

Thermodynamique

Soutien n° 6 : Théorème du viriel

Benjamin Langlois, Swann Piatecki et Guilhem Semerjian

11 avril 2012

On considère un système de N particules de masse m , repérées par leurs positions $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ et leurs quantités de mouvement $\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N$. La particule i subit la force $\vec{f}_i$. On appelle viriel la quantité suivante :

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i . \quad (1)$$

1. Calculer la dérivée temporelle de $\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i$.
2. Que vaut la moyenne temporelle d'une dérivée ? En assimilant moyenne temporelle et moyenne d'ensemble, en déduire le théorème du viriel,

$$\langle \mathcal{V} \rangle = -2 \langle E_c \rangle, \quad (2)$$

où E_c désigne l'énergie cinétique du système.

3. Que vaut $\langle E_c \rangle$ si le système est à l'équilibre à la température T ?
4. On décompose la force $\vec{f}_i$ en $\vec{f}_i = \vec{f}_i^{\text{ext}} + \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ij}$, où $\vec{f}_i^{\text{ext}}$ est la force exercée sur la particule i par l'extérieur du système, et $\vec{f}_{ij}$ la force exercée sur i par la particule j . On décompose de la même façon le viriel en $\mathcal{V} = \mathcal{V}^{\text{ext}} + \mathcal{V}^{\text{int}}$. Mettre le théorème du viriel sous la forme

$$NkT + \frac{1}{6} N \sum_{i=2}^N \langle (\vec{r}_1 - \vec{r}_i) \cdot \vec{f}_{1i} \rangle = -\frac{1}{3} \langle \mathcal{V}^{\text{ext}} \rangle . \quad (3)$$

5. On suppose que le système est confiné par les forces extérieures dans une enceinte de volume V , dans laquelle règne une pression p . En utilisant l'équation d'état du gaz parfait montrer que $\langle \mathcal{V}^{\text{ext}} \rangle = -3pV$, et que donc en présence des interactions :

$$p = \frac{NkT}{V} + \frac{N(N-1)}{6V} \langle (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \vec{f}_{12} \rangle . \quad (4)$$

6. On définit la fonction de corrélation $g(\vec{r})$ par

$$g(\vec{r}) = V \left(1 - \frac{1}{N} \right) \langle \delta(\vec{r} - (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)) \rangle . \quad (5)$$

Quelle est son interprétation probabiliste ? Que vaut-elle pour un gaz parfait ?

7. Les forces internes au système dérivent d'une énergie potentielle $v(r)$ ne dépendant que de la distance r entre deux particules. On suppose que la fonction $g(\vec{r})$ est elle aussi isotrope. En déduire l'expression de la pression :

$$p = \frac{NkT}{V} - \left(\frac{N}{V} \right)^2 \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty dr r^3 v'(r) g(r) . \quad (6)$$

8. Justifier la validité de l'approximation $g(r) \approx e^{-\beta v(r)}$ dans le régime de basse densité (on prend l'origine des énergies nulle à l'infini pour v). En déduire alors :

$$p = \frac{NkT}{V} - \left(\frac{N}{V} \right)^2 2\pi kT \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1) . \quad (7)$$

9. Calculer le terme correctif à l'équation d'état des gaz parfaits pour des sphères dures de rayon a . Vérifier son homogénéité et commenter son signe.