Partie 7
Etude statistique des fluides classiques

I. Le fluide classique dans le formalisme statistique
II. Structure de la matière – Fonctions de distribution spatiale
III. Structure et thermodynamique
IV. Le fluide de van der Waals
V. La transition de phase liquide-vapeur

Objectifs

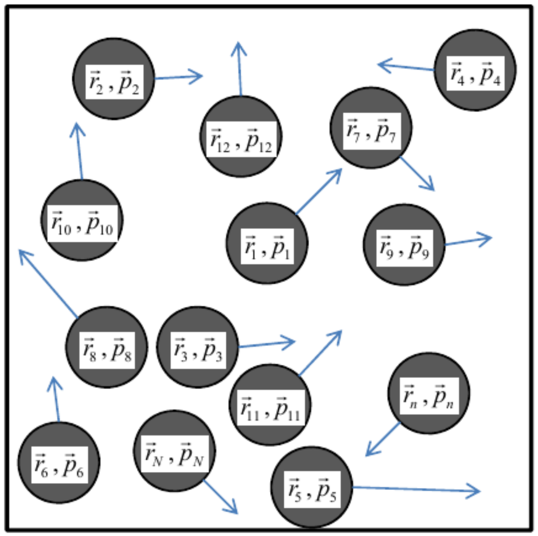
- Précédent chapitre :
  - Formalisme classique de la thermodynamique statistique
  - Ouverture vers l'étude des systèmes moléculaires en interaction

- Objectif du cours : application de la thermodynamique statistique à l'étude de fluides
  - Description de la structure d'un fluide : les fonctions de distribution spatiale
  - Lien entre structure et thermodynamique
  - Modèle du fluide de van der Waals
  - Analyse de la transition de phase liquide-vapeur

Partie 7
Etude statistique des fluides classiques

I. Le fluide classique dans le formalisme statistique
II. Structure de la matière – Fonctions de distribution spatiale
III. Structure et thermodynamique
IV. Le fluide de van der Waals
V. La transition de phase liquide-vapeur

I-1) Description du fluide classique



- N particules « mono-atomiques » de masse m identiques et indiscernables
- Espace des phases classique et coordonnées cartésiennes :
  - Positions : $\overrightarrow{r^N} = (\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots, \overrightarrow{r_N})$
  - Impulsions : $\overrightarrow{p^N} = (\overrightarrow{p_1}, \overrightarrow{p_2}, \dots, \overrightarrow{p_N})$

- Hamiltonien classique :

$$\mathcal{H}\left(\overrightarrow{r^N}, \overrightarrow{p^N}\right) = \mathcal{K}\left(\overrightarrow{p^N}\right) + \mathcal{V}\left(\overrightarrow{r^N}\right) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{V}\left(\overrightarrow{r^N}\right)$$

- Ensemble canonique (N, V, T)

I-2) Fonction de partition canonique

- Fonction de partition :

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{h^{3N}\,N!} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}\left(\overrightarrow{r^N},\overrightarrow{p^N}\right)}{k_B T}\right) d\overrightarrow{r^N}\, d\overrightarrow{p^N}$$

- Séparabilité de l'Hamiltonien (coordonnées cartésiennes) :

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{H}\left(\overrightarrow{r^N},\overrightarrow{p^N}\right)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\mathcal{K}\left(\overrightarrow{p^N}\right)}{k_B T}\right) \times \exp\left(-\frac{\mathcal{V}\left(\overrightarrow{r^N}\right)}{k_B T}\right)$$

- Intégrale configurationnelle :

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{\Lambda^{3N}\,N!} \underline{\iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}\left(\overrightarrow{r^N}\right)}{k_B T}\right) d\overrightarrow{r^N}} = \frac{1}{\Lambda^{3N}\,N!} Z_N$$

Z_N : intégrale configurationnelle

- Question restant à résoudre : évaluer/calculer Z_N

I-3) Le fluide idéal

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{\Lambda^{3N}\, N!} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}\left(\overrightarrow{r^N}\right)}{k_\mathrm{B}T}\right) d\overrightarrow{r^N} = \frac{1}{\Lambda^{3N}\, N!}\, Z_N$$

