcal{A} = 1$: N'importe quelle valeur de ρ_1 ($0 \leq \rho < 1$) vérifie les conditions ci-dessus ; la droite L est la tangente à la courbe $\varphi(\rho)$.

On a : $v_1 = \Omega$, $\rho_1 = \frac{N}{\Omega}$.

$v(\rho) = \Omega \cdot \delta\left(\rho - \frac{N}{\Omega}\right)$ c'est-à-dire une densité homogène.

Ce sont les états à une phase.

2°) $\wedge = 2$: La droite L doit être tangente en deux points à $\varphi(\rho)$. C'est donc la bitangente. Comme abscisse des points de contact, on obtient donc ρ_f et ρ_g .

$$v(\rho) = v_g \delta(\rho - \rho_g) + v_f \delta(\rho - \rho_f)$$

Donc pour $0 \leq \rho \leq \rho_g$ et $\rho_f \leq \rho \leq 1$, nous avons seulement les états à une phase et ce sont les seuls possibles. De tels états correspondent à un maximum de $\tilde{\Phi}_1$ mais aussi de $\tilde{\Phi}_2$.

Donc en dessous de la température critique et dans la région $0 < \rho \leq \rho_g$ et $\rho_f \leq \rho < 1$, l'état à une phase est l'état physique stable.

Pour $\rho_g < \rho < \rho_f$, on voit que la courbe $\varphi(\rho)$ est du même côté de la tangente double L , et on a :

$$\begin{array}{c}
 v_g \varphi(\rho_g) + v_f \varphi(\rho_f) > \Omega \varphi\left(\frac{v_g}{\Omega} \rho_g + \frac{v_f}{\Omega} \rho_f\right) \\
 \underbrace{\hspace{10em}} \\
 \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\
 \tilde{\Phi}_g = \Omega_g \varphi(\rho_g) \qquad \tilde{\Phi}_f \\
 \underbrace{\hspace{10em}} \\
 \downarrow \\
 \tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}_g + \tilde{\Phi}_f
 \end{array}$$

$\tilde{\Phi}_1$ est stationnaire pour les états à une phase et pour toutes les configurations à deux phases avec $v(\rho) = v_g \delta(\rho - \rho_g) + v_f \delta(\rho - \rho_f)$ mais à cause de la remarque que l'on vient de faire, $\tilde{\Phi}_1$ est plus grand pour les configurations à deux phases que pour les états associés à $v(\rho)$ ci-dessus.

Si nous tenons compte maintenant de

$$\tilde{\Phi}_2 = -\frac{1}{4} \beta \int \omega(\vec{r}, \vec{r}') \left\{ \rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}') \right\}^2 d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}'$$

Nous voyons que pour des systèmes très grands (Ω grand), $\tilde{\Phi}_1$ est proportionnel

à Ω [$\bar{\Phi}_1 = \int \varphi(\rho) d^3\vec{r}$] tandis que $\bar{\Phi}_2$ est de l'ordre $\Omega^{2/3}$ de sorte qu'une diminution de $\bar{\Phi}_1$ ne peut être compensée par un accroissement de $\bar{\Phi}_2$. De même, si nous faisons la limite

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega \rightarrow \infty \\ \rho = \frac{N}{\Omega} < \infty \end{array} \right\}$$

$\bar{\Phi}_1$ tend vers une valeur finie tandis que

$$\bar{\Phi}_2 \rightarrow \frac{\Omega^{2/3}}{\Omega} = \frac{1}{\Omega^{1/3}} \rightarrow 0$$

Nous pouvons trouver la covariance des fluctuations de la densité en deux points \vec{r} et \vec{r}' . Dans le cas d'un potentiel $\omega(r)$ du type de Yukawa, cette fluctuation a la forme du potentiel de Yukawa mais avec une portée plus longue.

Nous pouvons appliquer les formules ci-dessus au gaz d'électrons avec les substitutions appropriées.

Pour conclure ce chapitre, disons que nous avons obtenu la construction de Maxwell en supposant que dans le cas d'un système à deux phases la densité n'est plus homogène c'est-à-dire les modifications de Maxwell dans le phénomène de condensation.

Nous allons maintenant étudier comment nous pouvons obtenir les résultats de Maxwell en y mettant toute la rigueur mathématique possible.

Les conditions « physiques » de Van Kampen seront alors remplacées par des conditions mathématiques très précises.

MODELE DE LEBOWITZ ET PENROSE

Le potentiel entre les particules a la forme proposée par KAC :

$$v(\vec{r}) = q(\vec{r}) + \omega(\vec{r}, \gamma)$$

où $q(\vec{r})$ est un potentiel à courte portée

$\omega(\vec{r}, \gamma)$ est un potentiel à longue portée (portée de l'ordre de $\frac{1}{\gamma}$) que l'on appellera potentiel de KAC.

\vec{r} : est la distance entre deux particules, $|\vec{r}| = r$

Kac, Uhlenbeck et Hemmer [6] ont étudié le cas d'un système à une dimension avec :

$$q(\vec{r}) = \begin{cases} +\infty & \text{pour } r < r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases}$$

c'est la traduction mathématique des sphères infiniment dures de diamètre r_0 .

$$\omega(\vec{r}, \gamma) \equiv -\frac{1}{2} \alpha \gamma \exp\{-\gamma r\}$$

$$(\alpha > 0)$$

$$(\gamma > 0)$$

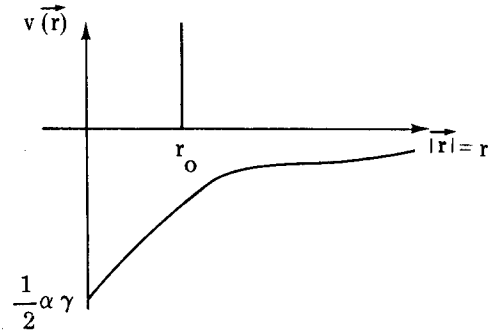


Fig. 11

Cette dernière relation est la traduction mathématique du potentiel attractif dans la théorie de Van der Waals.

Cette séparation de potentiels à longue et à courte portée a été déjà faite par Van der Waals. Le potentiel attractif est donc ici de type gaussien. Kac, Uhlenbeck et Hemmer ont montré que pour γ fini, ils n'obtiennent pas de transition de phase ; mais s'ils font la limite de Van der Waals $\gamma \rightarrow 0$, ils obtiennent l'équation de Van der Waals avec la règle de Maxwell.

