

# Physique statistique – TD 5

## Systèmes continus classiques avec interactions

CPES – L3

### 1 Le gaz parfait, et au delà

1. Montrer que la fonction de partition  $Z_{GP}$  du gaz parfait dans l'ensemble canonique (dans la limite classique) s'écrit :

$$Z_{GP} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \quad \lambda = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}} \quad (1)$$

2. À partir de l'expression de la pression dans l'ensemble canonique, retrouver l'équation d'état du gaz parfait.
3. On suppose maintenant que les particules interagissent les unes avec les autres : l'énergie totale en fonction des impulsions et des positions est alors donnée par :

$$E(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + E_{\text{int}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2)$$

Montrer que dans ce cas, la fonction de partition  $Z$  s'écrit :

$$Z = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} Q = Z_{GP} \frac{1}{V^N} Q \quad (3)$$

où  $Q$  est une intégrale sur les positions. Que vaut  $Q$  pour le gaz parfait ?

Expliquer pourquoi  $Q$  décrit « les configurations accessibles au système ».

On supposera que les interactions ont lieu uniquement entre les paires de particules :

$$E_{\text{int}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} u(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} u(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|) \quad (4)$$

où  $u(r)$  est un potentiel supposé isotrope.

Malheureusement, on se convainc assez vite qu'il est impossible de calculer  $Q$  directement. Il va falloir mettre en place des méthodes détournées ou des approximations. Nous présentons ici une méthode en détail, et deux autres de manière très brève.

## 2 Approximation de champ moyen et équation de Van der Waals

On se propose de retrouver, sous certaines approximations, l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = Nk_B T \quad (5)$$

1. Expliquer la signification des termes  $a$  et  $b$ .

On considèrera le potentiel de paires de Lennard-Jones :

$$u_{\text{LJ}}(r) = 4u_0 \left[ \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right] \quad (6)$$

2. Tracer l'allure de ce potentiel. Quelle est sa valeur minimale?

Comme on l'a dit dans la partie précédente, on ne peut toujours pas calculer  $Q$ . On met donc en place une approximation dite de champ moyen (*mean field*) : on considère que chaque particule ressent un potentiel moyen  $u_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$  exercé par les autres particules et exprimée à partir de la moyenne sur les positions de ces dernières.

3. Écrire l'expression de  $u_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$  à partir de (??). On dénotera  $\langle \cdot \rangle$  la moyenne sur les autres particules. Expliquer pourquoi  $u_{\text{eff}}$  ne dépend pas de  $\vec{r}_i$ , et pourquoi tous les termes de la somme sont égaux.
4. En supposant que la distribution des autres particules est uniforme dans l'espace, écrire  $u_{\text{eff}}$  comme la moyenne du potentiel (on se ramènera à une intégrale sur le rayon  $r$  uniquement). Cette intégrale converge-t-elle?

Le potentiel de Lennard-Jones décrit une répulsion à courte distance; on peut donc supposer qu'un disque de rayon  $r_0$  autour de chaque molécule est inaccessible aux autres. On peut donc intégrer à partir de  $r_0$  plutôt qu'à partir de 0, ce qui résout notre problème.

5. Calculer  $u_{\text{eff}}$ , et l'écrire sous la forme  $u_{\text{eff}} \approx -2aN/V$ , avec  $a$  à déterminer.

Rajouter dans notre calcul cette exclusion à courte distance nous impose aussi de considérer un volume exclu  $v = \frac{4}{3}\pi r_0^3$  par chaque particule. La première particule peut occuper un volume  $V$ , la deuxième  $V - v$ , la troisième  $V - 2v$ , etc.

6. Montrer que pour  $v \ll V$ , on a  $\ln[V(V - v)(V - 2v) \dots (V - (N - 1)v)] \approx \ln[(V - Nb)^N]$  avec  $b = v/2$ . On utilisera ce résultat sous la forme  $V(V - v)(V - 2v) \dots (V - (N - 1)v) \approx (V - Nb)^N$ .
7. En prenant en compte les résultats précédents, montrer que  $Q = (V - bN)^N e^{\beta aN^2/V}$ .
8. Calculer l'énergie libre du système,  $F$ .
9. Que vaut la pression pour ce système? En déduire que l'on obtient l'équation d'état du gaz de Van der Waals.

### 3 Développement du viriel

Le gaz parfait étant valide quand la densité  $\rho \rightarrow 0$  (limite diluée), on peut obtenir un développement de la pression en puissance que  $\rho$ . Ce développement (que l'on ne démontrera pas!) est nommé développement du viriel et s'écrit :

$$\frac{P}{k_B T} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n(T) \rho^n = \rho + \rho^2 B_2(T) + \rho^3 B_3(T) + \dots \quad (7)$$

Les coefficients s'expriment en fonction du potentiel de paires  $u(\vec{r})$ . Les trois premiers s'écrivent :

$$B_1(T) = 1 \quad B_2(T) = -\frac{1}{2} \int d^3 \vec{r} f(\vec{r}) \quad B_3(T) = -\frac{1}{3} \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' f(\vec{r}) f(\vec{r}') f(\vec{r} - \vec{r}') \quad (8)$$

avec  $f(\vec{r}) = e^{-\beta u(\vec{r})} - 1$ .

1. Calculer  $B_2$  pour un potentiel répulsif de sphères dures :  $V(\vec{r}) = \begin{cases} +\infty & \text{pour } r < \sigma \\ 0 & \text{pour } r \geq \sigma \end{cases}$ .
2. En déduire que la pression, à température fixée, est augmentée par cette interaction répulsive (à l'ordre  $\rho^2$ ).

### 4 Lien entre équation d'état et corrélations

Dans notre système, on définit les corrélations à deux points à deux points par :

$$\rho^{(2)}(\vec{x}, \vec{y}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \delta(\vec{x} - \vec{r}_i) \delta(\vec{y} - \vec{r}_j) \right\rangle \quad (9)$$

où  $\vec{r}_i$  est la position de la particule  $i$ , et  $\delta(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \vec{r} = \vec{0} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$ . Il s'agit grosso modo de la probabilité de trouver une particule en  $\vec{x}$  et une particule en  $\vec{y}$ . On suppose que le système est isotrope et invariant par translation, et on remarque qu'en absence d'interactions  $\rho^{(2)}(\vec{x}, \vec{y}) = \rho^2$ . On définit alors la fonction de corrélations de paires  $g(r)$  par :

$$\rho^{(2)}(\vec{x}, \vec{y}) = \rho^2 g(\|\vec{x} - \vec{y}\|) \quad (10)$$

$g(r)$  est une quantité observable expérimentalement, par dispersion de neutrons.

1. Avez-vous une idée de ce à quoi  $g(r)$  peut ressembler dans un cristal? Dans un liquide? On pourra dessiner un empilement compact de cercles en 2d.

On peut obtenir une jolie formule (que l'on ne démontrera toujours pas!) qui exprime la pression du système en fonction des corrélations de paires uniquement :

$$\frac{P}{k_B T} = \rho - \frac{\rho^2}{6k_B T} \int d^3 \vec{r} r \frac{du}{dr} g(r) \quad (11)$$

On remarque que le premier ordre en  $\rho$  est toujours donné par le gaz parfait.

2. Expliquer pourquoi, si le potentiel  $u$  est purement attractif, la pression est diminuée.