Examen — 2e session

Aucun document ni calculatrice ne sont autorisés
Durée de l'épreuve : 2h
Le sujet comprend 4 pages au total

Développement du viriel dans l'ensemble grand-canonique

On cherche à décrire un fluide classique de N particules de masse m occupant un volume V en contact avec un thermostat à la température T. On repère une particule i par sa position $\mathbf{r}_i$ et on note son impulsion $\mathbf{p}_i$. On suppose que les particules interagissent par un potentiel de paire et on décompose le hamiltonien du système comme

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \mathcal{T}(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N),$$

avec

$$\mathcal{T}(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m},$$
$$U(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^{N} u\left(r_{ij}\right),$$

où $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ et où $\mathbf{r}^N$ et $\mathbf{p}^N$ sont, respectivement, une notation compacte pour $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ et $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \ldots, \mathbf{p}_N)$.

1 Généralités

1/ Précisez à quoi correspond chacun des deux termes du hamiltonien ci-dessus. Donnez l'allure caractéristique du potentiel de paire $u\left(r_{ij}\right)$ dans le cas d'un fluide de van der Waals.

2/ Justifiez très soigneusement que la fonction de partition canonique $Z_N\left(T, V\right)$ se met sous la forme

$$Z_N\left(T, V\right) = \frac{1}{N!\Lambda^{3N}(T)} \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\mathbf{r}_N \, \mathrm{e}^{-\beta U(\mathbf{r}^N)},$$

avec $\Lambda(T) = \sqrt{h^2/2\pi m k_\mathrm{B} T}$ et où $\beta = 1/k_\mathrm{B}T$. Quelle est la dimension de $\Lambda(T)$? Donnez un sens physique à cette grandeur ? On rappelle que $\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \exp\left(-x^2\right) = \sqrt{\pi}$.

2 Gaz parfait

On se limite dans cette partie du problème à un gaz parfait et on note Z_N^{GP} la fonction de partition.

1/ Calculez Z_N^{GP}.

2/ Déduisez-en l'équation d'état du gaz parfait.

3 Développement du viriel dans l'ensemble grand-canonique

Le but de cette troisième partie du problème est d'aller au-delà du gaz parfait et de développer l'équation d'état en puissance de la densité du fluide. Il est plus simple pour cela de se placer dans l'ensemble grand-canonique.

1/ Montrez que d'une manière générale la grande fonction de partition $\Xi\,(T,V,\mu)$ s'exprime comme

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta\mu N}\, Z_N\,(T,V)\,,$$

où $Z_N(T,V)$ est la fonction de partition canonique à N particules.

2/ En utilisant les résultats précédents et en définissant la fugacité z comme $z = \mathrm{e}^{\beta\mu}/\Lambda^3$, montrez que l'on peut écrire la grande fonction de partition comme un développement en puissance de z,

$$\Xi\,(T,V,\mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{I_N}{N!} z^N,$$

où l'on a introduit les quantités $I_N\,(T,V)$ qui dépendent du potentiel d'interaction à N particules comme

$$I_N(T,V) = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}_1 \mathrm{d}^3\mathbf{r}_2 \ldots \mathrm{d}^3\mathbf{r}_N\, \mathrm{e}^{-\beta U\left(\mathbf{r}^N\right)}.$$

On remarquera que $U(\mathbf{r}^N) = 0$ pour $N = 1$.

3/ En remarquant que le potentiel ne dépend en pratique que des $N-1$ positions relatives $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ des particules, montrez que I_1 s'exprime très simplement en fonction du volume V.

4/ Justifiez soigneusement que pour $N \geq 2$ les intégrales I_N s'exprime comme

$$I_N = V \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}_{12} \ldots \mathrm{d}^3\mathbf{r}_{1N} \prod_{i<j} \left(1 + f_{ij}\right),$$

où l'on a introduit les fonctions de Mayer

$$f_{ij} = f\left(r_{ij}\right) = \mathrm{e}^{-\beta u\left(r_{ij}\right)} - 1.$$

5/ Exprimez le grand-potentiel Ω en fonction de la grande fonction de partition Ξ et rappelez sans justification la relation liant Ω à la pression moyenne P et au volume V.