- Fluide idéal :
  - pas d'interaction entre les particules
  - $\mathcal{V}\left(\overrightarrow{r^N}\right) = 0$

- Intégrale configurationnelle : $Z_N = \iiint d\overrightarrow{r^N} = V^N$

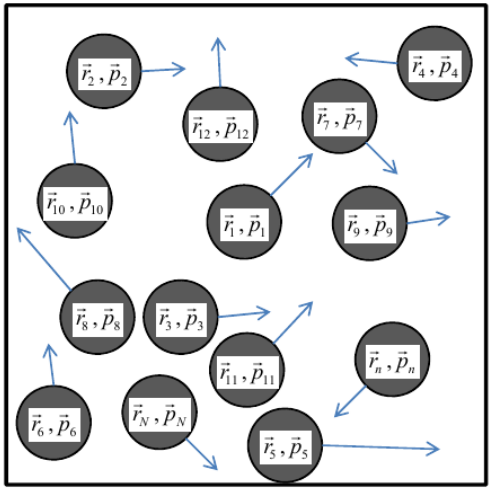
- Fonction de partition totale : $Q_{id}(N,V,T) = \dfrac{V^N}{\Lambda^{3N}\, N!}$

Partie 7
Etude statistique des fluides classiques

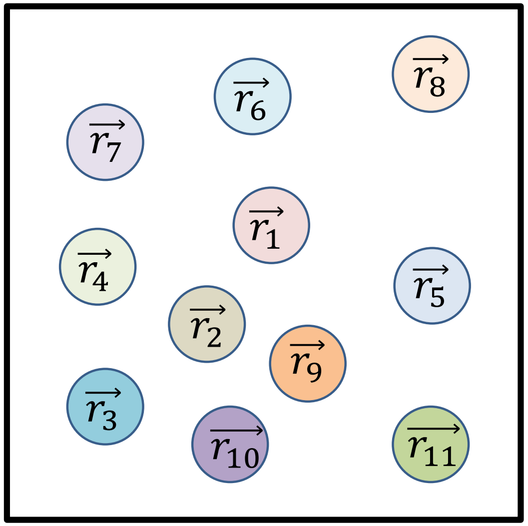
I. Le fluide classique dans le formalisme statistique
II. Structure de la matière – Fonctions de distribution spatiale
III. Structure et thermodynamique
IV. Le fluide de van der Waals
V. La transition de phase liquide-vapeur

II-1) Fonction de densité de k particules

- Densité de probabilité d'un micro-état :
  - $$\mathcal{P}\left(\overrightarrow{r^N},\overrightarrow{p^N}\right) = \frac{\frac{1}{h^{3N}\,N!}\exp\left(-\beta\mathcal{H}\left(\overrightarrow{r^N},\overrightarrow{p^N}\right)\right)}{Q(N,V,T)}$$