La séparation entre potentiels à longue et à courte portée est donc mise en évidence. Lebowitz et Penrose [7] reprennent les mêmes idées en généralisant les conditions. Le potentiel $v(r) = q(r) + \omega(r, \gamma)$ est tel que :

$$\left| \begin{array}{l} q(r) = +\infty \text{ pour } r < r_0 \\ q(r) < D_2 \frac{1}{r^{\nu + \varepsilon}} \end{array} \right.$$

D_2 constante > 0

ν : dimension de l'espace

ε : nombre positif.

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega(r, \gamma) = \gamma^\nu \varphi(\gamma r) < \frac{D_3}{r^\nu + \varepsilon} \quad \text{pour tout } r \\ \varphi(r) \text{ est continu au point } r=0 \\ \exists \int \varphi(r) d\vec{r} \text{ en tant qu'intégrale de Riemann} \\ (r = |\vec{r}|) \end{array} \right.$$

Le potentiel $q(r)$ à courte portée n'est plus supposé nul pour $r > r_0$; mais en module, il est inférieur à un potentiel en $\frac{1}{r^\nu + \varepsilon}$ où ν est la dimension de l'espace. Comme cas particulier, cette classe de potentiel contient le potentiel de Kac, Uhlenbeck et Hemmer.

Nous avons montré dans l'étude de la théorie de Van Kampen que les conditions sur $\varphi(\gamma r)$ ont été supposées satisfaites par ce dernier (voir paragraphe I.b.α).

Rappelons que :

$$-\exists \omega_0 = \sum \omega_{ij} \Delta = \int_0^\infty \omega(\vec{r}) d\vec{r} \Leftrightarrow \exists \int \varphi(\vec{r}) d\vec{r} \text{ en tant qu'intégrale de Riemann}$$

$$-\exists \omega_2 = \int_0^\infty r^2 \omega(\vec{r}) d^3\vec{r} \Rightarrow \omega(r) < \frac{D_3}{r^\nu + \varepsilon} \text{ (pour le modèle de Van Kampen, } \nu=3).$$

$$-\exists \omega_b \Rightarrow \omega(r, \gamma) \text{ est continue à l'origine } (r=0).$$

Nous voyons donc apparaître les liens entre les deux théories bien qu'à première vue elles semblent être très différentes.

Il est bon aussi de souligner que $\omega(r, \gamma)$, contrairement dans la théorie de Van Kampen où il est supposé purement attractif, fait partie d'une classe plus générale de potentiels.

METHODE EMPLOYEEE.

La méthode consiste à chercher une borne supérieure et une borne inférieure de l'énergie libre (ou ce que revient au même, de la fonction de partition).

Cette recherche amène à diviser le volume Ω , qui est supposé cubique, en M cubes plus petits $\omega_1 \dots \omega_M$. Et nous sommes amené à faire 3 limites successives qui ne commutent pas.

1/- La limite thermodynamique

Elle consiste à chercher la limite des expressions pour $\Omega \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, mais $\rho = \frac{N}{\Omega} < \infty$, N étant le nombre total de particules dans le volume Ω et ρ désignant

la densité.

Par exemple : Si $A(N, \Omega, \gamma)$ est l'énergie libre de N particules dans le volume Ω avec le paramètre γ de Kac, on calcule d'abord :

$$a(\rho, \gamma) = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{A(\rho \Omega, \Omega, \gamma)}{\Omega}$$

où $N = \rho \Omega$ [l'énergie libre est une quantité thermodynamique extensive] .

2/- Limite de Van der Waals

Pour γ fini il n'y a pas de transition de phases. Pour obtenir une transition de phase, il faut faire $\gamma \rightarrow 0$ c'est-à-dire considérer un potentiel à longue portée :

Exemple : La densité d'énergie libre de Van der Waals $a(\rho, 0+)$ est alors :

$$\begin{aligned} a(\rho, 0+) &= \lim_{\gamma \rightarrow 0} a(\rho, \gamma) \\ &= \lim_{\gamma \rightarrow 0} \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{A(\rho \Omega, \Omega, \gamma)}{\Omega} \end{aligned}$$

Remarque importante : Les deux limites ne commutent pas et il faut faire attention à l'ordre des limites. Par exemple, si nous faisons d'abord la limite de Van der Waals $\gamma \rightarrow 0$, nous avons :

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} A(N, \Omega, \gamma) = A^0(N, \Omega)$$

A^0 est l'énergie libre de N particules dans le volume Ω dans le *système de référence*, c'est-à-dire dans le système dans lequel le potentiel $q(r) + \omega(r, \gamma) = q(r) + \gamma^\nu \varphi(\gamma r)$ se réduit tout simplement à $q(r)$. Si nous prenons ensuite la limite thermodynamique de $A^0(N, \Omega)$, nous avons la densité d'énergie libre $a^0(\rho)$ du système de référence :

$$\begin{aligned} a^0(\rho) &= \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{A^0(\rho \Omega, \Omega)}{\Omega} \\ &= \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{A(\rho \Omega, \Omega, \gamma)}{\Omega} \\ &\neq a(\rho, 0+) . \end{aligned}$$

Interprétation physique de ces passages à la limite.

Si nous prenons $\Omega \rightarrow \infty$ d'abord, nous supposons donc que la portée du potentiel

de Kac, bien que grande, est quand même plus petite que le côté du cube Ω . Si nous prenons $\gamma \rightarrow 0$ d'abord, nous supposons que le potentiel de Kac a une portée plus grande que le côté du cube Ω ; comme

$\text{Lim } \omega(r, \gamma) = \text{Lim } \gamma^\nu \varphi(\gamma \vec{r}) \rightarrow 0$ pour tout r ,
l'effet du potentiel de Kac disparaît donc.

3/- 3^o limite $s \rightarrow \infty$

Les limites obtenues après 1/- et 2/- dépendent du volume ω des cellules ω_i qui ont servi à subdiviser le volume Ω . Nous effectuons la dernière et troisième limite $\omega \rightarrow \infty$.

Après cette dernière limite, et dans les cas favorables la borne supérieure et la borne inférieure *coïncident* ce qui permet de calculer en particulier la densité d'énergie libre de Van der Waals $a(\rho, 0+)$. Une fois $a(\rho, 0+)$ calculé, nous obtenons l'équation d'état par différenciation ainsi que les *isothermes de Van der Waals avec la règle de Maxwell comme conséquence de la théorie*.

