

THERMODYNAMIQUE – soutien n° 5 : Van der Waals et champ moyen

Benjamin Langlois, Swann Piatecki et Guilhem Semerjian

28 Mars 2011

Dans le cas du gaz parfait, il est possible de calculer la fonction de partition Z puis d'en déduire les grandeurs thermodynamiques macroscopiques associées. Par contre, si on ne néglige pas les interactions entre particules, le calcul de Z est en général infaisable. On propose alors dans cet exercice d'effectuer une approximation de champ moyen pour évaluer l'influence des interactions sur l'équation d'état et les grandeurs thermodynamiques. On considèrera un gaz constitué de N particules monoatomiques dans une enceinte de volume V en contact avec un thermostat à la température T . Dans le cas des gaz parfait, on rappelle que la fonction de partition s'écrit $Z = z^N/N!$ (d'après l'approximation de Maxwell-Boltzmann) avec $z = \frac{V}{\lambda_{th}^3}$ où $\lambda_{th} = \sqrt{2\pi\hbar^2\beta/m}$.

1. Si on prend en compte l'énergie potentielle totale $U(\{\vec{r}_i\})$ due aux interactions entre particules, comment est alors modifiée la fonction de partition du gaz ?
2. Supposons que chaque particule se déplace dans le champ moyen créé par toutes les autres. Dans ce cas, comment peut-on écrire l'énergie d'interaction totale U ? Donner la nouvelle expression de Z .
3. Simplifier encore l'expression de Z en introduisant un "volume exclu" V_0 et un potentiel moyen U_0 . On va dans les questions suivantes proposer une estimation de leur dépendance en N , V et T .
4. On suppose que le potentiel d'interaction est infini pour une distance entre particules r inférieure à une constante d . Montrer alors que le volume exclu peut s'écrire $V_0 = bN$ et exprimer b en fonction de d .
5. Dans le cas où le potentiel d'interaction entre deux particules est de la forme $u(r) = -\varepsilon(d/r)^6$ pour r supérieur à d , exprimer U_0 en fonction de N , V et $a = \varepsilon b$.
6. Exprimer alors la fonction de partition et l'énergie libre F en fonction de a et b . En déduire l'équation d'état de Van der Waals.
7. Calculer aussi l'énergie moyenne, la capacité calorifique à volume constant, l'entropie et le potentiel chimique.