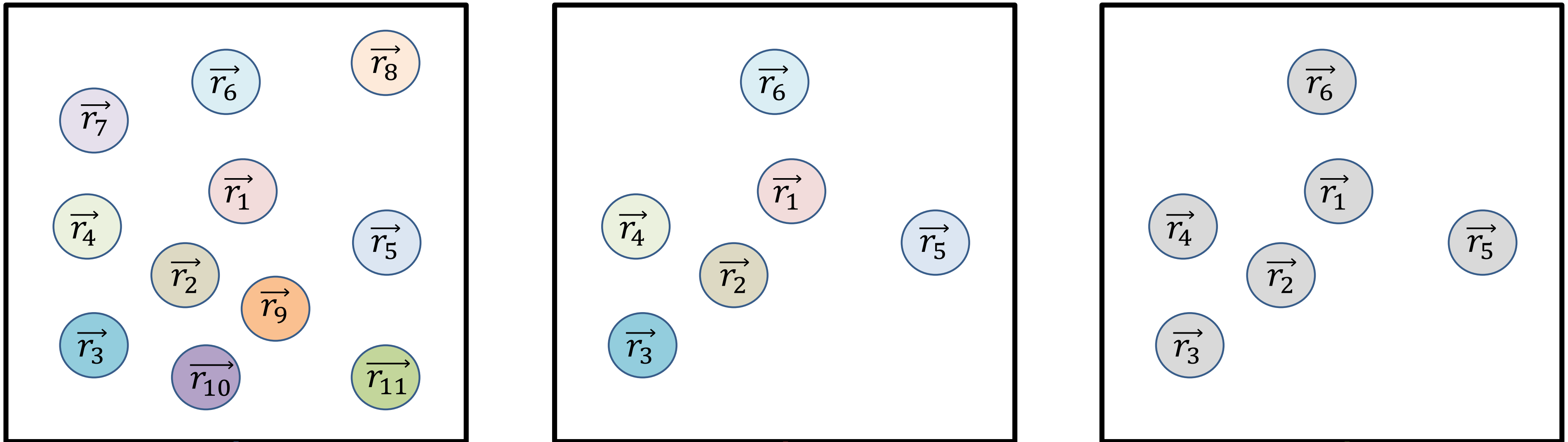


- Probabilité d'un micro-état :
  - $$\mathcal{P}\left(\overrightarrow{r^N},\overrightarrow{p^N}\right)\, d\overrightarrow{r^N}\, d\overrightarrow{p^N} = \frac{\frac{1}{h^{3N}\,N!}\exp\left(-\beta\mathcal{H}\left(\overrightarrow{r^N},\overrightarrow{p^N}\right)\right)d\overrightarrow{r_1}\ldots d\overrightarrow{r_N}\; d\overrightarrow{p_1}\ldots d\overrightarrow{p_N}}{Q(N,V,T)}$$



- Probabilité d'une configuration :
  - Intégration sur les impulsions
  - $$\mathcal{P}\left(\overrightarrow{r^N}\right) d\overrightarrow{r^N} = \frac{\exp\left(-\beta\mathcal{V}\left(\overrightarrow{r^N}\right)\right)d\overrightarrow{r_1}\ldots d\overrightarrow{r_N}}{Z_N}$$

II-1) Fonction de densité de k particules



$$\mathcal{P}\left(\overrightarrow{r^N}\right) d\overrightarrow{r^N} = \frac{\exp\left(-\beta\mathcal{V}\left(\overrightarrow{r^N}\right)\right) d\overrightarrow{r_1}\dots d\overrightarrow{r_N}}{Z_N}$$

Fonction de densité de k particules

$$\boxed{\rho_N^{(k)}\left(\overrightarrow{r^k}\right) = \frac{N!}{(N-k)!}\mathcal{P}_N^{(k)}\left(\overrightarrow{r^k}\right)}$$

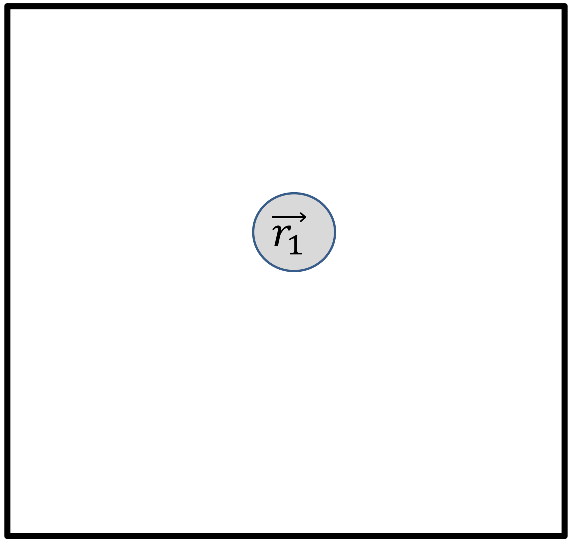
Normalisation : $\iint \rho_N^{(k)}\left(\overrightarrow{r^k}\right)\, d\overrightarrow{r^k} = \frac{N!}{(N-k)!}$

$$\mathcal{P}_N^{(k)}(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2},\dots,\overrightarrow{r_k})d\overrightarrow{r^k} = \frac{d\overrightarrow{r_1}\, d\overrightarrow{r_2}\dots d\overrightarrow{r_k}\ \iint \exp\left(-\beta\mathcal{V}\left(\overrightarrow{r^N}\right)\right) d\overrightarrow{r_{k+1}}\dots d\overrightarrow{r_N}}{Z_N}$$