En étudiant la fonction de distribution de 2 particules, nous pouvons montrer que durant la transition de phase, deux phases de densités différentes coexistent. Pour illustrer la méthode, cherchons la borne supérieure de l'énergie libre, et contentons nous de donner les résultats pour les autres. A part quelques modifications techniques, le raisonnement est identique. Le plan suivi sera :

- A) - borne supérieure de l'énergie libre.
- B) - borne inférieure de l'énergie libre.
 - a) - pour un potentiel de Kac défini non négatif
 - b) - pour un potentiel de Kac défini non positif
 - c) - pour un potentiel de Kac plus général.
- C) - équation d'état.



II - A. BORNE SUPERIEURE DE L'ENERGIE LIBRE

(II. A.1) Soit $Z(N, \Omega, \gamma) = \frac{1}{N!} \left[\frac{m k T}{2\pi \hbar^2} \right]^{\frac{\nu N}{2}} \cdot \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} e^{-\beta V} d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N$

<p>statistique de Boltzmann («correct Boltzmann counting»)</p>	<p>facteur «cinétique» qui vient de l'intégration sur l'énergie cinétique [4]</p>	<p>intégrale de configuration.</p>
		$V \equiv \sum_{i < j \leq N} v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)$

la fonction de partition de N particules, de masse m , placées dans un volume Ω de dimension ν à la température $T = \frac{1}{k\beta}$ et dont les interactions entre deux particules en \vec{x}_i et \vec{x}_j sont données par le potentiel $v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)$. V représente l'énergie

potentielle totale du système : $V \equiv \sum_{i < j < N} v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)$; γ est un paramètre venant du potentiel $v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)$.

Nous savons que la relation entre l'énergie libre $A(N, \Omega, \gamma)$ et la fonction de partition $Z(N, \Omega, \gamma)$ est : [8]

$$A(N, \Omega, \gamma) = -kT \text{Log } Z(N, \Omega, \gamma)$$

Chercher une borne supérieure de l'énergie libre est donc équivalent à chercher une borne inférieure de la fonction de partition. Pour cela, nous allons diviser le cube Ω de volume Ω en M cubes $\omega_1 \dots \omega_M$ plus petits de côté $(s+t)$, s et t étant deux nombres positifs :

(II . A . 2) $\Omega = M (s+t)^\nu$

Une borne inférieure de la fonction de partition $Z(N, \Omega, \gamma)$ peut être obtenue en intégrant sur les cubes ω_i de côté s et en considérant les contributions des $N_1, \dots, N_i, \dots, N_M$ particules réparties dans les cubes $\omega'_1, \dots, \omega'_1, \dots, \omega'_M$:

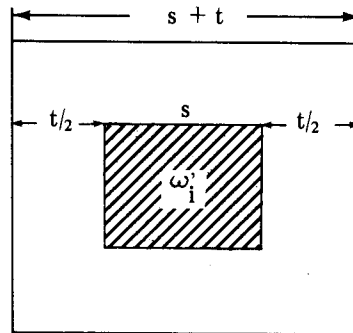


Fig. 12

(II . A . 3) $Z(N, \Omega, \gamma) \geq \tilde{Z}(N_1, \dots, N_i, N_M)$

où :

(II . A . 4)

$$\tilde{Z}(N_1, N_2, \dots, N_M) = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^M \frac{N!}{N_i!} \left[\frac{mkT}{2\pi \hbar^2} \right]^{\nu N_i / 2} \int_{\omega'_1} \dots \int_{\omega'_M} e^{-\beta V} d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_{N_i}$$

facteur de Boltzmann	statis- tique de Bol- tzmann	facteur ciné- tique	intégrale de configuration prise sur les différents cubes $\omega'_1 \dots \omega'_M$
-------------------------	---------------------------------------	------------------------	---

Q'' du potentiel à courte portée et W'' du potentiel à longue portée. (rappelons que le potentiel entre deux particules est de la forme de KAC :

$$\begin{aligned}
 \text{(II. A. 9)} \quad v(r) &= q(r) + \omega(r, \gamma) \\
 \text{(II. A. 10)} \quad & \left\{ \begin{array}{l} q(r) = +\infty \quad \text{pour } r < r_0 \\ |q(r)| < D_2 \frac{1}{r^{\nu+\epsilon}} \quad |r| > r_0 \end{array} \right. \\
 \text{(II. A. 11)} \quad & \left[\begin{array}{l} \omega(r, \gamma) = \gamma^\nu \varphi(\gamma r) \text{ avec :} \\ |\varphi(r)| < \frac{D_2}{r^{\nu+\epsilon}} \text{ pour tout } r \\ \varphi(r) \text{ continue pour } r = 0 \end{array} \right. \\
 \text{(II. A. 12)} \quad & \\
 \text{(II. A. 13)} \quad & \\
 \text{(II. A. 14)} \quad & \left. \begin{array}{l} \exists \int \varphi(r) dr \text{ comme intégrale de} \\ \text{Riemann} \\ r = |\vec{r}| \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Nous avons montré comment ces conditions s'introduisent de façon naturelle dans la théorie de Van Kampen).

Nous avons la relation entre Q'' et W'' :

$$\text{(II. A. 15)} \quad V'' = Q'' + W''$$

et nous allons chercher les bornes supérieures de Q'' et de W'' et ainsi la borne supérieure V''_{max} de V''.

a) - borne supérieure de W'' . (potentiel à longue portée dans ω_i ≠ ω_j)

$$\text{(II. A. 16)} \quad W'' \leq \sum_{i,j} N_i N_j \omega_{\max}(\vec{k}_{ij})$$

N_i
 ↓
 nombre
de parti-
cules dans
ω_i

N_j
 ↓
 nombre de parti-
cules dans
ω_j

$$\text{(A. 17)} \quad \omega_{\max}(\vec{k}_{ij}) \equiv \text{Max}_{\substack{\vec{x} \in \omega_i \\ \vec{y} \in \omega_j}} \omega(\vec{x} - \vec{y}, \gamma)$$

et en posant $\vec{x} - \vec{y} = \vec{k}_{ij} + 2\vec{r}$ où \vec{k}_{ij} est vecteur qui joint les centres de ω_i et ω_j et $|\vec{r}| \leq (s+t)$.

