

**Soutien n° 2: Van der Waals et champ moyen**

Février 2013

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 considérera 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 Prise en compte des interactions

- 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) Considérons le potentiel d'interaction $u(r)$ entre deux atomes séparés de r . On supposera dans la suite que ce potentiel est infini pour r inférieur à une distance d et de la forme $u(r) = -\varepsilon(d/r)^6$ pour r supérieur à d . Justifier cette modélisation.

2 Approximations de champ moyen

- 1) Exprimer alors U_0 , le champ moyen vu par une particule dû à l'ensemble des autres particules, en fonction de la densité et des paramètres du potentiel de paire.
- 2) Dans le cadre de l'approximation de champ moyen, et en ne prenant en compte que les interactions entre paires de particules, exprimer $U(\{\vec{r}_i\})$ en fonction de U_0 . Simplifier alors la fonction de partition du gaz.
- 3) Du fait des interactions répulsives à courte portée, l'intégrale sur les positions n'est plus égale à V^N . On supposera qu'elle peut s'écrire $(V - V_0)^N$, où V_0 est un volume exclu moyen par particule. Montrer que $V_0 \simeq N\frac{2}{3}\pi d^3$.
- 4) On introduit les coefficients $b = \frac{2}{3}\pi d^3$ et $a = \varepsilon b$. Exprimer alors la fonction de partition du gaz en fonction de celle du gaz parfait et de a et b .

3 Calcul des grandeurs thermodynamiques macroscopiques

- 1) Calculer l'énergie libre et en déduire l'équation d'état de Van der Waals.
- 2) Calculer aussi l'énergie moyenne, la capacité calorifique à volume constant et l'entropie. Comparer avec les expressions obtenues dans le cas du gaz parfait.