II-2) Fonction de densité de une particule

- Mesure la probabilité d'avoir une particule en $\overrightarrow{r_1} = \vec{r}$:

$$\rho_N^{(1)}(\vec{r}) = N\mathcal{P}_N^{(1)}(\vec{r})$$



- Normalisation de la densité de une particule :

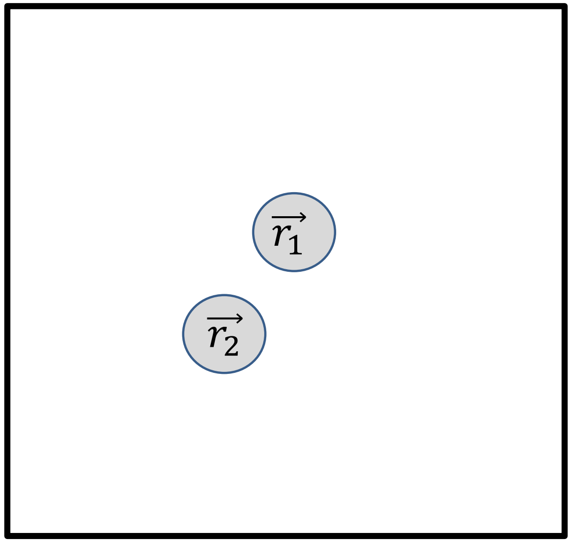
$$\int \rho_N^{(1)}(\vec{r})\, d\vec{r} = N \qquad (\vec{r} = \overrightarrow{r_1})$$

- Fluide homogène : $\rho_N^{(1)}$ indépendant de $\vec{r}$

$$\int \rho_N^{(1)}(\vec{r})\, d\vec{r} = \rho_N^{(1)} \int d\vec{r} = \rho_N^{(1)}\, V = N$$

- Cette fonction est la densité : $\rho = \dfrac{N}{V}$

II-3) Fonction de distribution radiale



- Fonction de densité de 2 particules :

$$\rho_N^{(2)}(\vec{r_1},\vec{r_2}) = N(N-1)\mathcal{P}_N^{(2)}(\vec{r_1},\vec{r_2}) \simeq N^2\mathcal{P}_N^{(2)}(\vec{r_1},\vec{r_2})$$

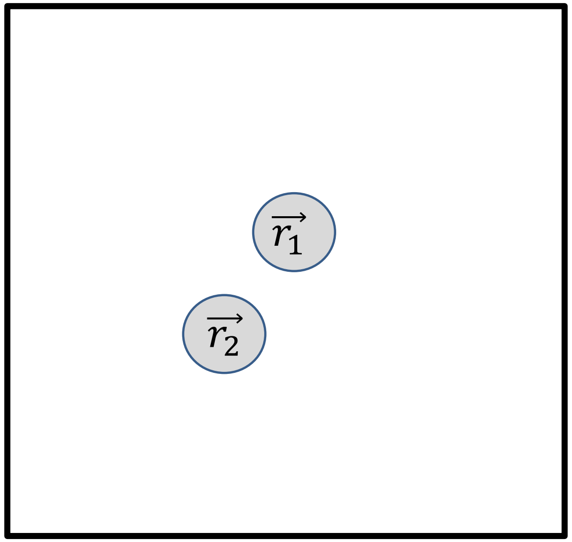
- Décomposition de $\mathcal{P}_N^{(2)}(\vec{r_1},\vec{r_2})$:
  - Probabilité d'avoir la particule 1 en $\vec{r_1}$
  - Probabilité d'avoir 2 en $\vec{r_2}$ sachant que 1 est en $\vec{r_1}$

$$\mathcal{P}_N^{(2)}(\vec{r_1},\vec{r_2}) = \mathcal{P}_N^{(1)}(\vec{r_1}) \times \underbrace{\mathcal{P}_N(\vec{r_2}|\vec{r_1})}_{\text{Probabilité conditionnelle}}$$