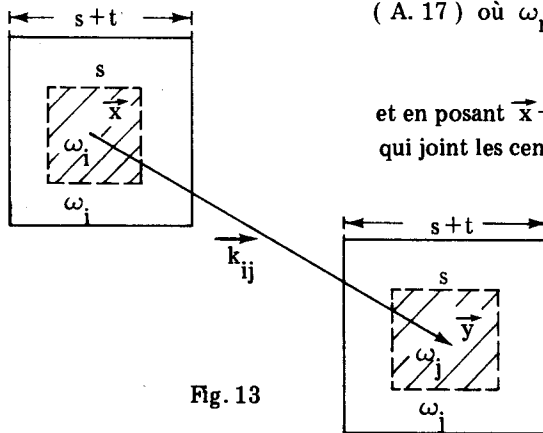


Fig. 13

La condition (II. A. 17) s'écrit alors :

$$(II. A. 18) \quad \omega_{\max}(\vec{k}_{ij}) = \text{Max}_{\vec{r} \in \omega_0} (\vec{k}_{ij} + 2\vec{r}, \gamma)$$

où ω_0 est un cube centré à l'origine et de côté $s+t$.

b) - borne supérieure de Q'' pour $t > r_0$.

La condition (II. A. 10) pour $t > r_0$ (c'est-à-dire que le côté de ω_i est à une distance supérieure à r_0 de celui de ω_j), condition qui s'écrit $|q(r)| < D_2 \frac{1}{r^{\nu+\epsilon}}$

donne en minimisant le dénominateur $r^{\nu+\epsilon}$

$$(II. A. 19) \quad Q'' \leq D_2 \sum_{i < j} N_i N_j \frac{1}{r_{ij, \min}^{\nu+\epsilon}}$$

et en remplaçant $\sum_{i < j}$ par $\frac{1}{2} \sum_{i, j \neq i}$

$$(II. A. 20) \quad Q'' \leq \frac{1}{2} D_2 \sum_i N_i \sum_j N_j \left[\frac{1}{r_{ij, \min}} \right]^{\nu+\epsilon}$$

où $r_{ij, \min}$ est la plus petite distance entre ω_i et ω_j , et la somme \sum signifie

que la sommation est à faire pour $j \neq i$. Nous allons chercher $\sum_j N_j \left[\frac{1}{r_{ij, \min}} \right]^{\nu+\epsilon}$

Pour cela, nous allons jouer à un jeu de construction : nous allons empiler les cubes ω_j autour du cube ω_i en couches concentriques autour du centre de ω_i :

- sur la 0 couche, nous avons 0 cube. C'est ω_i , le cube qui se trouve au centre.

- sur la première couche, nous avons $(3^\nu - 1)$ cubes

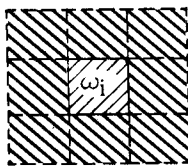


Fig. 14

volume du cube de côté $(1+1+1)$ nous retranchons le cube du centre

- sur la deuxième couche : $(3+2)^\nu - (3)^\nu = 5^\nu - 3^\nu$ cubes

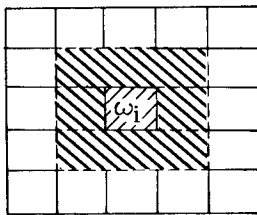


Fig. 15

volume du cube de côté $(1+3+1)$ volume du cube de côté $(1+1+1)$

- sur la n^{ième} couche, nous voyons que nous avons :

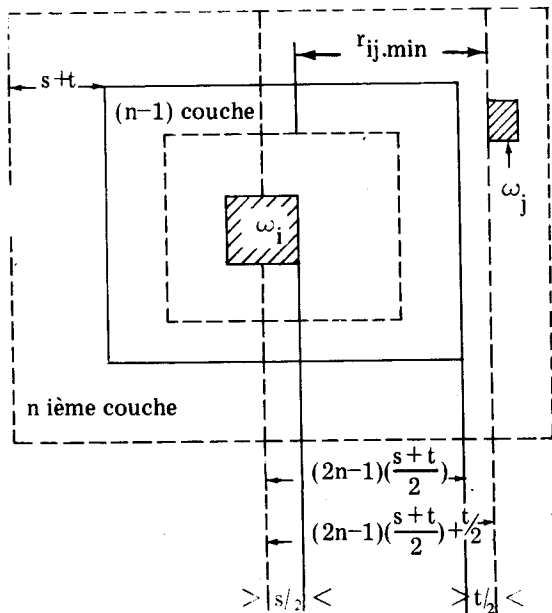
$$(II.A.21) \quad (2n+1)^\nu - [(2n+1)-2]^\nu = (2n+1)^\nu - (2n-1)^\nu \text{ cubes}$$

↓

VOLUME du
cube de la
couche n de
côté (2n+1)

↓

vOLUME du cube
de couche n-1
de côté (2n+1)-2



Nous allons chercher $r_{ij, \min}$. Sur la n ième couche, il y a donc $(2n+1)^\nu - (2n-1)^\nu$ cubes ω'_j . La plus petite distance $r_{ij, \min}$ de ω'_j de ω'_i est égale à :

$$r_{ij, \min} = \underbrace{\frac{(2n-1)}{2}(s+t) + \frac{t}{2}}_{\substack{\text{distance du} \\ \text{centre de } \omega_j \\ \text{à la paroi ext.} \\ \text{de la (n-1)} \\ \text{couche}}} - \underbrace{\frac{s}{2}}_{\substack{\text{distance du} \\ \text{centre de} \\ \omega_i \text{ à sa pa-} \\ \text{roi externe}}}$$

Fig. 16

$$(II.A.22) \quad r_{ij, \min} = \frac{2n-1}{2}(s+t) + \frac{t}{2} - \frac{s}{2}$$

$$= n(s+t) - \frac{s}{2} - \frac{t}{2} + \frac{t}{2} - \frac{s}{2} = nt + ns - s$$

$$= nt + (n-1)s$$

Soit N_{\max} le maximum de N_j ($N_{\max} = \text{Sup } N_j$). En portant (II.A.12), (II.A.22) dans (II.A.20), nous avons :

$$(II.A.23) \quad Q'' \leq \frac{1}{2} D_2 \sum N_i \sum_{n=1}^{\infty} N_{\max} [(2n+1)^\nu - (2n-1)^\nu] \left[\frac{1}{nt + (n-1)s} \right]^{\nu + \epsilon}$$

et en remarquant que $nt + (n-1)s \geq nt$ pour $n \geq 1$

$$(II.A.24) \quad Q'' \leq \frac{1}{2} D_2 N N_{\max} J_\nu \frac{1}{t^{\nu + \epsilon}}$$

$$(II.A.25) \quad \text{où } J_\nu \equiv \sum_{n=1}^{\infty} [(2n+1)^\nu - (2n-1)^\nu] \frac{1}{n^{\nu + \epsilon}} < \infty.$$

Nous avons donc trouvé une borne supérieure de Q'' et de W'' .

$$(II. A. 26) \quad V'' \leq \sum_{i < j} N_i N_j \omega_{\max}(\vec{k}_{ij}) + \frac{1}{2} D_2 N N_{\max} J_{\nu} \frac{1}{t^{\nu} + \varepsilon}$$

D'où en portant (II. A. 6) dans (II. A. 26) et en nous rappelant que l'énergie libre $A(N, \Omega, \gamma) = -k T \text{Log} Z(N, \Omega, \gamma)$, nous obtenons :

$$(II. A. 27) \quad A(N, \Omega, \gamma) \leq \sum_{i=1}^M A(N_i, \omega, \gamma) + \sum_{i < j} N_i N_j \omega_{\max}(\vec{k}_{ij}) + \frac{1}{2} D_2 J_{\nu} N N_{\max} \frac{1}{t^{\nu} + \varepsilon}$$

où $A(N_i, \omega, \gamma)$ est l'énergie libre de N_i particules réparties dans le volume ω_i et dont l'interaction a γ pour paramètre de Kac.