6/ Exprimez P et la densité moyenne de particules ρ à partir de la grande fonction de partition (on ne cherchera pas à calculer explicitement les expressions). On montrera en particulier que le nombre moyen de particules dans le fluide est donné par

$$\overline{N}\,(T,V,\mu) = V\frac{\partial P}{\partial \mu}.$$

7/ Justifiez que l'on peut écrire les expressions générales

$$P = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{V} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{J_N}{N!} z^N,$$

$$\rho = \frac{1}{V} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{J_N}{(N-1)!} z^N,$$

où l'on a introduit des cœfficients J_N qui sont de même dimension que les I_N.

8/ Démontrez qu'à l'ordre 3 en puissance de la fugacité z, on a le développement limité suivant :

$$\ln\left(1 + I_1 z + \frac{1}{2} I_2 z^2 + \frac{1}{6} I_3 z^3\right) \simeq I_1 z + \frac{1}{2}\left(I_2 - I_1^2\right) z^2 + \left(\frac{1}{6} I_3 - \frac{1}{2} I_1 I_2 + \frac{1}{3} I_1^3\right) z^3.$$

En déduire les expressions de J_1, J_2 et J_3 en fonction de I_1, I_2 et I_3. On rappelle que $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \ldots$ pour $x \ll 1$.

9/ Il faut maintenant éliminer z pour obtenir l'équation d'état. Montrez que l'on a

$$z \simeq \rho - \frac{J_2}{V}\rho^2 + \left(\frac{2J_2^2}{V^2} - \frac{J_3}{2V}\right)\rho^3$$

et utilisez ce résultat pour obtenir l'équation d'état comme un développement en puissance de la densité ρ. Donnez l'équation d'état jusqu'au troisième ordre en ρ et montrez que les trois premiers cœfficients du viriel s'expriment en fonction des J_i comme

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{J_1}{V}, \\ B_2 &= -\frac{J_2}{2V}, \\ B_3 &= \frac{J_2^2}{V^2} - \frac{J_3}{3V}. \end{aligned}$$

En déduire que

$$\begin{aligned} B_1 &= 1 \\ B_2 &= -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}_{12}\, f_{12} \\ B_3 &= -\frac{1}{3}\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}_{12}\mathrm{d}^3\mathbf{r}_{13}\, f_{12} f_{13} f_{23}. \end{aligned}$$

4 Gaz de sphères dures

On considère dans cette dernière partie du problème que les particules sont des sphères de diamètre a. On suppose que ces particules n'interagissent que par un potentiel de cœur dur interdisant à deux particules de s'interpénétrer.

1/ Représentez l'allure du potentiel de cœur dur $u(r)$. Déduisez-en l'allure de la fonction de Mayer $f(r)$.

2/ Calculez les deux premiers cœfficients du viriel B_1 et B_2 du gaz de sphères dures.

3/ Le calcul du troisième cœfficient est plus difficile. Pour ce faire, on introduit la transformée de Fourier $F(\mathbf{q})$ d'une fonction $f(\mathbf{r})$ comme

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3\mathbf{q}\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} F(\mathbf{q}), \\ F(\mathbf{q}) &= \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

et on rappelle les deux relations de fermetures

$$\begin{aligned} \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} &= (2\pi)^3\,\delta(\mathbf{q}-\mathbf{q}'), \\ \int \mathrm{d}^3\mathbf{q}\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\cdot\mathbf{q}} &= (2\pi)^3\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \end{aligned}$$

(i) Montrez que la transformée de Fourier $F(\mathbf{q})$ de la fonction de Mayer $f\left(r\right) = \mathrm{e}^{-\beta u(r)} - 1$ ne dépend que du module de $\mathbf{q}$ et peut s'écrire

$$F\left(|\mathbf{q}|\right) = \frac{4\pi}{q^3} \int_0^\infty \mathrm{d}x \; x \sin\left(x\right) f\left(x\right),$$

où $x = qr$ est une variable sans dimension.

(ii) Montrer que l'on a la relation suivante :

$$B_3 = -\frac{1}{3} \int \frac{\mathrm{d}^3\mathbf{q}}{\left(2\pi\right)^3} F\left(|\mathbf{q}|\right)^3.$$

(iii) On définit la fonction de Bessel $J_{3/2}\left(x\right)$ comme

$$J_{3/2}\left(x\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x\right),$$

et on donne l'intégrale

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \, x^{-5/2} J_{3/2}\left(x\right)^3 = \frac{5}{48\sqrt{2\pi}}.$$

Montrez que le troisième cœfficient du viriel d'un gaz de sphères dures est donné par

$$B_3 = \frac{5}{18} \pi^2 a^6.$$