

# Développement du viriel

## Références

[1] J.P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of simple fluids*, (Academic Press) (1976)

Il s'agit d'analyser les premiers termes du développement du viriel pour un fluide monoatomique. Dans toute la suite, on considère un ensemble de  $N$  particules occupant le volume  $V$  et interagissant à l'aide du potentiel d'interaction de paire  $v(r)$ . On introduira la fonction :

$$f(r) = e^{-\beta v(r)} - 1.$$

Le développement du viriel s'écrit :

$$P = k_B T \rho [1 - B(T)\rho - C(T)\rho^2 + \dots], \quad (1)$$

où  $\rho = N/V$  est la densité.

▷ **0-1** Soit  $F$  la transformée de Fourier de  $f$  :

$$F(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\vec{r} f(r) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (2)$$

Effectuer l'intégration sur les angles et en déduire que  $F$  est une fonction du seul module  $k$  du vecteur  $\vec{k}$ .

▷ **0-2** Le troisième coefficient du viriel a pour expression :

$$C(T) = \frac{1}{3} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' f(r) f(r') f(|\vec{r} - \vec{r}'|).$$

Utiliser la relation inverse de (2) pour montrer que :

$$C(T) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{3} \int d\vec{k} [F(k)]^3.$$

## 1 Fluide de sphères dures

Dans cette partie nous considérerons un gaz de sphères dures de diamètres  $a$ .

▷ **1-1** Donner l'allure typique de  $v(r)$  et celle de la fonction  $f(r)$ .

▷ **1-2** Calculer  $B$  et expliquer pourquoi ce coefficient est indépendant de la température dans ce cas.

▷ **1-3** Calculer  $F$  pour un potentiel de sphères dures et exprimer  $F$  à l'aide de la fonction de Bessel  $J_{\frac{3}{2}}$  définie comme :

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

▷ **1-4** En déduire l'expression de  $C(T)$  sachant que :

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

▷ **1-5** Analyser sommairement  $(\partial P/\partial V)_T$ , donner l'allure des isothermes  $P_T(V)$  et conclure.

Les sept premiers coefficients du viriel ont été calculés par différentes méthodes, on obtient ainsi l'équation d'état en fonction de la fraction volumique  $\phi$  :

$$\frac{\beta P}{\rho_0} = \frac{\phi}{\phi_0} [1 + 4\phi + 10\phi^2 + 18.365\phi^3 + 28.24\phi^4 + 39.5\phi^5 + 56.5\phi^6 + \dots], \quad (3)$$

où  $\phi_0 \simeq 0.74$  est la fraction volumique du cristal hexagonal compact et  $\rho_0$  sa densité (voir TD2). En observant cette série, Carnahan et Starling (1969) ont dérivé une équation d'état heuristique qui reproduit avec une grande précision les résultats des simulations numériques :

$$\frac{\beta P}{\rho_0} = \frac{\phi}{\phi_0} \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3}. \quad (4)$$

En développant le dénominateur en série, on retrouve des valeurs proches des coefficients du développement du viriel.

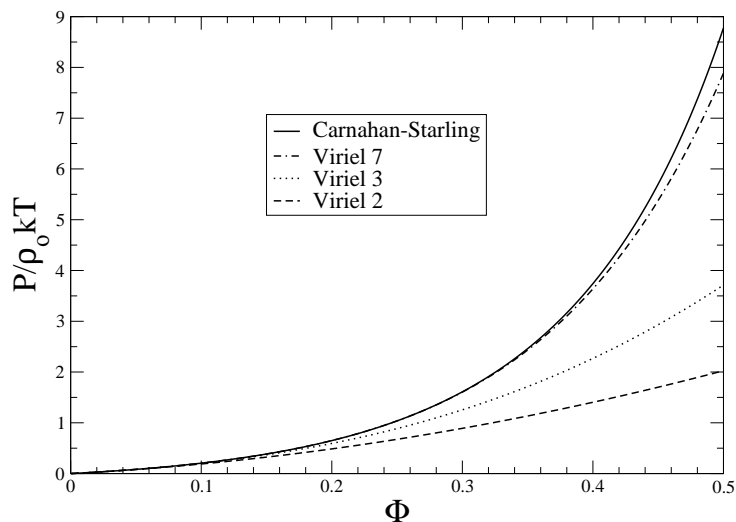


FIG. 1 – Équation d'état du système de sphères dures.

## 2 Fluide de van der Waals

Le système est maintenant un fluide simple dont les particules interagissent avec un potentiel à deux corps  $v(r)$  de type Lennard-Jones (répulsion de coeur dur et attraction à courte portée).