La borne supérieure (II. A. 27) a lieu pour tout choix des $\{N_i\}$. Nous prenons tous les N_i égaux :

$$(II. A. 28) \quad N_1 = N_i = N_M = \rho(s+t)^{\nu} \quad \rho \text{ est la densité}$$

↓
volume du
cube ω de
côté $(s+t)$

$$\left| \begin{array}{l} \sum_{i=1}^M A(N_i, \omega, \gamma) = M \cdot A(\rho(s+t)^{\nu}, \omega, \gamma) \quad N = \rho \Omega \\ \sum_{i < j} \rightarrow \frac{1}{2} \sum_i \sum_j' \quad N = M N_i = M \rho(s+t)^{\nu} \end{array} \right.$$

et en divisant par le volume Ω , (II. A. 27) donne

$$(II. A. 29) \quad \frac{A(\rho \Omega, \Omega, \gamma)}{\Omega} \leq \frac{M \cdot A(\rho(s+t)^{\nu}, \omega, \gamma)}{\Omega} + \frac{1}{2} \frac{[\rho(s+t)^{\nu}]^2}{\Omega} \sum_i \sum_j' \omega_{\max}(\vec{k}_{ij}) + \frac{1}{2} \frac{D_2 [\rho(s+t)^{\nu}]^2}{\Omega} \frac{J_{\nu} M}{t^{\nu} + \varepsilon}$$

Nous allons effectuer les 3 limites.

II. A. 1 — Limite thermodynamique de (II. A. 29)

$$\text{Nous allons faire } \Omega \rightarrow \infty \quad \left\{ \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \text{ avec } \rho = \frac{N}{\Omega} < \infty \\ M \rightarrow \infty \end{array} \right.$$

Nous rappelons que $\Omega = M(s+t)^{\nu}$, $N = M N_i = M \rho(s+t)^{\nu}$

$$\frac{M}{\Omega} = \frac{1}{(s+t)^{\nu}}$$

$$(II. A. 30) \quad a(\rho, \gamma) \leq \frac{A(\rho(s+t)^\nu, \omega', \gamma)}{(s+t)^\nu} + \frac{1}{2} \rho^2 (s+t)^\nu \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{M} \sum_i \sum_j' \omega_{\max}(\vec{k}_{ij}) \right\} \\ + \frac{1}{2} D_2 J_\nu \rho^2 (s+t)^\nu \frac{1}{t^\nu + \varepsilon}$$

Et en utilisant le lemme

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_i \sum_j' \omega_{\max}(\vec{k}_{ij}) = \sum_{\vec{k}}' \omega_{\max}(\vec{k})$$

où $\sum_{\vec{k}}'$ est une somme infinie sur le treillis infini des vecteurs \vec{k}_{ij} sauf pour $\vec{k} = 0$

(II A. 30) donne alors :

$$[(II. A. 31) \quad a(\rho, \gamma) \leq \frac{A(\rho(s+t)^\nu, \omega, \gamma)}{(s+t)^\nu} + \frac{1}{2} \rho^2 (s+t)^\nu \sum_{\vec{k}}' \omega_{\max}(\vec{k}) +] \\ \frac{1}{2} D_2 J_\nu \frac{\rho^2 (s+t)^\nu}{t^\nu + \varepsilon}$$

II. A. 2 — Limite de Van der Waals .

Nous allons chercher la limite de (II. A. 31) pour $\gamma \rightarrow 0$. Pour cela, nous allons chercher la limite de Van der Waals du second terme, c'est-à-dire :

$$(s+t)^\nu \sum_{\vec{k}}' \omega_{\max}(\vec{k}) = (s+t)^\nu \sum_{\vec{k}}' \gamma^\nu \text{Max} \varphi(\gamma \vec{k}) \quad \text{car } \omega(\vec{r}, \gamma) = \gamma^\nu \varphi(\gamma \vec{r}) \\ = \frac{1}{2^\nu} \sum_{\vec{k}}' [2(s+t)\gamma]^\nu \text{Max} \varphi(\gamma \vec{k})$$

Nous faisons le changement de variable $\Delta = [2(s+t)\gamma]^\nu$ et $\gamma \vec{k} = \vec{x}$

$$(II. A. 32) \quad (s+t)^\nu \sum_{\vec{k}}' \omega_{\max}(\vec{k}) = \frac{1}{2^\nu} \sum_{\vec{n}}' \Delta \cdot \text{Max}_{\vec{x} \in \Delta_{\vec{n}}} \varphi(\vec{x})$$

où $\Delta_{\vec{n}}$ est un cube de côté $2\gamma(s+t)$ centré au point $\gamma(s+t)\vec{n}$, cube dont les côtés sont parallèles à ceux de Ω , et dont le volume est $[2(s+t)\gamma]^\nu$; \vec{n} est le vecteur dont les composantes sont des nombres entiers.

Quand $\gamma \rightarrow 0$, $\Delta \rightarrow 0$ et par définition de l'intégrale de Riemann :

$$(II. A. 33) \quad (s+t)^\nu \sum_{\vec{k}}' \omega_{\max}(\vec{k}) = \int \varphi(\vec{x}) d\vec{x} \equiv \alpha \quad \text{où l'origine est exclue dans } \int.$$

(II. A. 31) donne donc en tenant compte de (II. A. 33) :

$$(\text{II. A. 34}) \quad a(\rho, 0+) \leq \frac{A^0(\rho(s+t)^\nu, \omega)}{(s+t)^\nu} + \frac{1}{2}\rho^2 \alpha + \frac{1}{2} D_2 J_\nu \rho^2 \frac{(s+t)^\nu}{t^{\nu+\varepsilon}}$$

où $A^0(\rho(s+t)^\nu, \omega)$ est l'énergie libre dans le volume ω du système de référence, c'est-à-dire :

$$A^0(\rho(s+t)^\nu, \omega) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} A[\rho(s+t)^\nu, \omega, \gamma]$$

II. A. 3 — Limite : la troisième limite est $s \rightarrow \infty$ (volume de la cellule $\omega \rightarrow \infty$).

Comme l'a montré Fisher [9], le dernier terme peut s'annuler. En effet, en passant à la limite de Fisher :

$$(\text{II. A. 35}) \quad \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{(s+t)^\nu}{t^{\nu+\varepsilon}} = 0$$

nous éliminons donc la contribution des interactions à courte portée (c. f. formule (II. A. 24)).

