

Sphères dures et physique statistique

Vincent Démery

Gulliver, ESPCI, Paris, France

10 mai 2016

1 Physique statistique

S'il fallait résumer la physique statistique en une loi, ce serait la suivante : si un système à l'équilibre à la température T peut-être dans N états, la probabilité que le système soit dans l'état n d'énergie E_n est

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/(kT)}, \quad (1)$$

où

$$Z = \sum_n e^{-E_n/(kT)} \quad (2)$$

est la fonction de partition et k est la constante de Boltzmann.

L'énergie libre F du système est définie par

$$Z = \sum_n e^{-E_n/(kT)} = e^{-F/(kT)}, \quad (3)$$

ou

$$F = -kT \log(Z). \quad (4)$$

1.1 Pression d'un gaz

Dans le cas d'un gaz, la fonction de partition dépend du volume V disponible pour le gaz. La pression est alors définie comme la dérivée de l'énergie libre par rapport au volume :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = kT \frac{\partial \log(Z)}{\partial V}. \quad (5)$$

2 Fonction de partition pour les sphères dures

Pour les sphères dures, l'espace des configurations n'est pas discret mais continu : un état est donné par les positions et les vitesses des N particules, $(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i) \in \mathbb{R}^{6N}$. L'énergie d'un état est réduite à l'énergie cinétique des sphères,

$$E(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i) = \sum_i \frac{m}{2} v_i^2. \quad (6)$$

La fonction de partition (2) s'écrit maintenant comme une intégrale,

$$Z = \frac{1}{N!} \int \prod_i (d\mathbf{r}_i d\mathbf{v}_i) \exp \left(- \sum_i \frac{m v_i^2}{2kT} \right) \prod_{i < j} \theta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| - 2a), \quad (7)$$

où a est le rayon des sphères et θ la fonction de Heaviside. Le produit des fonctions de Heaviside implémente la contrainte des sphères dures : les sphères ne peuvent pas se superposer.

Cette fonction de partition peut s'écrire comme le produit d'une intégrale sur les positions et d'une intégrale sur les vitesses, qui est triviale :

$$Z = \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3N/2} \frac{1}{N!} \int \prod_i d\mathbf{r}_i \prod_{i < j} \theta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| - 2a). \quad (8)$$

Les vitesses des particules sont donc décorrélées des positions. Mieux encore, chaque composante de la vitesse de chaque particule est une variable indépendante de toutes les autres, qui a pour distribution

$$P_v(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv^2/(2kT)}. \quad (9)$$

C'est la loi de distribution des vitesses Maxwell, qui vaut quel que soit le potentiel d'interaction entre les particules. C'est une prédiction forte de la physique statistique, que nous allons vérifier.

Cette loi peut être utilisée pour calculer le déplacement quadratique moyen à temps court (dans le régime ballistique, où la particule avance en ligne droite entre deux collisions) :

$$\langle [\mathbf{r}(t + \tau) - \mathbf{r}(t)]^2 \rangle_{\tau \rightarrow 0} \sim \langle \mathbf{v}^2 \rangle \tau^2 = \frac{3kT}{m} \tau^2. \quad (10)$$

(le facteur 3 est la dimension de l'espace).

3 Équation d'état des sphères dures

Nous voulons maintenant calculer la pression (cf. Eq. 5) pour les sphères dures. L'intégrale sur les vitesses des particules (premier terme du membre de droite dans Eq. 8) est indépendante du volume, elle ne joue donc aucun rôle dans la pression. Il reste donc à évaluer l'intégrale présente dans (8) :

$$Z' = \frac{1}{N!} \int \prod_i d\mathbf{r}_i \prod_{i < j} \theta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| - 2a). \quad (11)$$

Malheureusement, nous ne savons pas calculer cette intégrale : nous devons nous résoudre à des approximations. Les approximations sont souvent des développements autour d'un état de référence bien connu. Le développement du viriel est un développement autour du gaz parfait.

3.1 Gaz parfait

Dans le gaz parfait, les particules n'interagissent pas et les fonctions de Heaviside sont absentes de (11), ainsi,

$$Z'_{\text{GP}} = \frac{V^N}{N!}. \quad (12)$$

La pression est donc

$$P = kT \frac{\partial \log(Z'_{\text{GP}})}{\partial V} = kT \rho, \quad (13)$$

où $\rho = N/V$ est la densité du système.

B_1	1
B_2	1
B_3	0.625
B_4	0.2869495
B_5	0.110252
B_6	0.03888198
B_7	0.01302354
B_8	0.0041832
B_9	0.0013094
B_{10}	0.0004035

Table 1 – Coefficients du viriel jusqu'à l'ordre 10.

3.2 Développement du viriel (ou de Mayer)

Pour développer l'intégrale (11) autour du cas du gaz parfait, on pose

$$f(\mathbf{r}) = \theta(|\mathbf{r}| - 2a) - 1. \quad (14)$$

Le gaz parfait correspond à $f(\mathbf{r}) = 0$. La fonction de partition (11) s'écrit maintenant

$$Z' = \int \prod_i d\mathbf{r}_i \prod_{i < j} [1 + f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]. \quad (15)$$

Le développement du viriel (ou de Mayer) est un développement en puissances de $f(\mathbf{r})$:

$$Z' = \frac{1}{N!} \int \prod_i d\mathbf{r}_i \left(1 + \sum_{i < j} f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j, k < l, i \leq k, (ij) \neq (kl)} f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) f(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) + \dots \right); \quad (16)$$

les termes d'ordre supérieur deviennent rapidement cauchemardesques. Nous allons calculer le premier terme correctif :

$$N!Z_1 = \int \prod_i d\mathbf{r}_i \sum_{i < j} f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (17)$$

$$= \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} \int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (18)$$

$$= -4N(N-1)V^{N-1}\nu, \quad (19)$$

où $\nu = 4\pi a^3/3$ est le volume d'une sphère. On en déduit que la correction à la pression vaut

$$P = kT\rho(1 + 4\nu\rho + \dots). \quad (20)$$

On peut comparer cette correction à l'équation d'état de Van der Waals.

De manière générale, on peut écrire le développement en puissances de la densité,

$$\frac{P}{kT} = \sum_{i=1}^{\infty} (4\nu)^{i-1} B_i \rho^i, \quad (21)$$

où les coefficients B_i ont été calculés jusqu'à l'ordre 10 (en 2006 [1, 2]), et sont donnés en Table 1.

Références

- [1] Nathan Clisby and Barry M. McCoy. Ninth and Tenth Order Virial Coefficients for Hard Spheres in D Dimensions. *Journal of Statistical Physics*, 122(1) :15–57, 2006. doi : 10.1007/s10955-005-8080-0.
- [2] Francis H. Ree and William G. Hoover. Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks. *The Journal of Chemical Physics*, 40(4) :939–950, 1964. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1725286>.