▷ **2-1** Donner l'allure typique de  $v(r)$  et celle de la fonction  $f(r)$ .

▷ **2-2** On suppose que  $v(r)$  se comporte comme  $-c/r^s$  à grande distance, où  $c$  est une constante. Quelle est la condition sur l'exposant  $s$  pour que le second coefficient du viriel soit fini ?

▷ **2-3** Pour décrire la partie attractive du potentiel, on choisit le potentiel de Sutherland donné par :

$$\begin{aligned} v(r) &= +\infty \quad \text{si } r < a \\ &= -v_0 \left(\frac{a}{r}\right)^s \quad \text{si } r \geq a, \end{aligned}$$

où l'exposant  $s$  est fixé et où  $v_0$  est positif. Exprimer  $B$  sous la forme d'une somme de deux intégrales, l'une  $B_1$  de 0 à  $a$ , l'autre  $B_2$  de  $a$  à  $+\infty$ .

▷ **2-4** En développant  $f$  en série, montrer que  $B_2$  peut se mettre sous la forme :

$$B_2 = 2\pi a^3 \sum_{n=1}^{+\infty} c_n (\beta v_0)^n,$$

préciser les coefficients  $c_n$ .

▷ **2-5** En déduire que pour  $s = 6$  (van der Waals), le second coefficient du viriel est :

$$B = \frac{2\pi a^3}{3} [-1 + S(\epsilon)],$$

où  $S$  est une série entière. Identifier la variable réduite  $\epsilon$ .

▷ **2-6** On s'en tient désormais à :

$$P = k_B T \rho [1 - B(T)\rho]. \quad (5)$$

Montrer qu'en ne conservant que le premier terme de la série  $S(\epsilon)$  on retrouve l'équation d'état de van der Waals.

▷ **2-7** En minorant simplement le terme général de la série  $S(\epsilon)$ , montrer que :

$$S(\epsilon) > \frac{1}{2\epsilon} (e^\epsilon - 1 - \epsilon).$$

A l'aide de l'équation (5) et en utilisant la dérivée  $(\partial P / \partial \rho)_T$ , conclure quant à l'existence d'une température critique?

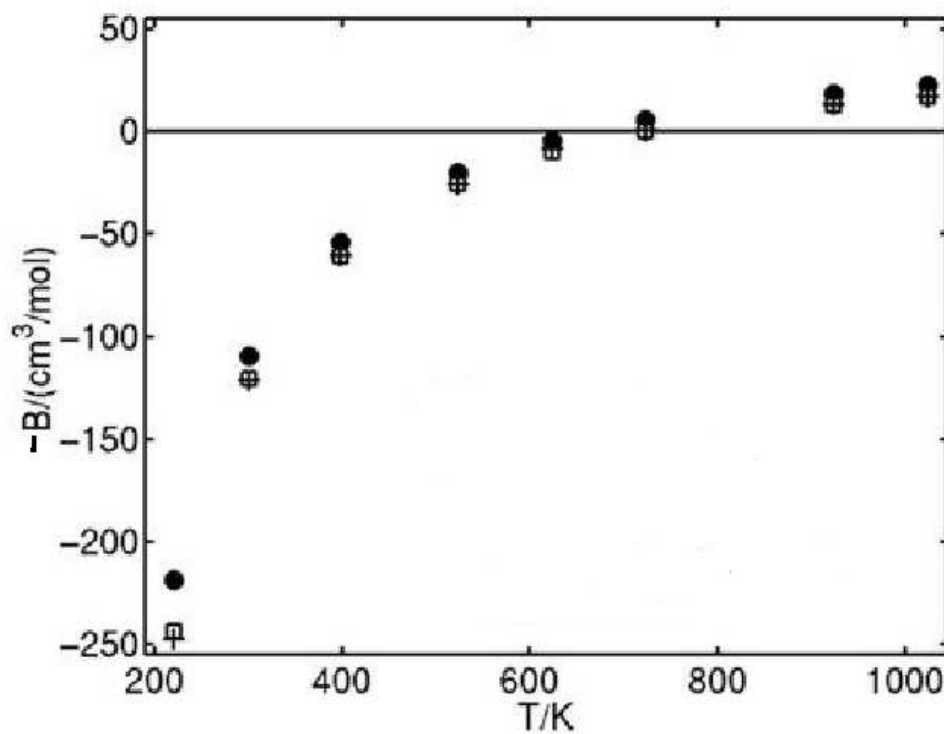


FIG. 2 – Second coefficient du viriel du dioxyde de carbone mesuré expérimentalement (croix) et théorique (points noirs et carrés). Attention, c'est  $-B(T)$  qui est représenté.