La condition (II. A. 35) peut être obtenue en faisant dépendre t de s de telle façon que :

$$(\text{II. A. 36}) \quad \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{t}{s} = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{s^\nu}{t^{\nu+\varepsilon}} = 0$$

Les conditions (II. A.36) peuvent être vérifiées en prenant par exemple $t \div s^\eta$ avec η étant une constante telle que :

$$\frac{\nu}{\nu+\varepsilon} < \eta < 1.$$

Dans les conditions de Fisher et pour $s \rightarrow \infty$ et en utilisant la continuité de $a^0(\rho)$: nous avons :

$$(\text{II. A. 37}) \quad a^0(\rho) = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{A^0(\rho(s+t)^\nu, \omega)}{(s+t)^\nu} \\ = \lim_{s \rightarrow \infty} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{A[\rho(s+t)^\nu, \omega, \gamma] \cdot M}{\Omega}$$



Nous trouvons finalement que :

$$(\text{II. A. 37}) \quad a(\rho, 0+) \leq a^0(\rho) + \frac{1}{2} \rho^2 \alpha.$$

Cette inégalité peut être renforcée dans certains cas en utilisant le fait que $a(\rho, \gamma)$ est une fonction convexe de ρ [10] ; $a(\rho, 0+)$, étant la limite d'une suite de fonctions convexe est aussi convexe, et (II. A. 37) peut être remplacé par :

$$a(\rho, 0+) \leq EC \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2 \right\}$$

où $EC\{f(\rho)\}$ désigne l'enveloppe convexe de la fonction $f(\rho)$ c'est-à-dire la fonction convexe maximale qui ne dépasse pas $f(\rho)$:

$$\left\{ \begin{array}{l} EC\ f(\rho) = \text{Max } \Phi(\rho) \quad \forall \rho, \\ \left\{ \begin{array}{l} \Phi(\cdot) \text{ est convexe} \\ \Phi(\xi) \leq f(\xi) \text{ pour } \forall \xi \end{array} \right\} \end{array} \right\}$$

Comme le maximum d'une famille de fonctions convexes est lui-même convexe, la fonction $\{EC\ f(\rho)\}$ est convexe. Si $f(\rho)$ est convexe $EC\{f(\rho)\} = f(\rho)$; sinon la courbe représentative de $EC\{f(\rho)\}$ comporte des portions de courbes convexes de $f(\rho)$ et des segments de tangentes doubles à la courbe $f(\rho)$.

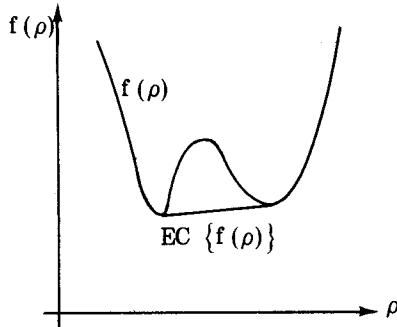


Fig. 17

La construction $EC\{f(\rho)\}$ à partir de $f(\rho)$ est appelée aussi la *construction de la tangente double*. On peut montrer que le remplacement de $a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2$ par son enveloppe convexe est équivalent à introduire la règle de Maxwell dans l'équation d'état de Van der Waals.

Résumé de ce paragraphe.

Nous avons donc trouvé que l'énergie libre de Van der Waals $a(\rho, 0+)$ admet une borne supérieure dans certains cas :

$$(II. A. 38) \quad a(\rho, 0+) \leq EC \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2 \right\}$$

où $a^0(\rho)$ est la densité d'énergie libre du système de référence c'est-à-dire le système tel que le potentiel d'interaction soit $q(r)$ seulement au lieu de $q(r) + \omega(r, \gamma)$.

$$a^0(\rho) \equiv \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{A^0(\rho, \Omega, \Omega)}{\Omega}$$

$$\text{et } \alpha = \int \varphi(\vec{x}) d\vec{x} \quad \text{avec} \quad \omega(\vec{r}, \gamma) = \gamma^{\nu} \varphi(\gamma r)$$

Nous avons trouvé une borne supérieure de l'énergie libre de Van der Waals. Nous allons maintenant chercher une borne inférieure et montrer qu'il existe des cas où la borne supérieure et la borne inférieure coïncident, ce qui permet alors d'avoir l'expression de l'énergie libre $a(\rho, 0+)$ de Van der Waals.

II. B. BORNE INFÉRIEURE DE L'ÉNERGIE LIBRE.

II. B. a) - *Potentiel de KAC défini non négatif* : c'est-à-dire le cas où la transformée $\tilde{\Phi}(\vec{p})$ de Fourier de $\varphi(\vec{x})$

$$(II. B. 1) \quad \tilde{\Phi}(\vec{p}) = \int \varphi(\vec{x}) \exp 2i\pi \vec{p} \cdot \vec{x} \, d\vec{x}$$

est telle que $\Phi(\vec{p})$ est non négative ($\tilde{\Phi}(\vec{p}) \geq 0$)

{Rappelons que $\omega(r, \gamma) = \gamma^{\nu} \varphi(\gamma r)$ }

Dans ce cas nous trouvons que :

$$(II. B. 2) \quad a(\rho, 0+) \geq a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2 \quad \alpha = \int \varphi(\vec{x}) \, d\vec{x} = \tilde{\Phi}(0)$$

On démontre cette relation en passant dans l'espace des \vec{p} puis en cherchant le minimum W_{\min} de W , c'est-à-dire de la contribution du potentiel à longue portée.

On effectue ensuite les 3 passages à la limite (limite thermodynamique, limite de Van der Waals, puis limite $s \rightarrow \infty$).

