

TD 6

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

$$\mathcal{T}(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m},$$

$$U(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N u(r_{ij}),$$

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

1 Généralités

- (a) Précisez à quoi correspond chacun des deux termes du hamiltonien ci-dessus. Donnez l'allure caractéristique du potentiel de paire $u(r_{ij})$ dans le cas d'un fluide de van der Waals.
- (b) Justifiez très soigneusement que la fonction de partition canonique $Z_N(T, V)$ se met sous la forme

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

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

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.

- (a) Calculez Z_N^{GP} .
- (b) 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.

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

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

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

- (b) En utilisant les résultats précédents et en définissant la fugacité z comme $z = e^{\beta\mu} / \Lambda^3$, 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

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

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

- (c) En remarquant que le potentiel ne dépend en pratique que des $N - 1$ positions relatives $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ des particules, montrez que I_1 s'exprime très simplement en fonction du volume V .
- (d) Justifiez soigneusement que pour $N \geq 2$ les intégrales I_N s'exprime comme

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

où l'on a introduit les fonctions de Mayer

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

- (e) 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 .
- (f) 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

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

- (g) Justifiez que l'on peut écrire les expressions générales

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

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

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

- (h) Démontrez qu'à l'ordre 3 en puissance de la fugacité z , on a le développement limité suivant :

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

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 $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots$ pour $x \ll 1$.

(i) 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 coefficients 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

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

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.

- Représentez l'allure du potentiel de cœur dur $u(r)$. Déduisez-en l'allure de la fonction de Mayer $f(r)$.
- Calculez les deux premiers coefficients du viriel B_1 et B_2 du gaz de sphères dures.
- Le calcul du troisième coefficient est plus difficile. Pour ce faire, on introduit la transformée de Fourier $F(\mathbf{q})$ d'une fonction $f(\mathbf{r})$ comme

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

et on rappelle les deux relations de fermeture

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

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

$$F(|\mathbf{q}|) = \frac{4\pi}{q^3} \int_0^\infty dx x \sin(x) f(x),$$

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

- Montrer que l'on a la relation suivante :

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

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

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

et on donne l'intégrale

$$\int_0^\infty dx x^{-5/2} J_{3/2}(x)^3 = \frac{5}{48\sqrt{2\pi}}.$$

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

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