- Mesure de la corrélation spatiale entre les positions de 2 particules
- Cas du fluide sans interaction : $\mathcal{P}_N^{(1)}(\vec{r_2}) = \mathcal{P}_N^{(1)}(\vec{r_1}) = \rho/N$

$$\rho_{N,id}^{(2)}(\vec{r_1},\vec{r_2}) = N^2\mathcal{P}_N^{(2)}(\vec{r_1},\vec{r_2}) = \rho^2$$

II-3) Fonction de distribution radiale



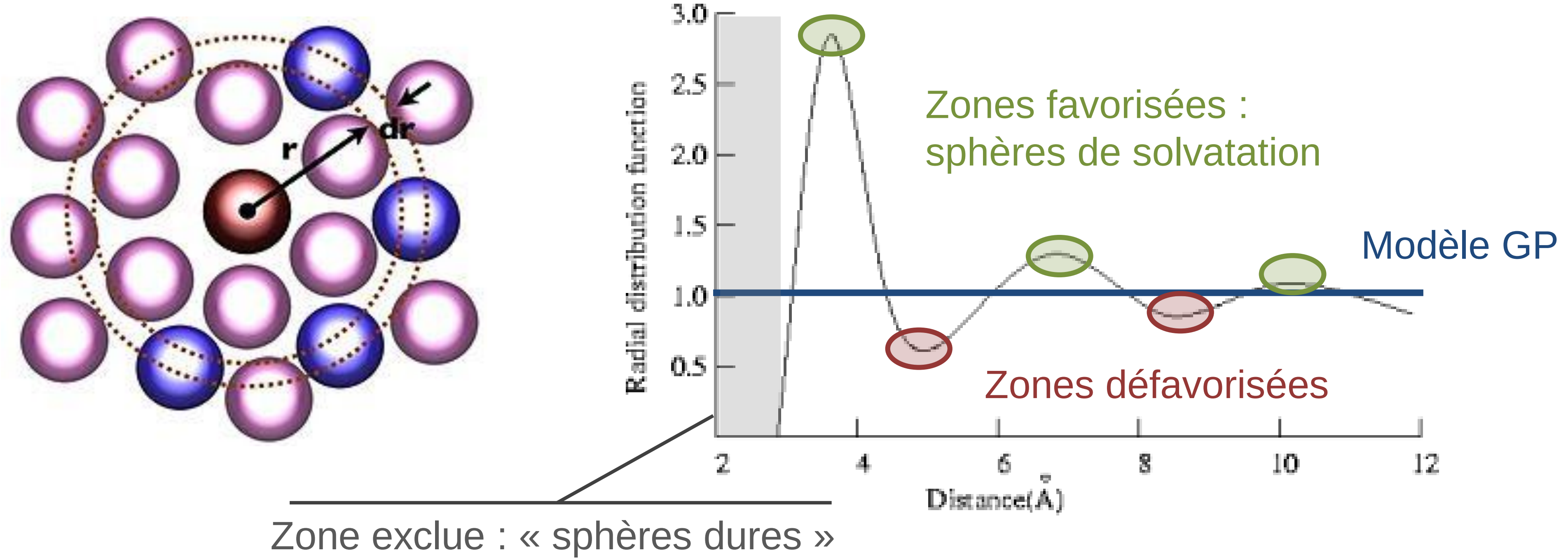
- Fonction de distribution spatiale :
  - Grandeur adimensionnelle
  - Mesure de l'écart avec la situation du fluide idéal

$$g(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}) = \frac{\rho_N^{(2)}(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2})}{\rho^2}$$

- Fluide homogène :
  - $(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}) \rightarrow \vec{r} = \overrightarrow{r_{12}} = \overrightarrow{r_2} - \overrightarrow{r_1}$
- … et isotrope :
  - $\vec{r} \rightarrow r$
- Fonction de distribution radiale : $g(r)$
  - Mesure de la probabilité de trouver 2 particules séparées d'une distance r
  - Mesure de la probabilité de trouver 1 particule à une distance r autour d'une molécule « centrale »

II-3) Fonction de distribution radiale

- Forme de la fonction de distribution radiale :



- Nombre de particules situées à une distance comprise entre r et $(r + dr)$ d'une particule « centrale » :

$$n(r) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

II-4) Fonction de distribution radiale et états de la matière

Gaz	Liquide	Solide