(II. B. 2) combinée avec la borne supérieure (II.A.38) donne alors ($a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2$ est convexe) :

$$a(\rho, 0+) = a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2$$

II. B. b) - *Potentiel de KAC défini non positif*.

(II. B. 3) c'est-à-dire $\varphi(\vec{x}) \leq 0$ pour $\forall \vec{x}$ ($\omega(r, \gamma) = \gamma^{\nu} \varphi(\gamma r)$)

La recherche peut se faire comme dans le paragraphe II.A, sauf que cette fois-ci, nous avons la borne inférieure $\omega_{\min}(\vec{k}_i, j)$ du potentiel $\omega(r, \gamma)$.

Après avoir effectué les 3 limites, nous obtenons que :

$$(II. B. 4) \quad a(\rho, 0+) \geq EC \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2 \right\}$$

cette dernière relation combinée avec la borne supérieure (II.A.38) donne :

$$a(\rho, 0+) = EC \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2 \right\}$$

l'enveloppe convexe EC s'introduit dans la recherche de la borne inférieure de l'énergie libre $A(N, \Omega, \gamma)$.

II. B. c) - *Une classe de potentiels de KAC plus général qu'en a) et b)*

Dans le cas où le potentiel de KAC n'est pas défini non positif ou non négatif, nous pouvons encore trouver une borne inférieure de l'énergie libre de Van der Waals. La classe de potentiels de KAC est définie comme suit.



Soit:
$$\tilde{\Phi}(\vec{p}) = \int \varphi(\vec{x}) \exp 2i \pi \vec{p} \cdot \vec{x} \, d\vec{x}$$

la transformée de Fourier à ν - dimension de $\varphi(\vec{x})$

$[\omega(\vec{r}, \gamma) = \gamma^\nu \varphi(\gamma \vec{r})]$ et on suppose que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\Phi}(\vec{p}) = \tilde{\Phi}_+(\vec{p}) + \tilde{\Phi}_-(\vec{p}) \\ \text{où } \tilde{\Phi}_+(\vec{p}) \geq 0 \text{ pour } \forall \vec{p} \\ \tilde{\Phi}_-(0) = \text{Mm}_{\vec{p}} \tilde{\Phi}_-(\vec{p}) = \min_{\vec{p}} \tilde{\Phi}(\vec{p}) \equiv \phi_{\min} \\ \int \tilde{\Phi}_+(\vec{p}) \, d\vec{p} < \infty \rightarrow \exists \alpha_{\pm} = \tilde{\Phi}_{\pm}(0) \\ \tilde{\Phi}_{\pm}(\vec{p}) \text{ continues.} \end{array} \right.$$

En utilisant pour $\tilde{\Phi}_+(\vec{p})$ le même raisonnement que pour le potentiel de KAC non négatif et pour $\tilde{\Phi}_-(\vec{p})$ le même que celui pour le potentiel de KAC non positif, nous trouvons après avoir effectué les 3 limites que :

$$(II. B. 5) \quad a(\rho, 0+) \geq EC \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha_- \rho^2 \right\} + \frac{1}{2} \alpha_+ \rho^2$$

$$\text{où } \alpha_{\pm} = \tilde{\Phi}_{\pm}(0) = \left[\int \varphi_{\pm}(\vec{x}) \exp 2i \pi \vec{p} \cdot \vec{x} \, d\vec{x} \right]_{\vec{p}=0}$$

L'enveloppe convexe de $a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha_- \rho^2$ s'introduit de la même façon qu'en b).

Résumé : (II. B. 5) combinés avec la borne supérieure (II.A.38) donne donc :

$$(II. B. 6) \quad EC \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha_- \rho^2 \right\} + \frac{1}{2} \alpha_+ \rho^2 \leq a(\rho, 0+) \leq EC \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha_+ \rho^2 \right\}$$

$a^0(\rho)$ est la densité d'énergie libre du système de référence c'est-à-dire du système dans lequel le potentiel de KAC est identiquement nul, c'est-à-dire pour lequel nous avons seulement $q(\mathbf{r})$ au lieu de $q(\mathbf{r}) + \omega(\mathbf{r}, \gamma)$.

De (II. B. 6), nous pouvons trouver exactement $a(\rho, 0+)$ pourvu que les bornes inférieure et supérieure coïncident. Cette éventualité apparaît quand :

$$i) \quad \underline{a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha_- \rho^2 = \text{EC} \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha_- \rho^2 \right\}} \quad (\text{par ex. si } \alpha_- = 0)$$

$a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2$ coïncide ainsi avec son enveloppe convexe ($\alpha = \alpha_+ + \alpha_- \geq \alpha_-$)
et nous obtenons :

$$a(\rho, 0+) = \text{EC} \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2 \right\}$$

Dans le cas où $\alpha_- = 0$, nous sommes ramenés au cas a) du potentiel de KAC défini non négatif.

$$ii) \quad \text{Si } \alpha_+ = 0 \quad \Rightarrow \alpha = \alpha_-$$

$$a(\rho, 0+) = \text{EC} \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha_- \rho^2 \right\}$$

C'est le cas du potentiel de KAC défini non positif.

II. C. EQUATION D'ETAT.

La pression p est donnée par la formule de Maxwell :

$$p(\Omega, \gamma) = - \left[\frac{\partial A}{\partial \Omega} (N, \Omega, \gamma) \right]_T$$

II. C. a) - limite thermodynamique :

En prenant la limite thermodynamique, et en nous rappelant que la pression est une quantité thermodynamique intensive pour $N = \rho\Omega$, nous avons :

$$\begin{aligned} p(\rho, \gamma) &= \lim_{\Omega \rightarrow \infty} p(\rho\Omega, \gamma) = - \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{\rho}\right)} \lim_{\substack{\Omega \rightarrow \infty \\ N = \rho\Omega}} \frac{A(N, \Omega, \gamma)}{N} \\ &= - \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{\rho}\right)} \left\{ \frac{a(\rho, \gamma)}{\rho} \right\} \quad \text{car} \quad a(\rho, \gamma) = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{A(\rho\Omega, \Omega, \gamma)}{\Omega} \end{aligned}$$

II. C. b) - Limite de Van der Waals : $\gamma \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} p(\rho, 0+) &= \lim_{\gamma \rightarrow 0} - \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{\rho}\right)} \left\{ \frac{a(\rho, \gamma)}{\rho} \right\} \\ &= \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left\{ \rho \frac{\partial}{\partial \rho} a(\rho, \gamma) - a(\rho, \gamma) \right\} \\ &= \rho \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial \rho} a(\rho, \gamma) - a(\rho, 0+) \end{aligned}$$

(II. C. 1)

