: Exercices de cours à faire avant le TD et qui ne seront pas corrigés en séances

: Exercices à préparer avant le TD et qui seront corrigés en séance

: Exercices non corrigés en TD (plus difficiles), pour réviser & s'entraîner

N'hésitez pas à demander des éclaircissements auprès de vos enseignant·e·s.

1 Le volume exclus du fluide

On considère dans cet exercice le cas $\epsilon = 0$.

1 – En quoi ce modèle inclut-il bien l'effet de coeur dur de l'interaction atomique ?

2 – Que vaut la fonction de partition $Z(N, T)$ pour N particules d'un tel fluide ($N < M$) ?

3 – Montrer que la grande fonction de partition $\Xi(\mu, T)$ du fluide se factorise comme le produit des grandes fonctions de partition g d'un site, que l'on exprimera.

4 – Calculer la pression $P(\mu, T)$ du système ainsi que le nombre moyen $N(\mu, T)$ d'atomes.

5 – Déterminer l'équation d'état du fluide en fonction du taux moyen d'occupation d'un site, $n = \frac{N}{M}$, puis en fonction de la densité $\rho = \frac{N}{V}$ (en introduisant $v_0 = V/M$ que l'on interprétera). Que devient cette équation dans la limite des faibles densités ?

2 Le fluide réel dans l'approximation de champ moyen

On considère à présent le cas d'un fluide réel pour lequel $\epsilon > 0$. On traite le problème dans l'approximation dite de champ moyen. Pour ce faire on réécrit l'hamiltonien ci-dessus en utilisant la décomposition suivante

$$n_i n_j = (n_i - n)(n_j - n) + n(n_i + n_j) - n^2$$

où $n = \frac{N}{M}$ est le taux moyen d'occupation d'un site, qui est *indépendant* du site considéré.

1 – L'approximation de champ moyen consiste à négliger le terme de fluctuation

$$\sum_{\langle i,j \rangle} (n_i - n)(n_j - n)$$

Montrer que l'hamiltonien du fluide s'écrit alors comme une somme d'hamiltoniens indépendants :

$$H \simeq \sum_{i=1}^{M} \Big(-6\epsilon n n_i + 3\epsilon n^2 \Big)$$

Donner une interprétation du « champ moyen ».

2 – Calculer la grande fonction de partition $\Xi(\mu, T, n)$ et le grand potentiel $J(\mu, T, n)$ pour n *fixé*.

3 – Exprimer le taux moyen d'occupation d'un site sous la forme d'une équation auto-cohérente : $n = f(n)$.

4 – Montrer que l'équation d'état du fluide est donnée par :

$$P = -\frac{k_B T}{v_0} \ln(1 - n) - \frac{3\epsilon}{v_0} n^2 = -\frac{k_B T}{v_0} \ln(1 - v_0 \rho) - 3\epsilon v_0 \rho^2$$

où $\rho = \frac{N}{V}$ est la densité du fluide.

5 – Calculer le coefficient du Viriel $B_2(T)$ à partir de l'équation d'état. Son expression était-elle attendue ? Montrer que l'on retrouve le même comportement pour $B_2(T)$ que dans l'équation d'état de van der Waals.

6 – L'isotherme critique du CO_2 est représentée sur la figure ci-dessous. Commenter la validité de l'approximation du gaz parfait et celle du modèle de gaz sur réseau en champ moyen étudié dans cet exercice.

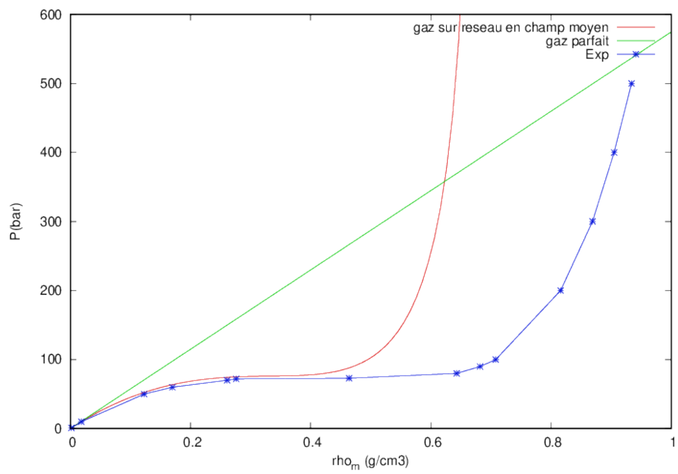

FIGURE 1 – Isotherme critique $P(\rho_m)$ du CO_2 à $T = T_c = 304$ K pour le gaz parfait (ligne droite) et pour le gaz sur réseau en champ moyen donnée par l'équation de H_{gr} (en trait plein), avec des valeurs ajustées de v_0 et de ϵ/k_B. Les données expérimentales sont représentées par des croix. La pression est exprimée en bar et la masse volumique, ρ_m, en g.cm^{-3}. La masse volumique critique est $\rho_{m_c} = 0,46$ g.cm^{-3}.

7 – Montrer que si T est inférieure à une température critique T_c, le système peut devenir instable, c'est-à-dire que sa compressibilité isotherme

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\bigg|_T = \frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial P}\bigg|_T$$

est négative pour certaines valeurs de la densité. Déterminer les coordonnées T_c, P_c et ρ_c du point critique. Le facteur de compressibilité critique défini par $Z_c = \dfrac{P_c}{k_B T_c \rho_c}$ dépend-il du fluide considéré ? Comparer sa valeur à celle mesurée pour le CO_2 : $Z_c \simeq 0,27$.