Nous pouvons montrer en utilisant le fait que $a(\rho, \gamma)$ est une fonction convexe de ρ et la définition de la dérivée que

$$\begin{aligned} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial \rho} a(\rho, \gamma) &= \frac{\partial}{\partial \rho} \lim_{\gamma \rightarrow 0} a(\rho, \gamma) \\ &= \frac{\partial}{\partial \rho} a(\rho, 0+) \end{aligned}$$

(II.C.1) s'écrit alors :

$$(II.C.2) \quad p(\rho, 0+) = \rho \frac{d}{d\rho} a(\rho, 0+) - a(\rho, 0+) \quad \text{en tout point } \rho \text{ où } a(\rho, 0+) \text{ est différentiable.}$$

Interprétation géométrique de (II.C.2)

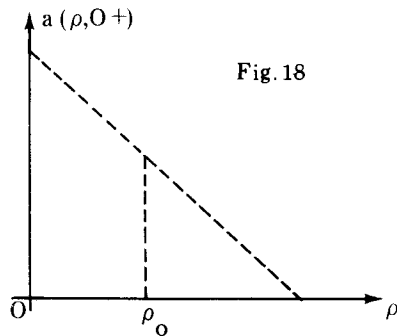


Fig. 18

Considérons le point ρ_0 de $a(\rho_0, 0+)$. Nous voyons que $-p(\rho_0, 0+)$ est l'ordonnée à l'origine de la tangente à la courbe $a(\rho, 0+)$.

Comme nous avons déterminé en (II.B.6) (II.C.3) $a(\rho, 0+) = EC \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2 \right\}$ nous avons pour la pression :

$$(II.C.4) \quad p(\rho, 0+) = \left(\rho \frac{d}{d\rho} - 1 \right) EC \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2 \right\}$$

pour tous les potentiels de KAC pour lesquels les bornes supérieure et inférieure de la densité d'énergie libre de Van der Waals coïncident. Si la courbe $EC \left\{ a^0(\rho) + \frac{1}{2} \alpha \rho^2 \right\}$ comporte un segment de droite, alors (II.C.2) et (II.C.4) montrent que : - la pression est la même le long du segment c'est-à-dire entre les points de contact d'abscisses ρ_l et ρ_v de la tangente double.

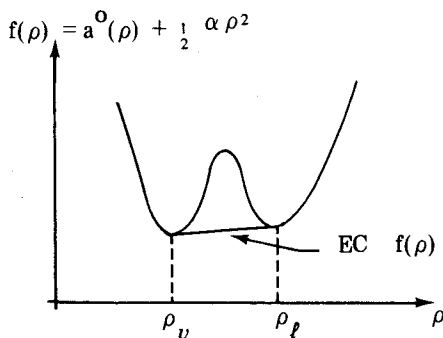
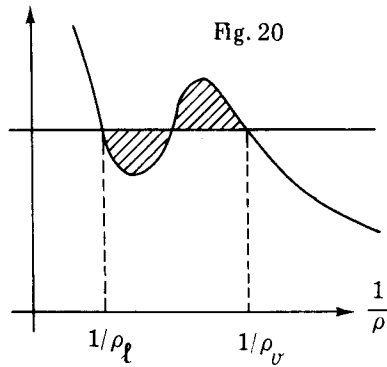


Fig. 19

$\rho_v < \rho < \rho_l$: la pression est constante.



— le potentiel chimique qui est donné par

$$\frac{d}{d\rho} a(\rho, 0+) = \frac{1}{\rho} \{ a(\rho, 0+) + p(\rho, 0+) \}$$

(pente de tangente double) est aussi constant.

Ces deux conditions ne sont autre que les conditions de Maxwell (règle de l'aire égale de Maxwell).

Dans le cas où les bornes supérieure et inférieure de $a(\rho, 0+)$ ne coïncident pas nous pouvons obtenir une borne supérieure et une borne inférieure de la pression $p(\rho, 0+)$ et de résultats analogues pour la densité d'énergie interne $u(\beta, \rho, \gamma) = \frac{\partial}{\partial \beta} [\beta a(\beta, \rho, \gamma)]$.

Malheureusement, aucun résultat analogue n'a pu être démontré pour les chaleurs spécifiques et les compressibilités qui correspondent à des dérivées secondes de la densité d'énergie libre. Rappelons en effet, les relations thermodynamiques [11] :

$$\text{— compressibilité isothermique } K_T \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \rho} \right)_T$$

$$\text{— compressibilité adiabatique } K_S \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \rho} \right)_S$$

$$\text{— coefficient d'expansion thermique } \alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

et l'on obtient la chaleur spécifique à pression constante :

$$C_P = \frac{TV \alpha^2 K_S}{(K_T - K_S) K_T}$$

et la chaleur spécifique à volume constant :

$$C_V = \frac{TV \alpha^2}{K_T - K_S}$$

CONCLUSION GENERALE.

L'étude des deux modèles présente un triple intérêt.

Le premier est qu'elle montre comment des considérations physiques faciles à saisir intuitivement peuvent nous aider à comprendre toutes les conditions du cadre mathématique rigoureux dans lequel la théorie de la condensation peut être placée.

Le second est de donner explicitement les conditions sur les potentiels d'interaction entre les particules.

Et le troisième réside dans le fait que nous obtenons dans le cas des deux modèles la construction de l'aire égale de Maxwell comme une conséquence de la théorie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.E. UHLENBECK - FORD. Lectures in Statistical Mechanics (American Mathematical Society 1963) page 55.
- [2] K. HUANG. Statistical Mechanics (J. Wiley and Sons 1965) page 297.
- [3] K. HUANG. Statistical Mechanics (J. Wiley and Sons 1965) pages 156 et 195.
- [4] K. HUANG. Statistical Mechanics (J. Wiley and Sons 1965) page 158.
- [5] K. HUANG. Statistical Mechanics. page 40.
- [6] M. KAC - G. E. UHLENBECK - P. C. HEMMER. J. Math. Phys. 4 (1963) 216.
- [7] J. L. LEBOWITZ - O. PENROSE. J. Math. Phys. 7 (1966) 98
- [8] K. HUANG. Statistical Mechanics. page 158
- [9] FISCHER. Arch. Rat. Mech. Annals. 17 (1964) 377
- [10] G. HARDY - J. E. LITTLEWOOD - G. POLYA. Inequalities. Chap. 3
- [11] K. HUANG. Statistical Mechanics pages 22-23.
- [12] N. G. Van KAMPEN. Phys. Rev. 135 (1964) A 361
- [13] Voir par exemple RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA. Annales de l'Université de Madagascar, Série Sciences Mathématiques et de la Nature, 11, (1974).